Investigação do uso de óxidos mistos de Mo-V como catalisadores na desidrogenação oxidativa e não oxidativa de propano a propileno

Letícia F. Rasteiro1\* e Leandro Martins1

1Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Araraquara, SP14800-060

\*leticia.rasteiro@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Óxidos mistos de Mo-V tem se mostrado excelentes para reações de oxidação e ainda pouco estudados para reações de desidrogenação do propano para produção de propileno, um importante insumo para a indústria química. Os dados de caracterização mostraram que a atmosfera de síntese e calcinação foram importantes para induzir a formação de fases cristalinas específicas, no qual levaram também a diferentes estados de oxidação do vanádio, diferentes áreas específicas de superfície e a capacidade de transferência de oxigênio. Nas reações testadas, o uso de O2 levou aos melhores resultados catalíticos com o material MoVOx\_N2N2 apresentando os melhores resultados e o uso de CO2 foi prejudicial, levando a completa desativação devido a maior formação de coque em comparação às outras reações.

*Palavras-chave: Propano, propileno, desidrogenação, Mo-V.*

ABSTRACT - Mixed Mo-V oxides have proven to be excellent for oxidation reactions and are yet understudied for propane dehydrogenation reactions to produce propylene, an important input for the chemical industry. Characterization data revealed that the synthesis and calcination atmospheres were crucial in inducing specific crystalline phases, which also led to different vanadium oxidation states, distinct specific surface areas, and oxygen transfer capacities. Among the tested reactions, the use of O2 yielded the best catalytic outcomes, with MoVOx\_N2N2 material exhibiting superior results, while the use of CO2 proved detrimental, resulting in complete deactivation due to higher coke formation compared to other reactions.

*Keywords: Propane, propylene, dehydrogenation, Mo-V.*

## Introdução

A desidrogenação oxidativa do propano (DHOP) é uma alternativa promissora para produção de propileno, considerando sua alta demanda e baixa oferta no mercado global (1). A DHOP possui vantagens em relação a desidrogenação não-oxidativa (DHP) por não levar a desativação do catalisador devido a presença de O2 queimar os produtos carbonáceos (coque) produzidos. No entanto, o uso de O2 pode levar a superoxidação do produto a COX e assim diminuir a seletividade ao produto desejado (2). Uma alternativa para evitar a superoxidação é o uso de oxidantes mais leves, como o CO2 (3). Os óxidos mistos de Mo-V são excelentes catalisadores para reações de oxidação por possuírem oxigênio em sua rede que contribui para a oxidação por abstração de hidrogênio e transferência de oxigênio através do mecanismo de Mars-van-Krevelen (4). Ainda assim, até onde sabemos, foram pouco explorados nas reações de DHOP e nunca foram estudados usando CO2 como oxidante (2,5). Assim, neste trabalho, preparou-se óxidos mistos de Mo-V com diferentes fases cristalinas induzidas por atmosferas de síntese e calcinação, no qual foram avaliados nas reações DHOP (O2 e CO2) e DHP.

## Experimental

*Preparação dos catalisadores*

Os materiais foram preparados pelo método hidrotérmico com atmosfera controlada (N2 ou O2) em um reator Parr. A razão molar Mo/V utilizada foi 4. As sínteses foram realizadas por 48 h a 175 °C. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Depois disso, eles foram tratados com uma solução de ácido oxálico 10 mM em um béquer sob agitação por 30 min e 60 °C. Em seguida, as amostras foram lavadas, centrifugadas e secas em estufa a 80 °C por 24 h. Por fim, a calcinação foi realizada a 550 °C por 2 h em atmosfera de O2, para a amostra sintetizada em O2, ou atmosfera de N2, para a amostra sintetizada em N2. As amostras foram nomeadas MoVOx\_N2N2 e MoVOx\_O2O2, conforme as atmosferas de síntese e calcinação.

*Testes catalíticos*

As reações foram realizadas em fase gasosa, em um reator de quartzo tubular de fluxo contínuo e a pressão atmosférica. Para cada reação foi utilizada uma massa de ~0,200 g de catalisador. As condições de reação utilizadas foram: temperatura de reação= 500 °C e vazão de reagentes= 35 ml.min-1 (5O2:10C3H8:20N2) para a DHOP utilizando O2; temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 30 ml.min-1 (10C3H8:20CO2) para a DHOP utilizando CO2; temperatura de reação= 550 °C e vazão de reagentes= 30 ml.min-1 (3C3H8:27N2) para a desidrogenação oxidativa do propano sem oxidante. Os produtos da reação foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás Agilent 8860 GC System equipado com detectores TCD e FID. As injeções foram realizadas a cada 15 min.

## Resultados e Discussão

Os dados de difração de raios x revelaram que a atmosfera utilizada para a síntese e para o tratamento térmico resultaram na formação de diferentes fases cristalinas. O material MoVOx\_N2N2 apresentou as fases cristalinas MoVO5, (Mo4,65V0,35)O14 e MoO3, enquanto que o material MoVOx\_O2O2 apresentou apenas MoV2O8 e MoO3. O material MoVOx\_N2N2 apresentou duas fases cristalinas de óxido misto de Mo-V, representando 96,66 % das fases presentes. Os outros 3,34 % correspondem a uma fase segregada de MoO3. Já o material MoVOx\_O2O2 apresentou apenas uma fase cristalina de óxido misto (MoV2O8), sendo uma fase diferente daquelas presentes no material MoVOx\_N2N2, e uma quantidade maior da fase MoO3 (30,68 %). As análises de fisissorção de N2 revelaram áreas baixas para ambos os materiais, sendo de 10,4 m2.g-1 para MoVOx\_N2N2 e 6,2 m2.g-1 para MoVOx\_O2O2. A menor área do material MoVOx\_O2O2 pode ser relacionada a presença da fase MoO3 em grande quantidade, já que esta fase possui naturalmente áreas bastante baixas. Análises de redução a temperatura programada indicaram que o catalisador MoVOx\_O2O2 exibiu uma capacidade de carregamento de oxigênio 22 % maior do que o catalisador MoVOx\_N2N2. Porém, o catalisador MoVOx\_N2N2 apresentou temperatura de redução máxima menor, o que sugere que ele pode ser um catalisador mais eficiente para reações envolvendo transferência de oxigênio. Análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) mostraram que os materiais apresentaram V em estados de oxidação +4 e +5, e o Mo apenas no estado +6. O material MoVOx\_N2N2 apresentou razão V4+/V5+ igual a 0,29 e o MoVOx\_O2O2 igual a0,05, indicando que o último apresenta uma quantidade muito menor de V4+.
Os resultados catalíticos estão apresentados na Figura 1. No teste da DHOP utilizando CO2 (Fig. 1A), ambos os catalisadores exibiram rápida desativação, com conversão de propano caindo a zero após 1 h. Entretanto, quando o O2 foi utilizado (Fig. 1B), os catalisadores não apresentaram desativação ao longo do estudo, provavelmente porque o O2 atuou queimando grande parte do coque formado sobre os catalisadores. Os produtos formados durante a reação, além do propeno, foram CO2 e água.



**Figura 1.** Testes catalíticos para os catalisadores na **A)** DHOP usando CO2, **B)** DHOP usando O2 e **C)** DHP.

Em termos de conversão de propano, MoVOx\_N2N2 teve valores mais elevados (~12%), do que para MoVOx\_O2O2 (~6%). Ambos apresentaram resultados semelhantes em termos de seletividade ao propileno, em torno de 50 %. No entanto, MoVOx\_N2N2 teve um maior rendimento de propileno (5,5%) em comparação com MoVOx\_O2O2 (3,1%). Na DHP (Fig. 1C), houve diminuição significativa na conversão nas primeiras 2 h, indicando uma rápida desativação do catalisador, com conversões ficando abaixo de 6 % e seletividade a propileno abaixo de 30 %.

Após as reações os materiais foram submetidos a DRX onde demostraram que após a DHOP com O2 a maioria das fases cristalinas se mantiveram mesmo após a reação, mas com o aparecimento de algumas novas, como a MoVO5 no catalisador MoVOx\_O2O2. Após as reações DHP e DHOP com CO2, ambos os catalisadores exibiram apenas duas fases cristalinas, Mo0.67V0.33O2 e MoO2, que não estavam presentes antes da reação, indicando que houve uma reestruturação de fases cristalinas. A ausência das fases iniciais e a presença dessas duas fases reduzidas sugerem que os átomos de oxigênio da rede do catalisador participaram do mecanismo oxidativo, porém, no caso da DHOP com CO2, o mesmo não foi eficiente em reoxidar o catalisador para completar o ciclo redox, ao contrário do que ocorre na presença de O2. Apesar de formarem as mesmas fases cristalinas após a reação, a atividade catalítica de ambas foi bem distinta, mostrando que o uso do CO2 está levando a completa desativação dos materiais em pouco tempo. Análises de CHNS foram feitas a fim de quantificar o coque nos materiais após as reações, mostrando que as amostras após a DHOP com CO2 apresentaram as maiores porcentagens de coque, indicando que a presença de CO2 induz a maior formação de coque e assim a completa desativação dos materiais. O mecanismo pelo qual o CO2 induz a formação de coque e a desativação ainda está sendo investigado.

## Conclusões

A partir dos resultados de caracterizações e dos testes catalíticos conclui-se que dentre as três reações testadas, a DHOP obteve os melhores resultados catalíticos indicando que para esses materiais o sítio ativo se encontra principalmente no oxigênio da rede transferido no ciclo redox. Além disso, conclui-se também que o CO2 não foi efetivo em sua função ideal de reoxidar a rede do catalisador, mas sim prejudicial levando a completa desativação.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP (Processos n°: 2021/09394-8 e 2018/01258-5) e ao Grupo de Físico-Química de Materiais pelas análises de difração de raios x e fisissorção de N2.

## Referências

1. Sattler, J. J. H. B. et al. Chem. Rev. **2014**, 114, 20, 10613–10653.
2. Jiang, X. et al. ACS Catal. **2021**, 11, 2182–2234.
3. Atanga, M. A. et al. Appl. Catal. B: Environ. **2018**, 220, 429-445.
4. Chen, S. et al. J. Am. Chem. Soc. **2019**, 141, 18653−18657.
5. Melzer, D. et al. Nat. Commun. **2019**, 10, 1–9.