# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

# VINÍCIUS MARTIN CRIVELARO

Síntese de catalisadores baseados em vanádio suportado em aluminas de transição modificadas por metais alcalinos e avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano

> LORENA-SP 2016

## VINÍCIUS MARTIN CRIVELARO

Síntese de catalisadores baseados em vanádio suportado em aluminas de transição modificadas por metais alcalinos e avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano

> Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez

Edição reimpressa e corrigida

LORENA-SP Novembro, 2016 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

> Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado da Escola de Engenharia de Lorena, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Crivelaro, Vinícius Martin Síntese de catalisadores baseados em vanádio suportado em aluminas de transição modificadas por metais alcalinos e avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano / Vinícius Martin Crivelaro; orientador Gilberto Garcia Cortez - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016. 129 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2016 Orientador: Gilberto Garcia Cortez

1. Desidrogenação oxidativa do propano. 2. Catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina. 3. Potássio e sódio como promotores. I. Título. II. Cortez, Gilberto Garcia, orient.

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecer aos meus familiares, em especial aos meus pais, que sempre me apoiaram e foram importantes para a continuidade deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela oportunidade e paciência na orientação necessária para a realização deste mestrado.

Ao Dr. José Augusto do INPE pela disponibilização da estrutura do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) para a síntese dos suportes utilizados neste trabalho.

A toda a equipe do LCP-INPE, em especial a Priscila Camargo que me auxiliou no desenvolvimento da metodologia da síntese dos suportes e nas análises de volumetria de nitrogênio.

Ao Prof. Dr. Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de raios X.

À secretária Ana Beatriz, da EEL-USP, sempre muito receptiva pelo atendimento às solicitações e atenção.

Aos colegas de mestrado e graduação com os quais tive a oportunidade de fazer amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) pela oportunidade concedida de realizar o mestrado.

#### **RESUMO**

CRIVELARO, V. M. Síntese de catalisadores baseados em vanádio suportado em aluminas de transição modificadas por metais alcalinos e avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano. 2016. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciências)
Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2016.

Em últimas décadas, a conversão de alcanos leves em suas correspondentes olefinas tem sido objeto de intensas pesquisas, impulsionadas inclusive pelo aumento crescente da demanda do propileno como um importante produto petroquímico. A desidrogenação oxidativa (ODH) do propano representa uma via alternativa promissor para a produção de propeno, ao apresentarse como uma reação exotérmica e não limitada termodinamicamente. Diferentes óxidos suportados ou mistos têm sido desenvolvidos com a finalidade de aumentar a atividade e seletividade em relação às olefinas. Metais alcalinos são importantes agentes promotores que proporcionam uma melhor seletividade às olefinas devido à redução da acidez e aumento da basicidade da superfície do catalisador. A proposta deste presente trabalho foi desenvolver metodologias de síntese de catalisadores de óxido de vanádio suportado em aluminas de diferentes fases cristalinas e dopados com sódio ou potássio a fim de avaliá-los em testes catalíticos de desidrogenação oxidativa do propano. Para tanto, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: volumetria N<sub>2</sub>, difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). As características ácidas e/ou básicas dos suportes e catalisadores foram avaliadas pelas reações de decomposição de isopropanol.

PALAVRAS-CHAVE: Desidrogenação oxidativa do propano, Catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina, Potássio e sódio como promotores, Volumetria de N<sub>2</sub>, DRX, RTP, Decomposição de isopropanol.

#### ABSTRACT

CRIVELARO, V. M. Synthesis of vanadium-based catalysts supported on transition alumina modified with alkali metals and catalytic evaluation for oxidative dehydrogenation of propane reaction. 2016. 129 p. Dissertation (Master of Science) -Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2016.

In recent decades, the conversion of light alkanes to their corresponding olefins has been the subject of intense research, mainly driven by the increasing demand of propylene as an important petrochemical product. Oxidative dehydrogenation (ODH) propane is a promising alternative way to propylene production, which it is presented as an exothermic reaction and not limited thermodynamically. Different supported or mixed oxides have been developed in order to increase the activity and selectivity to olefins. Alkali metals are important promoters, which provide improved selectivity to olefins due to reduction of acidity and increasing basicity of the catalyst surface. The purpose of the present study was to develop synthesis methods of vanadium oxide catalysts supported on alumina of the different crystalline phases and doped with sodium or potassium in order to evaluate them in catalytic tests of propane oxidative dehydrogenation. For in such a way, the following characterization techniques were used: N<sub>2</sub> volumetry, X-ray diffractometry (XRD) and temperature programmed reduction (TPR). The properties acid and/or basic of supports and catalysts were evaluated by the isopropanol decomposition reaction.

KEYWORDS: Propane oxidative dehydrogenation, Vanadium oxide supported on alumina catalysts, Potassium and sodium as promoters, N<sub>2</sub> volumetry, XRD, TRP, Isopropanol Decomposition.

# LISTA DE SIGLAS

| BET                   | Braunauer, Emmet e Teller                                      |  |  |  |  |  |  |  |
|-----------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| BJH                   | Barret, Joyer e Hallet   |  |  |  |  |  |  |  |
| CREC                  | Chemical Reactor Engineering Center                            |  |  |  |  |  |  |  |
| DOP                   | Desidrogenação Oxidativa do Propano                            |  |  |  |  |  |  |  |
| DRX                   | Difratometria de raios X                                       |  |  |  |  |  |  |  |
| EEL-USP               | Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo     |  |  |  |  |  |  |  |
| EPR                   | Ressonância Paramagnética Eletrônica, do inglês "Electron Spin |  |  |  |  |  |  |  |
| Resonance"            |  |  |  |  |  |  |  |  |
| INPE                  | Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais                      |  |  |  |  |  |  |  |
| JCPDS                 | Joint Committee of Powder Diffraction Standards                |  |  |  |  |  |  |  |
| LCP                   | Laboratório Associado de Combustão e Propulsão                 |  |  |  |  |  |  |  |
| ODH                   | Desidrogenação oxidativa, do inglês "Oxidative                 |  |  |  |  |  |  |  |
| Dehydrogenation"      |  |  |  |  |  |  |  |  |
| RMN                   | Ressonância Magnética Nuclear, do inglês "Nuclear Magnetic     |  |  |  |  |  |  |  |
| Resonance"            |  |  |  |  |  |  |  |  |
| RTP                   | Redução à Temperatura Programada                               |  |  |  |  |  |  |  |
| TOF                   | Atividade catalítica por sitio ativo do catalisador, do inglês |  |  |  |  |  |  |  |
| "turn-over frequency" |  |  |  |  |  |  |  |  |
| UV-Vis                | Ultravioleta-Visível   |  |  |  |  |  |  |  |

# LISTA DE SÍMBOLOS

| $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | gama - alumina   |
|---|--|
| $\delta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | delta - alumina  |
| $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | alfa - alumina   |
| $\eta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | eta - alumina  |
| $\theta$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | teta - alumina   |
| $\kappa$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | kappa - alumina  |
| $\chi$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | chi - alumina  |
| Sg  | área específica (m²/g)   |
| P/P <sub>0</sub>                          | relação: pressão de equilíbrio (P) e pressão de saturação do $N_2$ |
| V <sub>p</sub>                            | volume dos poros   |
| D <sub>p</sub>                            | diâmetro médio dos poros   |
| T <sub>max</sub>                          | temperatura máxima de consumo de H <sub>2</sub>                    |
| 20  | dois teta, parâmetro angular utilizado em difração de raio-X       |
| Alumina (B)                               | alumina obtida a partir da calcinação do precursor boemita         |
| Alumina (G)                               | alumina obtida a partir da calcinação do precursor gibsita         |
| 4V-Al                                     | catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina ( $4V =$    |
| 4 átomos de vaná                          | dio/nm <sup>2</sup> do suporte)                                    |
| 4V-xNa-Al                                 | catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina e           |

dopados com sódio ( xNa=0,5 ou 1 átomo de sódio/nm<sup>2</sup> do suporte)

4V-xK-A1 catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina e dopados com potássio ( xK=0,5 ou 1 átomo de potássio/nm<sup>2</sup> do suporte)

# LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 – Produção global de derivados a partir do propeno20   |
|---|
| Figura 2- Representação esquemática das reações envolvidas durante a ODH do propano22   |
| Figura 3 – Representação esquemática da reação de ODH do propano via mecanismo redox de Mars van Krevelen   |
| Figura 4 - Representação esquemática da formação de várias aluminas hidratadas28  |
| Figura 5- Configuração octaédrica de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> cristalino   |
| <b>Figura 6–</b> Representação esquemática da dispersão espontânea do V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sobre a superfície do óxido suporte através do aquecimento da mistura física de ambos os óxidos32 |
| Figura 7- Fixação do óxido de vanádio hidratado sobre a superfície do óxido suporte via reação de esterificação com grupos hidroxilas   |
| <b>Figura 8 -</b> Representação esquemática de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> suportada na forma de espécies (a) isolada, (b) polimerizada e (c) cristalina  |
| Figura 9 - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio em função do pH e potencial a 25°C e concentração iônica de 1M  |
| Figura 10 - Representação esquemática do funcionamento do reator da CREC durante a ODH do propano   |
| Figura 11 - Fluxograma da síntese da alumina (B)  |
| Figura 12 - Fluxograma da síntese da alumina (G)48  |
| Figura 13 - Fluxograma da síntese do catalisador 4V-Al49  |
| Figura 14 - Rotoevaporador utilizado na síntese dos catalisadores 4V-Al   |
| Figura 15 - Fluxograma da síntese dos catalisadores dopados com metais alcalinos potássio ou sódio  |
| Figura 16 - (a) Modelos de isotermas de adsorção de N2 e (b) modelos de histereses57  |
| Figura 17 - Condição de "reflexão" de Bragg58   |
| Figura 18 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol61  |
| Figura 19 - Conjunto operacional para a reação catalítica de decomposição do isopropanol. 62  |

Figura 20 - Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano. .. 66

| <b>Figura 21</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ do suporte $Al_2O_3$ (B) e catalisadores 4V-Al (B), 4V-0,5Na-Al (B), 4V-1,0Na-Al (B), 4V-0,5K-Al (B) e 4V-1,0K-Al (B)71   |
|---|
| <b>Figura 22</b> - Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ do suporte $Al_2O_3$ (G) e catalisadores 4V-Al (G), 4V-0,5Na-Al (G), 4V-1,0Na-Al (G), 4V-0,5K-Al (G) e 4V-1,0K-Al (G)72   |
| <b>Figura 23 -</b> Distribuição de volume dos poros em relação aos raios de poros para o suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) e catalisadores 4V-Al (B), 4V-0,5Na-Al (B), 4V-1,0Na-Al (B).4V-0,5K-Al (B) e 4V-1,0K-Al (B) |
| <b>Figura 24 -</b> Distribuição de volume dos poros em relação aos raios de poros para o Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G) e catalisadores 4V-Al (G), 4V-0,5Na-Al (G), 4V-1,0Na-Al (G), 4V-0,5K-Al (G) e 4V-1,0K-Al (G)        |
| Figura 25 - Difratograma de raios X do precursor boemita  |
| Figura 26 - Difratograma de raios X da alumina (B)  |
| Figura 27 - Difratograma de raios X do precursor gibsita  |
| Figura 28 - Difratograma de raios X da alumina (G)  |
| <b>Figura 29</b> - Difratograma de raios X do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) e seus respectivos catalisadores.<br>Picos (■) referentes à fase γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81                                   |
| <b>Figura 30</b> - Difratograma de raios X do suporte $Al_2O_3(G)$ e seus respectivos catalisadores.<br>Picos ( $\Box$ ) referentes à fase $\chi$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| <b>Figura 31 -</b> Perfil de RTP de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mássico   |
| Figura 32 - Perfis de RTP dos catalisadores 4V-Al (B), 4V-0, xNa-Al(B) e 4V-xK-Al(B) 85   |
| Figura 33 - Perfis de RTP dos catalisadores 4V-Al(G), 4V-0,5Na-Al (G) e 4V-Na-Al (G) 86   |
| <b>Figura 34 -</b> Perfis de RTP de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G)   |
| Figura 35 - Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol   |
|   |

| Figura 37   | -         | Atividade | catalítica | do | catalisador | 4V-Al(B) | na | reação | de    | decomposição | do |
|-------------|-----------|-----------|------------|----|-------------|----------|----|--------|-------|--------------|----|
| isopropanol | l <b></b> |           | •••••      |    |             | •••••    |    |        | ••••• |              | 91 |

| Figura 38 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5Na-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.  |
|---|
| <b>Figura 39 -</b> Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0Na-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol  |
| Figura 40 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5K-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol  |
| Figura 41 - Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0K-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol94  |
| <b>Figura 42</b> - Atividade catalítica do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G) na reação de decomposição do isopropanol  |
| Figura 43 - Atividade catalítica do catalisador 4V-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol   |
| <b>Figura 44 -</b> Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5Na-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol  |
| <b>Figura 45 -</b> Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0Na-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol  |
| <b>Figura 46 -</b> Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5K-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol   |
| <b>Figura 47 -</b> Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0K-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol   |
| Figura 48 - Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano103   |
| <b>Figura 49 -</b> Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(B), (b) 4V-0,5Na-Al(B), (c) 4V-1,0Na-Al(B), (d) 4V-0,5K-A(B) e (e) 4V-1,0K-Al(B)                |
| <b>Figura 50 -</b> Seletividade de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> para a série de catalisadores suportada em alumina (B) para a reação de DOP  |
| <b>Figura 51 -</b> Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(G), (b) 4V-0,5Na-Al(G), (c) 4V-1,0Na-Al(G), (d) 4V-0,5K-A(G) e (e) 4V-1,0K-Al(G)                |
| <b>Figura 52 -</b> Seletividade de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> para a série de catalisadores suportada em alumina (G) para a reação de DOP  |
| <b>Figura 53 -</b> Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) $4V-0,5K-Al(B)$ , (b) $4V-1,0K-Al(G)$ ; (O <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , He) = 6,1,4 |

| Figura 54 - Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-0,5K-Al(B)   |
|--|
| (b) $4V-1,0K-Al(G)$ ; (O <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , He) = 4,3,4113   |
|  |
| Figura 55 - Seletividade de $C_3H_6$ para catalisadores suportada em (a) alumina (B) e (b)   |
| alumina(G), em diferentes relações molares de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e O <sub>2</sub> 114   |
| $\mathbf{F}_{\mathbf{A}} = \mathbf{F}_{\mathbf{A}} = $ |
| Figura 56 - Seletividade de $C_3H_6$ para catalisadores $4V-0,5K-AI(B)$ e $4V-1,0K-AI(G)$  |
| $(O_2, C_3H_8, He) = 6,1,4$ 115  |

#### LISTA DE TABELAS

**Tabela 8** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G) a 280°C ......101

# SUMÁRIO

| 1     | INTRODUÇÃO   | 17    |
|-------|--|-------|
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                | 20    |
| 2.1   | CENÁRIO ATUAL DE PROPILENO NO MUNDO                  | 20    |
| 2.2   | REAÇÃO DE DESIDROGENÇÃO OXIDATIVA                    | 22    |
| 2.3   | ÓXIDO DE ALUMÍNIO                                    | 26    |
| 2.3.1 | SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO          | 26    |
| 2.3.2 | APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO                      | 28    |
| 2.4   | ÓXIDO DE VANÁDIO                                     | 31    |
| 2.4.1 | PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE VANÁDIO MÁSSICO             | 31    |
| 2.4.2 | SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO | 33    |
| 2.4.3 | APLICAÇÕES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO             | 36    |
| 2.5   | METAIS ALCALINOS                                     | 40    |
| 2.5.1 | EFEITO DA ADIÇÃO DE METAIS ALCALINOS                 | 40    |
| 2.5.2 | APLICAÇÕES DE CATALISADORES DOPADOS COM METAIS ALCAL | INOS. |
|       |  | 41    |
| 2.6   | MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES                | 42    |
| 3     | OBJETIVOS  | 44    |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS                                  | 45    |
| 4.1   | MATERIAIS UTILIZADOS                                 | 45    |
| 4.1.1 | LÍQUIDO  | 45    |
| 4.1.2 | SÓLIDO   | 45    |
| 4.2   | PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES                         | 45    |
| 4.2.1 | SUPORTES   | 45    |
| 4.2.2 | CATALISADORES  | 49    |
| 4.3   | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES      | 52    |

| REFEI | RÊNCIAS                                       |    |
|-------|---|----|
| 6     | CONCLUSÃO                                     |    |
| 5.4.2 | REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO |    |
| 5.4.1 | REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL         |    |
| 5.4   | MEDIDAS DA ATIVIDADE CATALÍTICA               |    |
| 5.3   | REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)        |    |
| 5.2   | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)                | 77 |
| 5.1   | VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO                      | 69 |
| 5     | RESULTADOS E DISCUSSÃO                        | 69 |
| 4.4.2 | REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO | 66 |
| 4.4.1 | REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL         | 60 |
| 4.4   | MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA               | 60 |
| 4.3.3 | REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)        | 59 |
| 4.3.2 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)                | 57 |
| 4.3.1 | VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO                      |    |

# 1 INTRODUÇÃO

As olefinas pertencem a uma classe de hidrocarbonetos insaturados com uma ligação dupla e simples em sua cadeia molecular, descrita pela fórmula geral  $C_nH_{2n}$ , e são consideradas um dos produtos químicos e matérias-primas mais importantes para a indústria petroquímica. Constituem a base para diversos produtos relacionados às indústrias de plástico e fibras sintéticas, assim como para inúmeros produtos intermediários e finais utilizadas na manufatura de produtos farmacêuticos, cosméticos e isolantes. Em geral, as olefinas são produzidas por craqueamento térmico ou catalítico de hidrocarbonetos saturados a partir de matérias-primas gasosas, tais como etano, propano e butano, ou liquidas, tais como naftas leves ou pesadas e gasóleo, dependendo da disponibilidade das frações de petróleo em refinarias (SADRAMELI, 2015).

Recentemente, dados de mercado têm mostrado que a demanda por propileno deve ultrapassar a demanda por etileno, impulsionada inclusive pelo desenvolvimento da indústria do polipropileno. A maior proporção do propileno (90%) é produzida por craqueamento a vapor ou "steam cracking" e craqueamento catalítico fluido (FCC). No entanto, o etileno e a gasolina são os principais produtos obtidos a partir do "steam cracking" e FCC, respectivamente, sendo o propileno somente o subproduto desses processos. O restante do produto olefínico é obtido por processos alternativos, tais como metátese de olefinas e desidrogenação catalítica do propano. A tendência é o aumento do "gap" entre a demanda e o fornecimento do propileno obtido a partir de processos de craqueamento, devendo recorrer-se às tecnologias alternativas para suprir (AKAH; AL-GHRAMI, 2015).

Embora os processos convencionais mencionados acima sejam amplamente utilizados, estes sofrem uma série de inconveniências relacionadas ao elevado consumo de energia (reações endotérmicas), formação do coque, controle na seletividade e restrições termodinâmicas. Com objetivo de superar essas limitações, a desidrogenação oxidativa de alcanos leves (ODH) vem sendo intensivamente investigada para a produção de olefinas, através do desenvolvimento de novos catalisadores. Comparada às tecnologias comumente empregadas, a ODH tem a vantagem de ser uma reação exotérmica e não apresentar limitações termodinâmicas, além de aumentar a vida útil do catalisador devido à presença do oxigênio que limita a formação do coque. No entanto, a principal limitação do processo é a baixa seletividade em relação às olefinas, devidos às reações secundárias de combustão completa de alcanos e alcenos que conduzem à formação de CO e CO<sub>2</sub> como subprodutos. Para contornar, diferentes óxidos metálicos suportados ou mistos têm sido desenvolvidos em busca de sua melhor atividade e seletividade catalítica (AL-GHAMDI; LASA, 2014; CARRERO *et al.*, 2014).

Diversos estudos têm reportado o óxido de vanádio suportado como um dos catalisadores mais ativos e seletivos na conversão do propano em propileno durante a reação de ODH (ARGYLE *et al.*, 2002; BALLARINI *et al.*, 2004). Além disso, a sua aplicação é encontrada em inúmeras reações de interesse industrial, tais como na oxidação seletiva de oxileno em anidrido ftálico (MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998); na almoxidação de alquil aromáticos a nitrilos aromáticos (ANDERSSON; HANSEN; SANATI, 1990), na redução catalítica de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> (WACHS *et al.*, 1996), na obtenção de anidrido maleico a partir da oxidação de butano (SHIMIZU; FUCHIKAMI, 2001) e na oxidação seletiva de metanol (BURCHAM *et al.*, 2000; ZENG *et al.*, 2007).

Os catalisadores baseados em óxido de vanádio geralmente consistem da fase de óxido de vanádio depositada sobre a superfície de um óxido suporte, sendo os mais comumente utilizados os SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. As propriedades catalíticas do óxido de vanádio são modificadas pela natureza do suporte e pela dispersão da fase ativa. Tais propriedades têm sido relacionadas às alterações nas coordenações e na natureza das espécies superficiais, que podem modificar o seu caráter redox (BLASCO; NIETO, 1997; BOND; TAHIR, 1991).

O desempenho catalítico de catalisadores suportados nas reações de ODH é fortemente influenciado pelas propriedades do material sólido, tais como redutibilidade, estrutura das espécies superficiais, propriedades eletrônicas e a habilidade do catalisador reoxidar os sítios ativos reduzidos. As espécies VO<sub>x</sub> isoladas apresentam maiores seletividades às olefinas durante a reação (KONDRATENKO; BAERNS, 2001). Portanto, o objetivo da síntese de catalisadores eficientes reside na obtenção de sítios ativos isolados altamente dispersos sobre a superfície do suporte (CAVANI *et al.*, 2007). Os métodos de síntese de catalisadores suportados exercem o papel importante na dispersão da fase ativa sobre o suporte, sendo o método de impregnação, segundo a literatura, o mais utilizado. O tratamento de calcinação é considerado a etapa crucial ao promover a fixação das espécies de vanádio sobre o suporte. (CARRERO *et al.*, 2014; WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

As aluminas de transição têm se destacado na área da catálise heterogênea, como catalisador ou suporte de outros óxidos, devido inclusive às suas elevadas áreas específicas e defeitos em suas estruturas, que em forma de vacâncias superficiais geram sítios ácidos fortes, que são os íons Al<sup>+3</sup> (WANG *et al.*, 1999). A  $\gamma$ -alumina é a fase de transição mais utilizada na

catálise, devido ao seu baixo custo, controle relativamente fácil de suas propriedades texturais, maior resistência mecânica e melhor estabilidade térmica (CHAGAS *et al.*, 2014).

Metais alcalinos são usualmente empregados como agentes promotores em sistemas catalíticos, ao proporcionarem melhores seletividades às reações de desidrogenação oxidativa de alcanos leves. A dessorção de olefinas, de caráter mais básico, é facilitada em superfície menos ácida e mais básica de catalisadores dopados, tornando o alceno menos suscetível à reação consecutiva de oxidação para a formação de produtos carbonosos (CO e CO<sub>2</sub>), embora também se verifique a perda na atividade catalítica (CORTEZ *et al.*, 2003; GRABOWSKI; SŁOCZYŃSKI, 2005; KLISIŃSKA *et al.*, 2004).

Dentro desse contexto, o presente projeto apresenta interesse estratégico para o país no desenvolvimento de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas através da desidrogenação oxidativa de parafinas leves.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CENÁRIO ATUAL DE PROPILENO NO MUNDO

O propileno é o segundo produto mais produzido para a indústria petroquímica depois do etileno. Embora a demanda global por etileno seja maior que a demanda por propileno, a taxa de crescimento desta última têm significamente ultrapassado a taxa da primeira nos últimos anos. Em 2014, a demanda por propileno tem sido estimada em torno de 90 milhões de toneladas, com a perspectiva de alcançar 130 milhões de toneladas em 2023. O propeno é utilizado em uma grande variedade de aplicações, sendo majoritariamente voltada para a produção de polipropileno (IHS CHEMICAL, 2015; PLOTKIN, 2015). É o ponto de partida para inúmeros produtos de interesse industrial, nas seguintes proporções de produção mundial de derivados petroquímicos:





Fonte: (PLOTKIN, 2015); Adaptado

A principal fonte do propileno para a sua utilização na indústria petroquímica é o craqueamento a vapor de hidrocarbonetos saturados dirigido para a produção de etileno, sendo o propileno um dos co-produtos do processo (AKAH; AL-GHRAMI, 2015; PLOTKIN, 2015). A quantidade de propeno co-produzido depende principalmente da natureza da matéria-prima, como ilustra a Tabela 1:

| Rendimento por      | Etano | Propano | Butano | Nafta | Gasóleo |
|---------------------|-------|---------|--------|-------|---------|
| peso                | (%)   | (%)     | (%)    | (%)   | (%)     |
| Hidrogênio e metano | 13    | 28      | 24     | 26    | 18      |
| Etileno             | 80    | 45      | 37     | 30    | 25      |
| Propileno           | 2     | 15      | 18     | 13    | 14      |
| Butadieno           | 1     | 2       | 2      | 5     | 5       |
| Butenos             | 2     | 1       | 6      | 8     | 6       |
| C5+                 | 2     | 9       | 13     | 8     | 7       |
| Benzeno             | 0     | 0       | 0      | 5     | 5       |
| Tolueno             | 0     | 0       | 0      | 4     | 3       |
| Óleo combustível    | 0     | 0       | 0      | 2     | 18      |

Tabela 1 - Rendimentos do craqueamento a vapor de diversas matérias-primas petroquímicas

#### Fonte: (AKAH; AL-GHRAMI, 2015)

Atualmente, o propeno é produzido preferencialmente através do craqueamento a vapor de líquidos mais pesados, como naftas, em que há uma disponibilidade maior do produto. No entanto, craqueamentos mais modernos vêm utilizando o etano como matériaprima de forma mais recorrente, em função do etano baseado em gás de xisto ser mais abundante e barato nos EUA. A previsão é o aumento da produção de eteno a partir de "steam cracking", mantendo a correspondente produção de propeno em um patamar inferior nos próximos anos (PLOTKIN, 2015).

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é uma das unidades de produção da gasolina mais importantes em refinarias de petróleo, com rendimento médio de 5% de propileno produzido como subproduto. Diversos processos de FCC e catalisadores, em especial as zeólitas formuladas, vêm sendo desenvolvidos com objetivo de maximizar a produção de olefinas leves para o seu emprego petroquímico, mantendo o elevado rendimento da gasolina. Diferentemente do "steam cracking", que sozinho não satisfaz a demanda do propileno, o processo FCC permite a flexibilização das condições operacionais e a escolha dos catalisadores mais seletivos (AITANI; YOSHIKAWA; INO, 2000; VERSTRETE *et al.*, 2005, PARTHASARATHI; ALABDULJABBAR, 2014).

Em torno de 57% e 30% da produção mundial de propeno correspondem aos processos de craqueamento a vapor e FCC, respectivamente, enquanto o restante da olefina (13%) é produzido por meio de processos alternativos, tais como métatase de olefinas e a

desidrogenação catalítica de propano (AKAH; AL-GHRAMI, 2015). Segundo estudos da IHS CHEMICAL (2015), com a demanda do propeno em ascensão e a perspectiva de aumento do "gap" entre a demanda e a produção relacionada aos processos convencionais de craqueamento, é esperado os processos alternativos atingir cerca de 30% da produção global da olefina em 2023, com ênfase à reação de desidrogenação catalítica do propano.

### 2.2 REAÇÃO DE DESIDROGENÇÃO OXIDATIVA

A desidrogenação catalítica de alcanos leves para a produção de olefinas é um processo endotérmico e termodinamicamente limitado, além da necessidade de recorrer-se às sucessivas regenerações catalíticas, devido ao acúmulo de coque. Nesse contexto, a desidrogenação oxidativa (ODH) é apontado como um processo ambientalmente mais favorável e menos dispendioso com gastos energéticos, ao apresentar-se como uma reação exotérmica e não limitada termodinamicamente, devido à formação da água no final do processo (CARRERO *et al.*, 2014). A equação da ODH do propano para a formação do propeno segue abaixo:

$$C_{3}H_{8(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow C_{3}H_{6(g)} + H_{2}O_{(g)} \qquad \Delta H = -139 \text{ kJ/mol}$$
(1)

As reações de oxidação do propano ocorrem em etapas paralelas e sequenciais, de acordo com a representação esquemática da Figura 2, onde  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são constantes cinéticas. O propeno se forma como produto primário a partir da reação de desidrogenação oxidativa do propano ( $k_1$ ), enquanto produtos carbonosos (CO<sub>x</sub>) são produzidos por via subsequente da oxidação do propeno ( $k_3$ ) ou combustão completa do propano ( $k_2$ ).

Figura 2- Representação esquemática das reações envolvidas durante a ODH do propano.



Fonte: (CHEN et al., 1999)

No entanto, o alceno é tipicamente muito mais reativo do que o seu correspondente alcano leve. Como os produtos carbonosos (CO e CO<sub>2</sub>) são termodinamicamente mais estáveis do que as olefinas, os monóxidos se formam preferencialmente através das reações consecutivas de oxidação do propeno formado. Esse fato explica a diminuição da seletividade do propeno na medida em que ocorre um aumento da conversão do propano (BHASIN *et al.*, 2001). Os conhecimentos detalhados das reações elementares têm sido exigidos para o controle efetivo da reação que conduz à oxidação completa do alceno (CHEN *et al.*, 1999).

O mecanismo redox de Mars van Krevelen têm sido um dos mecanismos mais aceitos para descrever a reação de desidrogenação oxidativa do propano. Segundo o mecanismo da Figura 3, a reação envolve a redução do catalisador pelo alcano adsorvido com a participação do oxigênio da rede do catalisador e a formação de olefina que é dessorvida juntamente com a molécula de água. Então, a superfície do catalisador reduzido é re-oxidado pelo oxigênio molecular em fase gasosa (BOTTINO *et al.*, 2003; SHEE *et al.*, 2006).





Fonte: AL-GHAMDI (2013)

O mecanismo mostrado pela Figura 3 é descrito nas seguintes etapas sequenciais (CHEN *et al*, 2000), em que O\* representa um oxigênio pertencente à rede das estruturas V=O, V-O-V ou V-O-Suporte e V\* é uma vacância superficial de oxigênio associado a um átomo V<sup>+3</sup> ou a dois átomos V<sup>+4</sup>:

I- Adsorção fraca do propano por interação com o oxigênio da rede (O\*):

$$C_3H_8 + O^* \to C_3H_8O^* \tag{2}$$

II- Ativação da ligação C-H por retirada de um átomo de H da parafina adsorvida e a formação de propil adsorvido:

$$C_3H_8O^* + O^* \rightarrow C_3H_7O^* + OH^*$$
(3)

III- Dessorção da olefina e a formação de um hidróxido:

$$C_3H_7O^* \to C_3H_6 + OH^* \tag{4}$$

IV - Recombinação dos grupos OH para formar água e centros de V reduzidos:

 $OH^* + OH^* \rightarrow H_2O + O^* + V^*$ 

(5)

V- Reoxidação dos centros de V via quimissorção dissociativa do O2 molecular:

$$O_2 + * + * \to O^* + O^*$$
 (6)

Diversos estudos tem investigado a participação do oxigênio da estrutura do catalisador na ativação do alcano, sendo esta apontada como uma etapa determinante da reação. De um modo geral, as coberturas superficiais de vanádio possuem o efeito muito moderado sobre os valores da atividade catalítica por sitio ativo (TOF), de modo que tanto as espécies isoladas quanto as espécies polimerizadas exibem praticamente os mesmos valores, o que leva a sugerir que a ligação V-O-V não seja crítico na reação. Em contrapartida, o óxido suporte tem o efeito marcante sobre os valores de TOF, o que leva a concluir que a ligação V-

O-Suporte seja o sitio ativo. Estudos espectroscópicos Raman ainda revelam a ligação terminal V=O ser estável, e portanto não participativo, durante a reação (BANÃRES *et al.*, 2000; WACHS; WECKHUYSEN, 1997).

Ainda a respeito ao oxigênio da rede do catalisador participante à reação de ODH, alguns autores apontam a reação de combustão ocorrer com a participação do oxigênio adsorvido (CARRERO *et al.*, 2014). Dois tipos de oxigênio ativo das espécies superficiais são propostos: oxigênio adsorvido e eletrofílico, na forma de  $O_2$ ,  $O_2^-$  e  $O^-$ , os quais são alegados ser responsáveis à performance da combustão completa, e o íon oxigênio nucleofílico, na forma de  $O^{2^-}$ , pertencente à rede do catalisador, que promove a oxidação parcial, e portanto mais seletivos em relação ao propeno (AL-GHAMDI; LASA, 2014).

Estudos de isótopos marcados realizados por Chen *et al.* (2000) tem mostrado que o rompimento da ligação C-H do metileno é a etapa determinante para reações de desidrogenação e combustão do propano. Já a etapa determinante para a combustão do propeno formado envolve a ligação C-H alílica. A força da ligação C-H dos reagentes direciona as reações, de modo que a etapa envolvendo a quebra da ligação C-H alílica do propeno, mais fraca do que a ligação C-H secundária do propano, ocorre preferencialmente para a formação de CO e CO<sub>2</sub>. Experimentalmente, a combustão completa do alceno apresenta menores valores de energia de ativação, e portanto mais favorável, em relação às etapas anteriores de oxidação (CAVANI *et al.*, 2007; CARRERO *et al.*, 2014).

A ativação da ligação estável C-H do alcano em temperaturas menores, preservando o alceno formado da super-oxidação é um pré-requisito importante para um catalisador seletivo no processo. O óxido de vanádio suportado tem sido relatado na literatura como um dos catalisadores mais ativos e seletivos em ODH de alcanos leves. Estes sistemas podem ativar o alcano de partida a temperaturas abaixo de 400°C, sendo a reação essencialmente heterogênea, embora possa haver uma pequena contribuição da reação homogênea a temperaturas mais elevadas (CAVANI *et al.*, 2007; CARRERO *et al.*, 2014).

Espécies de vanádio superficiais isoladas são consideradas mais seletivas para a reação de desidrogenação oxidativa (ODH) do propano. No entanto, tais espécies devem estar altamente dispersas, sendo possível somente em baixo teor de vanádio ( $\sim 2V/nm^2$ ). A carga menor de vanádio introduz a dependência da seletividade de outros fatores, tais como a natureza e acidez do suporte. Ao não recobrir inteiramente a superfície do suporte, o propeno formado pode ser adsorvido e então oxidado a CO<sub>x</sub>. (KONDRATENKO; BAERNS, 2001; ROSSETTI *et al.*, 2012). O máximo rendimento do propeno tem sido obtido para densidade

superficial intermediário do vanádio, embora algumas espécies já polimerizadas, pelo fato de serem mais ativas, venham a contribuir para a oxidação consecutiva da olefina (ARGYLE *et al.*, 2002).

# 2.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

# 2.3.1 SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

As aluminas, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, são sólidos metaestáveis formados por aquecimento de hidróxido de alumínio, Al(OH)<sub>3</sub>, ou óxido hidróxido de alumínio, AlO(OH), a temperaturas elevadas. Em temperaturas abaixo de 1000°C, são geradas aluminas de transição, também conhecidas como aluminas ativas, devido às suas elevadas áreas específicas e número de defeitos, vacâncias superficiais em sua estrutura cristalina, de onde se originam os sítios básicos e ácidos, relacionados às propriedades catalíticas. Acima de 1000°C, é formada invariavelmente a  $\alpha$ -alumina, um material mais estável termodinamicamente, porém de baixa área especifica, e portanto, com aplicações diferentes das demais outras fases como catalisador. Setes fases cristalinas têm sido reportadas à alumina que são designadas pelas seguintes letras gregas: alfa ( $\alpha$ ), gama ( $\gamma$ ), delta ( $\delta$ ), eta ( $\eta$ ), teta ( $\theta$ ), kappa ( $\kappa$ ) e chi ( $\chi$ ) (CHAGAS *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 1999; WISCHERT *et al.*, 2012).

Diversos estudos têm apontado as fases  $\eta$  e  $\gamma$  da alumina como as que exibem propriedades mais adequadas para a aplicação na catálise heterogênea, devido inclusive às suas elevadas áreas superficiais. Ambas as aluminas de transição possuem estruturas cristalinas muito similares, mas diferem na acidez superficial, sendo mais marcante em  $\eta$ alumina do que em  $\gamma$ -alumina (SOHLBERG, 2001).

A  $\gamma$ -alumina é a fase de transição mais utilizado na catálise, devido ao seu baixo custo, controle relativamente fácil de suas propriedades texturais, maior resistência mecânica e melhor estabilidade térmica (CHAGAS *et al.*, 2014). Segundo Peri (1965), os sítios ácidos fortes presentes em alumina são defeitos em sua estrutura causados durante o processo de desidratação, caracterizados como defeitos do tipo vacância triplas de ânions, de modo que íons Al<sup>+3</sup> são expostos na superfície da alumina com a remoção de grupos hidroxilas para a formação de moléculas de água. O íon Al<sup>+3</sup> e o átomo de oxigênio ligante superficiais formam um par de sítios reativos, que atuam respectivamente como sítios ácido e básico de Lewis. Os

grupos hidroxilas, que recobrem a superfície da alumina, atuam como sítios básicos de Brønsted (BUSCA, 2014; WISCHERT *et al.*, 2012).

A principal matéria-prima para a produção da alumina é a bauxita, que tem em sua composição hidróxido de alumínio e as impurezas as quais são óxidos de ferro, sílica, óxido de titânio e aluminossilicato. O método mais econômico para o refino da bauxita é o processo Bayer. As aluminas podem ser obtidas por precipitação da solução aquosa contendo íons Al<sup>+3</sup>. Inicialmente são formados precipitados não cristalinos (amorfos) mas à medida que estes sofrem o processo de envelhecimento, sob condições de pH e temperatura ajustadas, novas fases cristalinas podem ser formadas. Quando os hidróxidos ou óxidos hidróxidos de alumínio são submetidos a um tratamento térmico, são geradas aluminas de transição, antes de sua conversão para α-alumina. Durante esse processo, ocorre a condensação de grupos hidroxilas e a liberação de moléculas de água. Os precursores mais comumente utilizados na síntese das aluminas são Gibsita [ $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>], Bayerita [ $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>] e Boemita [ $\gamma$ -AlO(OH)]. As propriedades químicas e texturais da alumina obtidas dependem do hidróxido precursor (Ex: natureza, grau de pureza e tamanho de partículas) e das condições de calcinação (Ex: atmosfera e taxa de aquecimento), entre outros fatores (CONSTANTINO et al., 2002). A Figura 4 mostra a sequência completa da transformação de hidróxidos em óxidos de alumínio, desde o processo de envelhecimento durante a síntese até a decomposição em função da temperatura:



Figura 4 - Representação esquemática da formação de várias aluminas hidratadas.

Fonte: Próprio autor (2016)

# 2.3.2 APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A alumina é um importante material industrial que possui inúmeras aplicações tecnológicas, dentre elas engenharia eletrônica, ótica e mecânica a materiais biomédicos. A sua grande utilidade como material cerâmico, em especial o corundum ou  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sua forma polimórfica mais estável, está relacionada à sua extrema dureza, alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001). A obtenção de elevados valores de área específica, porosidade e acidez superficial das aluminas de transição, além das propriedades

mecânicas e térmicas requeridas, permitem uma extensa aplicação destas fases como catalisadores ativos ou suportes, sendo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a mais utilizada (MORTERRA; MAGNACCA, 1996; BAUMANN *et al.*, 2005). Tais aluminas são amplamente empregadas na indústria do refino do petróleo (LIU *et al.*, 2010), na obtenção de produtos químicos finos (BUSCA, 2014) e nos conversores catalíticos de automóveis para a redução da emissão de gases de escape (CO, HC e NO<sub>x</sub>) gerados por motores a combustão (LABHSETWAR *et al.*, 2006).

Uma das aplicações mais importantes é a desidratação do álcool sobre a alumina ativa para produzir éter ou olefinas, sendo considerado um dos processos catalíticos mais antigos. Estudos reportados na literatura têm mostrado que as moléculas do álcool ligam-se à superfície da alumina por ligações de hidrogênio e grupos funcionais presentes nesses compostos funcionam cada um como doador e receptor de elétrons. No mecanismo proposto, um próton H<sup>+</sup> é transferido ao oxigênio do álcool a partir do grupo hidroxila superficial da alumina, facilitando a transferência de um íon H<sup>+</sup> do carbono vizinho para um átomo de oxigênio básico na superfície. O produto olefínico é então dessorvido e a molécula de água permanece adsorvida na superfície, agindo como um inibidor da reação (MAKGOBA *et al.*, 2006). Diferentes métodos têm sido utilizados em busca de sua melhor seletividade, tais como o uso de cátions metálicos para a modificação catalítica, de modo a minimizar o número de sítios ácidos que são responsáveis pelo aumento da taxa de isomerização das olefinas (MIRANDA; COLLINS, 1984; SRINIVASAN *et al.*, 1995).

Regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas têm estimulado intensas pesquisas voltadas a redução catalítica seletiva de NO<sub>x</sub> emitidos como gases poluentes por veículos movidos a combustível. Numerosos estudos têm utilizado metais ou óxidos metálicos, tais como Ag, Co e SnO<sub>2</sub>, suportados em  $\gamma$ -alumina, para promover a reação, conforme a equação reacional abaixo (KUNG; KUNG, 2000). Em especial, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm se mostrado como catalisador promissor, devido a sua elevada atividade catalítica, empregando hidrocarbonetos (Ex: metano) ou alcoóis (Ex: etanol) como agentes redutores. Além disso, o sistema catalítico tem apresentado boa resistência à inibição da água formada e dióxido de enxofre (KESHAVARAJA *et al.*, 2000; YEOM *et al.*, 2006; YUNBO *et al.*, 2004).

$$(2x+y) NO + C_x H_y \to xCO_2 + yH_2O + (x+0,5y)N_2$$
(7)

Atualmente, a maioria dos satélites em órbita utiliza sistema de propulsão a monopropelente líquido para a correção de órbita e posicionamento. Catalisadores de irídio e/ou rutênio suportados em aluminas modificadas ou não têm sido avaliados em reações de decomposição catalítica de hidrazina em sistemas de micropropulsores a partir das etapas reacionais (8) e (9). O objetivo tem sido desenvolver sistemas catalíticos que possam prevenir da degradação do material, melhorando a resistência mecânica e a dissipação do calor, de forma a contribuir a menor perda de massa, e o aumento da acessibilidade dos reagentes aos grãos para uma maior atividade catalítica (SOARES NETO *et al.*, 2003; VIEIRA *et al.*, 2005).

$$3 N_2 H_4 \rightarrow 4 N H_3 + N_2 \tag{8}$$

$$4\mathrm{NH}_3 + \mathrm{N}_2\mathrm{H}_4 \to 3\mathrm{N}_2 + 8\mathrm{H}_2 \tag{9}$$

A alumina tem sido empregada como suporte para muitos metais de transição e nobres para a reação de desidrogenação oxidativa (ODH) de alcanos leves, tais como V, Nb, Mg, Mo, Cr, Pt, Pd, entre outros (IWASAWA, 1996). Cherian et al. (2002) estudaram o efeito do teor de cromo suportado em y-alumina em reações de desidrogenação oxidativa do propano. O catalisador foi preparado pelo método da impregnação incipiente, utilizando a solução de nitrato de cromo nonohidratado como precursor, e em seguida, calcinado a 600°C por 6h. As analises por DRX exibiram picos referentes ao óxido de cromo a partir do teor de 20% de cromo sobre a y-alumina, atribuindo-se a formação de uma monocamada de cobertura. A atividade catalítica da desidrogenação oxidativa do propano foi avaliada numa faixa de temperatura de 380-500°C. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura não mostrou qualquer atividade catalítica a 400°C. A conversão do propano e a seletividade a propeno aumentaram com o teor de cromo sobre o suporte, até atingir os seus máximos valores de 3% e 78%, respectivamente, a 400°C, para um teor de 15% de cromo. Acima desse teor, a conversão do propano diminuiu, devido a formação de cristais de óxido de cromo. Ainda para teores maiores que 15% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os autores observaram o aumento da seletividade a propeno, atribuindo-se a uma menor exposição de sítios ácidos superficiais do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.4 ÓXIDO DE VANÁDIO

### 2.4.1 PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE VANÁDIO MÁSSICO

O desempenho catalítico de óxido de vanádio, em estado mássico ou suportado, resulta de um número de fatores eletrônicos e estruturais inter-relacionados entre si. Primeiramente, o átomo de vanádio tem a configuração eletrônica [Ar]  $3d^34s^2$ , com orbital *d* parcialmente preenchido, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas. Os estados de oxidação do vanádio podem variar de +2 a +5. A habilidade de possuir múltiplos estados de oxidação facilita a sua conversão para óxidos de diferentes estequiometrias, devido aos processos de oxidação e redução. Acredita-se que seja um fator essencial para a sua função na catálise em reações de oxidação seletiva (HABER; TOKARZ, 1997).

Os principais óxidos de vanádio estão na forma V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e VO. Nestes compostos, o estado de oxidação diminui de +5 a +2. Outros óxidos especiais são de valência mista, tais como V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e V<sub>7</sub>O<sub>13</sub>, representados pela fórmula geral V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>. O V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um óxido ácido, em que os íons vanádio estão na forma de octaedros distorcidos. A estrutura é formada a partir de grupos VO<sub>5</sub> piramidais quadráticos, que ao compartilharem as suas extremidades entre si, formam cadeias duplas ao longo de um plano cristalino, que se alternam entre si em uma espécie de ziguezague. A sobreposição dessas cadeias resulta na formação de grupos VO<sub>6</sub> octaédricos, que são constituídos por três tipos de ligações entre vanádio e oxigênio: uma curta, porém forte ligação V=O de 1,58 °A, resultante de um leve deslocamento do íon vanádio do plano basal em direção ao vértice da pirâmide; uma ligação V-O mais longa, de 2,79 °A, na direção oposta; e quatro ligações V-O periféricos no plano basal, de comprimento 1,83°A (SURNEV *et al.*, 2003; WECKYHUYSEN; KELLER, 2003). A estrutura do óxido de vanádio pode ser visualizada na figura abaixo:

Figura 5- Configuração octaédrica de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino.



VO<sub>5</sub> piramidal quadrático

Fonte: (WECKYHUYSEN; KELLER, 2003); Adaptado

As propriedades químicas e físicas do catalisador óxido de vanádio estão relacionadas às suas faces cristalinas envolvidas na reação, exibindo dois tipos destas. Um é a dos átomos saturados que expõe cátions metálicos com orbitais *d* incompletos, que se comportam como sítios receptores de elétrons, ou íons oxigênio da ligação metal-oxigênio, que exercem o papel como sítios doadores de elétrons. Outro é a dos cátions ou ânions insaturados coordenamente, onde o excesso de carga acumulada gera variações significativas no potencial ao longo da superfície. A estrutura cristalina nunca é perfeita e apresenta deformações, vacância que podem atuar como sítios ativos. O V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta uma forte tendência a adsorver água dissociativamente, formando grupos V-OH, que atuam como sítios ácidos de Bronsted. A elevada carga positiva do vanádio, que o torna um forte receptor de elétrons, contribui para uma forte adsorção da água (HABER; TOKARZ, 1997).

A formação espontânea da camada bidimensional de óxido de vanádio sobre a superfície do óxido suporte pode ser explicado por dois fatores. O primeiro é a alta mobilidade superficial de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, devido à sua menor temperatura de fusão (595°C) e por seguinte, menor temperatura Tamman (~200°C), quando o composto começar a se difundir. O segundo é a menor energia superficial do óxido de vanádio, devido às terminações preferenciais das ligações V=O, em relação aos óxidos suportes, cujas terminações predominantes são grupos hidroxilas. A tendência é tão elevada que o tratamento térmico da mistura física V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico e óxido suporte leva à formação de espécies VO<sub>x</sub> superficiais (WANG; CAI; WACHS, 1999; WACHS, 2013), como é mostrado na figura abaixo esquematicamente:





Fonte: (WACHS, 2013)

#### 2.4.2 SÍNTESE E PROPRIEDADES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO

O catalisador baseado em óxido de vanádio em geral consiste na dispersão de espécies de vanádio sobre a superfície de óxidos suportes, tais como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> (WECKYHUYSEN; KELLER, 2003; WACHS, 2013).

As vantagens reportadas aos óxidos metálicos suportados incluem resistência mecânica superior, melhor estabilidade térmica e maior área superficial. No entanto, o comportamento catalítico do óxido de vanádio é influenciado pela natureza do óxido suporte e teor de vanádio. Diferentes propriedades, como o seu forte caráter redox, têm sido relacionadas às modificações na coordenação e na natureza das espécies de vanádio superficiais (BLASCO; NIETO, 1997).

A maneira como o óxido de vanádio é depositado sobre a superfície de óxido suporte exerce uma influência importante nas propriedades do componente ativo do catalisador. Diferentes métodos de síntese têm sido pesquisados, em busca da melhor dispersão da fase ativa. O método de impregnação é ainda o mais frequentemente empregado para síntese de catalisadores de óxido de vanádio. O procedimento é realizado através do contato do suporte com determinado volume de uma solução contendo íons de vanádio, de modo que estes sejam inseridos no interior dos poros do óxido suporte (CARRERO *et al.*, 2014).

O tratamento de calcinação é considerado a etapa crucial na preparação do catalisador. Após o aquecimento, moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador são removidas e as espécies de vanádio são oxidadas para o estado de oxidação +5. As espécies de vanádio ( $VO_x$ ), em sua forma desidratada, são fixadas diretamente sobre a superfície do óxido suporte (S) via mecanismo análogo à da reação de esterificação com grupos hidroxilas superficiais do suporte, estabelecendo ligações do tipo V-O-S, como pode ser observado na Figura 7 (WECKHUYSEN; KELLER, 2003). Análises por espectroscopia em infravermelho têm evidenciado o consumo de grupos OH<sup>-</sup> com a deposição de óxido de vanádio sobre o suporte, no qual são consumidos primeiramente os grupos mais básicos, e em seguida, os grupos mais ácidos (TUREK; WACHS, 1992; WACHS, 1995; WACHS, 1996).

**Figura 7-** Fixação do óxido de vanádio hidratado sobre a superfície do óxido suporte via reação de esterificação com grupos hidroxilas.



Fonte: (WECKHUYSEN; KELLER, 2003)

Em geral, a dispersão das espécies de vanádio suportadas depende da natureza do óxido suporte, densidade das espécies superficiais de vanádio, método de síntese, condições de preparação, solventes e temperatura de calcinação. É importante ressaltar que o método de síntese dos catalisadores suportados afeta a dispersão das espécies superficiais de vanádio, porém, não afeta as suas estruturas moleculares (CARRERO *et al.*, 2014; WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

A cobertura de monocamada é definida pela quantidade máxima de óxido de vanádio superficial amorfo ou bidimensional em contato com o óxido suporte. Para a determinação experimental do recobrimento superficial, a espectroscopia Raman tem-se mostrado sensível na diferenciação entre as espécies superficiais de vanádio (VO<sub>x</sub>) e os cristais de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A cobertura de monocamada para diferentes óxidos suportes, tais como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, tem sido estimada em torno de 7-8 VO<sub>x</sub> por nm<sup>2</sup>, exceto para SiO<sub>2</sub> que exibe a cobertura máxima somente de 0,7 VO<sub>x</sub> por nm<sup>2</sup>, devido à menor densidade e reatividade de grupos hidroxilas superficiais se comparado a outros óxidos (WACHS; WECKHUYSEN, 1997; WACHS, 1996).

Informações fundamentais sobre as estruturas moleculares do  $V_2O_5$  na forma suportada têm sido obtidas através de diferentes técnicas espectroscópicas, tais como Raman, Infravermelho, UV-VIS, EPR, NMR em estado sólido, entre outros (BOND; TAHIR, 1991; WACHS; WECKHUYSEN, 1997; WECKHUYSEN; KELLER, 2003). A Figura 8 mostra uma representação esquemática das espécies superficias de vanádio suportadas na forma desidratada. Em baixo teor de óxido de vanádio, as espécies superficiais são encontradas na forma isoladas como grupos VO<sub>4</sub> monoméricos, contendo uma ligação terminal V=O e três
pontes V-O-S. A coordenação dessas espécies é tetraédrica distorcida com o vanádio em estado de oxidação de +5. Com o aumento da carga de óxido de vanádio, a quantidade de cadeias diméricas e poliméricas de grupos VO<sub>4</sub> aumenta gradualmente. As espécies poliméricas consistem de uma ligação terminal V=O com uma ponte V-O-S e duas pontes V-O-V. O aumento sucessivo da concentração de óxido de vanádio leva a uma menor dispersão das espécies superficiais, ocorrendo a formação de "clusters", ou seja, agrupamento de átomos de vanádio e de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na forma cristalina em coordenação octaédrica (WECKHUYSEN; KELLER, 2003; TIAN *et al*, 2006).

**Figura 8** - Representação esquemática de  $V_2O_5$  suportada na forma de espécies (a) isolada, (b) polimerizada e (c) cristalina.



Fonte: (WECKYHUYSEN; KELLER, 2003)

Em condições ambientais, as espécies de vanádio suportadas são geralmente recobertas por uma fina camada de água, as quais são encontradas em equilíbrio com espécies da mesma natureza em solução aquosa. Conforme o diagrama de Pourbaix, da Figura 9, as coordenações do óxido vanádio dependem do pH do meio aquoso e da concentração de óxido de vanádio. O pH do ponto isoelétrico superficial do óxido suporte, ou seja, pH da qual a carga elétrica da superfície do óxido é nula, exerce uma influência importante sobre as estruturas moleculares das espécies superficiais. Para uma carga maior de óxido de vanádio, o efeito deste é mais pronunciado sobre o pH, tornando o meio mais ácido e propício à polimerização das espécies de vanádio (DEO; WACHS, 1991; WACHS, 2013)



**Figura 9** - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio em função do pH e potencial a 25°C e concentração iônica de 1M.

Fonte: (DEO; WACHS, 1991)

# 2.4.3 APLICAÇÕES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO

Recentemente, estudos têm sido dirigidos para o desenvolvimento de novos tipos de catalisadores e configurações de reatores para a ODH de alcanos leves. O objetivo de muitos desses estudos tem sido minimizar a concentração de  $O_2$  em contato com o catalisador, separando o oxigênio de hidrocarbonetos na alimentação dos reagentes. A razão para o procedimento reside no fato da coexistência entre alcanos e  $O_2$  poder conduzir às reações de combustão indesejáveis, devido ao papel não seletivo exercidas pelas espécies de  $O_2$  fracamente adsorvidas sobre a superfície do catalisador (CAVANI *et al.*, 2007). Simuladores de reatores de leito fluidizado foram especialmente desenvolvidos pela CREC (Chemical Reactor Engineering Center) com a finalidade de simular reações de oxidação seletiva sob condições de operação similares aos processos industriais. Estes reatores foram designados para testes catalíticos e modelagem cinética das reações com a alimentação de reagentes em fluxo ascendente ou descendente (GINSBURG *et al.*, 2003). A passagem do gás leva as partículas do leito ao movimento caótico em suspensão, expandindo e adquirindo fluidez que permite aos reatores as seguintes vantagens quando utilizadas: condições isotérmicas

controladas, distribuição de tempo de residência uniforme e ausência de limitações relacionadas à transferência de massa (AL-GHAMDI; LASA, 2014).

Al-Ghamdi e Lasa (2014) estudaram a desidrogenação oxidativa (ODH) do propano sobre o catalisador  $V_2O_5/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator de leito fluidizado da CREC, operando de modo batelada, com a alimentação em fluxo ascendente, sem a presença do oxigênio gasoso, segundo a representação esquemática da Figura 10. O ciclo catalítico era iniciado pela reação do propano com oxigênio da rede do catalisador, e em seguida, este era regenerado separadamente pelo oxigênio gasoso em outro reator. Os catalisadores foram preparados com diferentes teores de vanádio (5-10%) pelo método de impregnação úmida, utilizando o metavanadato de amônio como precursor. A atividade catalítica foi avaliada de duas formas: por simples injeção e multi-injeções do propano, sendo o tempo médio de cada injeção de 10 segundos. O primeiro modo foi utilizado para estudar o efeito da interação do propano com os catalisadores totalmente oxidados por uma única injeção, e estes mostraram ser ativos mas pouco seletivos em relação ao propeno. Os autores atribuíram à maior disponibilidade de oxigênio não estequiométrico, assim como a de oxigênio não seletivo, de caráter eletrofílico, para a oxidação completa de propano e propeno para a formação CO e CO<sub>2</sub>. No segundo modo, os catalisadores foram progressivamente reduzidos via injeções consecutivas de propano sem a regeneração catalítica entre os intervalos destas. O grau de redução foi definido como a razão entre o número de moléculas de oxigênio do catalisador consumidas durante as reações ODH e a quantidade de átomos de O disponível na rede do catalisador. Os resultados destes testes mostraram que a seletividade a olefinas aumentava, enquanto a seletividade a CO<sub>x</sub> diminuía à medida que o grau de redução do catalisador aumentava ao longo de sucessivas injeções de propano. Segundo os autores, as forças de ligação dos átomos de oxigênio da rede do catalisador, remanescentes a cada injeção, aumentavam com o crescente grau de redução, tornando-se mais seletivo em relação ao propeno. Os autores concluíram, portanto, que um determinado grau de redução do catalisador controlado é desejável para garantir uma boa seletividade ao propileno.



Figura 10- Representação esquemática do funcionamento do reator da CREC durante a ODH do propano.

Fonte: (AL-GHAMDI; LASA, 2014)

A influência dos teores de vanádio em catalisadores  $VO_x/Al_2O_3$  foi investigada por Martínez-Huerta et al. (2006) em reações de desidrogenação oxidativa do etano. O óxido de vanádio foi suportado em y- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método de impregnação úmida para obter catalisadores na faixa de 1 a 30% em massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre o suporte. Estudos espectroscópicos Raman in situ revelaram a presença de bandas de absorção referentes ao V2O5 cristalino para coberturas de vanádio acima de uma monocamada, que corresponde a aproximadamente 9V/nm<sup>2</sup> do suporte. As análises por RTP-H<sub>2</sub> mostraram o deslocamento progressivo de um único pico de redução do catalisador 1V/Al, a 550°C, para o catalisador 15V/Al, a 466°C. O aumento da redubilidade está relacionada à formação de espécies poliméricas superficiais de vanádio, atingindo a forma mais redutível para catalisadores 15V/Al. Através das análises por espectroscopia no infravermelho com piridina adsorvida, verificou-se o aparecimento de sítios ácidos de Brønsted a partir da meia monocamada de cobertura (4,5-5 V/nm<sup>2</sup>). O número desses sítios aumentou com a crescente cobertura de vanádio até atingir uma monocamada, que corresponde a um teor de 20% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre o suporte (~9,9 V/nm<sup>2</sup>). Os testes catalíticos em reação de desidrogenação oxidativa do etano foram realizados a 470, 510 e 550°C e mostraram maior conversão do etano para maiores temperaturas, atingindo o seu valor máximo de 41% para catalisadores 20V/Al a 550°C. O valor da atividade catalítica por sitio ativo (TOF) foi constante para diferentes coberturas de vanádio abaixo de uma monocamada, o que levou os autores a sugerir que a ligação V-O-V não foi crítica para a ativação do etano e o sitio catalítico estava associado à ponte V-O-Al. A maior seletividade a eteno ocorreu para uma densidade superficial de 2,2 V/nm<sup>2</sup>, que corresponde a ~0,25 de monocamada. Abaixo de 2,2V/nm<sup>2</sup>, os sítios ácidos de Lewis da alumina ficam expostos e favorecem a conversão do etano a CO<sub>x</sub>, diminuindo a seletividade em relação ao eteno. Acima de 2,2V/nm<sup>2</sup>, a redutibilidade crescente das espécies superficiais VO<sub>x</sub> e a presença de sítios ácidos de Brønsted levam à diminuição da seletividade ao eteno. Para elevadas temperaturas, as nanopartículas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino reagem com o suporte alumina, em estado sólido, formando AlVO<sub>4</sub>. A seletividade a eteno é realçada com a presença do AlVO<sub>4</sub>, que suprime a conversão do eteno à CO<sub>x</sub>.

Pieck, Bañares e Fierro (2004) estudaram as propriedades catalíticas do sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub> em reações de desidrogenação oxidativa do propano. Os catalisadores foram preparados para obter 0,2 a 2 monocamadas de vanádio superficiais sobre o suporte e, em seguida, foram calcinados a 500 e 650°C. Os resultados por volumetria de N2 mostraram redução da área superficial especifica em amostras calcinadas a 500°C com adição progressiva de vanádio, atribuindo-se ao bloqueio dos poros do suporte pelas espécies de óxido de vanádio superficiais. Para amostras calcinadas a 650°C, a presença de espécies de óxido de vanádio sobre ZrO<sub>2</sub>, assim como da fase cristalina de zircônia formada às altas temperaturas, levaram a uma redução mais acentuada da área específica. Através das análises por XPS, observou-se uma diminuição na proporção de íons V<sup>+4</sup> com o aumento de teor de vanádio em catalisadores calcinados a 500 e 650°C. Ainda a técnica mostrou uma tendência maior para a dispersão do óxido de vanádio sobre suporte de zircônia para a série calcinada a 500°C. Perfis de redução à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) para catalisadores calcinados a 500°C mostraram o deslocamento de um único pico para temperaturas mais elevadas com o aumento do teor de vanádio superficial, indicando a formação da fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalina. O mesmo comportamento foi observado para catalisadores calcinados a 650°C, mas atribuiu-se a presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para uma monocamada e ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para duas monocamadas de cobertura de vanádio superficial para a diminuição na redutibilidade. A seletividade ao propeno foi superior para a série calcinada a 650°C em relação à outra série, na medida em que os sítios superficiais se mostraram ser menos ativos, e portanto, menos suscetíveis à oxidação completa do propeno para a formação de CO<sub>x</sub>, após a formação do vanadato de zircônia. Para a série calcinada a 500°C, a seletividade a propeno diminuiu com o teor de vanádio, devido ao aumento das espécies V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalino.

#### 2.5 METAIS ALCALINOS

#### 2.5.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE METAIS ALCALINOS

As propriedades ácido-bases assim como o caráter redox são considerados fatores mais importantes que afetam o desempenho catalítico em termos de seletividade às olefinas em reações de ODH de alcanos leves. A modificação da natureza ácido-base não tem sido verificada somente utilizando óxidos suportes de diferente acidez superficial, nos quais os mais básicos proporcionam uma melhor dispersão das espécies superficiais de vanádio (comumente mais ácidos), mas também pela incorporação de diferentes agente promotores, em especial íons alcalinos (BLASCO; NIETO, 1997; LEMONIDOU et al., 2000). O aumento da basicidade é verificado com a transferência de elétrons de metais alcalinos aos átomos de vanádio e oxigênio, de modo que o grupo ativo V-O deve apresentar uma maior densidade eletrônica, e portanto, uma diminuição na atividade catalítica relacionada aos sítios ácidos. A associação de K-O aparentemente resulta da interação eletrostática ao invés da formação de uma ligação química. A hipótese também não descartada é a diminuição da acidez de Brønsted com a substituição de átomos de hidrogênio de grupos OH por íons alcalinos (KLISIŃSKA et al., 2004). A eliminação de sítios não seletivos (ácidos de Lewis) da superfície dos suportes também pode contribuir para o mesmo resultado para coberturas superficiais de vanádio que não recobrem inteiramente a superfície (LÓPEZ NIETO et al., 1997; ERMINI et al., 2000).

A força de ligação da olefina (caráter mais básico do que as suas correspondentes parafinas) aos sítios ativos depende das propriedades ácido-base da superfície do catalisador. Em geral, o sitio ativo V-O deve exibir uma elevada densidade eletrônica e, portanto uma maior basicidade, para proporcionar uma dessorção mais fácil da olefina, prevenindo-a da oxidação total e reações consecutivas para a formação de CO e CO<sub>2</sub>. Metais alcalinos, como aditivos, desempenham o papel no deslocamento de elétrons aos sítios ativos, proporcionando uma melhor seletividade ao alceno (KLISIŃSKA *et al.*, 2004).

Na literatura, diversos estudos têm relatado o efeito benéfico da adição de tais metais, em especial o íon potássio, na seletividade aos alcenos na reação de desidrogenação oxidativa de alcanos leves, comumente atribuindo-se o resultado à diminuição da acidez superficial de sistemas catalíticos dopados (CORTEZ *et al.*, 2003; GALLI *et al.*, 1995; GRABOWSKI; SŁOCZYŃSKI, 2005).

# 2.5.2 APLICAÇÕES DE CATALISADORES DOPADOS COM METAIS ALCALINOS

Cortez, Fierro e Bañares (2003) observaram modificações nas propriedades ácidobase em catalisadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com potássio. A incorporação do potássio aos sistemas V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada através da impregnação sucessiva de uma solução de hidróxido de potássio, obtendo teores de 1,3 e 6% de K<sub>2</sub>O em catalisadores contendo 16% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportado em alumina. Os resultados das análises por redução à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) mostraram o aumento da temperatura de máxima redução ( $T_{max}$ ) para catalisadores dopados com metal alcalino, na faixa de 482°C-547°C, em relação aos catalisadores não dopados, cuja T<sub>max</sub> foi de 480°C. A adição do potássio aos catalisadores 16V/Al deslocou a banda Raman de 1027 cm<sup>-1</sup> para menores comprimentos de onda, devido ao enfraquecimento da ligação terminal V=O. O resultado, no entanto, não condiz com a diminuição da redutibilidade observada com a adição de K ao sistema, sugerindo que a ligação V=O não seja o sitio ativo. As análises por temperatura programada de reação de metanol quimissorvido mostraram a diminuição da formação de dimetil éter (DME), associada aos sítios ácidos, e a crescente formação de CO<sub>2</sub>, relacionada aos sítios básicos, com a adição de K ao catalisador, o que evidencia a substituição de sítios ácidos por sítios básicos. Os resultados da atividade catalítica em desidrogenação oxidativa do propano mostraram que o aumento da carga de potássio nos catalisadores levou a uma diminuição na conversão do propano. O melhor rendimento a propeno foi alcançado para catalisadores com teor de 3% de K<sub>2</sub>O. A redução da atividade catalítica está associada à diminuição da redutibilidade das espécies superficiais de vanádio com o aumento do teor de potássio sobre o catalisador. Segundo os autores, o aumento na produção de propeno com a diminuição na acidez pode ser em função da fácil dessorção do alceno a partir de superfícies menos ácidas, prevenindo a combustão completa de propeno à CO<sub>x</sub>.

O efeito da adição de metais alcalinos Li, Na e K em catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  na reação de desidrogenação oxidativa do propano foram investigados por Lemonidou, Nalbandian e Vasalos (2000). Promotores alcalinos foram introduzidos pela adição de nitratos de Li, Na e K em soluções de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> seguida pela impregnação úmida em  $\gamma$ -alumina. As amostras foram calcinadas a 600°C por 5h. Foi obtido um teor de 4% em massa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre o suporte e a razão molar entre os óxidos de metais alcalinos e óxido de vanádio igual a 0,25 para todos os catalisadores. Análises de RTP mostraram que as temperaturas de máximo

consumo de H<sub>2</sub> (T<sub>max</sub>) para os catalisadores promovidos com Li, Na e K foram maiores, sendo os valores em torno de 604, 603 e 600°C, respectivamente, do que a T<sub>max</sub> do catalisador não dopado, que foi de 585°C. A dopagem do catalisador com metais alcalinos não alterou significativamente o estado de oxidação média das espécies de V superficiais, cujos valores foram em torno de 3,05-3,15 para catalisadores dopados e 3,16 para catalisador não dopado. A desidrogenação oxidativa do propano foi conduzida a 450°C e 500°C. Observou-se uma diminuição da conversão do propano em ambas as temperaturas para catalisadores dopados, sendo que a adição de K promoveu uma queda maior nos valores de conversão para 5,7 e 16,9% a 450°C e 500°C, respectivamente, em comparação com os valores de 13,7 e 30,8% obtidos para catalisadores não dopados. A diminuição na atividade catalítica ocorreu em função da redução da redutibilidade e do número de sítios ácidos causados pela interação de metais alcalinos com a superfície do catalisador. De acordo com Sloczynsky (1996), determinada quantidade de centros de adsorção de propano nos catalisadores é bloqueada por íons de metais alcalinos. Este efeito torna-se ainda mais pronunciado com o aumento do raio iônico do promotor utilizado, o que pode explicar a diferença na atividade catalítica observada entre os catalisadores dopados e a menor conversão obtida com a utilização do K como promotor. A adição de metais alcalinos levou ao aumento na seletividade ao propeno em toda a faixa de conversão do propano, e diferenças nos valores de seletividade entre os catalisadores dopados não foram observadas. Os autores atribuíram a este aumento na seletividade ao propeno tanto ao bloqueio de sítios ácidos fortes que favorecem a formação de CO e CO<sub>2</sub>, quanto à maior facilidade de dessorção do alceno sobre sítios mais básicos na superfície do catalisador, prevenindo, assim, as reações secundárias.

## 2.6 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

As propriedades catalíticas de catalisadores heterogêneos são fortemente influenciadas por todas as etapas envolvidas em sua preparação, assim como a qualidade das matérias-primas. O método a ser empregado na preparação dependerá das propriedades físicoquímicas requeridas ao catalisador em sua composição final (PEREGO; VILLA, 1997). O objetivo na preparação de tais catalisadores é obter materiais ativos, seletivos e estáveis. Para tanto, o catalisador deve possuir elevada área específica e porosidade, de modo a maximizar o contato dos reagentes com os sítios ativos, assim como garantir maiores estabilidade térmica e resistência mecânica, aumentando a vida útil do catalisador. De acordo com os procedimentos de síntese, os catalisadores podem ser classificados como: (i) mássicos e (ii) suportados. (PINNA, 1998; SCHWARZ; CONTESCU, 1995). A seguir serão descritos sucintamente alguns métodos utilizados neste presente trabalho.

O método de precipitação é amplamente empregado para a preparação de catalisadores mássicos ou mistos e suportes catalíticos. O método consiste na formação de precipitados a partir de uma solução liquida homogênea. A precipitação pode ser dividida em três etapas: supersaturação, nucleação e crescimento. A região de supersaturação do sistema é altamente instável, de modo que qualquer perturbação é suficiente para provocar a precipitação. A supersaturação pode ser atingida através de transformações físicas, como mudanca de temperatura e evaporação de solventes, e processos químicos, como adição de bases e ácidos e uso de agentes complexantes. A formação da fase sólida ocorre em duas etapas elementares: (i) nucleação, na qual são formadas menores partículas elementares, mas estáveis sob condições de precipitação e (ii) crescimento ou aglomeração de partículas. Os precipitados geralmente são cristalinos, mas em regiões de alta supersaturação, a taxa de nucleação é muito mais elevada do que a taxa de crescimento, levando à formação de numerosas, porém diminutas partículas, que resultam em precipitados amorfos (CAMPANATI et al., 2003; PEREGO; VILLA, 1997; SCHWARZ; CONTESCU, 1995).

Determinadas propriedades específicas dos precipitados, tais como a natureza da fase formada, composição química, pureza, tamanho das partículas e dos poros, área específica, entre outras, são desejadas. Todos os parâmetros dos processos (Ex: pH, composição da solução, agitação, temperatura, solventes, agente precipitante, etc) influenciam as propriedades do sólido final, devendo portanto ajustá-los adequadamente afim de obter o material requerido (CAMPANATI *et al.*, 2003).

O método da impregnação é muito utilizado para a preparação de catalisadores suportados, em que a solução do precursor da fase ativa (Ex: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) pode ser empregada em excesso (impregnação úmida) ou em quantidade insuficiente (impregnação incipiente) em relação ao volume dos poros do suporte. Esse método envolve três etapas: (1) contato do suporte com a solução de impregnação por um certo período de tempo, (2) secagem do sistema para a remoção dos solventes e (3) a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro tratamento adequado. A principal variável do processo é a temperatura que influencia tanto a solubilidade do precursor, quanto a viscosidade da solução, e consequentemente, a eficiência da impregnação. O modo de dispersão dos componentes ativos sobre o suporte depende das condições de operação da impregnação e secagem (CAMPANATI *et al.*, 2003; PEREGO; VILLA, 1997).

#### **3 OBJETIVOS**

A demanda de olefinas ou produtos derivados das olefinas vem crescendo consideravelmente dentro da indústria química moderna. Numerosos processos petroquímicos implicam na oxidação parcial de hidrocarbonetos mediante o oxigênio de um óxido metálico. Dentro desses processos, a desidrogenação oxidativa (Oxidative Dehydrogenation -ODH) de alcanos leves é uma reação altamente atrativa para a obtenção de olefinas leves, além de ser uma alternativa interessante nas clássicas reações de desidrogenação.

O projeto ora proposto apresenta interesse estratégico para o país no desenvolvimento de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Dentro deste contexto, este projeto tem como objetivos principais:

• Preparar aluminas de transição com diferentes fases cristalinas para serem utilizados como suportes de catalisadores;

• Preparar catalisadores de vanádio suportado sobre óxidos de alumínio modificados com metais alcalinos;

• Caracterizar os catalisadores através das técnicas de volumetria de nitrogênio, difratometria de raios X e redução à temperatura programada;

• Analisar o efeito promotor da adição dos metais alcalinos Na e K nos catalisadores à base de óxido de vanádio suportados em óxidos de alumínio;

• Estudar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos diferentes suportes, catalisadores VO<sub>x</sub>/M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não dopados e dopados com metais alcalinos, utilizando-se a reação modelo de decomposição do isopropanol;

• Avaliar a atividade dos catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano para produção de propeno;

 Avaliar a influência da variação das razões molares dos gases reagentes na atividade catalítica dos catalisadores VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com metais alcalinos na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### **4.1 MATERIAIS UTILIZADOS**

# 4.1.1 LÍQUIDO

Na preparação do suporte alumina e dos catalisadores mediante impregnação dos suportes com sais solúveis, utilizou-se água deionizada, obtida em um equipamento Fisatom, sendo o destilador tipo pilsen, modelo 522 e o desmineralizador de água, modelo 670D. A água deionizada é obtida através de processo físico-químico, pela passagem da água destilada por resinas trocadoras de íons para remoção dos sais que ainda permaneçam dissolvidos na água destilada, tornando-a quimicamente pura e própria para o uso na preparação dos catalisadores.

# 4.1.2 SÓLIDO

Na preparação dos suportes alumina, foram utilizados cloreto de alumínio hexahidratado (Aldrich), hidróxido de sódio (PA, Aldrich) e aluminato de sódio (Aldrich). Para a síntese dos catalisadores 4V-Al, 4V-xNa-Al e 4V-xK-Al, foi utilizado vanadato de amônio (99%, Merck), hidróxido de sódio (PA, Aldrich), hidróxido de potássio (PA, Aldrich).

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.2.1 SUPORTES

Os suportes de alumina foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

#### 4.2.1.1 ALUMINA B

O precursor boemita foi preparado pelo método da precipitação a partir da adição vagarosa da solução de cloreto de alumínio hexahidratado (pH = 0,5) a uma solução de hidróxido sódio (pH = 12,9), contida em um reator de batelada, mantida a 65°C do banho termostático. Deixou-se envelhecer por duas horas, sob a agitação mecânica constante (600 rpm), até atingir o pH final de 9,3. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com 6 litros de água deionizada, aquecida a 75°C, para uma maior solubilidade e remoção de sódio residual. Em seguida, a amostra obtida foi seca a 50°C por 24 horas em estufa, triturada e selecionada granulometricamente através de uma peneira mecânica de 60 Mesh (250  $\mu$ m) e então calcinada a 600°C por 5 horas em mufla para a obtenção do óxido de alumínio. As etapas envolvidas na preparação do suporte alumina estão representadas pela Figura 11.

#### 4.2.1.2 ALUMINA G

O precursor gibsita foi preparado pelo método de precipitação. Inicialmente, o sólido aluminato de sódio foi dissolvido em 600 ml de água deionizada contida em um béquer e mantido sob a agitação magnética constante por aproximadamente 30 minutos para uma completa homogeneização. A solução de aluminato de sódio (3,3M) foi então filtrada a vácuo para a remoção de traços de impurezas, e em seguida, transferida ao reator de batelada, onde foram ajustadas a temperatura do banho termostático a 75°C e a vazão do gás CO<sub>2</sub> a 48 ml/min. Após a estabilização da temperatura, iniciou-se a injeção de CO<sub>2</sub> e o meio reacional foi mantido sob a agitação mecânica constante (800 rpm) por cerca de 15 horas, atingindo o pH em torno de 10,8. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com 20 litros de água deionizada, aquecida a 75°C, para uma maior solubilidade e remoção de sódio residual. Em seguida, a amostra obtida foi seca a 50°C por 24 horas em estufa e calcinada a 600°C por 5 horas em mufla para a obtenção do óxido de alumínio. As etapas envolvidas na preparação do suporte alumina estão representadas pela Figura 12.

Figura 11 - Fluxograma da síntese da alumina (B).



Fonte: Próprio autor (2016)





Fonte: Próprio autor (2016)

#### 4.2.2 CATALISADORES

# 4.2.2.1 ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO EM ALUMINA

Os catalisadores de pentóxido de vanádio suportado sobre alumina foram sintetizados no Laboratório de Catálise II do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

O processo geral para a obtenção dos catalisadores e os equipamentos utilizados na impregnação estão representados pelas Figuras 13 e 14, respectivamente.





Fonte: Próprio autor (2016)

Para a impregnação do vanádio nos suportes foi utilizado o método de impregnação via úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de  $NH_4VO_3$  aquecida a 70°C para garantir a completa dissolução do sal. A massa do sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subsequentes, fosse fixada em 4 átomos de vanádio por nm<sup>2</sup> do suporte, o que

corresponde aproximadamente à meia monocamada de cobertura nos suportes. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do rotoevaporador (Figura 14), foi adicionada a massa do suporte alumina em forma de pó. O solvente foi evaporado na temperatura de 70°C sob vácuo após 60 min de impregnação em rotoevaporador. Ao final da etapa de impregnação, o pó residual foi seco a 110°C por 24h em estufa, e depois calcinado a 450°C por 5h em forno, obtendo-se assim o catalisador. O catalisador final foi identificado como 4V-Al.





Fonte: Próprio autor (2016)

# 4.2.2.2 ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO EM ALUMINA MODIFICADA COM METAIS ALCALINOS

Os catalisadores dopados com metal alcalino foram sintetizados no Laboratório de Catálise II do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

A síntese dos catalisadores dopados com sódio foi realizada por coimpregnação, através da adição conjunta de NaOH e  $NH_4VO_3$  em água aquecida a 70°C num balão do rotoevaporador (Figura 14). Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte alumina em forma de pó, seguindo-se o mesmo procedimento para a síntese dos

catalisadores 4V-Al. A massa de hidróxido de sódio foi calculada de modo que a densidade de sódio fosse fixada em x = 0,5 e 1 átomo de sódio por nm<sup>2</sup> de suporte, obtendo os respectivos teores de 1,7 e 3,4% de Na<sub>2</sub>O sobre a alumina (B) e 2 e 4% de Na<sub>2</sub>O sobre a alumina (G). O catalisador obtido foi identificado como 4V-xNa-Al. O processo geral para a obtenção dos catalisadores é representado pela Figura 15.

A síntese dos catalisadores dopados com potássio foi realizada por coimpregnação, através da adição conjunta de KOH e  $NH_4VO_3$  em água aquecida a 70°C num balão do rotoevaporador (Figura 11). Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte alumina em forma de pó, seguindo-se o mesmo procedimento para a síntese dos catalisadores 4V-Al. A massa de hidróxido de potássio foi calculada de modo que a densidade de potássio fosse fixada em x = 0,5 e 1 átomo de potássio por nm<sup>2</sup> de suporte, obtendo os respectivos teores de 2,5 e 5% de K<sub>2</sub>O sobre a alumina (B) e 1,5 e 3% de K<sub>2</sub>O sobre a alumina (G). O catalisador obtido foi identificado como 4V-xK-Al. O processo geral para a obtenção dos catalisadores é representado pela Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma da síntese dos catalisadores dopados com metais alcalinos potássio ou sódio.



Fonte: Próprio autor (2016)

# 4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

A seguir, são descritos os procedimentos experimentais de caracterização utilizados até o momento neste trabalho.

## 4.3.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

A textura do sólido catalisador é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade desses. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (BOND, 1962).

A adsorção gasosa de N<sub>2</sub> a  $-196^{\circ}$ C é rotineiramente usada na catálise heterogênea, para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2–50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporos (FLORY, 1953). A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações como: a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (GREGG; SING, 1982). Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção-dessorção gasosa de N<sub>2</sub> a  $-196^{\circ}$ C.

Basicamente, as técnicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^{\circ}C$  envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), sendo P<sub>0</sub> a pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$\mathbf{V} = \mathbf{f}(\mathbf{P}/\mathbf{P}_0)_{\mathrm{T}} \tag{10}$$

Conhecendo-se o volume de nitrogênio para formar a monocamada  $V_m$ , a área de proteção da molécula de nitrogênio adsorvido ( $\alpha$ ) e o volume de 1 mol de nitrogênio V\*, a área superficial (S<sub>BET</sub>) do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_{BET} = \frac{V_m \alpha N_0}{V^* M}$$
(11)

Onde  $N_0$  é o número de Avogadro (6,02x10<sup>23</sup> moléculas mol<sup>-1</sup>), e M a massa molecular do adsorvente utilizado no ensaio.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, afim de se determinar o volume de gás adsorvido ( $V_m$ ) em função da pressão relativa, como descrito na Equação (12). O de maior destaque é o tratamento apresentado por Braunauer, Emmet e Teller (BET), para a determinação da área especifica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. Segundo o modelo BET, a Equação (12) pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$
(12)

Onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P,  $P_0$  é a pressão de vapor do adsorvato líquido (N<sub>2</sub>), em que se determina à isoterma, V<sub>m</sub> é o volume de N<sub>2</sub> (CNTP) adsorvido correspondente a uma monocamada e C é uma constante dada por:

$$\mathbf{C} = \mathbf{e}^{\frac{(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2)}{\mathbf{R}T}} \tag{13}$$

Onde  $E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida,  $E_2$  é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna a Equação (8) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de P/[V(P<sub>0</sub>-P)], em função de (P/P<sub>0</sub>), permite determinar os valores V<sub>m</sub> e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_{\rm m} = \frac{1}{(a+b)} \tag{14}$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \tag{15}$$

A área específica  $S_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V<sub>m</sub>. Assim sendo, tomando-se o valor de V<sub>m</sub> nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760 mmHg), e considerando-se a adsorção do nitrogênio a – 196°C, tem-se:

$$S_{BET} = 4,35.V_{m}$$
 (16)

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de adsorção/dessorção para sólidos porosos, e que corresponde respectivamente à condensação e à evaporação de adsorvato líquido nos poros. O modelo mais aceito, até hoje, para explicar a existência do ciclo de histerese é o de Cohan. Segundo este modelo, a condensação se faz preenchendo os poros radialmente, ou seja, a partir da periferia para o interior do poro, enquanto que a evaporação ocorre longitudinalmente, a partir da abertura do poro. Pela lei de Kelvin, vê-se que a condensação ocorre a uma pressão relativa maior que a evaporação, sendo essa última a que representa o verdadeiro equilíbrio (energia livre mais baixa). A equação básica que governa o fenômeno da condensação capilar é a lei de Kelvin:

$$\operatorname{Ln}(\frac{P}{P_0}) = \frac{2.f.\gamma.V_{\rm L}.\cos\theta}{r.R.T}$$
(17)

Onde  $V_L$  é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar),  $\gamma$  a tensão superficial, f é um fator que depende da forma de menisco formado pelo líquido,  $\theta$  representa o ângulo do sólido, r é o raio de poro, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t, a qual pode ser determinada pela equação proposta por De Boer (SANTILLI; PULCINELLI, 1993):

$$\operatorname{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_{0}}\right) = \frac{D}{t^{n}} + \operatorname{Ee}^{-Ft}$$
(18)

Onde os coeficientes D, E, F e n são puramente empíricos, não tendo nenhum significado físico particular.

Assim, pode-se escrever a equação (19) de Kelvin de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2f.\gamma.V_{L}\cos\theta)}{R.T.\ln\left(\frac{P}{P_{0}}\right)}$$
(19)

A partir dos valores de V e P/P<sub>0</sub>, obtidos experimentalmente, e dos diâmetros de poros correspondentes, calculados pela Equação (19), pode-se construir as curvas de distribuição de tamanhos de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (método BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como às de dessorção (GREGG; SING, 1982).

O método BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados, a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, um intervalo k qualquer terá como pressões limites  $P_{k-1} e P_k e$  a evaporação de um volume  $V_k$  de gás. O valor médio de pressão de k e k-1 permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio dos poros r em cada um dos intervalos. Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica  $S_k$  ou de  $V_k$  em função de  $r_k$ , o que fornece as curvas de distribuição de tamanho de poros.

As isotermas de adsorção dividem-se em seis tipos básicos apresentados na Figura 16-(a). As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa tende a 1. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida. No caso das isotermas II e III, a quantidade adsorvida tende para valores elevados quando a pressão relativa tende a 1. Correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V correspondem

respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500Å), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Essa não simultaneidade ou atraso no fenômeno de dessorção em relação à adsorção física é chamado de histerese. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito e corresponde ao enchimento completo dos capilares (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Há quatro tipos de histerese, conforme pode ser visto na Figura 16-(b). A histerese do tipo 1 é caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa, representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente, com distribuição estreita do tamanho dos poros. A histerese do tipo 2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical, corresponde a uma distribuição definida de tamanho de poros e forma de poros. Geralmente associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo, poros em forma de tinteiro. A histerese do tipo 3 caracteriza-se por dois ramos da isoterma assintóticos em relação à vertical  $P/P_0 = 1$  e está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas. A histerese do tipo 4 apresenta os dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa. Esse tipo também está associado a poros estreitos em fenda e sua forma semelhante à isoterma do tipo 1 é sugestiva de porosidade (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

As medidas de área superficial e volume de poros das amostras dos óxidos e catalisadores foram realizadas em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, empregando-se a técnica de adsorção física de N<sub>2</sub> a  $-196^{\circ}$ C. Previamente, as amostras foram tratadas in situ sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200°C por 2 horas, com a finalidade de retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. Na análise, é adicionada uma quantidade de N<sub>2</sub> gasoso na porta-amostra, onde está contida a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido, a pressões atmosféricas e nas pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) entre 0,05 e 0,35. Calculou-se a área superficial específica através do gás adsorvido fisicamente pela amostra. Para o cálculo de volume de poros, aplicou-se o método BJH a partir das isotermas de dessorção.



Figura 16 - (a) Modelos de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e (b) modelos de histereses.

Fonte: (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987)

#### **4.3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

A difração de raios X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios X, segundo um ângulo  $\theta$ , os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg).

Assim, para as ondas "refletidas" em um ponto qualquer no cristal e fazendo com que a separação entre sucessivos planos atômicos seja igual a d, verifica-se que a diferença de caminho entre os dois raios incidentes 1 e 2 será dada por AB + BC =  $n\lambda$  (Figura 12). Por simetria AB = BC e  $n\lambda$  = 2×AB resultando  $n\lambda$  = 2.d.sen $\theta$ . A condição de "reflexão" elaborada por William Lawrence Bragg indica que a diferença de caminhos percorrida é múltipla inteira do comprimento de onda.



Figura 17 - Condição de "reflexão" de Bragg.

Fonte: Próprio autor (2016)

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó muito fino e colocada em um feixe de raios X monocromático. Se a amostra for um composto cristalino, cada partícula de pó é um pequeno cristal, ou um conjunto de pequenos cristais orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, todo o conjunto de planos cristalinos será capaz de refletir, ou seja, fará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações de planos ao redor do eixo do feixe incidente. A massa de pó é equivalente, então, a um cristal simples rodando, não ao redor de um eixo, mas ao redor de todos os eixos possíveis.

A reflexão cristalográfica de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de radiação refletida, e um cone separado é formado por cada conjunto de planos cristalográficos igualmente espaçados. A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma. No diagrama que consiste de intensidade da reflexão (unidades arbitrárias–u.a) versus ângulo de Bragg (2 $\theta$ ) aparece uma série de picos, que constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando identificá-la.

As análises de difração de raios X, pelo método do pó, desempenham um papel importante na caracterização dos catalisadores, especialmente na identificação de estruturas e fases cristalinas presentes.

Os estudos por difração de raios X dos catalisadores foram realizados em um difratômetro de marca Panalytical, modelo Empyrean, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,54178 Å).

Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se para  $2\theta$  um passo de 0,02, no intervalo de 5 a  $80^{\circ}$  em um tempo de contato de 15 segundos. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards (PCPDFWIN, 2002).

# 4.3.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada é amplamente utilizada para o estudo da redutibilidade ou disponibilidade do oxigênio do óxido metálico, assim como o grau de redução do catalisador. A técnica fundamenta-se na medida do consumo de hidrogênio, o qual está relacionado à redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um aquecimento em condições de temperatura programada, conforme a Equação (20). O perfil de RTP consiste em um ou mais picos correspondentes a um processo de redução associado às espécies dos óxidos presentes no material. Diferentes perfis de redução estão associados a diferentes fases de óxidos metálicos que possuem, portanto, diferentes propriedades redox. O gás redutor mais utilizado é o  $H_2$ , diluído em um gás inerte (Ar ou He). Outros gases redutores como CO e CH<sub>4</sub> também podem ser utilizados.

$$MO_n + (n-m) H_2 \rightarrow MO_m + (n-m) H_2O \quad (n>m, m = 0,1)$$
 (20)

Os parâmetros de reação, tais como a natureza do gás redutor, a etapa de prétratamento da amostra, a velocidade de aquecimento, concentração do componente ativo, temperatura inicial e velocidade de fluxo exercem forte influência nos resultados, o que pode dificultar a comparação entre os dados obtidos e os reportados na literatura. Quando se examina a redução de vários catalisadores, é importante encontrar as condições ótimas experimentais para limitar a influência dessas variáveis a fim de comparar a redução intrínseca e o grau de redução das espécies ativas de óxidos metálicos em diferentes catalisadores.

As análises de RTP foram realizadas em um equipamento com detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, no Laboratório de Catalise I, Campus I, EEL-USP, Lorena-SP. Para esta análise, foi utilizada uma mistura redutora contendo 5%  $H_2$ /He (v/v) com um fluxo total de 30 mL/min. O catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de quartzo em forma de U, ficando suportado no interior deste por um leito de lã de rocha. Este reator se encontra no interior de um forno, cuja

temperatura é controlada por um programador linear que usa um termopar tipo K situado na parede do forno. A temperatura da amostra é medida com um termopar tipo K de haste flexível localizada no interior do reator. Antes da análise, as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de He a 200 °C, por uma hora. A água gerada na etapa de pré-tratamento foi condensada em outra célula dentro de um "trap", contendo nitrogênio líquido. O fluxo de gás (H<sub>2</sub>/He) de saída do trap, proveniente da redução da amostra, chega ao detector de condutividade térmica (DCT), que trabalha com uma corrente de 150 mA. O detector compara a diferença de condutividades térmicas entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição dos dados foi realizada por um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento. As medidas foram realizadas com uma massa de catalisador de 50 mg. A velocidade de aquecimento foi de 10°C.min<sup>-1</sup> numa faixa de temperatura entre 100°C e 900°C.

#### 4.4 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

## 4.4.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

A reação de decomposição do isopropanol vem sendo utilizada como um importante teste catalítico para caracterizar os sítios ácidos e básicos de catalisadores heterogêneos. A análise da distribuição dos produtos, propeno, acetona e éter isopropílico, pode fornecer informações para o entendimento do papel da força, da densidade e das propriedades ácidas e básicas dos sítios superficiais nos catalisadores. De uma forma geral, em contato com um sólido ácido ou básico, o isopropanol pode ser submetido a três tipos de reações: desidratação intramolecular, desidratação intermolecular e desidrogenação. Os principais produtos destas reações são: propileno e água, éter diisopropílico e água, acetona e hidrogênio, respectivamente. A desidratação do isopropanol, para formação de propeno, éter diisopropílico e H<sub>2</sub>O, é catalisada por sítios ácidos, enquanto que a sua desidrogenação, formando acetona e H<sub>2</sub>, ocorre preferencialmente em sítios básicos (CHANG, 1999; HEESE; DRY; MOLLER, 1999).

De acordo com Gervasini, Fenyvesi e Auroux (1997), a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos de eliminação,  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_{1B}$  (Figura 18). A formação de propeno pelo mecanismo  $E_1$  ocorre sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Dependendo das propriedades ácidas e/ou básicas do catalisador, a desidratação do

isopropanol pode acontecer ainda via mecanismos  $E_{1B}$  ou  $E_2$ . Pelo mecanismo  $E_{1B}$  pode ser formado propeno e acetona, e através de mecanismo  $E_2$  há a formação também de éter diisopropílico. Através do mecanismo  $E_{1B}$ , a formação do propeno requer sítios ácidos de Lewis fracos e sítios básicos fortes, e a produção de acetona ocorre somente sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo  $E_2$ , a formação de propeno e éter diisopropílico ocorre sobre sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de forças médias ou fortes.

Em virtude destas propriedades, a seletividade para os produtos principais durante a reação de decomposição do isopropanol é um fator que caracteriza a basicidade e a acidez do catalisador.



Figura 18 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.

Fonte: Próprio autor (2016), mecanismo proposto por Gervasini et al (1997)

As medidas de atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição de isopropanol foram analisadas em um equipamento mostrado na Figura 19. Este sistema consta de uma bomba de alimentação dos reagentes, um reator catalítico de leito fixo e de um cromatógrafo gasoso em linha para análise dos produtos de reação. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Catálise II, Departamento de Engenharia Química, Campus I, EEL-USP, Lorena-SP.

## 4.4.1.1 ALIMENTAÇÃO DOS REAGENTES

O sistema reacional é constituído por uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases, trabalhando em uma pressão próxima a da atmosférica. O isopropanol é injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes ao reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spetra P100, na vazão de 0,02 mL/min e diluído em gases He e N<sub>2</sub> na vazão de 37,5 mL/min. O sistema possui duas válvulas de três vias, o que possibilita realizar um "by-pass" pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão do gases He e N<sub>2</sub> juntos ao isopropanol sem o contato com o catalisador. Um manômetro diferencial conectado na entrada do reator mede a pressão manométrica no leito do catalisador. A tubulação do sistema catalítico é revestida por uma resistência elétrica para manter o reagente e os produtos condensáveis na fase vapor. O tempo de residência (W/F<sub>isop</sub>) foi igual a 9,5 g.h/mol.





Fonte: Próprio autor (2016)

# 4.4.1.2 REATOR CATALÍTICO

Os testes catalíticos foram realizados em um microrreator de leito fixo, que

consta de um tubo de vidro borosilicato de 10 mm de diâmetro interno até o leito catalítico, com um estreitamento no centro, no qual se deposita uma camada de lã de vidro, que suporta o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm.

Este estreitamento no reator é para diminuir o volume morto depois do leito catalítico e evitar uma decomposição dos produtos da reação na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto (mistura isopropanol + He +  $N_2$ ) antes do leito catalítico tem por objetivo evitar reações em fase gasosa e assim assegurar que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro borosilicato de 6 mm,contendo um termopar tipo K conectado a um regulador Gefran 3300 que ajusta a temperatura do forno. No equipamento, todas as tubulações que conduzem ao cromatógrafo foram construídas em tubo inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

# 4.4.1.3 SISTEMA DE INJEÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

A análise dos produtos foi feita através de um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a uma "work station" para processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo é equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Os efluentes do reator passam por uma válvula automática de seis vias a qual permite sua injeção à coluna do cromatógrafo. Para a separação dos componentes contidos no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5 m de comprimento, 3,2 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionaria Carbowax20M com 20% de Cromosorb-W depositado (80/100 mesh).

#### 4.4.1.4 METODOLOGIA

Para as análises de decomposição do isopropanol foi seguido o seguinte procedimento:

1) Pesagem de 150 mg da amostra do catalisador, previamente seco e armazenado em dessecador.

2) Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de quartzo.

3) Tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo de inox.

4) Aquecimento do microrreator até 200°C por 2 horas, sob fluxo de  $O_2$  na vazão de 50 mL/min, para a ativação "in situ" do catalisador.

5) Passagem da mistura He,  $N_2$  e isopropanol, na vazão de 37,5 mL/min pelo bypass, até atingir o regime estacionário.

6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microrreator na temperatura de 100°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.

7) Análises subsequentes espaçadas de 20 em 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 15°C na temperatura do leito catalítico.

8) Fim do teste catalítico, ao se atingir a temperatura em torno de 300°C ou ao alcance da máxima conversão do reagente.

# 4.4.1.5 CÁLCULOS

A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na saída do reator e no fluxo de alimentação do isopropanol. Baseado nas concentrações de entrada e de saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão do reagente, a atividade do catalisador, a velocidade de formação e o rendimento dos produtos foram calculados pelas seguintes equações:

#### Conversão do isopropanol:

$$X_{isop}(\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropanol na saída}}{\text{moles de isopropanol na entrada}}\right) X \ 100$$
(21)

$$\mathbf{r}_{j} = \left[\frac{\mathbf{F}_{isop} (\text{entrada}).\mathbf{X}_{isop.}}{\mathbf{W}.\mathbf{S}_{g}.100}\right] (\text{mol/m}^{2}.\text{ min})$$
(22)

Onde:  $r_i$  = atividade do catalisador no tempo j.

$$\label{eq:Fisop} \begin{split} F_{isop.} &= (fluxo \ de \ isopropanol \ na \ entrada \ do \ reator) = 0,0002637 \ mol/min. \\ W &= massa \ do \ catalisador \ (g). \\ S_g &= \ área \ específica \ (m^2/g) \end{split}$$

## Velocidade de formação do produto i:

$$VFP_{i} = \left(\frac{S_{i} \cdot r_{j}}{100}\right) \pmod{m^{2} \cdot \min}$$
(23)

Onde: 
$$S_i = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}\right) x100$$
 (24)

onde:  $S_i$  = seletividade ao produto i.

 $n_i$  = quantidade de matéria do produto i no efluente do reator.

 $\sum_{i=1}^{n} n_i$  = somatória da quantidade de matéria de todos os produtos i formados no efluente do

reator.

#### Rendimento do produto i:

$$R_{i}(\%) = X_{isop}(\%) \times S_{i}(\%)$$
(25)

onde:  $R_i$  = rendimento dos produtos i.

X<sub>isop</sub> = conversão do isopropanol.

 $S_i$  = seletividade ao produto i.

#### 4.4.2 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

As análises de atividade catalítica dos catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) foram realizadas no Laboratório de Catálise II, Departamento de Engenharia Química, Campus I, EEL-USP, Lorena-SP. O conjunto operacional, observado na Figura 20, é formado por um sistema de alimentação dos reagentes, um reator de leito fixo e um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, para análises dos produtos.

# 4.4.2.1 ALIMENTAÇÃO DOS REAGENTES

O sistema de alimentação dos reagentes trabalha numa pressão próxima a da atmosférica e é regulado por controladores de fluxo mássico marca MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio e propano que estão conectados por meio de tubulações e válvulas a seus respectivos cilindros de gases. A relação molar de alimentação dos gases utilizados foi de 5, 2 e 4 ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He), com vazões de 25 mL/min, 4,65 mL/min e 18,54 mL/min, respectivamente, resultando numa vazão total de 48 mL/min.



Figura 20 - Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.

Fonte: Próprio autor (2016)

#### 4.4.2.2 REATOR CATALÍTICO

Foi utilizado para os testes catalíticos um microrreator de quartzo do tipo leito fixo, seguindo as mesmas dimensões de construção do reator utilizado nos testes catalíticos da decomposição do isopropanol, de forma a eliminar o volume morto (propano +  $O_2$  + He) antes do leito catalítico, evitando a influência de possíveis reações homogêneas na atividade do catalisador.

# 4.4.2.3 SISTEMA DE INJEÇÃO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

O propano e os produtos não convertidos foram analisados por um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, equipado com um DTC, utilizando-se uma coluna Cromossorb 107 e uma peneira molecular 4A, acoplado a um computador com uma "work station" para processamento dos dados cromatográficos. Para a separação dos componentes contido no efluente do reator foi utilizada uma coluna com 50 m de comprimento, 0,25  $\mu$ m de diâmetro interno e 0,53 mm de diâmetro externo, tendo como fase estacionária CP-CARBOBOND FUSED SILICA.

## 4.4.2.4 METODOLOGIA

Para os ensaios catalíticos da reação de desidrogenação oxidativa do propano, foi utilizado o seguinte procedimento:

1) Pesagem de 150 mg da amostra do catalisador, previamente seco e armazenado em dessecador.

2) Introdução da amostra no microrreator, sobre a camada de lã de rocha.

 Após instalar o reator no forno, foi realizada a tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo de inox.

Aquecimento do microrreator até 300°C por 2 horas, sob fluxo de O<sub>2</sub>, para a ativação *in situ* do catalisador.

5) Passagem da mistura He, O<sub>2</sub> e propano, na vazão total de 48 mL/min pelo *by-pass*, até atingir o regime estacionário.

6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microrreator na temperatura de 300°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.

7) Análises subsequentes espaçadas no intervalo 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.

8) Fim do teste catalítico na temperatura de 500°C ou ao alcance da máxima conversão do reagente.

# 4.4.2.5 CÁLCULOS

A conversão do propano foi calculada a partir de um balanço de quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na saída do reator e no fluxo de alimentação do reagente. Baseado nas concentrações de entrada e saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão do reagente, o rendimento e a seletividade aos produtos, propeno, CO e CO<sub>2</sub>, foram obtidos pelas seguintes equações:

#### **Conversão do propano:**

$$X_{\text{propano}} = \frac{\sum \left[ (\text{moles da molécula com átomos de C}).(\text{ átomos de C na molécula}) \right]_{\text{produtos}}}{3.(\text{moles de C}_{3}H_{8})_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (26)$$

#### Rendimento ao produto i:

$$n_{i} = \frac{\left[(\text{átomos de C em i}).(\text{moles de i})\right]_{\text{produtos}}}{3.(\text{moles de C}_{3}H_{8})_{\text{alimentação}}} \times 100$$
(27)

#### Seletividade a um produto i:

$$S_{i} = \frac{\left[\left(\text{átomos de C em i}\right)\left(\text{moles de i}\right)\right]_{\text{produtos}}}{\left(n^{\circ} \text{ total de moles de C}\right)_{\text{produtos}}} \times 100$$
(28)

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

Na Tabela 2, são apresentados os valores da área superficial específica  $(S_g)$ , volume de poros  $(V_p)$  e raio médio de poros  $(R_p)$  obtidos para os suportes de alumina de transição e dos catalisadores à base de vanádio e metais alcalinos.

| Suportes/Catalisadores | Área específica $S_g(m^2/g)$ | Volume de poros<br>V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Raio de poros<br>R <sub>p</sub> (nm) |
|------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|
| $Al_2O_3(B)$           | 330                          | 0,54   | 2,36                                 |
| 4V-Al (B)              | 176                          | 0,27   | 3,12                                 |
| 4V-0,5Na-Al (B)        | 182                          | 0,25   | 2,41                                 |
| 4V-1,0Na-Al (B)        | 169                          | 0,24   | 2,41                                 |
| 4V-0,5K-Al (B)         | 159                          | 0,26   | 3,12                                 |
| 4V-1,0K-Al (B)         | 180                          | 0,25   | 2,41                                 |
| $Al_2O_3(G)$           | 197                          | 0,31   | 2,35                                 |
| 4V-Al (G)              | 105                          | 0,22   | 2,74                                 |
| 4V-0,5Na-Al (G)        | 104                          | 0,21   | 2,41                                 |
| 4V-1,0Na-Al (G)        | 96                           | 0,19   | 2,41                                 |
| 4V-0,5K-Al (G)         | 98                           | 0,20   | 2,74                                 |
| 4V-1,0K-Al (G)         | 100                          | 0,20   | 2,41                                 |

Tabela 2- Área superficial, volume de poros e raio médio de poros dos suportes e catalisadores.

A partir dos resultados da Tabela 2, observou-se que os valores da área específica e volume de poros da alumina (B) foram superiores aos valores encontrados para alumina (G), em que as condições de síntese da boemita foram mais favoráveis em relação à síntese da gibsita, assim como as características intrínsecas da estrutura cristalina da alumina (B) podem contribuir. A incorporação do vanádio aos respectivos suportes resultou na diminuição de ambos os parâmetros. A redução (50%) do volume de poros para alumina (B) foi mais acentuada em relação à alumina (G) que atingiu 30%, enquanto que a diminuição da área específica para ambos os suportes foi muito similar em torno de 48%. A adição de metais alcalinos, na concentração de 0,5 e 1,0 átomo de K ou Na por nm<sup>2</sup> de suporte, causou

flutuações na alteração dos valores da área específica (S<sub>g</sub>) para a alumina (B) e pequenas diminuições dos valores da área específica para alumina (G), em relação aos catalisadores não dopados.

As Figuras 21 e 22 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a -196°C dos suportes e catalisadores da alumina (B) e (G), respectivamente. Para todas as amostras de suportes e catalisadores foram observadas isotermas do tipo IV, onde ocorrem as histereses relacionadas ao fenômeno de condensação capilar. O ramo inferior das isotermas mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Este tipo de isoterma é característico para sólidos mesoporosos (2-50 nm) ou macroporosos (<50nm) (LOWEL; SHIELDS, 1979; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Na Figura 21, as histereses do suporte alumina (B) são do tipo H2,  $0,3 < P/P_0 < 0,8$ , em que o ramo de dessorção tende a estar na posição vertical. Este tipo de histerese é característico para sólidos com tamanho e formas de poros bem definidos, sendo o formato dos poros descrito como um gargalo estreito e corpo largo, em forma de tinteiro. A adição de vanádio e metais alcalinos não alterou o perfil das isotermas.

Na Figura 22, o suporte alumina (G) apresentou também a isoterma do tipo H2,  $0,4 < P/P_0 < 0,9$ , mas adição de vanádio alterou o perfil da isoterma, implicando na modificação mais acentuada da propriedade textural, de modo a alterar morfologicamente a superfície do suporte. A histerese do catalisador são dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos em relação ao eixo da abscissa, próximos das histereses do tipo H4,  $0,4 < P/P_0 < 1,0$ . Esta histerese é verificável para sólidos com poros estreitos em forma de fendas. A incorporação de metais alcalinos não alterou o perfil da isoterma em relação ao catalisador não dopado, de forma que as espécies de vanádio são os que de fato causaram a modificação textural mais profunda do suporte.


**Figura 21** - Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do suporte  $Al_2O_3$  (B) e catalisadores 4V-Al (B), 4V-0,5Na-Al (B), 4V-1,0Na-Al (B), 4V-0,5K-Al (B) e 4V-1,0K-Al (B).

Fonte: Próprio autor (2016)

**Figura 22** - Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do suporte  $Al_2O_3$  (G) e catalisadores 4V-Al (G), 4V-0,5Na-Al (G), 4V-1,0Na-Al (G), 4V-0,5K-Al (G) e 4V-1,0K-Al (G).



Fonte: Próprio autor (2016)

As Figuras 23 e 24 apresentam as curvas de distribuição do volume de poros em função do raio de poros do suporte e seus respectivos catalisadores, obtidas pelo método BJH a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de N<sub>2</sub>.

Na Figura 23, o suporte alumina da série boemita apresenta o comportamento monomodal com os poros se situando na região microporosa (<2nm) e mesoporosa (2-50 nm) muito estreita na faixa de 0 a 3 nm de raio. Com a impregnação das espécies de vanádio, a faixa se estendeu de 0 a 5 nm de raio, ocorrendo provavelmente o alargamento do diâmetro dos poros para a acomodação de tais espécies. O preenchimento de poros pelo vanádio levou a redução do volume de poros. A adição de metais alcalinos não alterou a distribuição do tamanho dos poros em relação ao catalisador não dopado.

Na Figura 24, o suporte alumina da série gibsita exibe uma moda até o raio de poro em torno de 4 nm, a partir do qual estende um ombro até o raio de 10 nm, no entanto com o volume de poro mais reduzido. Com a impregnação de vanádio e metais alcalinos, permanece somente a moda até 4 nm de raio. A redução do volume de poros, culminando na eliminação alguns poros de volumes menores que formam ombro na alumina pura, pode ser devido ao colapso de poros promovido pelas espécies de vanádio e alcalinas durante o processo de calcinação. Este efeito tornou-se ainda mais relevante com a alteração do formato dos poros de tinteiro para forma mais estreita em fendas.

**Figura 23 -** Distribuição de volume dos poros em relação aos raios de poros para o suporte  $Al_2O_3$  (B) e catalisadores 4V-Al (B), 4V-0,5Na-Al (B), 4V-1,0Na-Al (B).4V-0,5K-Al (B) e 4V-1,0K-Al (B).



Fonte: Próprio autor (2016)



**Figura 24** - Distribuição de volume dos poros em relação aos raios de poros para o  $Al_2O_3$  (G) e catalisadores 4V-Al (G), 4V-0,5Na-Al (G), 4V-1,0Na-Al (G), 4V-0,5K-Al (G) e 4V-1,0K-Al (G).

Fonte: Próprio autor (2016)

Al-Ghamdi e Lasa (2014) prepararam os catalisadores  $VO_x/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da impregnação úmida da solução aquosa de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> em suporte  $\gamma$ -alumina (S<sub>g</sub> = 203,5 m<sup>2</sup>/g), e observaram uma redução gradual da área superficial específica (S<sub>g</sub>) e volume de poros (V<sub>P</sub>) do suporte com o aumento do teor de vanádio. A impregnação das espécies de vanádio causou uma pequena redução de ambos os parâmetros, como a diminuição em torno de 11,9% e 14,8% de S<sub>g</sub> e V<sub>p</sub>, respectivamente, para o catalisador 7% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, próxima da meia monocamada de cobertura superficial (4,6V/nm<sup>2</sup>). Para o presente trabalho, o decréscimo foi bem mais acentuado, atingindo ao redor de 46,7% (S<sub>g</sub>) para as duas aluminas de transição e 50 e 30% (V<sub>p</sub>) para as aluminas (B) e (G), respectivamente. Em relação à distribuição do diâmetro de poros obtida por Ghamdi e Lasa (2014), a maioria dos poros do suporte e de seus respectivos catalisadores foi encontrada na faixa da região mesoporosa de 2-50 nm, em que o valor médio do diâmetro de poros foi de 7,2 nm, muito próximo dos valores encontrados para ambas as aluminas preparadas.

Reddy e Varma (2004) preparam uma série de catalisadores de óxido de vanádio suportado em  $\gamma$ -alumina (238 m<sup>2</sup>/g), com teores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> variando de 5 a 25% p/p sobre o suporte, através do método de impregnação úmida, utilizando o NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como precursor. Os autores também observaram uma redução gradual da área superficial específica do catalisador com a adição crescente de vanádio, de modo que o valor da S<sub>g</sub> diminuiu de 224 m<sup>2</sup>/g para 159 m<sup>2</sup>/g para os respectivos teores de 5 a 25% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suportado.

Argyle *et al.* (2002) verificaram a redução da área superficial por grama de catalisador com aumento da quantidade de espécies de VO<sub>x</sub> superficiais sobre o suporte  $\gamma$ -alumina. Os catalisadores foram preparados via impregnação incipiente, utilizando a solução de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como precursor da fase ativa. Amostras com teor de 30% p/p de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre suporte apresentaram um decréscimo mais acentuado da área superficial em relação ao suporte, em torno de 41,5%, sugerindo a formação de cristais maiores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que causam maior bloqueio de alguns poros do suporte.

Em geral, a área superficial do material suporte diminui com o aumento da quantidade de componentes ativos até atingir uma monocamada de cobertura sobre o suporte, o que leva os autores a atribuir o resultado à penetração desses componentes ao interior dos poros do suporte, de modo que resulta em alta dispersão das espécies de vanádio sobre este (REDDY; VARMA; 2004). A diferença da redução dos parâmetros texturais entre diferentes óxidos de alumínio preparados para um mesmo teor de  $V_2O_5$  não depende somente da área específica do suporte, como também da concentração de grupos hidroxilas superficiais, além

das variáveis do método de preparação que interferem na dispersão da fase ativa (BOND; TAHIR, 1991).

Cortez *et al.* (2003) prepararam catalisadores com meia monocamada de cobertura de  $VO_x$  superficiais suportados em  $\gamma$ -alumina, que corresponde a aproximadamente 4 átomos de V por nm<sup>2</sup> do suporte, e dopados com teor de 1,3 e 6% p/p de K<sub>2</sub>O. A adição do potássio ao sistema foi realizada através da impregnação sequencial, adicionando antes ou depois da impregnação do vanádio, e da co-impregnação, todas a partir da solução aquosa de hidróxido de potássio. Em todos os métodos de preparação, resultou-se em moderado decréscimo da área superficial específica com a adição do potássio, em relação aos catalisadores não dopados, sendo mais acentuado para maiores teores de metais alcalinos. Amostras preparadas nesse presente trabalho apresentaram flutuações dos valores de área especifica para alumina (B) e pequenas reduções, dos valores de Sg para alumina (G), mas não proporcionais aos teores de metais alcalinos adicionados, atribuindo-se possivelmente à quantidade destes e ao método de preparação do catalisador, assim como das características texturais inerentes aos suportes aluminas preparados, de modo que influenciam a dispersão das espécies de vanádio e metais alcalinos sobre o suporte.

Lemonidou, Nalbadian e Vasalos (2000) verificaram que as amostras dopadas com Li, Na e K, preparadas em uma mesma razão molar de  $A_2O/V_2O_5$  igual a 0,25 (A = Li, Na e K), apresentaram aproximadamente a mesma redução da área específica, em comparação aos catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  não dopados. Neste trabalho, para o teor de 0,5 átomos de Na ou K por nm<sup>2</sup> de suporte, a adição de potássio, de maior raio iônico, levou a uma queda maior da área específica (S<sub>g</sub>) em relação ao sódio. Para o teor de 1 átomo de Na ou K/nm<sup>2</sup> de suporte, houve o aumento do valor de S<sub>g</sub> para o potássio em relação a metade do teor do mesmo, em função do bloqueio maior dos poros promovido pelo metal alcalino de elevado raio iônico. O sódio, por sua vez, apresentou uma redução gradativa da área específica do catalisador com o aumento do seu teor.

#### **5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

As Figuras 25 a 28 mostram os difratogramas de raios X dos precursores hidróxido de alumínio e seus respectivos óxidos de alumínio calcinados a 600°C. Para uma visualização melhor, os difratogramas das amostras foram diretamente comparados com os dados das fichas JCPDS, utilizados na identificação dos compostos, através de um programa

computacional, desenvolvido no LCP-INPE (Cachoeira Paulista – SP), denominado GraphAnalyser 2.

Na Figura 25, o precursor da alumina foi identificado como óxido hidróxido de estrutura ortorrômbica, correspondente à fase boemita [ $\gamma$ -AlO(OH)], cujos os picos de maior intensidade se situam em 2 $\theta$  iguais a 13,46°, 28,08°, 38,58°, 49,1°, 64,94° e 71,90°. A calcinação a 600°C do precursor boemita resultou em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exibindo picos característicos em 2 $\theta$  iguais a 46,12° e 66,86°, conforme pode ser visualizado na Figura 26. A alumina obtida foi identificada como alumina (B). O perfil de DRX da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi muito similar aos dados da ficha JCPDS da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da literatura, no qual a estrutura é encontrada no estado pouco cristalino.





Fonte: Próprio autor (2016)



Figura 26 - Difratograma de raios X da alumina (B).

Fonte: Próprio autor (2016)

Na Figura 27, o precursor da alumina foi identificado como hidróxido de alumínio de estrutura monoclínica, denominada gibsita [ $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>], que exibe picos bem estreitos e definidos, devido à elevada cristalinidade de sua estrutura, em 2 $\theta$  iguais a 18,32°, 20,37°, 20,56°, 36,65°, 37,09° e 37,67°, além de demais outros picos de menor intensidade. A calcinação a 600°C do precursor gibsita resultou em  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em estado pouco cristalino, como pode ser observada na Figura 28, com picos mais intensos em 2 $\theta$  iguais a 37,74°, 39,57°, 42,91°, 45,68° e 67,68°. O precursor calcinado foi identificado como alumina (G).



Figura 27 - Difratograma de raios X do precursor gibsita.

Fonte: Próprio autor (2016)

Figura 28 - Difratograma de raios X da alumina (G).



Fonte: Próprio autor (2016)

As Figuras 29 e 30 mostram os difratogramas de raios X dos suportes alumina de transição e seus respectivos catalisadores impregnados com vanádio e catalisadores coimpregnados com vanádio e metais alcalinos, sendo ambos, em seguida, calcinados a 450°C. Os perfis de DRX de todos os catalisadores mostraram serem muito similares aos perfis de seus respectivos suportes alumina puros, não se observando picos referentes ao óxido de vanádio cristalino ou composto mássico formado entre espécies de metais alcalinos e de outros metais constituintes dos catalisadores, o que indica a alta dispersão do óxido de vanádio sobre o suporte.





Fonte: Próprio autor (2016)



**Figura 30** - Difratograma de raios X do suporte  $Al_2O_3(G)$  e seus respectivos catalisadores. Picos ( $\Box$ ) referentes à fase  $\chi$ - $Al_2O_3$ .

Fonte: Próprio autor (2016)

Al-Ghamdi e Lasa (2014) preparam os catalisadores  $VO_x/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através da impregnação úmida da solução de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> sobre o suporte  $\gamma$ -alumina, e em seguida calcinados a 600°C. Difratogramas de raios X das amostras contendo teores de 5 a 10 % p/p de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre suporte não mostraram picos referentes ao óxido de vanádio mássico, o que levou os autores a atribuir a alta dispersão das espécies superficiais sobre o suporte ou presença de partículas cristalinas diminutas não passíveis de serem detectados aos raios X.

Para catalisadores com densidade de 4,9 átomos de V por nm<sup>2</sup> do suporte, Frank *et al* (2007) obtiveram difratograma de raios X idêntica ao do suporte, e nenhumas reflexões foram atribuída à outra fase, a senão da fase  $\gamma$ -alumina. O teor de vanádio desse catalisador está próximo da meia monocamada de cobertura superficial da amostra preparada neste trabalho, que corresponde a 4 átomos de vanádio por nm<sup>2</sup> do suporte. Em demais outros trabalhos,

como os de Khodakov *et al.* (1998) e Reddy e Varma (2004), também não foram observados picos em relação ao óxido de vanádio cristalino para catalisadores com coberturas superficiais abaixo de uma monocamada, o que indica uma boa dispersão das espécies de vanádio sobre o suporte alumina.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de óxido de vanádio suportado em  $\gamma$ alumina e dopados com Li, Na ou K, obtidos por Lemonidiou, Nalbandian e Vasalos (2000), não revelaram a formação de fase mássica entre vanádio e metais alcalinos. Tal formação desses compostos cristalinos requer uma cobertura superficial acima de uma monocamada sobre o suporte.

# 5.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A Figura 31 apresenta o perfil de redução à temperatura programada (RTP) de óxido de vanádio mássico, que exibe três picos em temperaturas de máxima redução de 655°C, 690°C e 823°C. Os respectivos picos estão relacionados à seguinte sequência de etapas de redução (BOSCH *et al.*, 1984):

$$V_2O_5 \to V_6O_{13}$$
 661°C (29)

$$V_6 O_{13} \rightarrow V_2 O_4 \qquad \qquad 668^{\circ} C \tag{30}$$

$$V_2 O_4 \to V_2 O_3 \qquad 860^{\circ} C \qquad (31)$$

Nas três etapas de redução acima, o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é reduzido às espécies óxidos de  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_4$  e  $V_2O_3$ , respectivamente, ao longo do aumento progressivo da temperatura. Roozeboom *et al.* (1980) observaram somente um único pico de redução (527°C), enquanto Reddy e Varma (2004) obtiveram cinco picos em 631°C, 643°C, 663°C, 755°C e 784°C. Koranne *et al.* (1994) verificaram, assim como neste trabalho, três picos de redução em 661°C, 698°C e 860°C, atribuindo-os a mesma sequência de redução de óxido de vanádio mostrada acima. A diferença entre os resultados está relacionada às propriedades morfológicas do material (Ex: área específica, porosidade, formato dos poros) e teor de impurezas, assim como o método de preparação do vanádio, que desempenham papel importante na determinação de sua redutibilidade. Além disso, as condições de redução e perfil de RTP das amostras. Portanto, torna-se difícil comparar os resultados obtidos com

dados da literatura, em que os testes são realizados sob diferentes condições de redução (KORANNE *et al*, 1994).



Figura 31 - Perfil de RTP de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico.

Fonte: Próprio autor (2016)

Os perfis de RTP dos catalisadores impregnados com vanádio e catalisadores coimpregnados com vanádio e sódio ou potássio, utilizando a alumina (B) como suporte, são apresentados pela Figura 32. O catalisador 4V-Al(B) exibiu um único pico de redução em 532°C, possivelmente relacionado à redução do vanádio de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. A adição de metais alcalinos ao sistema deslocou o pico para maiores temperaturas de máxima redução ( $T_{max}$ ), o que leva a indicar a diminuição da redutibilidade das espécies superficiais de vanádio. O aumento do teor de sódio levou a uma queda gradativa na redutibilidade, enquanto esta foi praticamente constante para diferentes teores potássio. Para o catalisador 4V-0,5K-Al(B), verificou-se o surgimento de um segundo pico de redução em 670°C, que pode estar associado à formação de agregados sólidos de óxido de vanádio, causados pela menor dispersão das espécies superficiais de vanádio, ou de compostos formadas a partir do potássio e vanádio.



Fonte: Próprio autor (2016)

Os perfis de RTP dos catalisadores impregnados com vanádio e catalisadores coimpregnados com vanádio e metais alcalinos, utilizando a alumina (G) como suporte, são mostrados na Figura 33. Assim como os resultados anteriores, o catalisador 4V-Al(G) também exibiu somente um pico de redução de  $V_2O_5$  a  $V_6O_{13}$ , mas em 514°C, sendo um pouco mais redutível do que a alumina (B). Observou-se uma diminuição na redutibilidade com a adição de metais alcalinos, exceto para o catalisador 4V-0,5Na-Al(G), cuja  $T_{max}$  foi de 512°C, que pode estar associado a uma menor dispersão de íons sódio durante a sua impregnação juntamente com vanádio, não recobrindo um número maior de sítios ativos.

Figura 32 - Perfis de RTP dos catalisadores 4V-Al (B), 4V-0, xNa-Al(B) e 4V-xK-Al(B).



Figura 33- Perfis de RTP dos catalisadores 4V-Al(G), 4V-0,5Na-Al (G) e 4V-Na-Al (G).

Os resultados, em geral, mostram que a redução do  $V_2O_5$  mássico ocorre em temperaturas mais elevadas que a das espécies de vanádio suportadas em alumina, devido à maior limitação difusional apresentada pelo pentóxido de vanádio cristalino (REDDY; VARMA, 2003). O teste de redução de um óxido metálico MOn, utilizando H<sub>2</sub> como gás redutor, em função do aumento da temperatura controlada, é uma forma de avaliar o comportamento redox do catalisador para uma determinada reação de oxidação seletiva. Um óxido facilmente redutível, ou seja, de menor  $T_{max}$ , tende a ser muito ativo, mas não seletivo ao promover a combustão completa dos reagentes. Para um óxido difícil de ser reduzido e, portanto, cuja a  $T_{max}$  é superior, tende a apresentar uma menor atividade, porém uma maior seletividade catalítica, o que se verifica com a introdução de metais alcalino ao sistema, podendo atribuir-se ao bloqueio destes aos sítios ativos responsáveis pela redução do vanádio (CREASER, 1997).

A Figura 34 mostra os perfis de RTP dos suportes alumina (B) e alumina (G) puros. Os resultados mostraram que os óxidos de alumínio não são materiais redutíveis em uma determinada de faixa de temperatura e, portanto, não estão relacionados a nenhum pico de redução para suportes impregnados com vanádio e metais alcalinos.



**Figura 34** - Perfis de RTP de  $Al_2O_3$  (B) e  $Al_2O_3$  (G).

Al-Ghamdi e Lasa (2014) mediram a redutiblidade das espécies de vanádio suportado em  $\gamma$ -alumina, contendo teores de 5-10% p/p de vanádio, a partir de uma mistura redutora de 10% H<sub>2</sub>/Ar, em fluxo de 50ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os perfis de RTP exibiram um pico simples e simétrico em T<sub>max</sub> entre 432°C e 452°C para todas as amostras, atribuindo-se à redução das espécies superficiais monoméricas e/ou poliméricas. Catalisadores com teor de 10% de vanádio exibiram também um segundo pico de menor intensidade em 575°C, o que pode ser atribuído à redução dos primeiros cristais de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formados.

Reddy e Varma (2004) aplicaram análises de RTP para investigar estados de oxidação de diferentes teores de óxido de vanádio, na faixa de 5 a 25% p/p, depositados sobre o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O gás redutor, a partir de uma mistura de 4% H<sub>2</sub> em Ar, em fluxo de 50ml/min, foi utilizado para a redução de 50mg da amostra. Para teores de até 15% de vanádio, somente um pico de redução foi observado na faixa de 480 - 505°C, atribuindo-se à redução das espécies superficiais monoméricas. O aumento para teores de 15 a 25% p/p de vanádio levou ao surgimento de segundo (550-575°C) e terceiro (600-630°C) picos associados à redução de espécies polimerizadas e/ou cristalinas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formadas. Segundos os autores, os picos na ordem crescente da T<sub>max</sub> estão relacionados à redução de dos óxidos de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Martínez-Huerta *et al.* (2006) realizaram os experimentos de RTP de catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$ , utilizando uma mistura de 10% H<sub>2</sub>/Ar, em fluxo de 80 ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. O aumento de teor de vanádio de 1 a 15% p/p, deslocou progressivamente um único pico de redução para menores T<sub>max</sub>, de 550 a 466°C, até atingir uma monocamada de cobertura superficial. Acima de 15%, o pico dirigiu-se para maiores T<sub>max</sub>, em função da formação de espécies cristalinas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que são menos redutíveis do que as espécies superficiais.

Cortez, Fierro e Bañares (2003), assim como foi observado neste presente trabalho, verificaram uma diminuição na redutibilidade dos catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  dopados com potássio, os quais foram preparados através da co-impregnação das soluções aquosas de KOH e NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> para obter teores de 1, 3 e 6% p/p de K<sub>2</sub>O. A adição de maiores teores de potássio resultou em deslocamentos de picos para maiores temperaturas de máxima redução, na faixa de 487 a 538°C, em relação aos catalisadores não dopados, cuja T<sub>max</sub> foi de 480°C.

A menor redutibilidade também foi observada por Lemonidou, Nalbandian, Vasalos (2000) para catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  dopados com Li, Na ou K, preparados a partir da coimpregnação das soluções aquosas de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> e nitratos de respectivos metais alcalinos. Não houve a diferença significativa de T<sub>max</sub> entre os metais alcalinos na mesma razão molar em relação ao óxido de vanádio (A<sub>2</sub>O/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,25; A = Li, Na, K). Segundo os autores, o deslocamento de picos de redução para maiores temperaturas pode ser devido a uma interação mais forte entre as espécies de vanádio, de caráter mais ácido, e metais alcalinos, fortemente básicos, de modo que sítios ativos são menos favorecidos para promover a redução.

#### 5.4 MEDIDAS DA ATIVIDADE CATALÍTICA

## 5.4.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

A Figura 35 apresenta o resultado do teste em branco, realizado através da passagem do reagente no reator sem a presença do catalisador, tendo como finalidade analisar a influência da reação homogênea, em função da temperatura de reação, durante as medidas de atividade catalítica. A formação de propeno como produto da decomposição térmica do isopropanol foi observada na temperatura de 333°C, indicando que a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea até esta temperatura.

Figura 35 - Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

A Figura 36 mostra a atividade catalítica do suporte  $Al_2O_3$ , obtida a partir da calcinação do precursor boemita, em temperaturas crescentes de reação. Como pode ser verificada, a taxa de formação do propeno mostrou-se praticamente igual à taxa de conversão total do isopropanol ao longo da reação, com a formação de éter diisopropílico e acetona muito reduzida ou inexistente. O resultado do teste indica que os sítios do suporte são essencialmente ácidos fortes, que promovem a decomposição do isopropanol, via mecanismo de desidratação, levando à formação do propeno. A 300°C, a atividade catalítica do propeno atingiu o valor em torno de 4,4  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min.



Figura 36 – Atividade catalítica do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) na reação de decomposição do isopropanol.

Fonte: Próprio autor (2016)

A adição de 4 átomos de V por  $nm^2$  ao suporte  $Al_2O_3$  (B) aumentou consideravelmente a atividade catalítica na reação de decomposição de isopropanol em relação à alumina pura, conforme pode ser observada na Figura 37. O início da formação do propeno ocorreu a 150°C a uma taxa de conversão de 0,3 µmol/m<sup>2</sup>.min, a partir da qual a formação também começou a aumentar, atingindo o valor de 30,9 µmol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. Traços de éter diisopropílico e acetona foram observados desde o início do teste, sendo o primeiro a manter-se sempre em um patamar bem inferior em relação ao propeno, enquanto a curva da acetona começou a ascender a 226°C. A máxima produção de acetona foi atingida a 298°C, com o valor em torno de 3,4 µmol/m<sup>2</sup>.min. O aumento da formação do propeno indica o realce do caráter ácido forte dos sítios com a adição de vanádio ao suporte, mas a formação de acetona evidencia o aparecimento de sítios básicos fortes ou redox na superfície do catalisador suportado.

Figura 37 - Atividade catalítica do catalisador 4V-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

As Figuras 38 e 39 apresentam os resultados do teste para catalisadores coimpregnados com vanádio e sódio (0,5 e 1 átomo de Na/nm<sup>2</sup>). Para o catalisador 4V-0,5Na-Al(B), a produção de propeno iniciou-se a 176°C, atingindo a taxa de conversão total de isopropanol e relacionado ao propeno iguais aos respectivos valores de 25,9 e 22,1  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. A taxa de formação de acetona, presente desde o inicio da reação, assim como éter diisopropílico, em quantidades diminutas, passou a aumentar de forma contínua, a partir de 209 °C, alcançando a um valor igual a 3,6  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. O catalisador 4V-1,0Na-Al(B) apresentou a velocidade inicial de formação do propeno a 149°C, atingindo a atividade catalítica total e em relação ao propeno iguais a 21,3 e 15,8  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C, respectivamente. A taxa de produção de acetona aumentou a partir de 223°C, atingindo o valor de 5,4  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. A adição do sódio levou a uma diminuição da atividade catalítica e da produção de propeno, sendo proporcional aos teores da espécie alcalina, enquanto a produção de acetona, relacionada aos sítios básicos, aumentou para a série dopada com sódio.

Figura 38 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5Na-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

Figura 39 - Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0Na-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

As Figuras 40 e 41 representam as atividades catalíticas dos catalisadores coimpregnados com vanádio e potássio (0,5 e 1 átomo de K/nm<sup>2</sup>). Os catalisadores 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(B) apresentaram o início da formação do propeno em torno de 240 °C, alcançando as respectivas velocidades de formação do produto iguais a 14,5 e 9,9 µmol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. Verificou-se também que a velocidade de reação de decomposição de isopropanol, abaixou de 20,8 para 15,3 µmol/m<sup>2</sup>.min, a 300°C, para o aumento do teor de 0,5 a 1 átomo de K/nm<sup>2</sup> do suporte. Desde o início da reação, foram gerados éter diisopropílico e acetona, em que a curva deste último começou a subir de forma ininterrupta a partir 206 e 223°C aos respectivos teores de 0,5 e 1,0 átomo de K/nm<sup>2</sup>, alcançando, na ordem correspondente, a velocidade de formação do referido produto aos valores de 6,9 e 5,3 µmol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. A adição de potássio proporcionou uma queda da taxa de reação e produção do propeno, de acordo com a sua quantidade, mas em relação à produção de acetona, apresentou uma diminuição com o aumento do metal alcalino devido à menor atividade catalítica do catalisador.

Figura 40 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5K-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

Figura 41 - Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0K-Al(B) na reação de decomposição do isopropanol.



As Tabelas 3 a 5 abaixo elucidam melhor a comparação dos resultados obtidos a partir de catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (B). O potássio apresentou um efeito mais pronunciado em relação ao sódio, devido ao seu maior raio iônico, e consequentemente, maior bloqueio aos sítios ácidos do catalisador, que favorecem a formação do propeno.

**Tabela 3** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (B) a  $260^{\circ}C$ 

| Catalisadores  | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 260°C |         |
|----------------|---|--|---------|
|                |   | Propeno  | Acetona |
| $Al_2O_3(B)$   | 0,49  | 0,49   | -       |
| 4V-Al(B)       | 6,86  | 5,27   | 1,36    |
| 4V-0,5Na-Al(B) | 4,91  | 3,79   | 1,07    |
| 4V-1,0Na-Al(B) | 3,56  | 2,26   | 1,2     |
| 4V-0,5K-Al(B)  | 3,69  | 2,13   | 1,31    |
| 4V-1,0K-Al(B)  | 2,85  | 1,67   | 1,1     |

| Catalisadores  | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (μmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 280°C |         |
|----------------|---|--|---------|
|                |   | Propeno  | Acetona |
| $Al_2O_3(B)$   | 1,71  | 1,71   | -       |
| 4V-Al(B)       | 16,1  | 14,32  | 4,04    |
| 4V-0,5Na-Al(B) | 12,74   | 10,37  | 2,31    |
| 4V-1,0Na-Al(B) | 10,68   | 7,36   | 3,12    |
| 4V-0,5K-Al(B)  | 10,39   | 6,87   | 3,40    |
| 4V-1,0K-Al(B)  | 6,72  | 4,1  | 2,54    |

**Tabela 4** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (B) a  $280^{\circ}C$ 

**Tabela 5** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (B) a  $300^{\circ}C$ 

| Catalisadores                      | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 300°C |         |
|------------------------------------|---|--|---------|
|                                    |   | Propeno  | Acetona |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B) | 4,4   | 4,4  | -       |
| 4V-Al(B)                           | 30,86   | 27,35  | 4,81    |
| 4V-0,5Na-Al(B)                     | 25,87   | 22,1   | 3,60    |
| 4V-1,0Na-Al(B)                     | 21,3  | 15,67  | 5,40    |
| 4V-0,5K-Al(B)                      | 20,83   | 14,47  | 6,09    |
| 4V-1,0K-Al(B)                      | 15,3  | 9,93   | 5,26    |

A Figura 42 apresenta a atividade catalítica do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtida a partir da calcinação do precursor gibsita, ao longo da temperatura de reação. Os sítios da superfície da alumina mostram-se do tipo ácido forte, devido à formação preferencial do propeno, quase igual à decomposição total do isopropanol, com traços de éter isopropílico e acetona detectados em toda a faixa da reação. As taxas de conversão total do isopropanol e para o propeno foram muitos próximos dos respectivos valores encontrados para o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) ao longo da reação, com a força de acidez superficial muito similar. As aluminas de transição, em geral, apresentam superfícies irregulares, com defeitos do tipo vacância triplas de ânions, que originam Al<sup>+3</sup>, fortes sítios ácidos (WISCHERT *et al.*, 2012) que propiciam o mecanismo de desidratação do isopropanol para a formação do propeno.

Figura 42 - Atividade catalítica do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(G) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

A atividade catalítica na reação de decomposição de isopropanol aumentou significativamente com a adição 4 átomos de vanádio por nm<sup>2</sup> ao suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G), segundo mostra a Figura 43. Observou-se a formação de propeno a partir de 167°C, iniciando o crescimento contínuo a 209°C, até alcançar a atividade no valor de 43,8  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. Na mesma temperatura, a atividade da conversão total do isopropanol foi de 49,1  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min. Quantidades reduzidas de éter diisopropílico e acetona foram observados desde o início do teste, em que o crescimento da taxa de formação desta última começou a 224°C, atingindo o valor de 5,2  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min a 300°C. Assim como o teste realizado para a série boemita, as espécies de vanádio suportadas mostraram o seu caráter redox, com a presença de sítios ácidos fortes acentuados e sítios básicos fortes, evidenciados pela formação de propeno e acetona, respectivamente.

Figura 43 - Atividade catalítica do catalisador 4V-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

Os resultados do teste para catalisadores co-impregnados com vanádio e sódio (0,5 e 1,0 Na/nm<sup>2</sup>) estão representados pelas Figuras 44 e 45. O propeno começou a ser gerado a partir de 205°C, para ambos os catalisadores, atingindo a velocidade de formação do produto iguais a 28,28 e 21,35  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min para os respectivos teores de 0,5 e 1,0 átomo de Na/nm<sup>2</sup> a 300°C. A atividade catalítica também decaiu de 38,5 a 32,57  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min, a 300°C, com o aumento dos respectivos teores. A formação da acetona começou a tornar-se favorável, com o crescimento das curvas, a partir de 208 e 183 °C para os respectivos catalisadores 4V-0,5Na-Al(G) e 4V-1,0Na-Al(G), em que a taxa de conversão para o produto, na seguinte ordem, alcançou aos valores muito próximos de 10,09 e 10,84  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min. Assim como foi observado no teste anterior para a série boemita, o aumento do teor de sódio conduziu a uma diminuição da atividade catalítica e produção do propeno, mas um ligeiro aumento da formação da acetona.

Figura 44 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5Na-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

Figura 45 - Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0Na-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)

As Figuras 46 e 47 mostram a atividade catalíticas dos catalisadores co-impregnados com vanádio e potássio (0,5 e 1,0 K/nm<sup>2</sup>), que reduziu de 36,1 a 27,3  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min, a 300°C, com o aumento de teor do metal alcalino. O início da formação do propeno ocorreu a 228°C para o catalisador 4V-0,5K-Al(G), mas somente a partir de 242°C para catalisador 4V-1,0K-Al(G), culminando aos respectivos valores da taxa de formação do produto a 300°C em 24,8 e 16,1  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min. A curva de formação de acetona passou a subir nas temperaturas de 226 e 212°C para teores de 0,5 e 1,0 átomo de K por nm<sup>2</sup>, respectivamente. Adição crescente de potássio levou a uma pequena queda da taxa de produção de acetona de 11,4 a 11,2  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>.min, a 300°C, devido a diminuição de sua atividade catalítica, em consequência do maior efeito de inibição causado por um maior teor de metal alcalino, embora verifique-se a redução da formação de propeno.

Figura 46 - Atividade catalítica do catalisador 4V-0,5K-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor (2016)



Fonte: Próprio autor (2016)

Nas Tabelas 6, 7 e 8, os resultados do teste para catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(G) foram comparados para uma faixa maior de temperaturas. Proporcionalmente aos maiores teores para uma mesma espécie alcalina, atividade catalítica e a produção de propeno diminuem, enquanto que para um mesmo teor entre sódio e potássio, este último apresenta uma maior inibição aos sítios ácidos, em função de seu maior raio iônico.

| Catalisadores                      | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 260°C |         |
|------------------------------------|---|--|---------|
|                                    |   | Propeno  | Acetona |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (G) | 0,59  | 0,48   | 0,01    |
| 4V-Al(G)                           | 11,97   | 8,55   | 2,28    |
| 4V-0,5Na-Al(G)                     | 6,50  | 4,40   | 2,11    |
| 4V-1,0Na-Al(G)                     | 5,5   | 3,17   | 2,13    |
| 4V-0,5K-Al(G)                      | 6,68  | 3,94   | 2,77    |
| 4V-1,0K-Al(G)                      | 5,33  | 2,82   | 2,38    |

Tabela 6 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G) a 260°C

Figura 47 - Atividade catalítica do catalisador 4V-1,0K-Al(G) na reação de decomposição do isopropanol.

| Catalisadores  | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 280°C |         |
|----------------|---|--|---------|
|                |   | Propeno  | Acetona |
| $Al_2O_3(G)$   | 1,75  | 1,63   | 0,01    |
| 4V-Al(G)       | 27,63   | 23,02  | 4,21    |
| 4V-0,5Na-Al(G) | 21,33   | 15,37  | 5,85    |
| 4V-1,0Na-Al(G) | 15,80   | 9,64   | 5,72    |
| 4V-0,5K-Al(G)  | 16,61   | 10,61  | 5,96    |
| 4V-1,0K-Al(G)  | 14,08   | 7,99   | 5,89    |

**Tabela 7** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (G) a 280°C

**Tabela 8** - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) dos catalisadores suportados em  $Al_2O_3$  (G) a  $300^{\circ}C$ 

| Catalisadores  | TER<br>(µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) | TEP (µmol.m <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> ) / 300°C |         |
|----------------|---|--|---------|
|                |   | Propeno  | Acetona |
| $Al_2O_3(G)$   | 4,63  | 4,46   | 0,1     |
| 4V-Al(G)       | 49,14   | 43,73  | 5,23    |
| 4V-0,5Na-Al(G) | 38,5  | 28,28  | 10,09   |
| 4V-1,0Na-Al(G) | 32,57   | 21,35  | 10,84   |
| 4V-0,5K-Al(G)  | 36,13   | 24,78  | 11,36   |
| 4V-1,0K-Al(G)  | 27,30   | 16,08  | 11,15   |

A desidratação do isopropanol é atribuída ao mecanismo de eliminação  $E_1$  que requer a presença de sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted para a formação do propeno, enquanto que a desidrogenação ocorre através do mecanismo  $E_{1B}$  sobre sítios básicos fortes para a formação de acetona. O mecanismo  $E_2$  ocorre em sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de forças médias ou fortes, que leva a formação de propeno e éter diisopropílico (GERVASINI *et al.*, 1997), este último em quantidades muito diminutas durante o teste. A adição de metais alcalinos inibiu sítios ácidos, que levou a diminuição da velocidade de formação de propeno, enquanto realçou o caráter básico, evidenciado pelo aumento da produção de acetona. A seletividade dos produtos da reação de decomposição de isopropanol variou de acordo com quantidade e a natureza dos agentes dopantes adicionados para um mesmo teor de vanádio suportado.

Para os catalisadores 4V-Al, 4V-0,5Na-Al, 4V-1,0Na-Al, de ambas as séries, exceto ao sistema 4V-1,0Na-Al(G), o crescimento da taxa de formação de propeno inicia-se em temperaturas menores do que as de crescimento da taxa de formação de acetona. Segundo Campelo *et al.* (1995), o mecanismo de desidrogenação para a formação de acetona, em função de sua maior energia de ativação a ser superada, ocorre em temperaturas mais elevadas se comparado ao mecanismo de desidratação. No entanto, a velocidade de formação de produtos depende também da natureza dos catalisadores, de modo que catalisadores dopados com potássio mostraram mais favoráveis para a formação de acetona, cujo crescimento ocorre em temperaturas inferiores em sítios básicos mais fortes.

Comparando os dados das Tabelas 3 a 8, catalisadores da série gibsita mostraram ser mais ativos na decomposição do isopropanol na mesma temperatura em relação à série boemita, na medida em que as taxas de produção de propeno e acetona foram mais elevadas para a série gibsita, com as forças dos sítios ácidos e básicos superiores.

A decomposição do álcool em diferentes produtos através de mecanismos de desidrogenação ou desidratação é uma reação comumente utilizada para investigar as propriedades ácido-bases superficiais de diferentes sólidos baseados em óxidos. Em especial, a decomposição de isopropanol é amplamente empregada como uma reação modelo para a determinação das propriedades ácido-base (BEDIA *et al.*, 2010; BENYOUNES *et al.*, 2014). Em geral, outras técnicas de caracterização são relatadas na literatura para verificar a modificação da acidez de catalisadores dopados como metais alcalinos, tais como, por exemplo, a dessorção à temperatura programada de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> (KOÇ *et al.*, 2015) e a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier com piridina adsorvida (LÓPEZ NIETO *et al.*, 1997), para então compreender a influência sobre a atividade catalítica e a seletividade à olefina na reação de desidrogenação oxidativa do alcano leve.

## 5.4.2 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

A Figura 48 apresenta o resultado do teste em branco, realizado através da passagem da mistura reacional (propano + oxigênio + hélio) no reator sem a presença do catalisador. Não foi observada a formação de propeno até a temperatura de 600°C, indicando que dentro da

faixa de temperatura entre 300°C e 500°C, utilizada nos testes catalíticos, a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea.



Figura 48 - Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.

Fonte: Próprio autor (2016)

Os resultados da atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) em função da temperatura de reação para os catalisadores 4V-Al (B), 4V-xNa-Al(B) e 4V-xK-Al(B) são representados pela Figura 49:

**Figura 49** – Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(B), (b) 4V-0,5Na-Al(B), (c) 4V-1,0Na-Al(B), (d) 4V-0,5K-A(B) e (e) 4V-1,0K-Al(B).



(continua)

(continuação)

**Figura 49** – Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(B), (b) 4V-0,5Na-Al(B), (c) 4V-1,0Na-Al(B), (d) 4V-0,5K-A(B) e (e) 4V-1,0K-Al(B).



(continua)

#### (Conclusão)

**Figura 49** – Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(B), (b) 4V-0,5Na-Al(B), (c) 4V-1,0Na-Al(B), (d) 4V-0,5K-A(B) e (e) 4V-1,0K-Al(B).



Fonte: Próprio autor (2016)

O catalisador 4V-Al(B), Figura 49-(a), apresentou somente a formação de propeno como produto principal no início da reação, não observando traços de  $CO_x$  formados até 322°C. O aumento da temperatura levou à formação de CO, e posteriormente, CO<sub>2</sub>. O maior rendimento a propeno foi observado no início da análise da reação a 304°C, com valor de 64,8 %, decaindo ao longo da reação em função do alto grau de combustão da olefina, que leva à maior formação de produtos carbonosos. A produção do propeno se estabilizou a partir de 451°C, na mesma temperatura em que a formação de CO<sub>2</sub> tornou-se mais intensa em relação ao CO.

Para o catalisador 4V-0,5Na-Al(B), Figura 49-(b), o máximo valor de rendimento ao propeno no início do teste foi em torno de 61% a 301°C, um pouco menor em relação ao catalisador não dopado. A formação de somente produto olefínico se estendeu um pouco mais, até 356°C, iniciando então o processo de combustão para a formação de CO, e em seguida, CO<sub>2</sub> em um patamar de temperatura mais elevado.

O resultado do teste catalítico para o catalisador 4V-1,0Na-Al(B), Figura 49-(c), indica uma queda mais acentuada do rendimento máximo ao propeno, obtido no início da reação, em torno de 44,5%. O processo de combustão da olefina iniciou-se a 357°C, praticamente a mesma temperatura em relação ao catalisador 4V-0,5Na-Al(B), para a formação de CO, e adiante a de CO<sub>2</sub>. A adição de teores mais elevados de sódio levou a uma redução mais drástica da atividade catalítica, e por consequência, do rendimento ao propeno,

que está de acordo com uma maior redução da produção de propeno para o teor de 1,0 átomo de Na/nm<sup>2</sup>, no teste de decomposição de isopropanol, que apresentou uma maior inibição aos sítios ácidos para série dopada com sódio.

O comportamento do catalisador 4V-0,5K-Al(B) na reação de desidrogenação oxidativa do propano, Figura 49-(d), mostrou o máximo rendimento ao propeno no início da análise do teste, no valor de 53,4% a 299°C, menor em relação ao valor inicial de 61% encontrado para o teor de 0,5Na/nm<sup>2</sup>. A formação de somente propeno como produto da reação foi observada até 380°C, temperatura superior em relação aos catalisadores da série dopada com sódio, que foi em torno de 357°C, para ocorrer então a formação de CO, e em seguida, CO<sub>2</sub>.

O catalisador 4V-1,0K-Al(B), Figura 49-(e), iniciou a reação de DOP com o máximo rendimento ao propeno no valor de 49%, a 302°C, superior em relação ao mesmo teor de sódio (44,5%). O retardamento do processo de combustão da olefina se estendeu até 370°C, menor que 10°C em relação ao catalisador 4V-0,5K-Al(G), quando adiante ocorreu a formação de CO, e depois CO<sub>2</sub>, assim como a estabilização da produção da olefina.

Os catalisadores modificados com potássio exibiram uma redução mais drástica na atividade catalítica em relação ao catalisador 4V-0,5Na-Al(B), o mesmo não verificado ao sistema 4V-1,0Na-Al(B), que apresentou a menor atividade da série do precursor boemita. O teste de RTP mostrou a diminuição da redutibilidade das espécies superficiais VO<sub>x</sub> com adição de metais alcalinos, que influenciou na atividade catalítica na reação de DOP com a queda na conversão do alcano. Além disso, o mesmo resultado foi atribuído à diminuição da acidez de catalisadores dopados. Segundo Sloczynski (1996), um certo número de centros de adsorção ao propano é bloqueado por íons alcalinos, em que o efeito torna-se mais pronunciado para o íon promotor de maior raio iônico, nesse caso o íon K, que leva maior inibição aos sítios ácidos, e consequentemente, menor atividade do catalisador dopado. A redução do número de tais sítios é confirmada pelo teste da reação de decomposição de isopropanol, que mostra a queda da produção de propeno, relacionada aos sítios ácidos, mais acentuada com a adição de íon K.

A Figura 50 mostra a melhora da seletividade à olefina com a adição de metais alcalinos, em que o catalisador 4V-0,5K-Al(B) apresentou o melhor resultado, a uma faixa de temperatura de 426 a 480°C, em relação aos demais sistemas catalíticos. O catalisador mais seletivo apresentou a taxa de produção de propeno superior, se comparado ao sistema com teor de 1,0K/nm<sup>2</sup>, no teste de decomposição de isopropanol, mas a taxa de produção de acetona do catalisador com teor 0,5K/nm<sup>2</sup> foi a maior para a série boemita, que mostra uma
maior força dos sítios básicos. Em geral, a maior basicidade está associada a uma dessorção mais fácil da molécula de propeno adsorvido na superfície, prevenindo o produto da combustão para a formação  $CO_x$  como subproduto (CORTEZ *et al.*, 2003; KOÇ *et al.*, 2016). Ainda, catalisadores modificados pelo potássio apresentaram temperaturas superiores em relação aos dopados com sódio, antes da olefina entrar em combustão para a formação de CO e CO<sub>2</sub>, mantendo-se 100% de seletividade ao propeno, indicando uma dificuldade maior à combustão, devido a um bloqueio maior de sítios ácidos promovidos pelo íon K.

**Figura 50** – Seletividade de  $C_3H_6$  para a série de catalisadores suportada em alumina (B) para a reação de DOP.



Fonte: Próprio autor (2016)

A inibição maior de sítios ácidos causada pelo potássio por ser compreendida em termos de transferência de elétrons. Em função do elevado raio iônico, o potássio apresenta uma menor eletronegatividade (menor afinidade por elétrons) em relação ao sódio, que o leva a promover uma maior transferência de elétrons aos sítios ativos V-O, resultando numa maior densidade eletrônica, e portanto, uma maior atenuação na acidez, que dificulta a oxidação completa da olefina (GRZYBOWSKA-SWIERKOSZ, 2002).

Os comportamentos catalíticos dos catalisadores 4V-Al (G), 4V-xNa-Al(G) e 4VxK-Al(G) para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) em função da temperatura estão representados pela Figura 51:

**Figura 51** - Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-Al(G), (b) 4V-0,5Na-Al(G), (c) 4V-1,0Na-Al(G), (d) 4V-0,5K-A(G) e (e) 4V-1,0K-Al(G).



(continua)

(Conclusão)





Fonte: Próprio autor (2016)

O catalisador 4V-Al(G), Figura 51-(a), apresentou uma atividade catalítica mais reduzida no início da reação de DOP, ascendendo consideravelmente a partir de  $326^{\circ}$ C e mantendo-se estável em patamares mais elevados, a  $423^{\circ}$ C, quando o CO<sub>2</sub> começa a superar a formação de CO. Ao longo de todo o teste catalítico, a produção de propeno permaneceu estável, com um rendimento da olefina inicial de 31,5%. Desde o início, formou-se CO<sub>2</sub> a  $301^{\circ}$ C, e logo em seguida, CO a  $326^{\circ}$ C, sendo portanto um catalisador mais ativo para a combustão da olefina.

Para o catalisador 4V-0,5Na-Al(G), Figura 51- (b), o teste da reação de DOP iniciouse com um rendimento máximo de propeno a 40%, superior ao rendimento inicial da olefina encontrada no catalisador não dopado. O início da formação dos subprodutos CO e CO<sub>2</sub> foram observados concomitantemente a partir de 370°C, em que a adição de sódio no catalisador resultou numa diminuição da combustão da olefina.

O comportamento catalítico do catalisador 4V-1,0Na-Al(G), Figura 51-(c), mostrou um maior rendimento ao propeno no início da reação, ao redor de 44,6%, um pouco superior em relação a metade do mesmo metal alcalino. A formação de somente propeno como produto da reação foi observada até 372°C, no mesmo patamar de temperatura referente ao catalisador 4V-0,5Na-Al(G), quando inicia-se a formação de CO, e posteriormente CO<sub>2</sub>.

Para o catalisador 4V-0,5K-Al(G), Figura 51-(d), verificou-se um rendimento máximo do propeno inicial a 46,1%. A reação de combustão da olefina ocorreu a partir 347°C, temperatura menor em relação à série dopada com sódio, que foi em torno de 370°C, para formação de CO e em seguida,  $CO_2$ .

O maior rendimento ao propeno na atividade do catalisador 4V-1,0K-Al(G), Figura 51-(e), no início do teste catalítico, foi de 49%, superior em relação aos demais catalisadores dopados da série gibsita. A combustão do propano iniciou-se a partir de 385°C, acima das temperaturas observadas de outros catalisadores dopados da série gibsita, para a formação de CO, e em seguida CO<sub>2</sub>.

Diferentemente dos resultados obtidos para a série boemita na reação de DOP, a adição de íons alcalinos implicou no aumento da atividade, assim como o rendimento ao propeno, antes do início do processo de combustão da olefina, no qual o íon K incorporado apresentou resultados superiores.

A adição de metais alcalinos aumentou a seletividade ao propeno, como pode ser observado pelos resultados da Figura 52, em que o catalisador 4V-1,0K-Al(G) apresentou o melhor resultado praticamente em toda a extensão da reação. A queda da seletividade ocorreu mais acentuadamente somente a partir de 411°C para este sistema catalítico, na qual ainda encontrava-se próxima de 100%. O teste da reação de decomposição do isopropanol apresentou uma diminuição substancial da produção de propeno neste catalisador, devido à maior inibição dos sítios ácidos promovida pelo íon K, além do aumento da produção de acetona, associada aos sítios básicos, que resultaram em uma melhor dessorção da olefina formada na reação de DOP.

**Figura 52** - Seletividade de  $C_3H_6$  para a série de catalisadores suportada em alumina (G) para a reação de DOP.



Fonte: Próprio autor (2016)

Os catalisadores identificados como os mais seletivos de cada série, 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G), foram avaliados em duplicata, com objetivo de avaliar a influência da variação molar dos gases reagentes, propano e oxigênio, em sua atividade catalítica.

Conforme foi descrito nos resultados da avaliação dos catalisadores na reação de DOP, foi utilizado uma relação molar dos gases reagentes ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He) = 5, 2, 4, com um fluxo total de 45ml/cm<sup>3</sup>. As novas relações molares utilizadas foram (6, 1, 4) e (4, 3, 4), nas quais a fração molar do gás hélio e o fluxo total foram mantidos constantes.

A Figura 53 apresenta os resultados da atividade de catalisadores mais seletivos de cada série na reação de desidrogenação oxidativa do propano na razão molar de (6, 1, 4). No início dos testes, a produção de propeno elevou-se para 77,6 e 83,9% para os respectivos catalisadores 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G). Para a razão (5, 2, 4), os rendimentos iniciais do propeno foram 53,4 e 49%, para os mesmos catalisadores. Os resultados mostraram, portanto, que o aumento da fração molar do oxigênio, em detrimento da diminuição da fração molar de propano, levou a uma maior atividade catalítica, assim como o rendimento do propeno, indicando catalisadores mais ativos. Além disso, verificou-se também a formação preferencial de CO em relação a CO<sub>2</sub> ao longo de toda a reação, diferentemente dos demais testes catalíticos para a razão (5, 2, 4).



Fonte: Próprio autor (2016)

O comportamento catalítico dos catalisadores 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G) na reação DOP, com razão molar (4, 3, 4), é representado pela Figura 54. Ao contrário do teste anterior, a diminuição da fração molar de oxigênio conduziu a uma queda na atividade catalítica e produção do propeno, apontando uma desativação maior dos catalisadores. Os rendimentos máximos iniciais ao propeno foram 33,9 e 33,3% aos respectivos catalisadores 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G).



**Figura 54** - Atividade catalítica dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 4V-0,5K-Al(B), (b) 4V-1,0K-Al(G); (O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He) = 4,3,4.

Fonte: Próprio autor (2016)

Comparando as seletividades ao propeno dos catalisadores obtidas em diferentes razões molares de reagentes, Figura 55, verifica-se que o aumento da fração molar de oxigênio permite um aumento significativo da seletividade do mesmo, acompanhado por uma maior atividade catalítica. Assim, a relação ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He) = 6, 1, 4 apresentou ser a mais adequada para os testes catalíticos na produção de propeno.

114

**Figura 55** – Seletividade de  $C_3H_6$  para catalisadores suportada em (a) alumina (B) e (b) alumina(G), em diferentes relações molares de  $C_3H_8$  e  $O_2$ .



Fonte: Próprio autor (2016)

Segundo o mecanismo Mars van Krevelen para a reação de desidrogenação oxidativa de alcanos, as moléculas de propano adsorvidas reagem com o oxigênio da estrutura do catalisador para produzir moléculas de propeno, que ao serem dessorvidas são formados centros reduzidos de vanádio que devem ser re-oxidados pelo  $O_2$  da mistura reacional (CARRERO *et al.*, 2014; SHEE *et al.*, 2006). Entre as diferentes relações molares de gases reagentes utilizadas, a queda de atividade catalítica e rendimento ao propeno estão diretamente relacionados às menores quantidades de oxigênio disponíveis, que levam à diminuição da taxa de re-oxidação das espécies de vanádio, e portanto, à uma maior desativação do catalisador, além da combustão do propano e/ou propeno em temperaturas mais elevadas.

A Figura 56 compara as curvas de seletividade entre os catalisadores mais seletivos, 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G), para a proporção (O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He) = 6, 1, 4, considerada a mais apropriada. Os resultados mostraram que a série com o precursor gibsita mostrou-se ser mais seletivo que o da série boemita. Relacionando os resultados de atividade catalíticas obtidas nas reações de desidrogenação oxidativa do propano e da decomposição do isopropanol, observou-se uma maior velocidade de formação de acetona, inclusive a 300°C, devido à maior basicidade, do catalisador da série gibsita em relação ao da série boemita, propiciando uma melhor dessorção da molécula de propeno formada na superfície, de modo a tornar o produto menos suscetível à oxidação completa que conduz à formação subprodutos carbonosos (CORTEZ *et al.*, 2003; LEMONIDOU *et al.*, 2000).

**Figura 56** - Seletividade de  $C_3H_6$  para catalisadores 4V-0,5K-Al(B) e 4V-1,0K-Al(G); (O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, He) = 6,1,4



Fonte: Próprio autor (2016)

Em geral, os testes catalíticos mostram o início da formação de CO e  $CO_2$  em patamares de temperatura mais elevadas, em que a seletividade à olefina diminui progressivamente com o aumento das temperaturas, em função da maior tendência à combustão do propano e/ou propeno. A origem de produtos carbonosos foi investigado por Chen *et al.* (1999), através das análises de isótopos marcados, carbono-13 (<sup>13</sup>C), realizadas

durante a reação de desidrogenação oxidativa do propano, utilizando  $VO_x/ZrO_2$  como catalisador As análises mostraram que a fração <sup>13</sup>C em CO foi similar à encontrada no propeno ao longo de toda a reação e o conteúdo isotópico em CO<sub>2</sub> foi ligeiramente superior ao observado no propeno e CO. Portanto, os autores concluíram que CO é formado via combustão secundária do propeno, enquanto  $CO_2$  é produzido via combustão direta do propano, assim como também pela combustão secundária da olefina.

Para o presente trabalho, foi empregada meia monocamada superficial de vanádio sobre o suporte, a fim de obter uma quantidade suficiente de sítios ativos V-O que possam promover seletivamente a desidrogenação oxidativa do propano. Segundo Al-Ghamdi e Lasa (2014), a quantidade em excesso de oxigênio da estrutura do catalisador, presente em maiores teores de VO<sub>x</sub>, contribuiu para uma maior conversão do propano, no entanto foi acompanhada pela diminuição da seletividade ao propeno em razão da maior exposição do alcano aos átomos de oxigênio ativos na estrutura do catalisador.

Al-Ghamdi e Lasa (2014) também verificaram que após cada injeção de propano, sob condições livre do oxigênio gasoso, sobre o catalisador, sem a regeneração catalítica nos intervalos, a seletividade ao propeno aumentava, enquanto a seletividade a  $CO_x$  diminuía, em função dos oxigênios remanescentes possuírem forças de ligação mais fortes, e portanto mais seletivos. No entanto, nesse trabalho, os melhores resultados de atividades e seletividades ao propeno foram observados através do aumento da fração de oxigênio gasoso da mistura reacional, podendo atribuir possivelmente à maior disponibilidade de oxigênio seletivo reposto à rede do catalisador.

Os catalisadores desse trabalho foram sintetizados pelo método de impregnação úmida, tendo como objetivo garantir uma melhor dispersão das espécies de vanádio superficiais para a obtenção do maior número possível de espécies isoladas, que são consideradas as mais seletivas para a reação de DOP, de modo a evitar a aglomeração de espécies de vanádio que pode resultar em partículas cristalinas. A mesma observação da relevância do método de preparação quanto à dispersão das espécies superficiais foi demonstrada por Oliva *et al.* (2009). Os autores preparam catalisadores VO<sub>x</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelos métodos de pirólise a base de chama e impregnação úmida, e verificaram que a primeira foi mais seletiva em relação a última nos testes de desidrogenação oxidativa do propano, em função da dispersão das espécies superficiais terem sido menos homogênea em catalisadores baseados no método de impregnação, que resultou na formação de espécies V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristalinas menos seletivas. Comparativamente, o catalisador baseado na pirólise a base de chama apresentou a seletividade de 54,4%, superior à do catalisador baseado na impregnação, que foi de 38,4%, para os respectivos valores de conversão do propano de 16,9 e 23,8 %, a 550°C.

Ainda a respeito da dispersão de espécies superficiais  $VO_x$ , os metais alcalinos incorporados podem também contribuir para uma melhor distribuição de tais espécies (CONCEPCIÓN *et al.*, 2000; LEMONIDOU *et al.*, 2000), embora a modificação das propriedades ácido-base seja considerada o fator mais relevante na melhora da seletividade ao propeno na reação de DOP. Em geral, a literatura atribui os resultados a uma redução da acidez superficial do catalisador com a adição de metais alcalinos, que facilita a dessorção da olefina, prevenindo-a da combustão completa (CORTEZ *et al.*, 2003).

Nessa pesquisa, verificou-se o quanto os catalisadores dopados com metais alcalinos, em especial o potássio, retardaram o início da oxidação completa do alceno, mantendo o rendimento em um nível considerado elevado. Segundo o Lemonidou *et al* (2000), a dificuldade maior à combustão da olefina pode ser atribuída ao bloqueio de metais alcalinos aos sítios fortemente ácidos. O efeito de inibição de tais sítios torna-se ainda mais pronunciado para o potássio de maior raio iônico.

Lemonidou *et al.* (2000) observaram também melhor seletividade ao propeno na reação de ODH do propano, com a promoção de metais alcalinos (Li, Na, K) ao sistema  $V_2O_5/Al_2O_3$ . Os catalisadores foram preparados pela co-impregnação da solução de nitratos de metal alcalino e NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> ao suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtendo a razão molar A<sub>2</sub>O/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,25 (A = Li, Na, K). Os estudos da reação mostraram a redução da atividade catalítica na ordem de Li>Na>K, de acordo com o tamanho do raio iônico, sendo maior o de potássio que causou uma maior inibição dos sítios ácidos. No entanto, a diferença dos valores de seletividade ao propeno entre os metais alcalinos não foram significativos, diferentemente dos resultados obtidos no presente trabalho, em que o potássio mostrou-se mais seletivo em relação ao sódio.

Cortez *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de catalisadores modificados pelo potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Os catalisadores dopados foram preparados a partir da co-impregnação da solução aquosa de KOH e metavanadato de amônio ao suporte alumina (semelhante à síntese empregada nesse trabalho), obtendo teores de 1,3 e 6% p/p de K<sub>2</sub>O e 16% p/p de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nos testes catalíticos, os autores verificaram a queda da atividade catalítica e o aumento do rendimento à olefina. O catalisador não dopado atingiu a conversão do propano no valor de 10% a 375°C, enquanto o catalisador com teor de 1% p/p de K<sub>2</sub>O apresentou a mesma conversão a uma temperatura mais elevada que foi de 400°C. Nessa dissertação, os catalisadores dopados da série boemita também apresentaram quedas na

atividade catalítica. No entanto, a introdução de álcalis nem sempre é relatada ser benéfica, podendo resultar em uma queda da conversão do propano significativa, comprometendo o rendimento da olefina. A mesma observação foi feita por KOÇ *et al.* (2016) que testaram os catalisadores  $V_2O_5$  e  $K_2O-V_2O_5$  suportados em MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de desidrogenação oxidativa do propano. Os catalisadores dopados foram preparados pelo método da co-impregnação úmida, utilizando as soluções aquosas de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub> como respectivos precursores de  $V_2O_5$  (5 a 20% p/p) e  $K_2O$  (3% p/p). Como exemplo da redução da atividade, o catalisador 5%  $V_2O_5/MgAl_2O_3$  apresentou a seletividade ao propeno no valor em torno de 64,9% para uma conversão do propano de 14,1% que decaiu para o valor de 1,5%, com a adição do metal alcalino, sendo ambos os testes a 500°C. Em contrapartida, nessa linha de pesquisa, os catalisadores dopados da série gibsita mostraram a elevação da conversão do propano e seletividade ao propeno em relação do metais alcalinos que proporcionou simultaneamente maiores valores de conversão do propano e seletividade ao propeno em relação ao catalisador não dopado.

Nos estudos catalíticos realizados neste trabalho, conseguiu-se elevados valores de seletividades ao propeno em altas conversões do propano, mesmo em sistemas catalíticos dopados com metais alcalinos. Em geral, as fontes de literatura mostram baixa conversão do propano (1-20%) para alcançar uma melhor seletividade à olefina, na medida em que há menos moléculas de olefinas, muito reativas, para sofrerem a oxidação completa (AL-GHAMDI; LASA, 2014; HELD et al., 2016; BULÁNEK et al., 2012, OVSITSER et al., 2012). Um do poucos artigos encontrados dos quais não se observa a mesma tendência, mas compatível com os resultados apresentados aqui, atribui-se ao Ayandiran et al. (2016), que conseguiram obter a conversão do propano no valor de 65% para uma seletividade ao propeno de 85% na reação de DOP, utilizando o catalisador  $VO_x/CaO-\gamma-Al_2O_3$  ( $V_2O_5 = 10\%$  p/p;  $CaO/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1). Os testes catalíticos, semelhantes aos experimentos realizados por Al-Ghamdi e Lasa (2014), foram conduzidos num reator de leito fluidizado da CREC, aplicando sucessivas injeções de propano, sem a regeneração catalítica nos intervalos. Para elucidar melhor a comparação, na atual dissertação, o catalisador mais seletivo, 4V-1,0K-Al(G), na razão molar ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He) = 6, 1, 4, apresentou a conversão inicial do alcano no valor de 84% para uma seletividade de 100% à olefina.

## 6 CONCLUSÃO

A técnica de precipitação mostrou-se satisfatória na obtenção dos suportes alumina com área específica e volume dos poros adequados à posterior preparação dos catalisadores suportados.

A impregnação do vanádio aos suportes para uma meia monocamada de cobertura superficial (4 átomos de V/nm<sup>2</sup>) proporcionou uma redução da área específica ( $S_g$ ) e volume dos poros ( $V_p$ ) em relação ao óxido suporte. Adição de metais alcalinos (0,5 e 1,0 átomo de K ou Na/nm<sup>2</sup>) levou a redução gradual da área específica com o aumento do teor de sódio, enquanto para um teor mais elevado de potássio, ocorreu o aumento da área específica superficial em relação ao meio teor do mesmo, devido possivelmente à obstrução maior dos poros causado pelo metal alcalino de maior raio iônico.

As análises por DRX revelaram os hidróxidos precursores como boemita e gibsita e as aluminas, resultante da calcinação a 600°C dos respectivos precursores, como pertencentes às fases  $\gamma \in \eta$ . Diferentemente dos demais compostos praticamente amorfos, a gibsita apresentou uma estrutura altamente cristalina. Os perfis de DRX de toda a série dos catalisadores 4V-Al, 4V-xNa-Al e 4V-xK-Al mostraram ser muitos similares aos perfis de seus respectivos suportes alumina, o que pode estar associado à alta dispersão das espécies de vanádio sobre o suporte ou partículas cristalinas de óxido de vanádio de dimensões muito reduzidas, não possíveis de serem detectados por raios X.

Os perfis de RTP dos catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  dopados com sódio ou potássio mostraram o deslocamento de picos para maiores temperaturas de máxima redução, em função da diminuição da redutibilidade das espécies superficiais de vanádio causada pela interação com metais alcalinos. O resultado condiz com a redução da atividade catalítica da série boemita na reação DOP, devido à queda na conversão do alcano, o mesmo não verificado à série gibsita, que apresentou uma maior atividade, porém acompanhada pela melhora da seletividade ao propeno. O teste do catalisador 4V-0,5K-Al (B) apontou o aparecimento de um segundo pico de redução, possivelmente relacionado à formação de cristais de  $V_2O_5$  ou de composto mássico constituído a partir das espécies de vanádio e de metais alcalinos, cujas dimensões muito reduzidas não permitem serem identificados por DRX.

Os resultados dos testes catalíticos na reação de DOP mostraram que a presença do potássio como agente dopante foi mais eficiente em relação ao sódio na melhora da

seletividade ao propeno. O íon K promove uma maior inibição dos sítios ácidos, em função de seu maior raio iônico, que realça o caráter básico da superfície do catalisador, facilitando a dessorção da olefina, de modo a impedir a combustão em  $CO_x$ . Dentre os catalisadores mais seletivos de cada série, o catalisador 4V-1,0K-Al(G) apresentou o melhor resultado, confirmada pela formação mais acentuada de acetona, relacionada aos sítios básicos, no teste da reação de decomposição do isopropanol, indicando uma melhor seletividade da olefina na reação de DOP.

A variação das razões molares dos gases reagentes para reações de desidrogenação oxidativa do propano (DOP), utilizando-se de catalisadores mais seletivos de cada série, mostrou a importância da disponibilidade do oxigênio na alimentação para a reposição eficiente de  $O_2$  à estrutura do catalisador, impedindo que ocorra uma desativação catalítica permanente. O melhor resultado obtido no teste catalítico foi para o catalisador 4V-1,0K-Al(G), na razão molar ( $O_2$ ,  $C_3H_8$ , He) = 6, 1, 4, no qual obteve uma elevada conversão inicial no valor de 84% para uma seletividade de 100%.

## REFERÊNCIAS

AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, p. 111-117, 2000.

AKAH, A.; AL-GHRAMI, M. Maximizing propylene production via FCC technology. **Applied Petrochemical Research**, v. 5, p. 377-392, 2015.

AL-GHAMDI, S.A. **Oxygen-free propane oxidative dehydrogenation over vanadium oxide catalysts: reactivity and kinetic modelling**. 2013. 250f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – University of Western Ontário, Londres, 1997.

AL-GHAMDI, S.A.; LASA, H.I. Propylene production via propane oxidative desydrogenation over  $VO_x/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Fuel**, v. 128, p. 120-140, 2014.

ANDERSSON, A.; HANSEN, S.; SANATI, M. Structure-activity-relationships in the oxidation of alkylaromatics over metal-oxides. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society,** v. 199, p. 10-18, 1990.

ARGYLE, M.D.; CHEN, K.; BELL, A.T.; INGLESIA, E. Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina-supported vanadia. **Journal of Catalyst,** v. 208, p. 139-149, 2002.

AYANDIRA, A.A; BAKARE, I.A.; BINOUS, H.; AL-GHAMDI, S.; RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over  $VO_x/CaO-\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using lattice oxygen. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 5154-5167, 2016

BALLARINI, N.; CAVANI, F.; CERICOLA, A.; CORTELLI, C.; FERRARI, M.; TRIFIRÓ, F.; CAPANNELLI,G.; COMITE, A.; CATANI, R.; CORNARO, U. Supported vanadium oxide-based catalysts for the oxidehydrogenation of propane under cyclic conditions. **Catalysis Today,** v. 91-92, p. 99-104, 2004.

BANÃRES, M.A.; MARTÍNEZ-HUERTA, M.; GAO, X., WACHS, I.E.; FIERRO, J.L.G. Identification and roles of the different actives sites in supported vanadia catalysts by *in situ* techniques. **Studies in Surface Science and Catalysis,** v. 130, p. 3125-3130, 2000.

BAUMANN, T.F.; GASH, A.E.; CHINN, S.C.; SAWVEL, A.M.; MAXWELL, R.S.; SATCHER Jr., J.H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials,** v. 17, p. 395-401, 2005.

BEDIA, J.; ROSAS, J.M.; VERA, D.; RODRÍGUEZ – MIRASOL, CORDERO, T. Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 158, p. 89-96, 2010.

BENYOUNES, A.; KACIMI, M.; ZIYAD, M.; SERP, P. Conversion of isopropyl alcohol over Ru and Pd loaded N-doped carbon nanotubes. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 35, p. 970-978, 2014.

BHASIN, M.M.; MCCAIN, J.H.; VORA, B.V.; IMAI, T.; PUJADÓ, P.R. Dehydrogenation and oxidehydrogenation of paraffins to olefins. **Applied Catalysis A: General,** v. 221, p. 397-419, 2001.

BLASCO, T.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 157, n. 1-2, p. 117-142, 1997.

BOND, G. C. Catalysis by metal. Academic Press, 1962.

BOND, G. C.; TAHIR, S. F. Vanadium oxide monolayer catalysts Preparation, characterization and catalytic activity. **Applied Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 1-31, 1991.

BOSCH, H.; KIP, B.J.; OMMEN, J.G.; GELLINGS, P.J. Factors influencing the temperature -programmed reduction profiles of vanadium pentoxide. **Journal of the Chemical Society,** v. 80, p. 2479- 2488, 1984.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; STORACE S.; FELICE, R. Kinetic investigations on the oxydehydrogenation of propane over vanadium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemical Engineering Journal,** v. 94, p. 11-18, 2003.

BULÁNEK, R.; ČIČMANEC, P.; SHENG-YANG, H.; KNOTEK, P.; ČAPEK, L.; SETNIČKA, M. Effect of preparation method on nature and distribution of vanadium species in vanadium-based hexagonal mesoporous silica catalysts: Impact on catalytic behavior in propane ODH. Applied Catalyst A: General, v. 415-416, p. 29-39, 2012

BURCHAM, L.J.; DEO, G.; GAO, X.; WACHS, I.E. *In situ* IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation. **Topic Catalyst**, v. 11-12, p. 85-100, 2000.

BUSCA, G. The surface of transitional aluminas: a critical review. **Catalysis Today,** v. 226, p. 2-13, 2014.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.

CAMPELO, J.M.; GARCIA, A.; HERENCIA, J.F.; LUNA, D.; MARINAS, J.M.; ROMERO, A.A. Conversation of alcohols ( $\alpha$ -methylated series) on AlPO<sub>4</sub> catalysts. **Journal of catalysis**, v. 151, p. 307-314, 1995.

CARRERO, C.A.; SCHLOEGL, R.; WACHS, I.E; SCHOMAECKER, R. Critical literature review of the kinetics for the oxidative dehydration of propane well-defined supported vanadium oxide catalysts. **ACS catalysis,** v. 4, p. 3357-3380, 2014.

CAVANI, F.; BALLARINI, N.; CERICOLLA, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? **Catalysis Today**, v. 127, p. 113–131, 2007.

CHAGAS, L.H.; CARVALHO, G.S.G.; SAN GIL, R.A.S.; CHIARO, S.S.X; LEITÃO, A.A.; DINIZ, R. Obtaining aluminas from the termal decomposition of their different precusors: An<sup>27</sup>Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 216-222, 2014.

CHANG, T. Controversy over MTBE in gasoline rages on. **Oil & Gas Journal**, v. 97, p. 34-36, 1999.

CHEN, K.; IGLESIA, E.; BELL, A.T. Kinetic isotopic effects in oxidative dehydrogenation of propane on vanadium oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 192, p. 197-203, 2000.

CHEN, K.; KHODAKOV, A.; YANG, J.; BELL, A.T.; INGLESIA, E. Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalyst. **Journal of Catalysis,** v. 186, p. 325-333, 1999.

CHERIAN, M.; RAO, M.S. ; YANG, W.; JEHNG, J.; HIRT, A.M.; DEO, G. Oxidative dehydration of propane over  $Cr_2O_3/Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  catalysts: effects of loading, precursor and surface area. **Applied catalysis A: General,** v. 233, p. 21-33, 2002.

CONCEPCIÓN, P.; KUBA,S.; KNOZINGER, H.; SOLSONA,B.; LÓPEZ NIETO, J.M. Effect of potassium on the structure and reativity of vanadium species in  $VO_x/Al_2O_3$  catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis,** v. 130, p. 767-772, 2000.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O. ; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova,** v. 1, n. 3, p. 490-498, 2002.

CORTEZ, G. G.; FIERRO, J. L. G.; BAÑARES, M. A. Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. **Catalysis Today,** v. 78, p. 219-228, 2003.

CREASER, D.C. **The role of oxygen in the oxidative dehydrogenation of propane.** 1997. 170f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – University of Waterloo, Canadá, 1997.

DEO, G.; WACHS, I.E. Predicting molecular structure of surface metal oxide species on oxide supports under ambient conditions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5889-5895, 1991.

ERMINI, V.; FINOCCHIO, E.; SECHI, S.; BUSCA, G.; ROSSINI, S. Propane oxydehydrogenation over alumina-supported vanadia doped with manganese and potassium. **Applied catalysis A: General,** v. 198, p. 67-79, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. Catálise heterogênea. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FLORY, P. J. Principles of polymer chemistry. NY: Cornell University Press 1953, Cap. 9.

FRANK, K.; WOLFF, T.; LORENZ, H.; SEIDAL-MORGENSTERN, A.; SUCHORSKI, Y.; PIÓRKOWSKA, M.; WEISS, H. Active species on γ-alumina-supported vanadia catalysts: nature and reducibility. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 176-193, 2007.

GALLI, A.; LÓPEZ NIETO, J.M.; DEJOZ, A.; VAZQUEZ, M.I. The effect of potassium on the selective oxidation of *n*-butane and ethane over  $Al_2O_3$ -supported vanadia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 51-58, 1995.

GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. **Catalysis Letters,** v. 43, n. 3-4, p. 219-228, 1997.

GINSBURG, J.M.; PEKEDIZ, A.; LASA, H.I. The CREC fluidized riser simulator: characterization of mixing patterns. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 1, p. 1-12, 2003.

GRABOWSKI, R.; SŁOCZYŃSKI, J. Kinetic of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on  $VO_x/SiO_2$  pure and with potassium additive. Chemical Engineering and processing, v. 44, p. 1082-1093, 2005.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2<sup>nd</sup> ed. London Academic Press, 1982.

GRZYBOWSKA-SWIERKOSZ, B. Effect of additives on the physicochemical and catalytic properties of oxide catalysis in selective oxidation reactions. **Topic in Catalysis**, v. 21, n. 1-3, p.35-46, 2002.

GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; BORJE, J. Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 65, p. 012101, 2001.

HABER, J.; WITKO, M.; TOKARZ, R. Vanadium pentoxide I: structures and properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1–2, p. 3-22, 1997.

HEESE, F. P.; DRY, M.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether : an alternative octane enhancer for lead-free petrol. **Catalysis Today**, v. 49, p. 327-335, 1999.

HELD, A.; KOWALSKA-KÚS, J.; NOWIŃSKA. K. Propane-to-propene oxide oxidation on silica-supported vanadium catalysts with N<sub>2</sub>O as an oxidant. **Journal of Catalysis,** v. 336, p. 23–32, 2016.

IHS CHEMICAL. chemical economics handbooks: propylene. Relatório. Fev, 2015. 176 p.

IWASAWA, Y. Characterization and chemical design of oxide surface. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 101, p. 21-34, 1996.

KESHAVARAJA, A.; SHE, X.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Selective catalytic reduction of NO with methane Ag-alumina catalysts. **Applied Catalysis B: environmental,** v. 27, p. L1-L9, 2000.

KHODAKOV, A.; OLTHOF, B.; BELL, A.T.; IGLESIA, E. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: support effects on oxidative dehydrogenation reactions. **Journal of Catalysis,** v. 181, p. 205-216, 1998.

KLISIŃSKA, A.; HARAS, A.; SAMSO, K.; WITKO, M.; GRZYBOWSKA, B. Effect of additives on properties of vanadia-based catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. Experimental and quantum chemical studies. **Journal of Molecular Catalysis: A Chemical**, v. 210, p. 87-92, 2004.

KOÇ, S.N.; DAYIOĞLU, K.; ÖZDEMİR, H. Oxidative dehydrogenation of propane over  $V_2O_5$  and  $K_2O-V_2O_5$  impregnated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. **Turkish Journal of Chemistry,** v. 40, n. 2, p. 314-320, 2016.

KONDRATENKO, E.V.; BAERNS, M. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of  $O_2$  and  $N_2O$ —the role of vanadia distribution and oxidant activation. **Applied Catalysis A: General,** v. 222, p. 133-143, 2001.

KORANNE, M.M.; GOODWIN, J.G.; JR.; MARCELIN, G. Characterization of silica- and - alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction. **Journal of Catalyst,** v. 148, p. 369- 377, 1994.

KUNG, M.C.; KUNG, H.H. Lean  $NO_x$  catalysis over alumina-supported catalysts. **Topic in Catalysis,** v. 10, p. 21-26, 2000.

LABHSETWAR, N.; BINIWALE, R.B.; KUMAR, R.; RAYALU, S.; DEVOTTA, S. Catalysis Surveys from Asia, v. 10, n. 1, p. 55-64, 2006.

LEMONIDOU, A.A.; NALBANDIAN, L. VASALOS, I.A. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts. Effect of support and alkali promoter. **Catalysis Today,** v. 61, p. 333-341, 2000.

LOWEL, S. Introduction to power surface area and porosity. 2nd ed. London: Champion and Haal, 1982.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. **Powder surface area and porosity.** New York: John Wiley & Sons, p. 462, 1979.

LIU, X.; XUE, H.; LI, X.; YAN, Z. Synthesis and hydrodesulfurization performance of hierarchical mesopores alumina. **Catalysis Today**, v. 158, p. 446-451, 2010.

LÓPEZ NIETO, J.M.; COENRAADS, R.; DEJOZ, A.; VAZQUEZ, M.I. The role of metal oxides as promoters of  $V_2O_5/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane. **Studies in Surface Science and Catalysis,** v. 110, p. 443-452, 1997.

MAKGOBA, N.P.; SAKUNEGA, T.M.; KOORTZEN, J.G.; SCHALKWYK, C.; BOTHA, J.M.; NICOLAIDES, C.P. Silication of  $\gamma$ -alumina catalyst during the dehydration of linear primary alcohols. **Applied Catalysis A: General,** v. 297, p. 145-150, 2006.

MARTÍNEZ-HUERTA, M.V.; GAO, X.; TIAN, H.; WACHS, I.E.; FIERRO, J.L.G., BAÑARES, M.A. Oxidative dehydration of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxidative catalysts: Relationship between molecular structure and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, p. 279-287, 2006.

MIRANDA, R.; COLLINS, D.J. Catalytic conversation of alcohols: role of sodium in altering the alkene products obtained with alumina catalysts. **Journal of Catalysis,** v. 88, p. 542-545, 1984.

MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUM, L. The effect of deactivation of  $V_2O_5/TiO_2$  (anatase) industrial catalyst on reactor behavior during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. **Applied Catalysis A:General**, v. 170, n. 1, p. 33-49, 1998.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today,** v. 27, p. 497-532, 1996.

OLIVAS, C.; CAPPELI, S.; ROSSETI, I.; BALLARINI, N.; CAVANI, F.; FORNI, L. EPR enlightening some aspects of propane ODH over  $VO_x$ -SiO<sub>2</sub> and  $VO_x$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Chemical Engineering Journal, v. 154, p. 131-136, 2009.

OVSITSERA,O.; SCHOMAECKERA, R; KONDRATENKOB, E.V.; WOLFRAMC, T.; TRUNSCHKEC, A. Highly selective and stable propane dehydrogenation to propene over dispersed VO<sub>x</sub>-species under oxygen-free and oxygen-lean conditions. **Catalysis Today**, v. 192, p. 16–19, 2012.

PARTHASARATHI, R.S.; ALABDULJABBAR, S.S. HS-FCC High-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family. **Applied Petrochemical Research,** v. 4, p. 441-444, 2014.

PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, JCPDS. Pensylvania: International Center for Diffraction Data, 2002 (CD-ROM).

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today, v. 34, n. 3–4, p. 281-305, 1997.

PERI, J.B. A model for the surface of  $\gamma$ -alumina. The Journal of Physical Chemistry, v. 69, n-1, p. 220-230, 1965.

PIECK, C.L.; BAÑARES, M.A.; FIERRO, J.L.G. Propane oxidative dehydrogenation on VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 1-7, 2004.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today,** v. 41, n. 1-3, p. 129-137, 1998.

PLOTKIN, J.S. **The propylene gap:** how can it be filled? 2015. Dispinível em: < <u>http://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-gap-how-can-it-be-filled.html</u>>. Acesso em: 22 fev. 2016.

REDDY, E.P.; VARMA, R.S. Preparation, characterization, and activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Journal of catalysis**, v. 221, p. 93-101, 2004.

ROOZEBOOM, F.; MITTELMEIJERHAZELEGER, M.C.; MOULIJN, J.A.; MEDEMA, J.; DEBBER, V.H.J.; GELLINGS, P.J. Vanadium-oxide monolayer catalysts: a ramanespectroscopic and temperature-programmed reduction study of monolayer and crystal-type vanadia on various supports. **Journal of Physical Chemistry**, v. 84, n. 21, p. 2783-2791, 1980.

ROSSETTI, I.; MANCINI, G.F.; GHIGNA, P.; SCAVINI, M.; PIUMETTI, M.; BONELLI, B.; CAVANI, F.; COMITE, A. Spectroscopic enlightening of the local structure of  $VO_x$  active sites in catalysts for the odh of propane. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 116, p. 22386-22398, 2012.

SADRAMELI, S.M. Thermal /catalytic cracking of hydrocarborns for the production of olefins: a state-of-the-art review I: thermal cracking review. **Fuel**, v. 140, p. 102-115, 2015.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Analise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, p. 11-16, 1993.

SCHWARZ, J. A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 477-510, 1995.

SHEE, D.; RAO; T.V.M.; DEO,G. Kinetic parameter estimation for supported vanadium oxide catalysts for propane ODH reaction: effect of loading and support. **Catalysis Today**, v. 118, p. 288-297, 2006.

SHIMIZU, R.; FUCHIKAMI, T. Theoretical study of vanadium-catalyzed butane oxidation. **Catalysis Today,** v. 71, n. 1-2, p. 137-143, 2001.

SLOCZYNSKI, J. kinetics and mecanism of reduction and reoxidation of the alcali metal promoted vanadia-titania catalysts. **Applied Catalysis A: General,** v. 146, p. 401-423, 1996.

SOARES NETO, T.G; GOBBO-FERREIRA, J.; COBO, A.J.C.; CRUZ, G.M. Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in satellite propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering,** v. 20, n.3, p. 273- 282, 2003.

SOHLBERG, K.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S.J. Surface reconstruction and the difference in surface acidity between  $\gamma$  and  $\eta$ -alumina. Journal of the American Chemical Society, v. 123, p. 26-29, 2001.

SRINIVASAN, S.; NARAYANAN, C.R., BIAGLOW, A.; GORTE, R.; DATYE, A.K. The role of sodium and structure on the catalytic behavior of alumina: I. isopropanol desydration activity. **Applied Catalyst A**, v. 132, p. 271-287, 1995.

SURNEV, S.; RAMSEY, M.G.; NETZER, F.P. Vanadium oxide surface studies. **Progress in Surface Science,** v. 73, p. 117-165, 2003.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TIAN, H.; ROSS, E.; WACHS, I.E. Quantitative determination of the speciation of surface vanadium oxides and their catalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 110, p. 9593-9600, 2006.

TUREK, A.M.; WACHS, I.E.; DECANIO, E. Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysis: an infrared spectroscopy study. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 96, p. 5000-5007, 1992.

VERSTRETE, J.; COUPARD, V.; THOMAZEAU, P., ETIENNE, P. Study of direct and indirect naphtha recycling to a resid FCC unit for maximum propylene production. **Catalysis Today,** v. 106, p. 62-71, 2005.

VIEIRA, R.; NETTO, D.B.; BERNHARDT, P.; LEDOUX, M.J.; PHAM-HUU, C. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídeo suportado em compósitos á base de nanofibras de carbono para propulsão espacial: testes em condições reais. **Química Nova,** v. 28, n. 1, p. 42-45, 2005.

WACHS, I.E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transaction**, v. 42, p. 11762, 2013.

WACHS, I.E. Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts. A: Physicochemical and Engeneering Aspects, v. 105, p. 143-149, 1995.

WACHS, I.E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today,** v. 27, p. 437-455, 1996.

WACHS, I.E.; DEO, G.; WECKHUYSEN, B.M.; ANDREINI, A.; VUURMAN, M.A.; BOER, M.; AMIRIDIS, M.D. Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over supported vanadia catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 61, p. 211-221, 1996.

WACHS, I.E.; WECKHUYSEN, B.M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. **Applied Catalysis A: General,** v. 157, p. 67-90, 1997.

WANG, J.A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O., LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Aluminum local environmental and defects in the crystalline structura of sol-gel alumina catalyst. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, p. 299-303, 1999.

WANG, C.B.; CAI, Y.; WACHS, I.E. Reaction-Induced spreading of metal oxides onto surfaces of oxides supports during alcohol oxidation: phenomenon, nature, and mechanisms. **Langmuir,** v. 15, p. 1223-1235, 1999.

WECKHUYSEN, B. M.; KELLER, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 25-46, 2003.

WISCHERT, R.; LAURENT, P.; COPÉRET, C.; DELBECQ, F., SAUTET, P.  $\gamma$ -alumina: the essential and unexpected role of the water for the structure, stability, and reactivity of the "defect" site. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 14430-14449, 2012.

YEOM, Y.H.; LI, M.; SACHTLER, W.M.H.; WEITZ, E. A study of the mechanism for  $NO_x$  reduction with ethanol on  $\gamma$ -alumina supported silver. **Journal of Catalysis,** v. 238, p. 100-110, 2006.

YUNBO, Y.; HE, H.; FENG, Q.; GAO, H.; YANG, X. Mechanism of the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $C_2H_5OH$  over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applied Catalysis B: Environment, v. 49, p. 159-171, 2004.

ZENG, D.; FANG, H.; ZHENG, A.; XU, J.; CHEN, L.; YANG, J.; WANG, J.; YE, C.; DENG, F. Selective oxidation of methanol over supported vanadium oxide catalysts as studied by solid-state NMR spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 270, p. 257-263, 2007.