

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO
DE CERÂMICA

2^o ENCONTRO DE MINERADORES
E CONSUMIDORES

VOL. III

TOC
ANAIIS

SINTESE DE CATALISADORES TIPO V_2O_5/TiO_2 E MoO_3/TiO_2 PELO PROCESSO SOL-GEL COM SECAGEM SUPERCRÍTICA

A. Florentino, D.F. Bozano e M. A. Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369
13560- 970 São Carlos-SP

RESUMO

Duas séries de catalisadores V_2O_5/TiO_2 e MoO_3/TiO_2 foram preparadas pelo processo sol-gel seguido de secagem com CO_2 em condições supercríticas. As propriedades texturais e estruturais destes aerogéis foram caracterizadas pela medida de área superficial (BET), difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O método de preparação forneceu óxidos mistos com elevada área superficial ($\cong 130 \text{ m}^2/\text{g}$) e com boa dispersão de V_2O_5 e MoO_3 em TiO_2 . Partículas com diâmetro médio de 20 nm foram obtidas.

· SYNTHESIS OF V_2O_5/TiO_2 AND MoO_3/TiO_2 CATALYSTS BY SOL-GEL PROCESS WITH SUPERCRITICAL EXTRACTION

ABSTRACT

Two series of supported V_2O_5/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 catalysts were synthesized by sol-gel process with supercritical extraction by carbon dioxide. The textural and structural properties of these aerogels were characterized by surface area measurement, X-ray diffraction and SEM analysis. This preparation method allowed to obtain mixed oxides with high surface area ($\cong 130 \text{ m}^2/\text{g}$) and good dispersion of V_2O_5 and MoO_3 on TiO_2 . The average particles size was 20 nm.

INTRODUÇÃO

Catalisadores de Molibidênio e Vanádio suportados sobre Titânio são fortemente utilizados nos processos de hidro-dessulfurização, hidro-craqueamento e metáteses de alquenos nas indústrias petroquímicas [1]. Recentemente, estes catalisadores mostraram também excelente atividade e seletividade para a oxidação parcial de álcoois alifáticos [1, 2].

Devido a boa performance desses catalisadores, vários métodos de síntese tem sido propostos para sua preparação. Dentre os mais utilizados destacam-se aqueles em que Vanádio ou Molibidênio é suportado sobre Titânio a partir de VOCl_3 ou MoOCl_3 na fase vapor, impregnação não aquosa de alcóxidos, ou ainda aqueles em que se faz uma impregnação aquosa por oxalatos ou acetatos. Dentre estes, o método mais utilizado na preparação comercial é por impregnação por oxalatos (ou acetatos), devido a maior simplicidade e a maior solubilidade dos oxalatos e acetatos. O principal objetivo desses métodos é maximizar a área superficial e a dispersão da fase ativa (V_2O_5 e MoO_3) no suporte TiO_2 , pois a atividade catalítica está diretamente ligada com o tamanho da interface vapor - fase ativa - suporte (região efetiva) e a dimensão desta interface depende diretamente da área superficial e da dispersão da fase ativa [3].

Embora os métodos acima discutidos permitam a confecção de catalisadores com atividade catalítica satisfatória, eles deixam ainda a desejar em termos de performance, devido a sua pequena área superficial e a má dispersão da fase ativa sobre o suporte, que geralmente possui uma pequena área superficial ($\approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$).

Uma alternativa para solucionar estes problemas é aumentar o conteúdo da fase ativa. Entretanto, este método não é eficiente, pois além de não conseguir aumentar a dimensão da região efetiva, devido a má dispersão (Figura-1), não é economicamente viável.

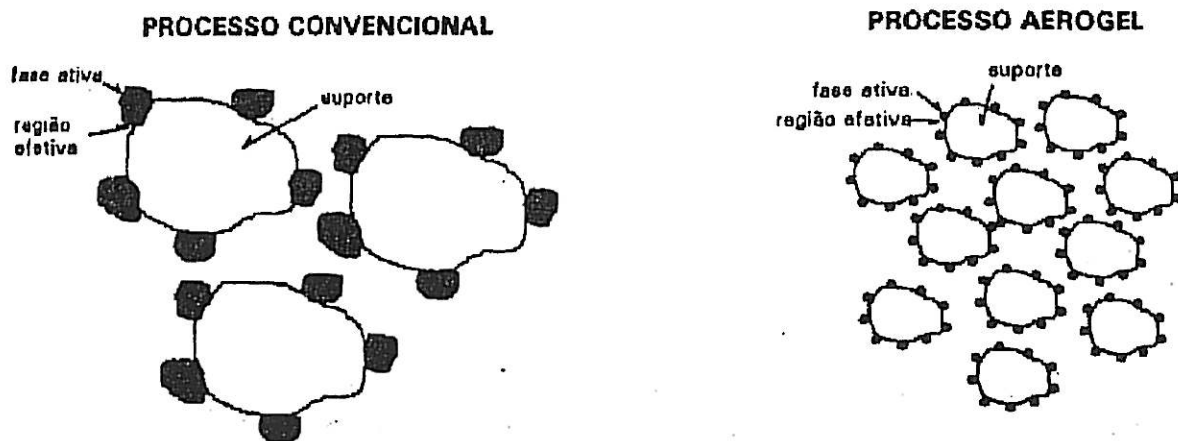


Figura 1: Representação esquemática da "região efetiva" em catalisadores obtidos pelo processos convencionais e aerogel respectivamente.

Sendo assim o presente trabalho propõe utilizar o processo aerogel na preparação de sistemas $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ para aumentar a região efetiva. Este processo, em princípio, permite aumentar a extensão da região "efetiva" através da eliminação do colapso estrutural que ocorre nos métodos convencionais de secagem, permitindo assim a obtenção de óxidos com elevada área superficial. A boa inter-dispersão também é garantida pela boa homogeneidade das soluções de partida (mistura de alcóxidos).

PARTE EXPERIMENTAL

Na obtenção dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 ou MoO_3/TiO_2 , duas soluções (A e B) foram preparadas. Na solução (A) uma quantidade desejada de NH_4VO_3 (ou $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) foi dissolvida em uma solução aquosa de ácido nítrico. A total solubilização das espécies NH_4VO_3 e $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ foi obtida com aplicação de ultrassom (Sonicator model W 385). Após a solubilização, a solução (A) foi adicionada a uma solução (B) que consistia de tetraisopropil-ortotitanato em isopropanol. Todas as quantidades de reagentes utilizadas estão descritas na tabela 1. A gelificação do material se deu dentro de dez segundos. O gel obtido foi deixado em repouso por 24 h. e então submetido a uma secagem supercrítica com CO_2 em uma autoclave operada a 60 atm e 250°C. O fluxo de CO_2 foi fixado em 6,0 l/h e o tempo de extração em 1,0 h. Após a secagem o material foi mantido a 110°C por duas horas e em seguida calcinado a 450°C por 16 h. O aumento de temperatura de 110 a 450°C se fez a uma taxa de 5°C/min

Tabela - 1: Quantidades usadas na preparação dos aerogéis.

Comp.prod. %peso	Ti/iPr	V/iPr	Mo/iPr	H ₂ O/Ti+V	H ₂ O/Ti+Mo	HNO ₃ /iPr
3%V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,26	0,005	-	7,87	-	0,440
9%V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,26	0,015	-	7,27	-	0,440
3%MoO ₃ /TiO ₂	0,26	-	0,0006	-	8,29	0,443
9%MoO ₃ /TiO ₂	0,26	-	0,0018	-	8,22	0,443

Ti = $Ti(OC_2H_5)_4$, V = NH_4VO_3 , Mo = $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, iPr = Isopropanol, HNO₃ = Solução aquosa 6M HNO₃; as razões estão expressas em mol/mol, exceto HNO₃/iPr que está expressa em ml/ml.

A caracterização do material foi feita pela medida de área específica (BET), difração de raios - X e microscopia eletrônica de varredura.

A área específica BET foi obtida pelo método de múltiplos pontos utilizando-se um aparelho da marca Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E. Os difratogramas de raios - X foram obtidos com um difratômetro marca Rigaku, modelo RU200B, com radiação K α de Cu. A morfologia das amostras foi verificada com um microscópio eletrônico de varredura marca Zeiss, modelo DSM 960.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de síntese proposto mostrou-se perfeitamente eficaz na obtenção de catalisadores com elevada área específica. A Tabela 2 mostra os resultados de área superficial e volume poroso das amostras obtidas pelo método aerogel.

Tabela - 2: Área superficial e volume poroso dos catalisadores obtidos pelo método aerogel.

Catalisador	Aerogel (m ² /g)	Volume poroso (cm ³ /g)
3%V ₂ O ₅ /TiO ₂	130	90
9%V ₂ O ₅ /TiO ₂	111	70
3%MoO ₃ /TiO ₂	13	92
9%MoO ₃ /TiO ₂	125	-

Nota-se que se obtém sistemas com áreas até 3 vezes superior ao valor médio apresentado na literatura, que é de aproximadamente $45 \text{ m}^2/\text{g}$ para o vanádio e $35 \text{ m}^2/\text{g}$ para o molibidênio, ambos com a composição próximas de 9% [3-5]. Isto garante em princípio uma maior região efetiva. A remoção do solvente em condições supercríticas elimina a interface líquido-vapor no interior do gel, removendo assim a tensão interfacial que causa o colapso da estrutura porosa. O resultado é a obtenção de aerogéis de baixa densidade, extremamente porosos com elevada área específica.

As Figuras 2 e 3 mostram as micrografias obtidas para os catalisadores de Vanádio e Molibidênio respectivamente. Observa-se uma excelente dispersão do óxido de vanádio e do óxido de molibidênio (pontos escuros) no suporte TiO_2 . Observa-se também que o tamanho das partículas V_2O_5 e MoO_3 são pequenas, cerca de 20 nm garantindo naturalmente uma elevada extensão da região efetiva. O vanádio apresentou melhor dispersão que o molibidênio.

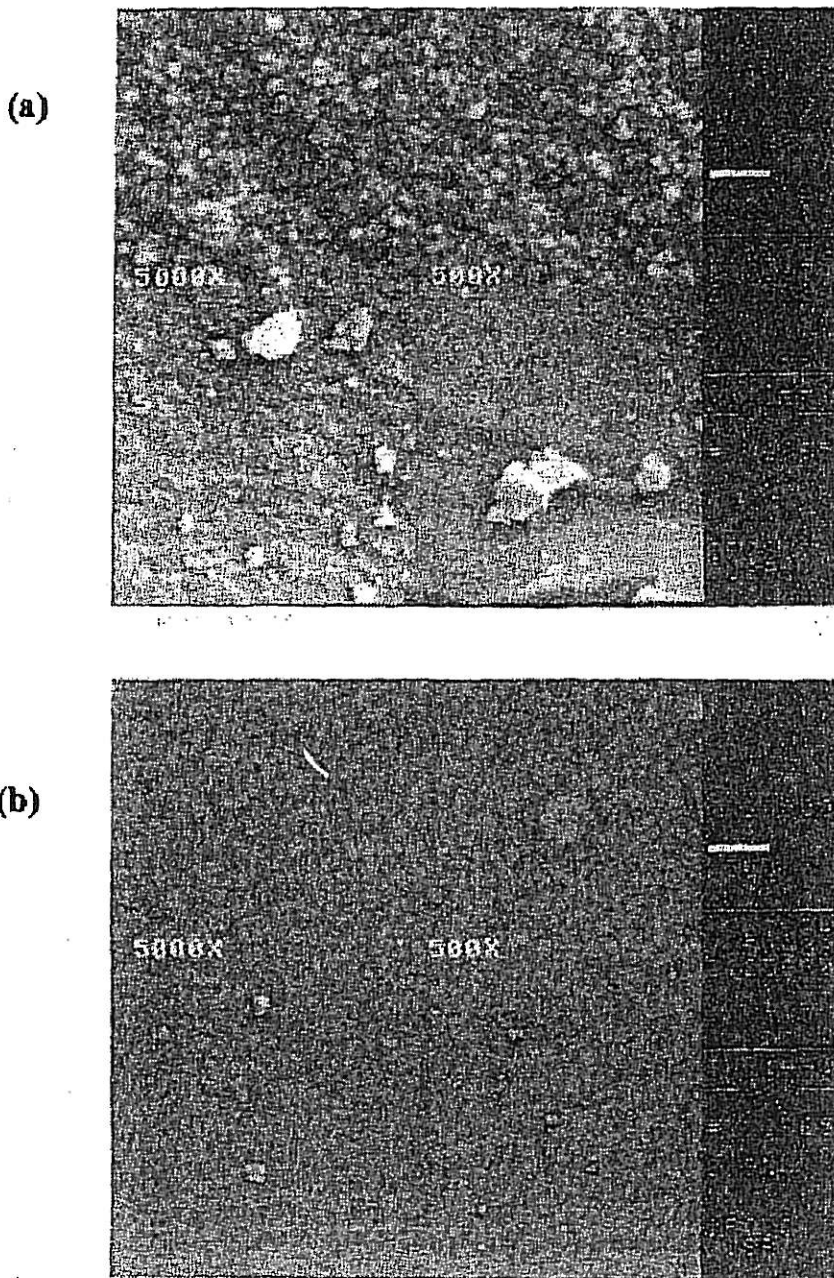
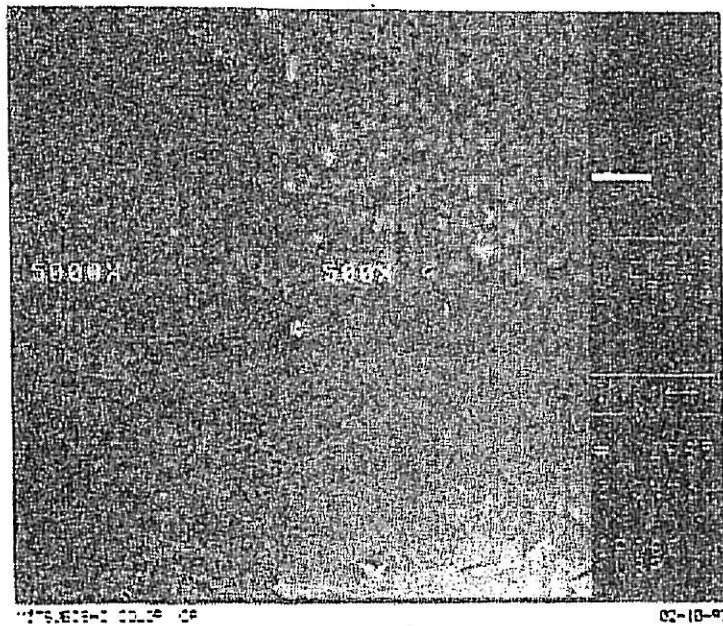


Figura 2: Micrografias obtidas para os catalisadores: a) $3\% \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e b) $9\% \text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Os pontos escuros são partículas de óxido de vanádio.

(a)



(b)

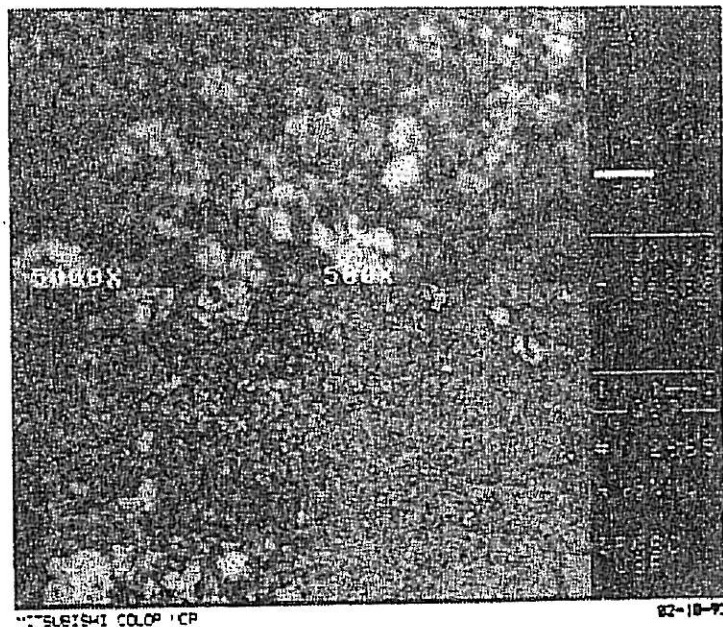


Figura 3: Micrografias obtidas para os catalisadores a) 3%MoO₃/TiO₂ e b) 9%MoO₃/TiO₂. Os pontos escuros são partículas de óxido de molibidênio.

A figura 4 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para os aerogéis. Nota-se uma certa cristalinidade que aumenta com o teor da fase ativa. Isto se deve provavelmente à sinterização adjacente dos cristalitos que é comum em fases mais concentradas. Estes fatos, porém, não afetam a área BET.

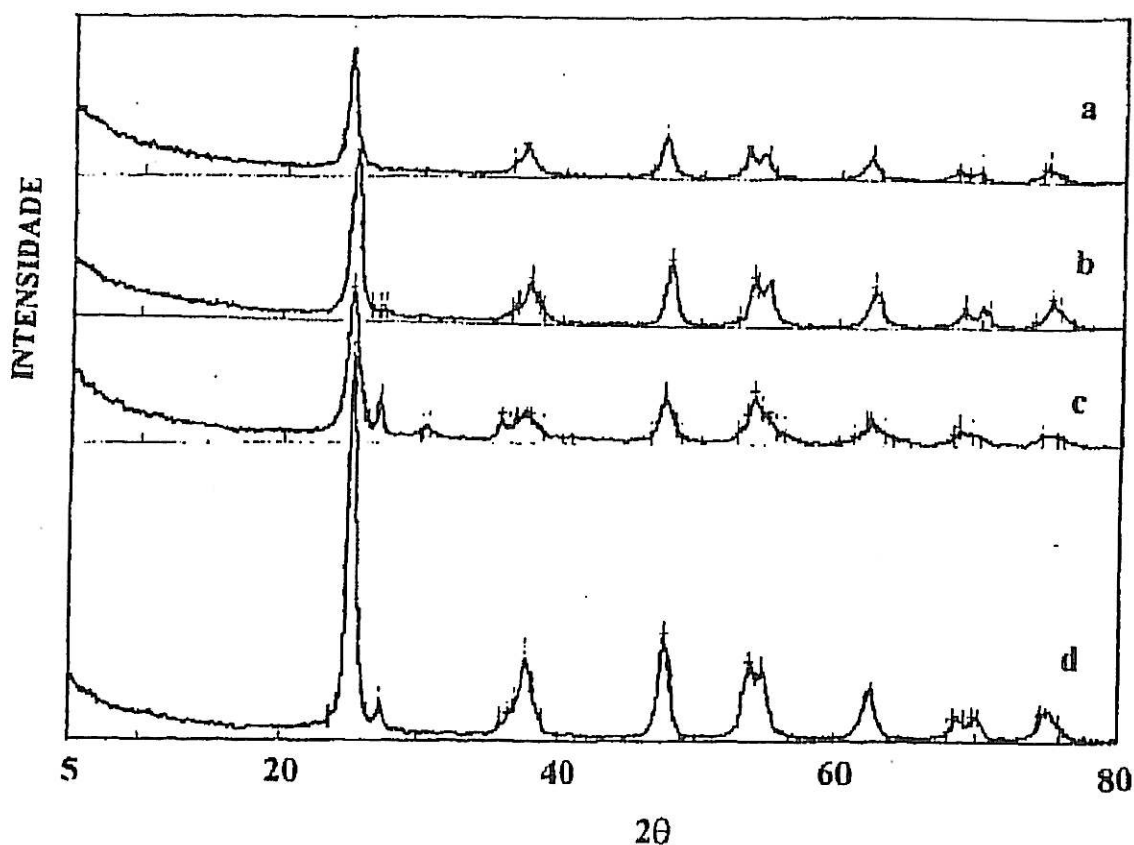


Figura 4: Difratogramas de Raios-X obtidos para os aerogéis a) 3%V₂O₅/TiO₂, b) 9%V₂O₅/TiO₂, c) 3%MoO₃/TiO₂ e d) 9%MoO₃/TiO₂

CONCLUSÃO

O processo sol-gel com secagem supercrítica foi utilizado com sucesso para obtenção de catalisadores do tipo V₂O₅/TiO₂ e MoO₃/TiO₂. As elevadas áreas superficiais, cerca de 130 m²/g e a boa dispersão do vanádio e molibidênio, quando comparado com métodos convencionais de preparação, permite inferir que este método pode fornecer catalisadores com grande região efetiva e que muito provavelmente apresentarão um bom desempenho catalítico.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos FAPESP, FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedenio e V. Harle, *Appl. Catal.*, **93** (1993) 163.
2. R. Burch e R. Swarnakar, *Appl. Catal.*, **70** (1991) 129.
3. T. Machej, J. Haber, A. M. Turek e I. E. Haber, *Appl. Catal.*, **70** (1991) 115.
4. I. E. Wachs e F. D. Hardcastle, *Proc. 9th. ICC*, Calgary, vol. 3 (1988) 1449.
5. F. I. Ko, J. P. Chen e J. G. Weissman, *J. Catal.*, **105** (1987) 511.