

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO  
SUPPORTADO SOBRE ALUMINA

Nídia M.R.Pastura, Lúcia M.P.Carmo, Cristina  
M.M.Sachett e Yiu Lau Lam

Instituto Militar de Engenharia, Seção de  
Química, Pça General Tibúrcio nº 80, Urca,  
Rio de Janeiro,RJ, 22290, Brasil.

Para otimizar um catalisador bifuncional (ácido e hidrogenante) de  $Mo/Al_2O_3$ , adsorção de oxigênio a 195K e desidratação de etanol a 480-520K foram feitas sobre uma série destes catalisadores. O aumento do teor de Mo aumentou a quantidade de oxigênio adsorvido, indicando que o número de sítios hidrogenantes também aumentou. A atividade específica de desidratação do etanol teve pouca variação, indicando que o número de sítios ácidos fica aproximadamente constante. Ao contrário, a seletividade em etileno (versus éter) aumentou marcadamente. Isso pode ser atribuído ao aumento de força ácida dos sítios ácidos.

Molibdênio, Adsorção de oxigênio, acidez.

## 1. INTRODUÇÃO

O óxido de molibdênio suportado em alumina é amplamente utilizado como catalisador na petroquímica (1). Quando os catalisadores de  $Mo/Al_2O_3$  são utilizados na forma reduzida, a redução feita pelo hidrogênio causa a perda do oxigênio, modificando gradualmente o estado de valência VI do molibdênio para valências menores, criando sítios hidrogenantes.

Weller e colaboradores, recentemente, determinaram sítios hidrogenantes através da adsorção de oxigênio, a 78 e 195K (2,3,4). Eles propuseram que, durante a redução, uma fração de  $Mo^{6+}$  é reduzida a  $Mo^{4+}$ , gerando lacunas. Durante a adsorção, a baixa temperatura, ocorre o contrário. Eles também verificaram que o grau de redução é dependente do teor de molibdênio.

A literatura indica que o óxido de molibdênio forma uma monocamada sobre a superfície da alumina criando, além dos sítios hidrogenantes, sítios ácidos (1,5,6,7). Assim, Kiviat e Petrakis (8) observaram bandas de íon piridínico por espectrometria no infravermelho em catalisadores reduzidos, indicando a existência de sítios Brønsted. Ao contrário, o trabalho de Segawa e Hall (9) mostrou, com a mesma técnica, que com o aumento do grau de redução das amostras, os sítios Brønsted foram eliminados gradativamente. Deve-se ressaltar, no entanto, que os sítios ácidos são muito dependentes do método de ativação e do meio onde o catalisador atuará.

Esse trabalho apresenta a caracterização destes dois tipos de sítios a fim de otimizar amostras de  $Mo/Al_2O_3$ , que atuam simultaneamente como catalisador ácido e hidrogenante como, por exemplo, na transformação do óleo vegetal em hidrocarbonetos combustíveis (10,11).

Embora existam vários métodos potencialmente disponíveis para a determinação da acidez de amostras sólidas (12), a desidratação de etanol foi utilizada, neste trabalho, como um método comparativo de medida de acidez. Através deste método pode-se correlacionar o número total de sítios ácidos com a atividade total de desidratação do etanol. Além disso, essa medida é feita em presença de uma pressão parcial de água, que é uma condição que pode causar modificações nas propriedades ácidas da superfície. Então, esta medida comparativa provavelmente fornece informações sobre a acidez da superfície mais pertinente durante as reações, tais como transformação do óleo vegetal ou desidratação de álcoois, nas quais o vapor de água sempre está presente (13).

Como método de medida dos sítios hidrogenantes foi utilizada a adsorção de  $O_2$  a 195K (2,3,4).

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas (~ 5), de solução de molibdato de amônio em alumina-gama (área específica=265 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e volume poroso= 0,5cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>), procedente da Rhone-Poulenc Ind.. As amostras foram secas em estufa por 4 horas após cada impregnação. Depois da última impregnação, foram secas a 393K, por 16 horas, calcinadas ao ar a 773K, por 2 horas e reduzidas pelo hidrogênio, a 733K por 16 horas. Antes de cada caracterização, o catalisador foi reativado em fluxo de hidrogênio a 723K durante 2 horas.

As medidas de adsorção de oxigênio foram realizadas em equipamento de volumetria de vidro (14). Aproximadamente 0,5g de catalisador foram colocados no reator e submetidos a vácuo de 10<sup>-4</sup> Torr. Em seguida, iniciou-se o fluxo de hidrogênio com vazão de 1 cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, a 373K, durante 1 hora; elevou-se a temperatura até 723K por 2 horas, fez-se vácuo de 10<sup>-4</sup> Torr por 2 horas a 723K. O catalisador foi resfriado até 195K, temperatura na qual foram obtidos os pontos das isotermas de adsorção. A seguir, fez-se vácuo a temperatura de 195K por 1 hora para retirar o oxigênio fracamente adsorvido e obteve-se a segunda isoterma. Assim, a diferença entre as duas isotermas, por extrapolação à pressão nula, permitiu a determinação da quantidade de oxigênio adsorvido irreversivelmente (Q.O.) expressa em micromoles por grama de catalisador.

Para o teste catalítico de desidratação do etanol, 0,2g do catalisador, após reativação, foram mantidos à temperatura de reação (483-523K) sob um fluxo de hidrogênio a 0,5cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, por aproximadamente 0,5 horas. O etanol foi, então, introduzido através de uma minibomba, em fluxo que permitisse obter a pressão parcial de 56 Torr. Esse etanol foi vaporizado imediatamente, na câmara de expansão, misturando-se com o gás hidrogênio. Esta mistura passou através do reator de vidro e foi analisada por cromatografia gasosa. Os demais detalhes do teste já foram apresentados em trabalhos anteriores (13,15).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela I apresenta os valores de Q.O. e a razão O/Mo.

TABELA I: Quantidade de oxigênio adsorvido irreversivelmente pelos catalisadores.

Catalisador	Q.O. ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	O/Mo	Área Específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	265
Mo (6%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$10,0 \pm 1,0$	$0,032 \pm 0,003$	264
Mo (12%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$53,5 \pm 1,0$	$0,085 \pm 0,003$	---
Mo (20%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$79,0 \pm 1,0$	$0,076 \pm 0,003$	237

Estes resultados revelam que Q.O. aumenta com o aumento do teor de molibdênio, portanto o número de sítios hidrogenantes aumenta com o teor de Mo.

O valor da razão O/Mo para o catalisador Mo(6%) $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica que existe uma fração de molibdênio difícil de ser reduzida. Os valores de área específica permanecem aproximadamente constantes, indicando que o molibdênio não formou grandes cristais que poderiam bloquear os poros da alumina.

Em comparação aos dados de literatura (4), as razões O/Mo encontradas têm menores valores, provavelmente devido à menor temperatura utilizada na redução e, conseqüentemente, menos molibdênio reduzido. Contudo, as áreas específicas e a tendência de aumentar Q.O. com o aumento do teor de molibdênio são semelhantes.

Na transformação do etanol são obtidos os produtos principais e normais de desidratação: etileno, éter, água e também traços de etano e de produto com quatro átomos de carbono. Estes traços de produto foram observados somente com catalisadores que continham molibdênio, provavelmente devido a hidrogenação e/ou polimerização do etileno ou do etanol; como uma primeira aproximação, esses produtos não foram considerados.

A figura 1 mostra que as atividades totais das várias amostras são similares. A ordem de atividade pode ser expressa na forma: Mo(20%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Mo(6%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo de

5% a imprecisão de cada medida. Isto significa que a porcentagem de conversão do etanol, a uma determinada temperatura, é semelhante para as amostras dos catalisadores. Então, as seletividades em transformação do etanol (etileno vs éter) podem ser comparadas, mantendo-se o mesmo grau de conversão do etanol a uma dada temperatura.

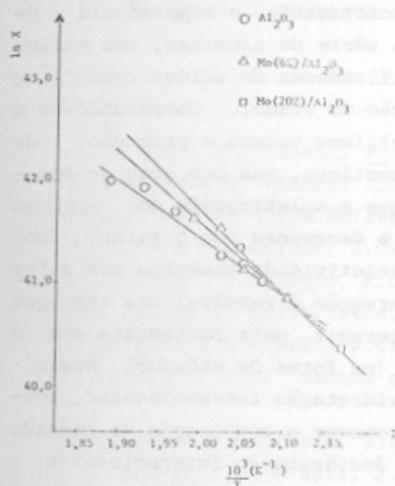


FIGURA 1: Atividades totais, X, das amostras.

X = N $\bar{Q}$  de moléculas de etanol transformado por grama de catalisador por segundo.

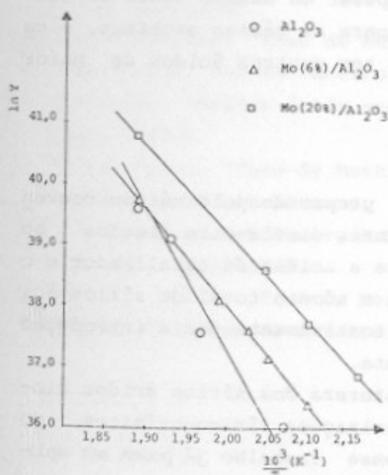


FIGURA 2: Atividade relativa de formação de etileno, Y.

Y = N $\bar{Q}$  de moléculas de etanol transformado em etileno por grama de catalisador por segundo.

A figura 2 mostra as atividades de formação de etileno. Pode-se observar as diferenças marcantes das várias amostras: a ordem de atividade aumenta com o teor de molibdênio sobre a alumina, ao mesmo tempo que a energia de ativação aparente decresce [ $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  (20% Mo) <  $130 \text{ kJ mol}^{-1}$  (6% Mo) <  $225 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )].

Para uma melhor utilização das informações sobre a seletividade, deve-se recordar sucintamente a experiência de Silva e col (13). Nesta, uma série de aluminas, com vários teores de sódio e outros modificadores de acidez como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$ , foi testada na desidratação do etanol. Comparando-se a seletividade em produção de etileno versus a produção de éter, em um reator de fluxo contínuo, mas com grau de conversão similar, observou-se que a seletividade em etileno aumentou com a adição de  $\text{Cl}^-$  e decresceu com o maior teor em  $\text{Na}^+$ . Isto indicou que a seletividade aumentou com a força do sítio ácido. Esta observação é razoável uma vez que centros mais ácidos podem interagir mais fortemente com a molécula de etanol adsorvida (na forma de etóxido). Assim, um sítio forte favorece a desidratação intramolecular, formando etileno, ao invés de promover a combinação de etóxido para formar éter etílico por desidratação intermolecular.

Seguindo este raciocínio no caso das amostra Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta experiência mostra que, apesar do número total de centros ácidos serem comparáveis para as várias amostras, o catalisador com maior teor de Mo tem centros ácidos de maior força.

#### 4. CONCLUSÃO

O catalisador de Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado pelo método convencional possui sítios hidrogenantes diretamente ligados ao Mo. Entretanto, a relação entre a acidez do catalisador e o teor do Mo é complexa. Embora o número total de sítios ácidos não seja modificado significativamente com a introdução do Mo, a força de acidez aumenta.

Enquanto a definição da natureza dos sítios ácidos ainda necessita de outras caracterizações físico-químicas do catalisador, as observações desse trabalho já podem ser apli-

çadas para a otimização da seletividade em reações catalíticas. Por exemplo, o molibdênio pode ser utilizado para introduzir sítios hidrogenantes sobre alumina, sem diminuir o número de sítios ácidos. Para uma reação que precise de alto número de sítios hidrogenantes e forte acidez, um alto teor de Mo é desejável. Finalmente, uma reação que necessita de alto número de sítios hidrogenantes mas de fraca acidez, além de alto teor de Mo, deve-se adicionar um modificador de acidez.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. F.E.Massoth, Adv.Catal., 27(1978)266.
2. B.S.Parek e S.W. Weller, J.Catal., 47(1977) 100.
3. H.-C.Liu, L.Yuan e S.W.Weller, J.Catal., 61, (1980)282.
4. H.-C. Liu, e S.W.Weller, J.Catal., 66(1980)65.
5. W.S. Millman, M.Crespin, A.C.Cirillo Jr., S. Abdo e W.K. Hall, J.Catal., 60(1979)404.
6. W.S.Millman e W.K.Hall, J.Catal., 59(1979)311.
7. E.A.Lombardo, M.Lo Jacono e W.K.Hall, J.Catal.,64(1980) 150.
8. F.E.Kiviat e L.Petrakis, J.Phy.Chem., 77 (1973)1232.
9. K.-I. Segawa e W.K. Hall, J.Catal., 76 (1982)133.
10. J.R.S.Anjos, W.A.Gonzalez, Y.L.Lam e R.Frety, Appl.Catal. a ser publicado.
11. N.M.R.Pastura, "Tese de Mestrado", Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (1982).
12. K.Tanabe, "Solids Acids and Bases", Academic Press, Tóquio (1970).
13. P.R.N.Silva, "Tese de Mestrado", Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, (1981).
14. W.A.Gonzalez,P.P.Nunes, R.Frety e Y.L.Lam, Rev.Brasil. Apl.Vac., 1(1981)66.
15. R.I.da Silva, "Tese de Mestrado", Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro,(1983).