

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MELQUISEDEC ALVES DE OLIVEIRA

**Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores
 V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 dopados pelo metal alcalino potássio na reação de
desidrogenação oxidativa do propano**

Lorena - SP

2013

MELQUISEDEC ALVES DE OLIVEIRA

**Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores
 V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 dopados pelo metal alcalino potássio na reação de
desidrogenação oxidativa do propano**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, como requisito 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

Agosto, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Oliveira, Melquisedec Alves de

Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3$
dopados pelo metal alcalino potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano. /
Melquisedec Alves da Oliveira. – edição reimpr. e corr. - 2013
134 p: il.

Dissertação (Mestre 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, 2013.

Orientador: Gilberto Garcia Cortez.

1. Desidrogenação oxidativa 2. Propano 3. Propeno 4. Catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3$
5. Potássio como promotor. I. Título. II. Cortez, Gilberto Garcia, orient.

66.097 - CDU

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e amizade durante este e em todos os momentos importantes de minha vida.

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

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues do INPE, pela contribuição intelectual ao meu trabalho e pela disponibilização da estrutura do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), durante a síntese dos suportes utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos de Queiroz, pela participação na banca da minha qualificação e pelas sugestões para melhoria da dissertação.

A toda equipe do LCP-INPE pelo apoio e amizade, e em especial, ao Dr. Cramer Vieira Gomes, ao Jorge Damião e à Talita Cabral pela colaboração na metodologia de síntese dos suportes preparados neste trabalho e nas análises de volumetria de nitrogênio.

À Dra. Fabiana Dias do INPE, pela colaboração na análise de espectroscopia de absorção atômica.

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

À secretária Fátima, da EEL/USP, pelo atendimento às solicitações e atenção.

A todos da biblioteca, e em especial, ao Joel, pelo treinamento e suporte na utilização das plataformas de pesquisa científica.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Escola de Engenharia de Lorena pela oportunidade concedida e a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

OLIVEIRA, Melquisedec Alves de, **Síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3$ dopados pelo metal alcalino potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano**. 2013. 134 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2013.

Catalisadores baseados em óxidos metálicos têm sido muito utilizados nos últimos anos para a desidrogenação oxidativa de alcanos leves. Dentre os principais catalisadores, estão os sistemas contendo V_2O_5 , Nb_2O_5 e Al_2O_3 . O processo de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) representa uma via alternativa importante para a produção de propeno sob menores temperaturas, porém sua prática vem sendo limitada pela diminuição dos valores de seletividade ao propeno com o aumento da conversão do reagente. Metais alcalinos, dentre eles o potássio, são frequentemente utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva com o objetivo de proporcionar melhores seletividades catalíticas aos mecanismos de reação, devido à redução da acidez e ao aumento da basicidade na superfície dos catalisadores. O projeto proposto tem como objetivo principal criar uma metodologia de síntese de novos suportes $Nb_2O_5-Al_2O_3$ e catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3$ dopados com potássio a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Para tanto, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: espectrometria de absorção atômica, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), volumetria de N_2 , difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). As características ácidas e/ou básicas e a atividade catalítica dos suportes e catalisadores foram medidas pelas reações de decomposição do isopropanol e de desidrogenação oxidativa do propano, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Desidrogenação oxidativa. Propano. Propeno. Catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3$. Potássio como promotor.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Melquisedec Alves de, **Synthesis, characterization and catalytic evaluation of V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 potassium-doped catalysts for oxidative dehydrogenation of propane reaction.** 2013. 134 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2013.

Catalysts based on metal oxides have been extensively used in recent years for the oxidative dehydrogenation of light alkanes. Among the main catalysts, there are the systems containing V_2O_5 , Nb_2O_5 e Al_2O_3 . The oxidative dehydrogenation of propane (ODH) provides a potential low-temperature route for the synthesis of propylene, but its practice has been limited by a marked decrease in propene selectivity with increasing conversion of reactant. Alkali metals, such as potassium, are frequently used as promoters in selective oxidation reactions with the objective of providing higher selectivity in catalytic reaction mechanisms, due to the reduced acidity and increasing basicity of the catalysts surface. The considered project has as major objective create a new synthesis methodology of Nb_2O_5 - Al_2O_3 supports and V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 potassium-doped catalysts to be used in petrochemical processes for the production of light olefins. For in such a way, the following characterization techniques were used: atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma optic emission spectroscopy (ICP-OES), N_2 volumetry, X-ray diffractometry (XRD) and temperature programmed reduction (TPR). The properties acid and/or basic and the catalytic activity of supports and catalysts were evaluated by the isopropanol decomposition and oxidative dehydrogenation of propane reactions, respectively.

Keywords: Oxidative dehydrogenation. Propane. Propylene. V_2O_5 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 catalysts. Potassium as a promoter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência de transformações térmicas dos hidratos de alumínio (WEFERS; MISRA, 1987).....	21
Figura 2 - Poliformismo do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura (KO; WEISSMAN, 1990).....	24
Figura 3 - Representação esquemática das configurações moleculares dos óxidos de vanádio suportados (WECKHUYSEN; KELLER, 2003).....	29
Figura 4 - Parâmetros que afetam as principais propriedades dos catalisadores obtidos por precipitação (CAMPANATI et al., 2003).....	34
Figura 5 - Mecanismo de formação de sols e floculados (PEREGO; VILLA, 1997).....	36
Figura 6 - Reações paralelas e consecutivas envolvidas na ODH do propano.....	38
Figura 7 - Fluxograma do processo de preparação do suporte alumina.....	44
Figura 8 - Fluxograma do processo de preparação dos suportes γ NbAl.....	46
Figura 9 - Fluxograma do processo de preparação dos catalisadores 4V/ γ NbAl.....	47
Figura 10 - Rotoevaporador utilizado na preparação dos catalisadores.....	48
Figura 11 - Fluxograma do processo de preparação dos catalisadores KV/ γ NbAl.....	49
Figura 12 - (a) Modelos de isotermas de adsorção de N ₂ e (b) modelos de histereses (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987 Adaptado).....	56
Figura 13 - Condição de “reflexão” de Bragg.....	57
Figura 14 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.....	60
Figura 15 - Conjunto operacional para a reação catalítica de decomposição do isopropanol.....	61
Figura 16 - Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.....	65
Figura 17 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos suportes Al ₂ O ₃ , 15NbAl, 30NbAl e 45NbAl.....	71

Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.....	72
Figura 19 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.....	73
Figura 20 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os suportes Al ₂ O ₃ , 15NbAl, 30NbAl e 45NbAl.....	74
Figura 21 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.....	75
Figura 22 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores KV/15NbAl, KV/30NbAl e KV/45NbAl.....	76
Figura 23 - Difratomogramas de raios X: (a) Precursor Al(OH) ₃ e AlOOH, (b) γ/η -Al ₂ O ₃	79
Figura 24 - Difratomogramas de raios X: (a) γ/η -Al ₂ O ₃ calcinada a 600°C, (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) 15NbAl, (d) 4V/15NbAl, (e) KV/15NbAl, (f) V ₂ O ₅ mássico.....	80
Figura 25 - Difratomogramas de raios X: (a) γ/η -Al ₂ O ₃ calcinada a 600°C, (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) 30NbAl, (d) 4V/30NbAl, (e) KV/30NbAl, (f) V ₂ O ₅ mássico.....	82
Figura 26 - Difratomogramas de raios X: (a) γ/η -Al ₂ O ₃ calcinada a 600°C, (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) 45NbAl, (d) 4V/45NbAl, (e) V ₂ O ₅ mássico.....	83
Figura 27 - Perfis de RTP: (a) Nb ₂ O ₅ (mássico), (b) 15NbAl, (c) 4V/15NbAl, (d) KV/15NbAl, (e) V ₂ O ₅ mássico.....	86
Figura 28 - Perfis de RTP: (a) Nb ₂ O ₅ (mássico), (b) 30NbAl, (c) 4V/30NbAl, (d) KV/30NbAl, (e) V ₂ O ₅ mássico.....	88
Figura 29 - Perfis de RTP: (a) Nb ₂ O ₅ (mássico), (b) 45NbAl, (c) 4V/45NbAl, (d) KV/45NbAl, (e) V ₂ O ₅ mássico.....	89
Figura 30 - Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol.....	93
Figura 31 - Atividade catalítica do suporte 15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	94
Figura 32 - Atividade catalítica do catalisador 4V/15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	95
Figura 33 - Atividade catalítica do catalisador KV/15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	96

Figura 34 - Atividade catalítica do suporte 30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	97
Figura 35 - Atividade catalítica do catalisador 4V/30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	97
Figura 36 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	98
Figura 37 - Atividade catalítica do suporte 45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	99
Figura 38 - Atividade catalítica do catalisador 4V/45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	100
Figura 39 - Atividade catalítica do catalisador KV/45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.....	101
Figura 40 - Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.....	103
Figura 41 - Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 15NbAl, (b) 4V/15NbAl e (c) KV/15NbAl.....	104
Figura 42 - Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 30NbAl, (b) 4V/30NbAl e (c) KV/30NbAl.....	105
Figura 43 - Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 45NbAl, (b) 4V/45NbAl e (c) KV/45NbAl.....	106
Figura 44 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para a relação molar (C ₃ H ₈ , O ₂ , He) = (2, 5, 4).....	111
Figura 45 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para a relação molar (C ₃ H ₈ , O ₂ , He) = (3, 4, 4).....	112

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Teor de sódio das amostras de água resultantes das etapas de lavagem e da água-mãe obtida após a filtração.....68
- Tabela 2** - Resultados da análise ICP-OES dos suportes γ NbAl.....69
- Tabela 3** - Área específica total, volume de poros e diâmetro médio de poros dos suportes e catalisadores.....69
- Tabela 4** - Velocidade de formação dos produtos (VFP) para 10% de conversão do isopropanol.....102
- Tabela 5** - Atividade catalítica na reação de DOP para conversão de 10% do propano...110
- Tabela 6** - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para conversão de 10% do propano, utilizando-se diferentes relações molares.....112

LISTA DE SIGLAS

BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyer e Halenda
DCT	Detector de Condutividade Térmica
DRX	Difratometria de Raios X
DOP	Desidrogenação Oxidativa do Propano
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
RTP	Redução à Temperatura Programada
ODH	Desidrogenação oxidativa, do inglês “Oxidative Dehydrogenation”
VFP	Velocidade de Formação dos Produtos

LISTA DE SÍMBOLOS

γ - Al_2O_3	gama - alumina
T - Nb_2O_5	fase cristalina do pentóxido de nióbio denominada T
TT - Nb_2O_5	fase cristalina do pentóxido de nióbio denominada TT
B - Nb_2O_5	fase cristalina pentóxido de nióbio denominada B
M - Nb_2O_5	fase cristalina do pentóxido de nióbio denominada M
H - Nb_2O_5	fase cristalina do pentóxido de nióbio denominada H
δ - Al_2O_3	delta - alumina
α - Al_2O_3	alfa - alumina
η - Al_2O_3	eta - alumina
θ - Al_2O_3	teta - alumina
κ - Al_2O_3	kappa - alumina
χ - Al_2O_3	chi - alumina
ρ - Al_2O_3	ro - alumina
ΔH	variação de entalpia
$T_{\text{máx}}$	temperatura máxima de consumo de H_2
yNbAl	suportes nióbia-alumina (y = 15%, 30% e 45% de Nb_2O_5)
4V/yNbAl	catalisadores baseados em pentóxido de vanádio suportado sobre nióbia-alumina (4V = 4 átomos de vanádio/ nm^2 do suporte e y = 15%, 30% e 45% de Nb_2O_5)
KV/yNbAl	catalisadores baseados em pentóxido de vanádio suportado sobre nióbia-alumina e dopados com potássio (K = potássio e y = 15%, 30% e 45% de Nb_2O_5)
S_g	área específica (m^2/g)
P/P_0	razão entre a pressão de equilíbrio (P) e a pressão de saturação do N_2
V_p	volume de poros
D_p	diâmetro médio de poros
2 θ	dois teta, parâmetro angular utilizado em difração de raios X
β - $(\text{Nb},\text{V})_2\text{O}_5$	fase cristalina formada pelos óxidos de nióbio e de vanádio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	ÓXIDO DE ALUMÍNIO	20
2.1.1	ALUMINA COMO CATALISADOR.....	20
2.2	ÓXIDO DE NIÓBIO	23
2.2.1	ÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR.....	23
2.3	ÓXIDO DE VANÁDIO.....	27
2.3.1	ÓXIDO DE VANÁDIO COMO CATALISADOR	27
2.4	METAIS ALCALINOS COMO PROMOTORES.....	31
2.5	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES	33
2.6	REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO.....	37
3	OBJETIVOS.....	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	42
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	42
4.2.1	SUPORTES	42
4.2.2	CATALISADORES.....	46
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES ...	50
4.3.1	ANÁLISE QUÍMICA	50
4.3.2	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO	51
4.3.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	56
4.3.4	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).....	58

4.4	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA	59
4.4.1	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	59
4.4.2	REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
5.1	ANÁLISE QUÍMICA	68
5.1.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	68
5.1.2	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES).....	68
5.2	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO	69
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	79
5.4	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA.....	85
5.5	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA	93
5.5.1	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	93
5.5.2	REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO.....	103
6	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS.....	119
	ANEXOS	132
	ANEXO A – Posição dos picos da fase Bayerita obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 12-0457	132
	ANEXO B - Posição dos picos da fase Boehmita obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 05-0190	132
	ANEXO C - Posição dos picos da fase γ -Al ₂ O ₃ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 10-0425	132

ANEXO D - Posição dos picos da fase η -Al ₂ O ₃ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 21-0010.....	133
ANEXO E - Posição dos picos do Nb ₂ O ₅ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 07-0061	133
ANEXO F - Posição dos picos do V ₂ O ₅ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 09-387	134

1 INTRODUÇÃO

A desidrogenação catalítica de parafinas é um caminho alternativo para produção de olefinas leves e tem sido usada comercialmente desde a década de 1930, enquanto o processo de desidrogenação catalítica empregando oxigênio (desidrogenação oxidativa-ODH) vem sendo aplicado recentemente (BHASIN et al., 2001). O processo convencional de desidrogenação catalítica de parafinas é um processo endotérmico (com um consequente consumo de combustível para fornecer o calor de reação) e limitado termodinamicamente. Neste contexto, a reação de ODH do propano representa uma via alternativa importante para a produção de propileno, pois é um processo exotérmico e não apresenta limitações termodinâmicas (BETTAHAR et al., 1996). Catalisadores de óxidos metálicos puros ou suportados têm sido muito utilizados nos últimos anos para a desidrogenação oxidativa de alcanos leves, sendo os mais comuns o V_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5 . Atualmente a grande maioria dos catalisadores de óxidos inorgânicos apresenta maior atividade catalítica sob elevadas temperaturas, embora nessas condições a seletividade a propeno seja prejudicada pela formação de subprodutos como CO e CO_2 .

Os óxidos metálicos suportados são formados quando o componente ativo, geralmente um óxido metálico, é disperso sobre a superfície de outro óxido metálico como suporte, para formação de uma camada bidimensional das espécies. Este óxido suporte deve possuir uma área específica razoavelmente elevada, ser estável termicamente sob determinadas condições reacionais e fornecer as propriedades físico-químicas necessárias para uma alta atividade das espécies ativas durante a reação (CHERIAN; RAO; DEO, 2003).

Aluminas de transição são amplamente utilizadas como catalisadores e suportes em vários processos relacionados à indústria petroquímica e ao refino do petróleo (GAJARDO; GRANGE; DELMON, 1980; ISMAGILOV; SHKRABINA; KORYABKINA, 1999). A extensa aplicação de aluminas de transição em catálise é explicada pelas suas propriedades particulares que combinam elevadas áreas específicas, estabilidade térmica elevada e resistência mecânica, aliadas ao fato de suas propriedades ácido-básicas e porosidade poderem variar em uma extensão relativamente grande. A fase de transição da alumina mais utilizada em catálise é a $\gamma-Al_2O_3$, devido principalmente a sua elevada área específica se comparada às outras fases de aluminas (BAUMAN et al., 2005; HORIUCHI et al., 2001). Dentre os métodos de síntese de aluminas ativas, o método

da precipitação química apresenta-se como sendo um dos mais comuns, devido a sua simplicidade, facilidade operacional e uniformidade dos produtos obtidos e, segundo Hochepped e Nortier (2002), as condições de precipitação exercem grande influência na microestrutura do precursor obtido.

Nióbio é um componente ativo de muitos sistemas catalíticos e suas propriedades têm sido estudadas ao longo dos anos. Atualmente o foco das pesquisas no ramo da catálise está nos materiais de nióbio na forma de compostos / complexos, óxidos mistos, óxidos suportes e fases superficiais de nióbio (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES; 2009; TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003). O pentóxido de nióbio apresenta várias estruturas cristalinas, sendo inicialmente uma fase amorfa que cristaliza aproximadamente a 500°C (forma TT ou T), uma fase intermediária que cristaliza em torno de 800°C, forma M ou B e por último, em temperatura próxima a 1000°C, cristaliza-se como fase H (KO; WEISSMAN, 1990).

As principais características dos compostos de nióbio são o seu efeito como promotor e como suporte. O óxido de nióbio quando adicionado em pequenas quantidades à maioria dos catalisadores pode promover o aumento da atividade, da seletividade e do tempo de vida destes sistemas (TANABE, 2003). A atuação de compostos de nióbio como promotor e suporte vêm sendo estudada nos últimos anos em diversas aplicações catalíticas, como na desidrogenação oxidativa do etano por óxidos mistos de V, Mo e Nb (BURCH; SWARNAKAR, 1991; DESPONDS; KEISKI; SOMORJAI, 1993), na desidrogenação oxidativa do propano pelos óxidos V_2O_5/Nb_2O_5 (SMITS; SESHAN; ROSS, 1993) e na hidrogenação do CO por catalisadores Rh/ Nb_2O_5 (INOUE; IIZUKA; TANABE, 1989).

Catalisadores de óxidos de vanádio suportados têm sido amplamente estudados em reações de interesse comercial, tais como na oxidação seletiva do *o*-xileno em anidrido ftálico (MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998), na amoxidação de alquil aromáticos a nitrilos aromáticos (ANDERSSON; HANSEN; SANATI, 1990), na redução catalítica de NO_x com NH_3 (CASAGRANDE et al., 1999), na desidrogenação oxidativa de alcanos a olefinas (CORTEZ; BAÑARES, 2002), na obtenção de anidrido maleico a partir da oxidação do butano (SHIMIZU; FUCHIKAMI, 2001) e na oxidação seletiva do metanol em formaldeído (MILLER; LAKSHMI, 2000) ou formiato de metila (BUSCA; ELMI; FORZATTI, 1987).

As propriedades catalíticas da fase ativa do óxido de vanádio suportado são influenciadas principalmente pela sua dispersão e natureza do suporte (CHARY et al.,

2004). Tais propriedades dos óxidos de vanádio, entre elas o seu forte caráter redox, têm sido relacionadas à modificação na coordenação e na natureza das espécies VO_x na superfície dos óxidos suportes. Com o objetivo de compreender a influência do suporte, um grande número de pesquisas tem se dedicado ao estudo de sistemas em monocamadas (dispersões monomoleculares nas quais o óxido é fortemente influenciado pelo suporte), para otimizar a dispersão dos sítios ativos (BOND; TAHIR, 1991; DEO; WACHS; HABER, 1994).

Metais alcalinos são frequentemente utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva com o objetivo de proporcionar melhores seletividades catalíticas aos mecanismos de reação (ZHAO et al., 2006). A adição de potássio, ou metais alcalinos de uma forma geral, em catalisadores de óxidos mistos tem sido reportada como sendo benéfica em termos de seletividade para produção de olefinas na desidrogenação oxidativa do propano e n-butano, em função da redução da acidez e do aumento da basicidade na superfície dos catalisadores (GRZYBOWSKA et al., 1994; LEMONIDOU; NALBANDIAN; VASALOS, 2000).

Neste 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 de sua aplicação na reação de desidrogenação oxidativa de parafinas leves para produção de olefinas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

2.1.1 ALUMINA COMO CATALISADOR

As aluminas, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, são sólidos formados por aquecimento do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, a temperaturas elevadas. A obtenção de aluminas a partir dos seus precursores cristalinos sob temperaturas abaixo de 1000°C geram as chamadas aluminas de transição, que foram designadas pelas seguintes letras gregas: alfa (α), gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kappa (κ), e chi (χ) (AUROUX; GERVASINI, 2003). As aluminas de transição apresentam uma grande aplicação na área de catálise heterogênea, seja como catalisador ou como suporte para outros óxidos devido, principalmente, à sua elevada área específica, que é mantida, segundo a literatura, até a temperatura de 1000°C , sendo a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mais utilizada (BAUMAN et al., 2005; HORIUCHI et al., 2001; KIYOHARA et al., 2000).

A principal matéria-prima para a produção da alumina é a bauxita, que tem em sua composição hidróxido de alumínio, hidróxido e óxido de ferro, dióxido de titânio, e minerais de aluminossilicato. O método mais econômico para o beneficiamento da bauxita é baseado no processo Bayer, que foi desenvolvido para o refinamento do alumínio no século XIX. Quando hidróxidos de alumínio ou óxidos hidróxidos são submetidos a um tratamento térmico, eles sofrem uma série de alterações estruturais e de composição, formando as aluminas de transição, antes de serem convertidos para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas transformações térmicas geram uma perda de massa em torno de 34% e 15% para os trihidróxidos e óxidos hidróxidos, respectivamente. As modificações na conformação dos cristais primários e agregados de cristais que ocorrem durante o tratamento térmico da alumina levam ao aumento da sua porosidade interna, o que pode levar ao aumento da área específica do material. Tais aluminas de transição têm sido objeto de numerosas pesquisas devido a sua atividade superficial, capacidade de sorção e aplicação na catálise heterogênea (WEFERS; MISRA, 1987). A Figura 1 mostra a sequência de decomposição dos hidróxidos de alumínio em função da temperatura, gerando as diferentes fases de transição do óxido de alumínio até a sua conversão a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

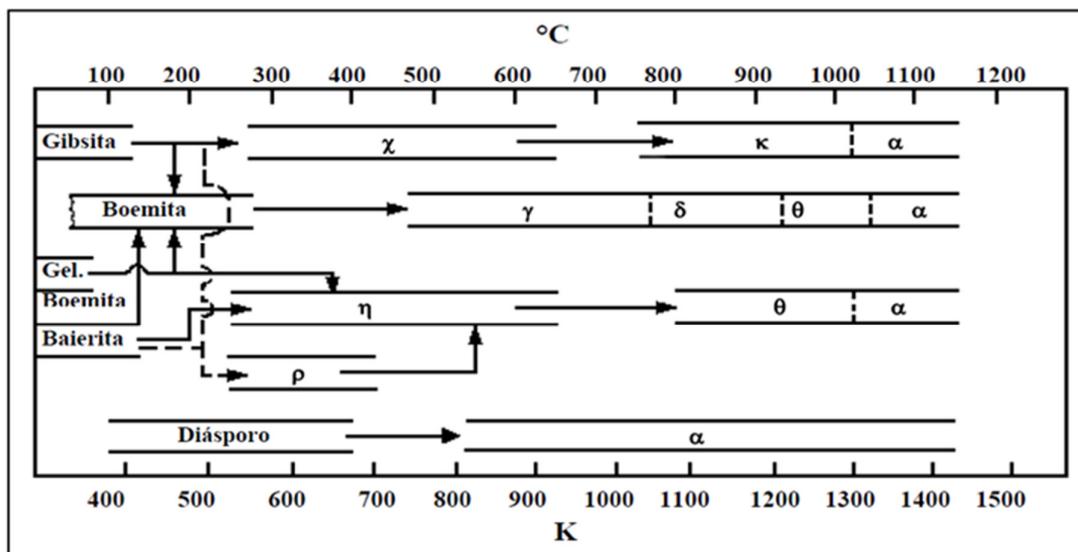


Figura 1- Sequência de transformações térmicas dos hidróxidos de alumínio (WEFERS; MISRA, 1987).

A acidez intrínseca da alumina é uma de suas características mais importantes para aplicação catalítica destes compostos. A combinação de dois grupos vizinhos OH para formar água durante o processo de desidratação, expõem íons Al^{+3} superficiais, que, devido à sua deficiência eletrônica, se comportam como sítios ácidos de Lewis. Por outro lado, os grupos hidroxilas superficiais retidos durante a decomposição térmica do hidróxido de alumínio comportam-se como sítios ácidos de Brønsted (WEFERS; MISRA, 1987). Tais sítios ácidos de Lewis e Brønsted têm sido considerados como centros ativos das aluminas ativas. Peri (1965) definiu os sítios ácidos fortes presentes na alumina como sendo defeitos em sua estrutura causados durante o seu processo de desidratação, caracterizando-se por defeitos do tipo vacâncias triplas de ânions formados com o aumento no grau de desidratação do óxido de alumínio, constituindo-se em fortes sítios ácidos, pois promovem a exposição de íons Al^{+3} em suas camadas subjacentes.

Aluminas ativas são utilizadas em muitos processos na área da catálise, como catalisadores ou suportes para outros compostos cataliticamente ativos. A desidratação de álcoois sobre aluminas ativas para produzir éter ou olefinas é um dos mais antigos processos catalíticos. Estudos reportados na literatura mostram que as moléculas do álcool ligam-se à superfície da alumina por pontes de hidrogênio e os grupos funcionais presentes nos compostos funcionam cada um como doador e receptor de prótons. Neste mecanismo, um próton H^+ é transferido ao oxigênio do álcool a partir do grupo hidroxila superficial da alumina, facilitando a transferência de um íon H^+ do carbono vizinho para um átomo de

oxigênio básico na superfície. Um produto olefínico é então desorvido e a molécula de água permanece adsorvida na superfície e age como um inibidor da reação (NARAYANAN et al., 1992; TAKAHASHI et al., 2005). Pesquisas visando uma maior seletividade para a obtenção de olefinas pela desidratação de álcoois utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador vêm sendo realizadas, tais estudos buscam mecanismos para a diminuição do número de sítios ácidos da alumina, aos quais é atribuído o aumento na velocidade de isomerização dos produtos olefínicos no processo, diminuindo a sua seletividade pela geração de subprodutos. Dentre estes estudos, podemos citar o emprego de cátions metálicos para a modificação do catalisador (SIDDHAN; NARAYANAN, 1981; SRINIVASAN et al., 1995).

Alumina aplicada como suporte para outras fases ativas de catalisadores é amplamente utilizada nas indústrias química e de petróleo. Em geral, os catalisadores aplicados a estes seguimentos devem ter elevada área específica e elevada porosidade, Uma das aplicações mais recentes da alumina como suporte é na redução seletiva de óxidos de nitrogênio emitidos em gases de motores a combustão. O emprego da alumina como suporte para esta reação é atribuído principalmente à sua alta atividade e estabilidade. Tem sido reportado que a alumina apresenta boa capacidade para dispersão de cátions dos metais de transição utilizados como fase ativa para a redução do NO_x a N_2 . Um dos catalisadores mais eficientes para esta aplicação é $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de forma que os sítios ativos para a redução do óxido de nitrogênio são atribuídos aos cátions isolados Cu^{+2} suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SEKER et al., 2002; SHIBATA et al., 2002; YAMAMOTO et al., 2002; YAN et al., 1997).

Alumina vem sendo amplamente utilizada como suporte em reações de desidrogenação catalítica de alcanos para produção de olefinas. A desidrogenação oxidativa (ODH) ou não oxidativa de hidrocarbonetos em seus alcenos correspondentes é um processo industrialmente importante devido à crescente demanda de olefinas, que são utilizadas como matéria-prima para a indústria petroquímica. Para a reação de desidrogenação oxidativa de alcanos, a alumina vem sendo utilizada como suporte para uma gama de metais, tais como o V, Nb, Mg, Cr, Mo, entre outros (PORTELA; GRANGE; DELMON, 1995; IWASAWA et al, 1996). Cherian et al. (2002) estudaram o efeito do teor de Cr_2O_3 suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação úmida a partir de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio sobre o suporte Al_2O_3 . Os sólidos resultantes foram

calcinados a 600°C por 6h. A análise dos difratogramas de raios X mostrou a presença de picos característicos referentes aos cristais de Cr₂O₃ no suporte γ -Al₂O₃, para cargas acima de 20% de óxido de cromo, o que foi atribuído à formação de uma monocamada de óxido de cromo no suporte. Os resultados de atividade catalítica foram medidos numa faixa de temperatura entre 380°C e 500°C através da reação de desidrogenação oxidativa do propano. A 400°C o suporte γ -Al₂O₃ puro não mostrou qualquer atividade para a desidrogenação catalítica. Os autores observaram que a conversão do propano e a seletividade ao propeno aumentaram com o teor de óxido de cromo e a 400°C atingiram valores máximos de 3,1% e 78%, respectivamente, para uma carga de 15% de Cr₂O₃ no suporte, teor considerado limite para a formação de uma monocamada na superfície da alumina. Para teores de Cr₂O₃ maiores do que 15% houve diminuição na conversão do propano devido a presença de óxido de cromo na forma de cristais. A seletividade a propeno aumentou para teores de Cr₂O₃ maiores do que 15%, o que segundo os autores foi atribuído a uma menor exposição dos sítios ácidos superficiais do suporte γ -Al₂O₃.

2.2 ÓXIDO DE NIÓBIO

2.2.1 ÓXIDO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR

Compostos de nióbio vêm sendo considerados como importantes materiais e catalisadores para várias reações. Os diferentes comportamentos catalíticos dos materiais contendo nióbio em relação aos seus elementos vizinhos na tabela periódica, embora haja pouca diferença na eletronegatividade e no raio iônico entre eles, tem sido o foco de estudo de muitos pesquisadores ao longo dos anos (TANABE, 2003).

A alta estabilidade e a forte interação entre o metal e o suporte promovidos pelos compostos contendo nióbio são qualidades muito importantes para um bom catalisador, porém, uma característica desfavorável apresentada pelos óxidos de nióbio é a sua baixa mobilidade e redutibilidade. Para aplicações catalíticas a Temperatura *Tamman* dos materiais, temperatura na qual os átomos superficiais começam a se difundir, é muito importante. Para o óxido de nióbio esta temperatura fica em torno de 620°C, maior do que muitas temperaturas reacionais catalíticas, geralmente na faixa de 200°C a 600°C (WACHS et al., 2003). No entanto, para reações catalíticas em fase líquida ou sob elevadas temperaturas, a aplicação de catalisadores contendo óxido de nióbio é favorecida.

Do ponto de vista estrutural, o pentóxido de nióbio mássico apresenta diferentes comportamentos em função da temperatura, sendo mais ordenados sob altas temperaturas, porém, tal comportamento de cristalização tem sido associado aos materiais de partida do óxido, impurezas e interações com outros componentes. O Nb_2O_5 começa a cristalizar-se em temperaturas próximas a 500°C , sob a forma cristalina TT ou T e em torno de 800°C há a formação da fase denominada M ou B e sob 1000°C é formada a sua fase mais cristalina, denominada H. A Figura 2 mostra a transição das formas cristalinas do Nb_2O_5 em função da temperatura (KO; WEISSMAN, 1990).

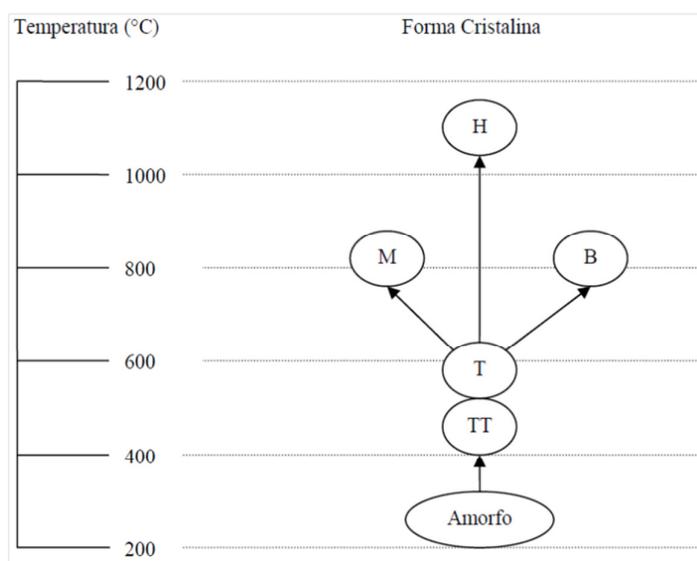


Figura 2 – Poliformismo do Nb_2O_5 em função da temperatura (KO; WEISSMAN, 1990).

Ko e Weissman (1990) observaram através da análise por microscopia eletrônica de alta resolução, que a forma TT apresenta uma estrutura cristalina similar à forma T, sendo as principais diferenças atribuídas à presença em sua estrutura de espécies monovalentes em substituição a átomos de oxigênio, tais como OH^- , Cl^- , ou também vacâncias, as quais foram primeiramente reportadas como sendo impurezas na estrutura cristalina. Os autores observaram através da análise dos difratogramas de raios X a presença de picos mais largos em certas reflexões na forma $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ em comparação com picos duplos na forma T, segundo os autores, esta diferença pode ser atribuída à possibilidade dos átomos de nióbio ocuparem uma grande área entre dois sítios cristalográficos semelhantes na fase TT, enquanto que na estrutura $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ os átomos podem ocupar somente um dos dois sítios equivalentes. As formas M-, B- e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ também possuem perfis cristalográficos semelhantes. Da análise por microscopia eletrônica de alta resolução concluiu-se que a

natureza da estrutura cristalina $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ pode ser mais bem explicada considerando-a como uma forma $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ mais desordenada. Como a forma M origina a forma cristalina H após um tratamento térmico adequado, ela pode ser definida como um precursor menos cristalizado da estrutura $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Catalisadores de óxido de nióbio suportados são constituídos por camadas bidimensionais de óxidos superficiais formadas pela reação entre o óxido de nióbio depositado e os grupos hidroxilas presentes na superfície dos óxidos suportes. A condição necessária para a formação de sobrecamadas superficiais do óxido metálico é a presença de hidroxilas reativas no óxido suporte. As espécies de óxido de nióbio superficiais possuem coordenação NbO_4 para baixas cargas de óxido de nióbio no suporte e, espécies $\text{NbO}_5/\text{NbO}_6$ altamente distorcidas são encontradas para uma elevada cobertura superficial. Estudos de espectroscopia Raman e Infravermelho revelaram que as espécies de nióbio superficiais possuem apenas uma ligação terminal $\text{Nb}=\text{O}$ e de 3 a 5 pontes Nb-O-M (onde M pode ser outro cátion Nb ou o cátion do suporte). As estruturas NbO_4 são espécies superficiais isoladas e aparecem em bandas Raman entre $980\text{-}990\text{ cm}^{-1}$, são presentes inicialmente em baixa cobertura de superfície no óxido suporte, enquanto que as estruturas $\text{NbO}_5/\text{NbO}_6$ são espécies polimerizadas (pontes Nb-O-Nb), sob média e alta cobertura superficial, identificadas em bandas Raman entre $930\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ e $630\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Uma exceção é para o sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, onde apenas espécies isoladas NbO_4 estão presentes devido a baixa densidade de grupos hidroxilas na superfície do suporte SiO_2 (WACHS et al., 2003).

As propriedades catalíticas do óxido de nióbio são fortemente afetadas pela natureza do óxido suporte e pela composição do catalisador (cobertura de óxido superficial). A temperatura de calcinação é um fator importante em relação à natureza das estruturas moleculares de óxido de nióbio, pois temperaturas intermediárias são necessárias para decompor os precursores de nióbio em seus óxidos superficiais e temperaturas acima dos 600°C pode levar ao aumento da cobertura superficial do óxido de nióbio, favorecendo a formação de estruturas Nb_2O_5 cristalinas. Para catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, resultados de espectroscopia Raman indicam a presença de grupos NbO_6 octaédricos altamente distorcidos dispersos na superfície do suporte para teores de Nb_2O_5 até 19% em peso no suporte. Acima deste teor, fases Nb_2O_5 cristalinas também podem estar presentes, o que indica a formação de uma monocamada de óxido de nióbio na alumina (JEHNG; WACHS, 1993).

A comparação entre medidas de acidez superficial e resultados obtidos por espectroscopia Raman para catalisadores de óxido de nióbio suportado em alumina indica que as bandas de absorção em 985, 935, 890 e 830 cm^{-1} presentes para baixas cargas de óxido de nióbio superficiais correspondem a presença de sítios ácidos de Lewis, sendo essas espécies superficiais estruturas NbO_6 octaédricas altamente distorcidas que possuem ligações $\text{Nb}=\text{O}$. Para elevados teores de óxido de nióbio no suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bandas Raman em 647 cm^{-1} , associadas a sítios ácidos de Brønsted são atribuídas a presença de espécies octaédricas NbO_6 levemente distorcidas e estruturas NbO_7 e NbO_8 , tais espécies são associadas a prótons H^+ que formam os sítios ácidos superficiais de Brønsted (JEHNG; WACHS, 1990).

As principais características apresentadas pelos materiais contendo nióbio são o seu efeito como promotor e o seu efeito como suporte para outras fases ativas do catalisador. A adição de óxido de nióbio geralmente leva a um aumento na atividade catalítica e na vida útil do catalisador, além de apresentarem um notável efeito como suporte para metais e óxidos metálicos. Catalisadores contendo óxido de nióbio exibem propriedades ácidas e redox, as quais são de grande interesse para aplicações catalíticas (TANABE, 2003).

A aplicação do Nb_2O_5 como fase ativa foi investigada por Viparelli et al. (1999) na reação de desidrogenação catalítica do propano. Catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e óxidos mistos $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ também suportados em TiO_2 foram preparados pelo método de impregnação incipiente utilizando oxalato de nióbio amoniacal e metavanadato de amônio como precursores para os catalisadores de nióbio e vanádio, respectivamente. Após a etapa de impregnação, os materiais foram secos a 110°C e calcinados a 550°C sob fluxo de ar durante 4 h. Os catalisadores mistos de nióbio e vanádio foram denominados $x\text{V}_y\text{Nb}/\text{Ti}$, onde x e y referiam-se a percentagem em peso de V_2O_5 e Nb_2O_5 , respectivamente. Para caracterização de suas propriedades ácidas e redox os catalisadores foram testados na reação de decomposição do isopropanol, a qual ocorre seguindo dois mecanismos paralelos: desidratação do álcool em sítios ácidos do catalisador formando propeno ou desidrogenação à acetona em sítios básicos e redox. Nesta reação a formação de éter diisopropílico também pode ocorrer em centros ácidos a baixas temperaturas. Em todos os testes foi observada a formação de propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo o óxido de nióbio suportado em titânia o catalisador mais seletivo na obtenção do propeno a 220°C, devido a sua forte acidez superficial. O rendimento ao propeno diminuiu com o aumento da carga de vanádio nos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. A 220°C foi obtido um rendimento de 14,5% para o catalisador 6V6Nb/Ti, sendo essa diminuição no rendimento

atribuída a menor reatividade dos sítios ácidos do óxido de nióbio devido a interação com o óxido de vanádio. A atividade catalítica dos catalisadores foi medida através da reação de desidrogenação oxidativa do propano a 400°C, realizada em microreator de leito fixo de quartzo, sob pressão atmosférica. Foi observado que o catalisador 6Nb/Ti apresentou a maior seletividade para propeno, 36.6%, e uma menor atividade e conversão de 20% para propano. A atividade catalítica obtida com TiO₂ puro foi semelhante a obtida com 6Nb/Ti, mas a seletividade para propeno foi muito menor. Verificou-se também o aumento na atividade com o teor de vanádio, tanto na ausência como na presença de nióbio, mostrado pelo menor tempo de contato necessário para obter a mesma conversão de propano. Entre toda a faixa de conversão do propano de 5 a 20%, a presença de Nb aumentou consideravelmente a seletividade a propeno nos catalisadores com baixo teor de vanádio, o que pode ser atribuído à ação dos sítios ácidos superficiais do nióbio, seguindo a mesma tendência do teste de decomposição do isopropanol. Os autores concluíram que a menor atividade do catalisador contendo óxido de nióbio suportado em relação ao catalisador contendo vanádio em titânia está provavelmente relacionada à baixa concentração de sítios redox responsáveis pela ativação do alcano e que a adição de Nb aos catalisadores V/Ti tem um efeito promotor sobre a seletividade para olefina, para teores baixos de óxido de vanádio no catalisador. Ainda, segundo os autores, a interação entre o nióbio e o vanádio pode se dar pela formação de pontes V-O-Nb-O-V ou pela inserção do vanádio na fase do óxido de nióbio, afetando as propriedades ácidas e redox dos catalisadores.

2.3 ÓXIDO DE VANÁDIO

2.3.1 ÓXIDO DE VANÁDIO COMO CATALISADOR

Catalisadores de óxido de vanádio suportados vêm sendo amplamente utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas em várias reações de oxidação seletiva, bem como em reações para controle da poluição ambiental, como a redução seletiva de NO_x emitidos como gases de usinas. Tais catalisadores consistem de uma fase de óxido de vanádio depositado sobre a superfície de um óxido suporte de elevada área específica, sendo os mais comuns o SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ e ZrO₂ (GIJZEMAN et al., 2004). As propriedades catalíticas da fase ativa do óxido de vanádio podem ser influenciadas pelo suporte e pela dispersão do componente ativo (CHARY et al., 2004). Tais propriedades têm sido relacionadas à modificação na coordenação e na natureza das espécies de vanádio,

que exercem forte influência nas propriedades redox dos catalisadores. Com o objetivo de compreender a influência do suporte, um grande número de pesquisas tem sido dedicado ao estudo de sistemas em monocamadas nas quais o óxido é fortemente influenciado pelo suporte através da dispersão dos seus sítios ativos (BOND; TAHIR, 1991; DEO; WACHS; HABER, 1994).

A base fundamental para o desempenho catalítico dos óxidos de vanádio como suporte reside na variabilidade em termos da estrutura geométrica e eletrônica das espécies de óxidos de vanádio superficiais. Um bom conhecimento sobre a química dos óxidos de vanádio suportados é de fundamental importância na catálise heterogênea. V_2O_5 suportado exibe propriedades químicas e eletrônicas que se diferenciam inteiramente das propriedades encontradas em pentóxido de vanádio mássico (V_2O_5), tanto em meio aquoso como no estado sólido. Átomos de vanádio têm configuração eletrônica $[Ar] 3d^3 4s^2$, com os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são conhecidos na literatura por serem responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas. Os principais estados de oxidação do vanádio são +2, +3, +4 e +5. O estado de oxidação V^{+5} (d^0), orbital d vazio, pode estar presente em espécies coordenadas tetraédrica (VO_4), pentaédrica (VO_5) e octaédricamente (VO_6), as quais tendem a formar polioxoânions. Estado de oxidação V^{+4} (d^1) também é estável e está presente principalmente em coordenação piramidal quadrática ou pseudo-octaédrica como um cátion isolado. Outros estados de oxidação, como V^{+3} (d^2) e V^{+2} (d^3) são menos estáveis e estão presentes apenas em condições de redução (HABER; WITKO; TOKARZ, 1997; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Estudos espectroscópicos sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada vêm sendo realizados ao longo dos anos (CARRERO et al., 2011; GIJZEMAN et al., 2004; HABER; WITKO; TOKARZ, 1997; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003). As principais estruturas moleculares dos óxidos de vanádio no estado sólido são V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 e VO . Nestes compostos, o estado de oxidação do vanádio diminui de +5 para +2. Outros compostos também presentes são os óxidos de valência mista, tais como V_3O_5 , V_4O_7 e V_7O_{13} , e apresentam fórmula geral V_nO_{2n-1} . V_2O_5 mássico é um óxido ácido, com seus átomos de vanádio presentes na forma de octaedros distorcidos, formando espécies VO_5 piramidais quadráticas que partilham suas extremidades para construção de cadeias duplas ao longo do plano cristalino. O empilhamento destas cadeias resulta na formação de compostos VO_6 octaédricos como unidades do V_2O_5 . Tais compostos são formados por três ligações distintas entre átomos de vanádio e oxigênio: uma curta, porém forte ligação

V=O de 1,6 Å, resultante de um leve deslocamento dos íon vanádio do plano basal em direção ao vértice da pirâmide; uma ligação V-O mais longa, de 2,8 Å, na direção oposta e outras quatro ligações V-O periféricas no plano basal, de comprimento 1,8 Å. Estudos apontam que as estruturas moleculares do óxido de vanádio suportado são dependentes do pH do ponto isoelétrico superficial do óxido suporte, pH no qual a superfície do óxido possui carga eletrônica igual a zero. Maiores concentrações de íons H^+ próximas à superfície do óxido irão favorecer a formação de espécies polimerizadas de óxido de vanádio, de modo que o aumento da carga de óxido de vanádio diminui o pH próximo à superfície do suporte devido a presença de óxidos de vanádio ácidos. A Figura 3 mostra uma representação esquemática das possíveis configurações moleculares dos óxidos de vanádio suportados (WECKHUUSEN; KELLER, 2003). Para baixas concentrações de óxido de vanádio, as espécies superficiais estão na forma isolada ortovanadatos como grupos de VO_4 monoméricos, possuindo uma única ligação terminal V=O e três pontes V-O-M. Nessas espécies, o vanádio se encontra no estado de oxidação +5 e apresenta coordenação tetraédrica distorcida. Com o aumento da carga de óxido de vanádio superficial, a quantidade de cadeias diméricas (pirovanadatos) e poliméricas (metavanadatos) de unidades VO_4 aumenta gradualmente. As espécies de óxido de vanádio poliméricas consistem de uma ligação terminal V=O com uma ponte V-O-Suporte e duas pontes V-O-V. O aumento da concentração de vanádio leva a uma menor dispersão destas espécies superficiais, ocorrendo a formação de agrupamentos de átomos de vanádio e de V_2O_5 na forma cristalina em coordenação octaédrica (WECKHUUSEN; KELLER, 2003; HABER; WITKO; TOKARZ, 1997; DEO; WACHS, 1991).

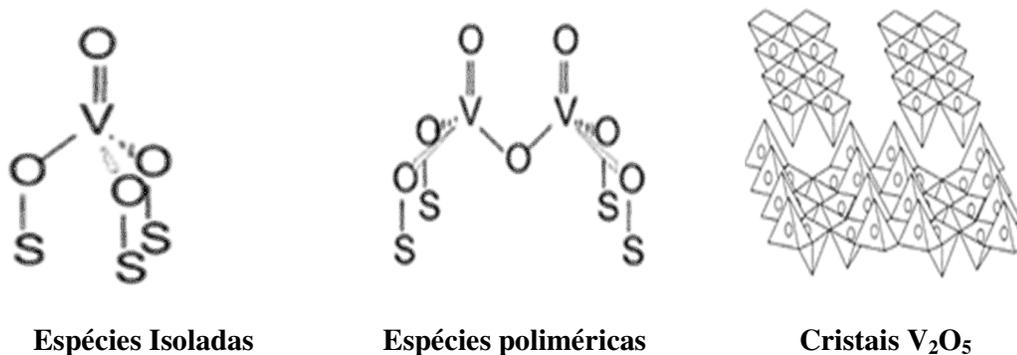


Figura 3 – Representação esquemática das configurações moleculares dos óxidos de vanádio suportados (WECKHUUSEN; KELLER, 2003).

Martínez-Huerta et al. (2006) analisaram o efeito do teor de óxido vanádio suportado em γ -Al₂O₃ na reação de desidrogenação oxidativa do etano. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente e teores de V₂O₅ na faixa de 1 a 30% no suporte foram obtidos. Os resultados da análise por espectroscopia Raman *in situ* dos catalisadores mostraram a presença de bandas de absorção referentes a espécies cristalinas V₂O₅ em 141, 191, 281, 406, 526, 695 e 993 cm⁻¹ para as amostras com teores de óxido de vanádio a partir de 20% no óxido de alumínio, correspondendo a aproximadamente 9 átomos de V/nm² do suporte, quantidade que resultou na formação de uma monocamada de V₂O₅ sobre a alumina. Os resultados dos testes de Redução a Temperatura Programada (TPR-H₂) mostraram que o catalisador 1V/Al apresentou um pico de redução a 550°C, o qual deslocou-se progressivamente para menores valores até o catalisador 15V/Al, que apresentou o mesmo pico em 446°C. A maior redutibilidade dos catalisadores foi relacionada à presença de espécies poliméricas superficiais de óxido de vanádio. A amostra contendo 15% de óxido de vanádio suportado foi a mais redutível, apresentando quase todas as espécies superficiais de vanádio na forma polimerizada. Através da análise por espectroscopia no infravermelho com piridina adsorvida, verificou-se o surgimento de sítios ácidos de Brønsted com bandas de absorção em 1538 e 1639 cm⁻¹ para os catalisadores com meia cobertura de monocamada (4,5-5 átomos de V/nm²). A quantidade dos sítios ácidos de Brønsted aumentou de acordo com a cobertura de óxido de vanádio e atingiu o seu valor máximo no catalisador contendo 20% de V₂O₅ (9,9 átomos de V/nm²). O aumento na quantidade desses sítios foi relacionado à presença de espécies polimerizadas de óxido de vanádio na superfície do suporte. O teste de atividade catalítica foi medido pela reação de desidrogenação oxidativa do etano a 470, 510 e 550°C. A conversão do etano aumentou com a temperatura, alcançando o máximo de 41% a 550°C para os catalisadores 20V/Al, formados por uma monocamada de V₂O₅, e apresentou uma diminuição com teores adicionais de óxido de vanádio no suporte, indicando que as espécies V₂O₅ cristalinas foram menos ativas do que as espécies superficiais isoladas e polimerizadas de vanádio suportadas. Os autores concluíram a partir de valores constantes obtidos de atividade catalítica por sítio ativo do catalisador (TOF), mesmo com o aumento da cobertura de vanádio no suporte, que a ligação V-O-V não foi crítica para a ativação do etano e que o sítio catalítico ativo estava associado à ponte V-O-Al. A seletividade a etileno atingiu seu valor máximo de 70% para os catalisadores contendo 5% de V₂O₅ (2,25 átomos de V/nm²). A diminuição na seletividade a etileno sob maiores teores de óxido de

vanádio foi atribuída ao aumento na redutibilidade das espécies VO_x superficiais e nos sítios ácidos de Brønsted.

2.4 METAIS ALCALINOS COMO PROMOTORES

Metais alcalinos e alcalinos terrosos são espécies muito importantes como componentes em catalisadores. Na maioria dos casos, eles são empregados como promotores para melhorar o desempenho catalítico de catalisadores formados por óxidos mistos e em outros casos, eles podem desempenhar o papel de componentes ativos principais nos catalisadores (ZHAO et al., 2006). O potássio é um dos principais promotores utilizados em conjunto com catalisadores de óxidos mistos para aplicações em reações de oxidação seletiva. Diversos trabalhos recentes têm reportado o efeito benéfico da introdução de potássio (ou aditivos de metal, geralmente alcalinos) sobre a seletividade para olefina na reação de desidrogenação oxidativa do propano em sistemas de óxidos mistos, particularmente para catalisadores de vanádio suportado em alumina ou titânia. O aumento da seletividade a propeno em catalisadores VO_x/TiO_2 e $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopados com metais alcalinos tem sido atribuído à diminuição de acidez superficial destes sistemas (CORTEZ et al., 2003; GALLI et al., 1995; LEMONIDOU et al., 2000; KLISIŃSKA et al., 2004).

Cortez, Fierro e Bañares (2003) observaram modificações nas propriedades ácido-base de catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina e dopados com átomos de potássio. Os átomos de potássio foram adicionados ao sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnação sucessiva de uma solução aquosa de hidróxido de potássio, resultando em teores de 1, 3 e 6% de K_2O nos catalisadores contendo 16% de V_2O_5 suportado em alumina. Os resultados do teste de redução à temperatura programada com hidrogênio revelaram que os catalisadores dopados com o metal alcalino apresentaram menor redutibilidade em relação ao catalisador puro. As séries de catalisadores dopados apresentaram $T_{\text{máx}}$ (temperatura de máximo consumo de H_2) na faixa entre 538-547°C, enquanto o $T_{\text{máx}}$ para o sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ não dopado foi de 480°C. A adição de potássio nos catalisadores resultou no enfraquecimento da ligação terminal $\text{V}=\text{O}$, observado pelo deslocamento da sua banda Raman de 1027 cm^{-1} para menores comprimentos de onda. A quantificação e caracterização dos sítios ativos superficiais dos catalisadores mostraram que a adição de potássio ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ deu origem a presença de sítios básicos superficiais o que foi atribuído à substituição dos sítios ácidos por sítios básicos nos

catalisadores em função da adição de potássio. Os resultados da atividade catalítica obtidos pela reação de desidrogenação oxidativa do propano mostraram que o aumento da carga de potássio nos catalisadores diminuiu a conversão do propano, tal redução na atividade catalítica ocorreu em função da diminuição na redutibilidade dos catalisadores causada pelo maior teor de potássio. Os autores concluíram que o aumento na produção de propeno com a diminuição da acidez pode ser devido à fácil dessorção do alceno a partir de superfícies menos ácidas, impedindo a sua combustão a CO e CO₂.

Lemonidou, Nalbandian e Vasalos (2000) estudaram o efeito da adição dos metais alcalinos Li, Na e K no sistema V₂O₅/Al₂O₃ na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Os promotores alcalinos foram introduzidos pela adição de nitratos de Li, Na e K à solução NH₄VO₃, seguida por impregnação úmida em γ -Al₂O₃. Foi obtido um teor de 4% em massa de V₂O₅ no suporte e razão molar entre os óxidos dos metais alcalinos e óxido de vanádio igual a 0,25 para todos os catalisadores. A análise de TPR mostrou que a temperatura de máximo consumo de H₂ (T_{máx}) foi maior nos catalisadores promovidos com Li, Na e K, os quais exibiram valores de 604, 603 e 600°C, respectivamente, sendo que o catalisador não dopado apresentou T_{máx} de 585°C. A adição de metais alcalinos, no entanto, não alterou significativamente o estado de oxidação médio das espécies de V nos catalisadores, tal valor para os catalisadores promovidos foi entre 3,0 – 3,15 e para o sistema V₂O₅/Al₂O₃ foi de 3,16. A atividade catalítica dos catalisadores dopados medida através da reação de desidrogenação oxidativa do propano a 450 e 500°C mostrou uma diminuição na conversão do alceno em função da adição dos promotores nos dois patamares de temperatura, sendo que o catalisador dopado com K apresentou a maior queda nos valores de conversão, 5,7 e 16,9% para 450 e 500°C, respectivamente, em comparação com 13,7 e 30,8% exibidos pelo catalisador não dopado. Essa diminuição na atividade catalítica foi associada ao aumento no valor de T_{máx}, observado pela análise de TPR, e consequente diminuição da redutibilidade e do número de sítios ácidos causado pela interação dos metais alcalinos básicos com a superfície dos catalisadores. De acordo com Sloczynski (1996) certa quantidade de centros de adsorção do propano nos catalisadores é bloqueada pelos íons de metais alcalinos. Este efeito torna-se mais pronunciado com o aumento do raio atômico do promotor utilizado, o que pode estar associado à diferença na atividade catalítica observada entre os catalisadores dopados e à menor conversão obtida utilizando-se o K como promotor. A adição dos metais alcalinos resultou no aumento da seletividade a propeno para todas as faixas de conversão, sendo que os valores de seletividade permaneceram praticamente constantes entre os diferentes

catalisadores dopados. Sloczynski (1996) atribuiu este aumento na seletividade ao propeno tanto ao bloqueio de sítios ácidos fortes que favorecem a formação de CO e CO₂, quanto a maior facilidade de dessorção do alceno sobre sítios mais básicos na superfície do catalisador, evitando, assim, o surgimento de reações secundárias.

2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Os métodos convencionais de preparação de catalisadores, mássicos ou suportados, procuram maximizar suas propriedades com a otimização da região efetiva do catalisador. Nos catalisadores suportados isto se dá através da ampliação da interface reagente/fase ativa/suporte, a partir da melhor dispersão da fase ativa (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003; PINNA, 1998).

O principal objetivo na síntese de um catalisador é a produção de materiais estáveis, ativos e seletivos. Nesse sentido, um bom método de preparação é aquele que resulta em um catalisador com área específica relativamente elevada, boa porosidade e resistência mecânica adequada. De uma maneira geral, os catalisadores podem ser classificados de acordo com o procedimento de preparação como: (i) catalisadores mássicos, nos quais a fase catalítica ativa é gerada como uma nova fase sólida por precipitação ou por reações de decomposição, redução, etc e (ii) catalisadores suportados, cuja fase ativa é introduzida ou fixada na forma de um sólido pré-existente por um processo que é intrinsecamente dependente da superfície de suporte (ATALOGLOU et al., 2005). A seguir será feita uma abordagem de alguns dos métodos mais utilizados para preparação de catalisadores mássicos e suportados.

O método de precipitação é um procedimento amplamente utilizado em sínteses tanto de óxidos monometálicos, quanto de óxidos com mais de um componente metálico. A precipitação resulta em uma nova fase sólida (precipitado), formada a partir de uma solução líquida homogênea. Uma variedade de procedimentos, tal como a adição de bases ou ácidos, a adição de agentes de formação de complexo, mudanças de temperatura e de solventes, pode ser utilizada para formar um precipitado. A precipitação de um sólido cristalino pode ser dividida em três etapas: supersaturação, nucleação e crescimento. Na região de supersaturação o sistema é altamente instável e qualquer perturbação pode provocar a precipitação da mistura, sendo esta região atingida no processo por meio de transformações físicas (mudança de temperatura ou evaporação de solvente) ou procedimentos químicos (adição de ácidos ou bases ou através de agentes formadores de

complexos). O surgimento da fase sólida ocorre em duas etapas elementares: (i) nucleação, onde há a formação de partículas menores da nova fase, que são estáveis sob as condições de precipitação, e (ii) o crescimento ou a aglomeração das partículas. Sob condição de alta supersaturação, a taxa de nucleação é muito mais elevada do que a taxa de crescimento dos cristais e conduz à formação de partículas pequenas, porém numerosas. Nesta condição precipitados no estado amorfo podem ser obtidos. Geralmente deseja-se obter precipitados com certas propriedades específicas, dentre elas a pureza, o tamanho de partícula, a composição química, área específica, natureza da fase formada etc. A Figura 4 mostra uma representação esquemática dos principais parâmetros que influenciam nas características do precipitado obtido (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003; PEREGO; VILLA, 1997).

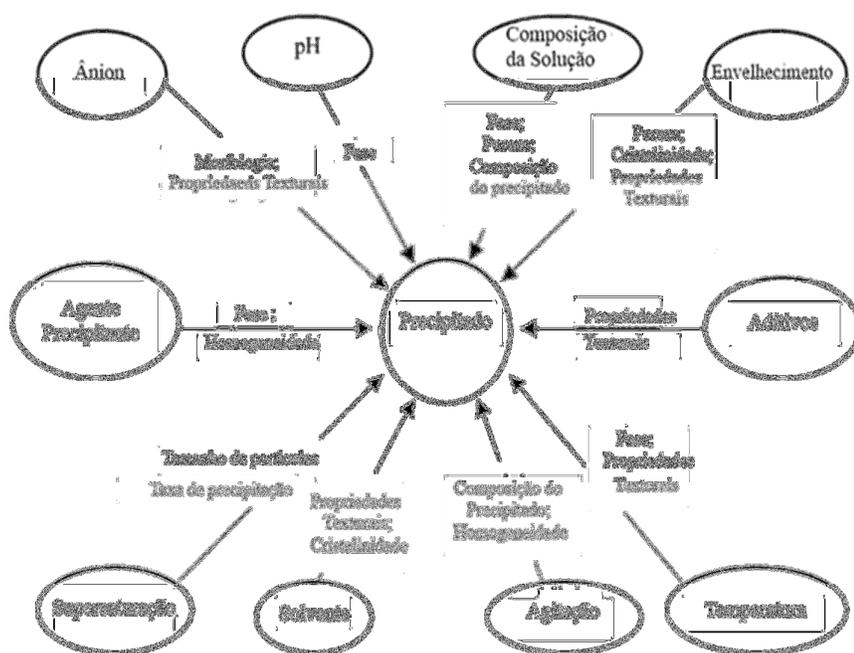


Figura 4 – Parâmetros que afetam as principais propriedades dos catalisadores obtidos por precipitação (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

O termo co-precipitação é geralmente atribuído a sínteses de precipitados com mais de um componente ativo, que muitas vezes são os precursores de catalisadores binários ou óxidos com mais de um componente metálico. É realizado através da precipitação simultânea da fase ativa (Ex.: VOCl_3), e do suporte (Ex.: cloridróxido de alumínio), com a adição de hidróxidos ou carbonatos como agentes precipitantes. Dependendo da

composição do precipitado formado, duas vias químicas podem ser distinguidas no método de co-precipitação. O primeiro caso é o da precipitação sequencial de compostos químicos separados. Isto ocorre sempre que há uma grande diferença nos produtos de solubilidade dos compostos envolvidos, e são gerados óxidos mistos pouco homogêneos em composição. A segunda via é a formação de um composto químico bem definido. Esta via química possibilita a obtenção de catalisadores mais homogêneos (PINNA, 1998; SCHWARZ; CONTESCU, 1995).

O método sol-gel é um processo homogêneo que resulta em uma transformação contínua de uma solução para um precursor sólido hidratado (hidrogel). O método tem várias vantagens em relação ao método de precipitação, dentre elas a possibilidade de um maior controle dos fatores envolvidos na síntese do sólido, os quais podem ser extremamente interessantes para a preparação de catalisadores. Em geral, sínteses pelo método sol-gel são reconhecidas por permitirem um melhor controle das propriedades texturais, composição, homogeneidade, e propriedades estruturais dos sólidos obtidos (KANEKO et al., 2002; PAJONK, 1991).

Quatro etapas principais podem ser identificadas na transformação de um precursor em um determinado produto através do método sol-gel: formação de um hidrogel, seu envelhecimento, remoção do solvente e tratamento térmico. A versatilidade deste método de preparação consiste no número de parâmetros que podem ser manipulados em cada uma destas etapas. Soluções coloidais hidrofílicas são formadas por micelas que permanecem separadas devido a cargas elétricas nas suas superfícies e em volta da solução que criam forças de repulsão, proibindo a coagulação das micelas. Tais micelas são produzidas através de reações químicas de polimerização e de policondensação. A reticulação destas micelas dá origem ao hidrogel, uma rede tridimensional que aprisiona moléculas de água. O ponto em que ocorre a formação do hidrogel, chamado de gelificação, depende da concentração das micelas, temperatura, força iônica da solução e, especialmente, o pH. A floculação de um sol pode ser obtida através da neutralização das cargas micelares, dando origem a um precipitado gelatinoso contendo grandes quantidades de água. Os floculados são mais densos do que os hidrogéis e as partículas sólidas elementares têm as dimensões das micelas originais.

A área específica dos sólidos obtidos depende do tamanho da micela original e também das condições de envelhecimento e secagem. Devido à possibilidade de obtenção de sólidos com elevada área específica, de composições homogêneas e porosidade controlada, o método sol-gel tem sido largamente utilizado para a síntese de materiais

micro e mesoporosos, óxidos mistos, hidroxiapatita, compósitos na forma de pós, entre outros (BECK et al., 2001; KANEKO et al., 2002; SCHWARZ; CONTESCU, 1995). O mecanismo de formação de um hidrogel é apresentado na Figura 5.

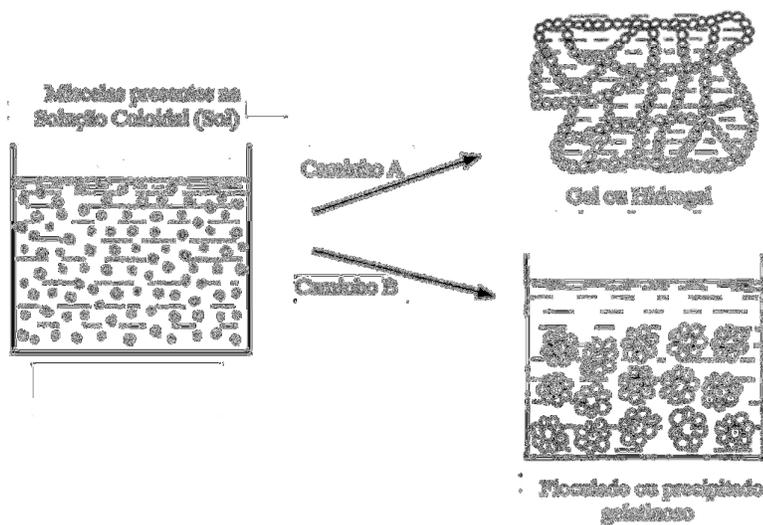


Figura 5 - Mecanismo de formação de sols e floculados (PEREGO; VILLA, 1997).

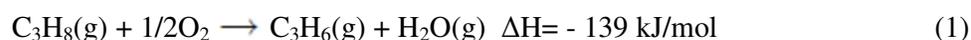
Os métodos de impregnação estão entre os mais utilizados na síntese de catalisadores suportados. O método de impregnação envolve três passos: (1) o contato do suporte com a solução de impregnação por um determinado período de tempo, (2) secagem do suporte para remoção do excesso de solvente e (3) a ativação do catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento adequado. De acordo com a quantidade de solução utilizada, dois tipos de impregnação podem ser distinguidos: a impregnação incipiente e a impregnação úmida (PINNA, 1998).

Na impregnação incipiente o volume da solução contendo o precursor da fase ativa não excede o volume de poros do suporte, e na sua forma mais simples, a solução de impregnação é gotejada sobre o suporte, que é mantido sob constante agitação para obtenção de uma maior uniformidade no processo. Aplicações sucessivas da solução de impregnação podem ser necessárias para se alcançar o teor desejado da fase ativa. A impregnação incipiente é considerada um método simples, econômico (especialmente quando se utiliza soluções de componentes ativos caros) e que possibilita a obtenção de

teores da fase ativa no suporte com certa reprodutibilidade, sendo a carga máxima limitada pela solubilidade do precursor na solução. Quando maiores concentrações do metal são requeridas, esta limitação pode ser superada mediante a realização de etapas consecutivas de impregnação. O segundo tipo de impregnação, chamada de impregnação úmida, envolve o uso de um volume em excesso da solução em relação ao volume de poros do suporte. Após certo tempo de reação o sólido é separado e o excesso de solvente é removido por evaporação. A reação é processada sob agitação, o sistema então é seco e calcinado. A concentração do precursor metálico sobre o suporte não dependerá somente da concentração da solução e do volume de poros do suporte, mas também do tipo e ou concentração dos sítios de adsorção existentes na superfície. Para ambos os métodos a variável de operação é a temperatura, o que influencia tanto na solubilidade do precursor quanto na viscosidade da solução e, como consequência na eficiência do processo de impregnação. O perfil de concentração do composto impregnado depende das condições de transferência de massa dentro dos poros durante as etapas de impregnação e de secagem (PEREGO; VILLA, 1997; PINNA, 1998; SCHWARZ; CONTESCU, 1995).

2.6 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

Reações de desidrogenação oxidativa (Oxidative Dehydrogenation – ODH) de hidrocarbonetos em seus correspondentes alcenos é um processo industrialmente importante devido ao crescente aumento na demanda de olefinas, dentre elas o propeno, que é usado como matéria-prima para a indústria petroquímica, química, farmacêutica, entre outras (BHASIN et al., 2001). Propeno e polipropileno constituem a base para produção de produtos químicos de grande importância comercial, tais como o polipropileno, álcoois oxo, óxido de propileno, ácido acrílico, cumeno etc. Uma vez que o principal método para obtenção de olefinas é por craqueamento a vapor da nafta do petróleo, a razão entre propeno e eteno é limitada pelo equilíbrio químico ao final do processo. A obtenção do propeno por desidrogenação oxidativa do propano segue a equação 1.



A reação é exotérmica e o rendimento não é limitado termodinamicamente devido à formação de água no processo, por isso são obtidas conversões a temperaturas de reação

menores que o método de desidrogenação catalítica convencional. Um ponto importante em relação à atuação dos catalisadores no processo de ODH é como ativar seletivamente a ligação C-H do propano sem oxidar a ligação C-H mais fraca no propeno ou oxidar sua ligação dupla reativa, minimizando assim reações paralelas que levem a formação de subprodutos carbonosos, CO e CO₂, o que diminui a seletividade a propeno no processo (RUETTINGER et al., 2011). Uma representação esquemática do ponto de vista cinético, considerando as reações paralelas e consecutivas durante a ODH do propano é dada pela Figura 6, onde K1, K2 e K3 são constantes cinéticas.

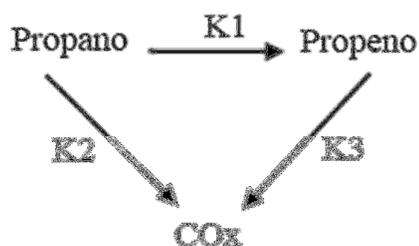


Figura 6 – Reações paralelas e consecutivas envolvidas na ODH do propano.

Para baixas conversões de propano a seletividade inicial a propeno é relacionada com a razão $K1/K2$, enquanto para altos níveis de conversão do alcano, a seletividade para propeno pode ser associada a razão $K1/(K2 + K3)$. Resultados reportados na literatura, considerando a variação da seletividade a olefina com a conversão do alcano indicam que ambas as constantes cinéticas $K2$ e $K3$ influenciam fortemente na seletividade para os produtos da ODH. O papel dos catalisadores seletivos está na eliminação ou inibição das reações paralelas ($K2$) ou consecutivas ($K3$) durante o processo de desidrogenação das parafinas leves (BLASCO; NIETO, 1997; GRABOWSKI; SLOCZYŃSKI, 2005). Olefinas, moléculas doadoras de elétrons, possuem um caráter básico maior em relação as suas correspondentes parafinas, e, portanto interagem mais fortemente com catalisadores ácidos do que com catalisadores básicos. Esta maior interação com sítios ácidos pode diminuir a taxa de dessorção das olefinas adsorvidas junto ao catalisador, favorecendo as reações consecutivas que levam a formação de resíduos carbonosos (CO e CO₂), diminuindo a seletividade ao alceno no processo de ODH. Recentes trabalhos têm reportado um aumento da seletividade a propeno em reações de desidrogenação oxidativa do propano para catalisadores de óxido de vanádio suportados e dopados com metais alcalinos. Tal aumento na seletividade tem sido atribuído à diminuição da acidez

superficial dos sistemas (CORTEZ; FIERRO; BAÑARES, 2003; GRABOWSKI; SLOCZYŃSKI, 2005; KLISIŃSKA et al., 2004).

Catalisadores contendo óxido de vanádio suportado vêm sendo intensamente investigados para aplicação em processos de desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos. As vantagens dos óxidos de metais suportados incluem força mecânica superior, melhor estabilidade térmica e maior área específica. No entanto, o comportamento catalítico do óxido de vanádio suportado é modificado pela natureza do suporte do óxido metálico e o teor de vanádio. As diferentes propriedades catalíticas dos catalisadores contendo V_2O_5 suportados são geralmente relacionadas a alterações na coordenação e na natureza das espécies de vanádio superficiais que podem modificar as suas propriedades redox (BLASCO; NIETO, 1997; CHARY et al., 2004). Os sistemas formados por óxido de vanádio suportado podem ativar o alceno de partida a temperaturas em torno de 400°C , sendo a reação essencialmente heterogênea, embora possa haver uma pequena contribuição da reação homogênea a temperaturas mais elevadas. O princípio reacional proposto para tais sistemas de catalisadores durante a reação de desidrogenação oxidativa segue o mecanismo de Mars e Van Krevelen, ocorrendo ciclos de oxidação-redução das espécies superficiais de vanádio, os ciclos envolvem a oxidação da molécula orgânica pelo oxigênio procedente do catalisador seguida pela reoxidação do centro reduzido por tratamento com O_2 proveniente da alimentação (DOORNKAMP; PONEC, 2000). A ativação da ligação C-H do hidrocarboneto é promovida pelas espécies superficiais VO_x que promovem a retirada de um átomo de H da parafina adsorvida pelo átomo de oxigênio da rede. As etapas envolvidas na reação de desidrogenação oxidativa de uma parafina linear sobre um catalisador de óxido de vanádio suportado (VO_x -Suporte) podem ser representadas pelo seguinte mecanismo reacional (CHEN; BELL; IGLESIA, 2000).

1 - Adsorção fraca da parafina por interação com o oxigênio da rede (O^*):



2 - Ativação da ligação C-H por retirada de um átomo de H da parafina adsorvida, utilizando o átomo de oxigênio vizinho:



3 - Dessorção da olefina por eliminação de um hidróxido:



4 - Recombinação dos grupos OH para formar água e centros V reduzidos (*):



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



No mecanismo reacional acima, O* representa um oxigênio proveniente da rede pertencente às estruturas: V=O, V-O-V ou V-O-Suporte; OH* é um grupo hidróxido da estrutura V-O-H; C₃H₇O* representa um propil adsorvido e unido ao vanádio através de um átomo de oxigênio (V-O-C₃H₇) e * representa um vazio superficial associado a um átomo V³⁺ ou a dois átomos V⁴⁺ na rede VO_x.

O passo limitante da reação, ainda muito em discussão na literatura, parece estar relacionado à ativação da ligação C-H do hidrocarboneto por parte dos sítios ativos do catalisador e sua natureza bem como suas propriedades ácidas, básicas e redox podem influenciar diretamente o mecanismo proposto durante o processo.

3 OBJETIVOS

O projeto proposto apresenta interesse estratégico para o país no desenvolvimento de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Os objetivos principais desse projeto, no contexto apresentado, são:

- Preparar óxidos de nióbio-alumínio com diferentes teores de Nb_2O_5 para serem utilizados como suportes de catalisadores;
- Preparar catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em óxidos de nióbio-alumínio, com diferentes teores de Nb_2O_5 .
- 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 do metal alcalino K nos catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em óxidos de nióbio-alumínio;
- Estudar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos diferentes suportes, catalisadores $\text{VO}_x\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ não dopados e dopados com potássio, 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 $\text{VO}_x\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com potássio na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

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.

Na preparação dos suportes γ NbAl foi utilizada uma solução de álcool etílico anidro (PA, Merck) para dissolução do sal precursor cloreto de nióbio (NbCl_5). Na preparação dos suportes alumina e nióbia-alumina foram utilizados nitrato de alumínio nonahidratado (PA, Vetec), hidróxido de sódio (PA, Aldrich) e cloreto de nióbio. (PA, Aldrich). Para síntese dos catalisadores $4\text{V}/\gamma\text{NbAl}$ e $\text{KV}/\gamma\text{NbAl}$ foi utilizado vanadato de amônio (99%, Merck) e hidróxido de potássio (PA, Aldrich).

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 SUPORTES

4.2.1.1 ALUMINA ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

O suporte $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

A alumina foi obtida pelo método de precipitação, a partir de soluções aquosas dos precursores nitrato de alumínio nonahidratado e hidróxido de sódio. Os sólidos foram dissolvidos em água deionizada com o auxílio de agitador magnético a temperatura ambiente. A solução aquosa de hidróxido de sódio ($M = 7,5 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizada como agente precipitante, foi levada a uma bureta de 50 ml e adicionada à solução de nitrato de alumínio ($M = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$), contida em béquer de 1 L, sob agitação de 1000 rpm com

auxílio de agitador mecânico. O sistema foi mantido entre 45-50°C durante a síntese com o auxílio de um termopar e o monitoramento do pH da solução foi feito através da acoplagem de um pHmetro digital ao conjunto. A adição da solução de hidróxido de sódio foi cessada em pH entre 9,5 e 10. O precipitado de hidróxido de alumínio foi então filtrado a vácuo com o auxílio de funil de Buchner e lavado com 12 litros de água deionizada, aquecida a 80°C, para uma maior solubilidade e remoção de sódio residual. O processo de lavagem do precipitado foi dividido em quatro etapas, utilizando-se 3 litros de água deionizada e aquecida, em cada uma. A lavagem do sólido obtido teve por objetivo reduzir o maior teor de sódio possível, o qual, em quantidades próximas a 1% na alumina pode causar a redução do número de seus sítios ácidos ativos (PINES; HAAG, 1960; SRINIVASAN et al., 1995). Após a etapa de lavagem, a amostra obtida foi seca a 60°C por 24h em estufa, triturada e selecionada granulometricamente utilizando-se uma peneira de 400 Mesh (0,038 mm/ μ m). O precursor hidróxido de alumínio foi transformado em uma alumina ativa após tratamento térmico a 600°C em forno durante 5 h. O processo de preparação do suporte alumina está representado pela Figura 7.

4.2.1.2 Nb₂O₅-Al₂O₃

Os suportes nióbia-alumina, yNbAl, com y = 15, 30 e 45% (p/p) de pentóxido de nióbio em alumina, foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

A síntese dos suportes foi realizada por impregnação incipiente de uma solução de cloreto de nióbio (NbCl₅) dissolvida em etanol anidro. Devido à alta reatividade do sal de cloreto de nióbio com oxigênio, a sua solubilização foi realizada em uma câmara com controle atmosférico, sob vácuo. O NbCl₅ solubiliza-se em etanol anidro, formando etóxido de nióbio e ácido clorídrico, segundo a equação 7 (ZIOLEK, 2003).

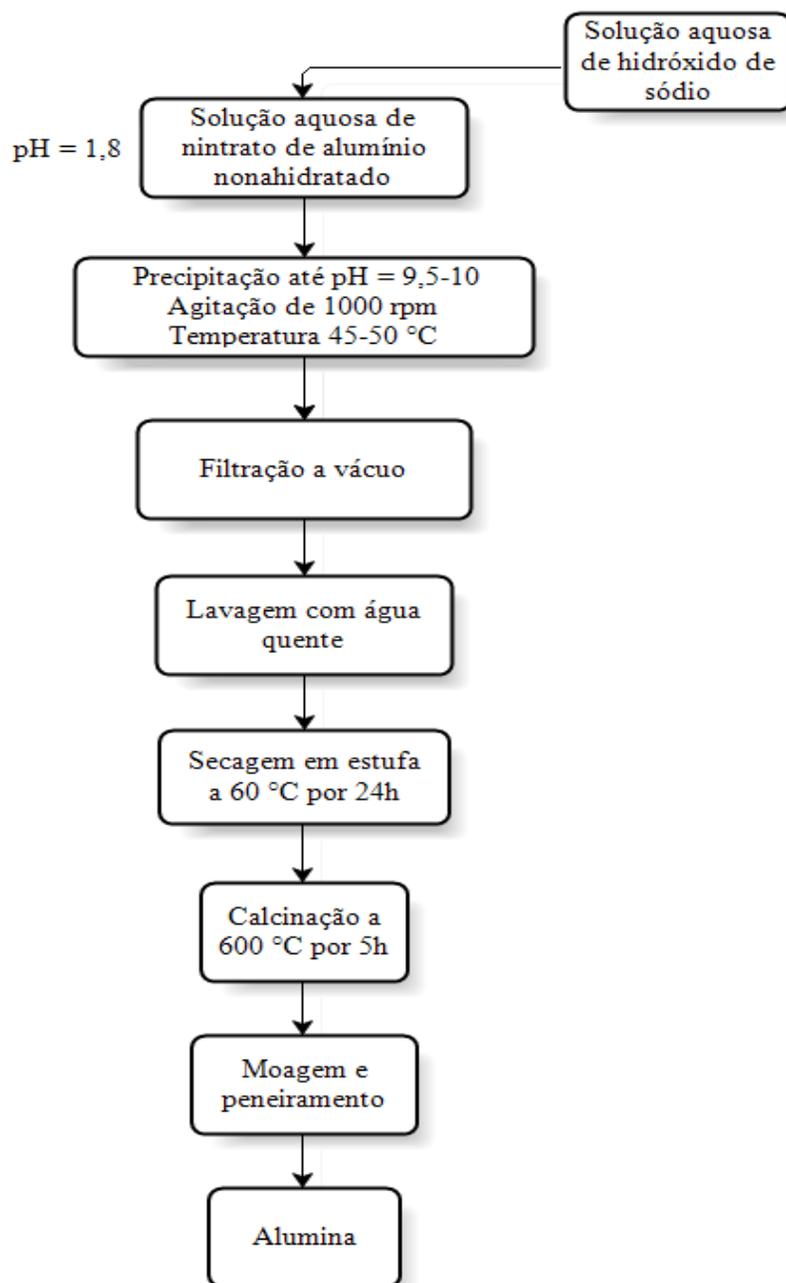


Figura 7 – Fluxograma do processo de preparação do suporte alumina.



Sob a condição de ausência de oxigênio na câmara, o cloreto de nióbio foi adicionado em pequenas quantidades a 50 mL de álcool etílico anidro contido em um béquer de polipropileno (100 mL). A adição do sal foi cessada depois de observada a formação de pequenos cristais no fundo do béquer. Os cristais foram dissolvidos com o auxílio de um bastão de vidro, a massa final de cloreto de nióbio foi registrada e a solução homogeneizada, transferida para um balão volumétrico e completada com etanol. A massa de cloreto de nióbio adicionada ao final do procedimento foi 23,1 g.

Após a determinação do volume poroso (ml/g), através da análise por *wet point*, da alumina a ser impregnada, foi calculado o volume da solução precursora de nióbio necessário para se obter os teores desejados de Nb no suporte. A alumina foi separada em três amostras de 12 g, sendo previstos para cada amostra ao final do processo os teores de 15, 30 e 45% em massa de Nb₂O₅, respectivamente. O procedimento foi dividido em etapas para que o volume poroso da alumina não fosse excedido pelo volume da solução contendo o precursor de nióbio e para promover uma interação mais forte do nióbio no suporte (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995). Foram realizadas no total três etapas de impregnação, sendo uma etapa de impregnação para o suporte 15NbAl, duas para o suporte 30NbAl e três etapas para o suporte 45NbAl. A impregnação incipiente foi feita gotejando-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta *pasteur*, o volume apropriado da solução de cloreto de nióbio em etanol sobre a amostra de Al₂O₃, contida em béquer de 250 mL, de modo a não exceder o volume poroso da alumina, garantindo assim uma efetiva absorção da solução pelos poros do sólido. Simultaneamente ao gotejamento da solução precursora de nióbio, a amostra de alumina foi vagarosamente misturada no béquer utilizando-se uma espátula de forma a permitir uma distribuição mais uniforme da solução em toda a massa da alumina. Após o término da impregnação as amostras foram calcinadas a 600°C em forno, sob fluxo de O₂, por 5h para a obtenção de uma melhor ancoragem do nióbio na estrutura da alumina (SCHWARZ; CONTESCU; CONTESCU, 1995). O fluxo de oxigênio durante a calcinação foi empregado para o arraste de possíveis átomos de carbono na forma de CO_x que possam estar presentes na superfície do suporte, formados durante a calcinação. Uma representação esquemática do método de síntese dos suportes é mostrada na Figura 8.

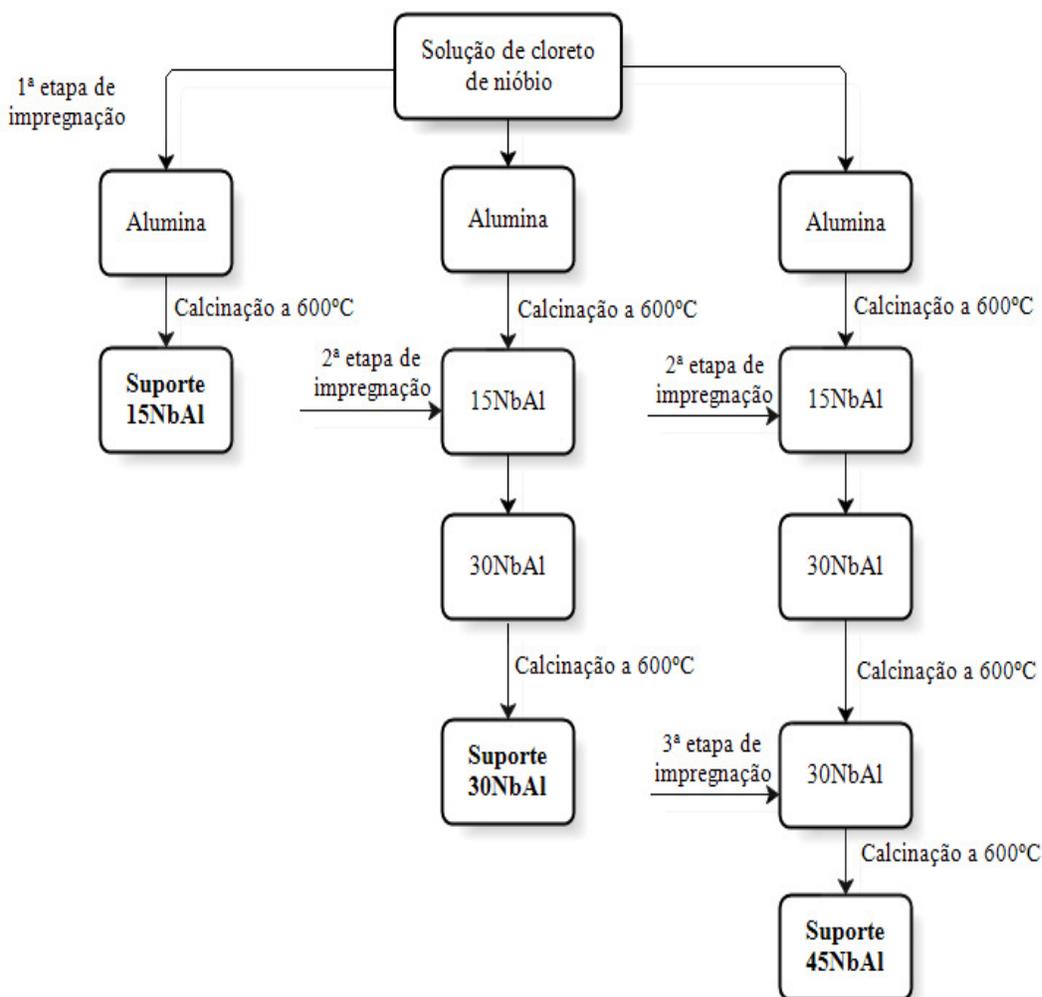


Figura 8 – Fluxograma do processo de preparação dos suportes γ NbAl.

4.2.2 CATALISADORES

4.2.2.1 4V/ γ NbAl

Os catalisadores de pentóxido de vanádio suportado sobre nióbia-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 são representados pelas Figuras 9 e 10, respectivamente.

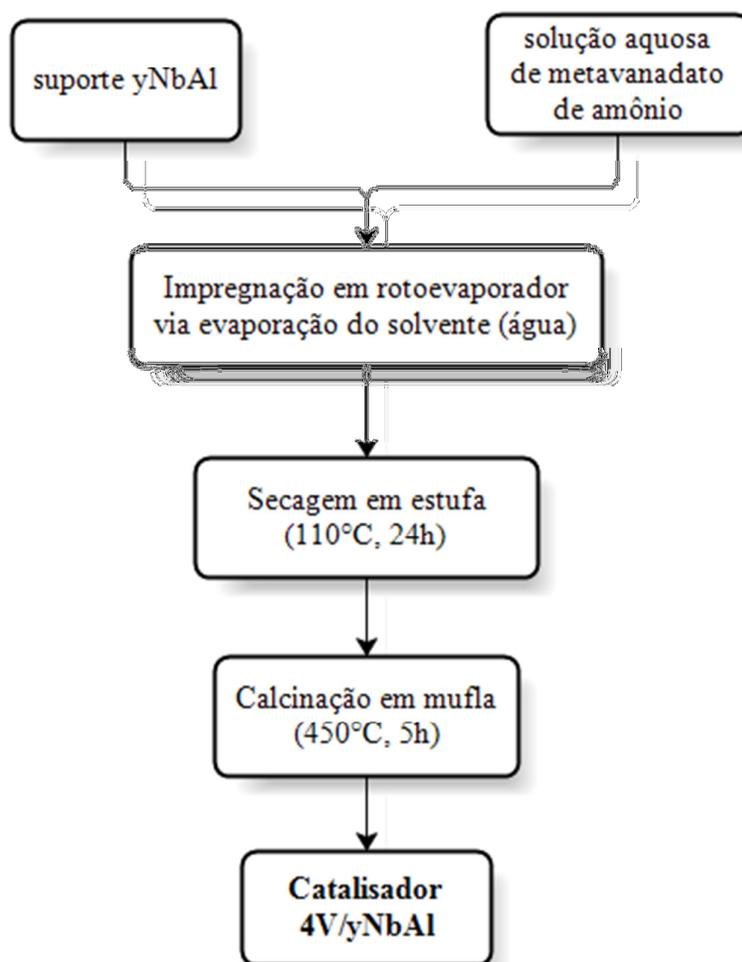


Figura 9 – Fluxograma do processo de preparação dos catalisadores 4V/yNbAl.

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^2 do

suporte (16% de V_2O_5), o que corresponde aproximadamente à meia monocamada de cobertura nos suportes. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do rotoevaporador (Figura 10), foi adicionada a massa do suporte γNbAl 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 $4V/\gamma\text{NbAl}$.

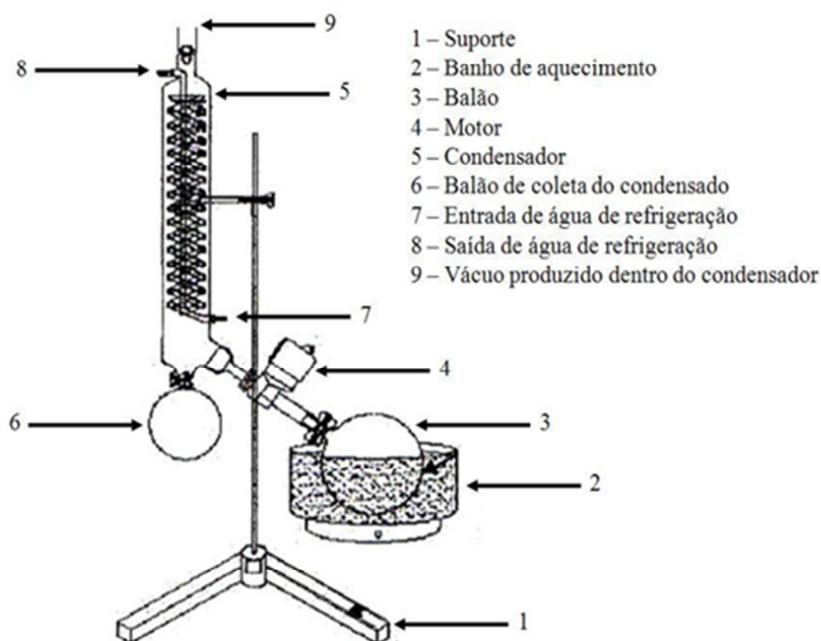


Figura 10 - Rotoevaporador utilizado na preparação dos catalisadores.

4.2.2.2 $KV/\gamma\text{NbAl}$

Os catalisadores dopados com o metal alcalino potássio 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 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 10). Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte γNbAl em forma de pó, seguindo-se o mesmo procedimento para a síntese dos

catalisadores 4V/yNbAl. A massa de hidróxido de potássio foi calculada de maneira que a concentração de K_2O nos catalisadores fosse de 1,5% (p/p). O catalisador obtido foi identificado como KV/yNbAl. O processo geral para a obtenção dos catalisadores é representado pela Figura 11.

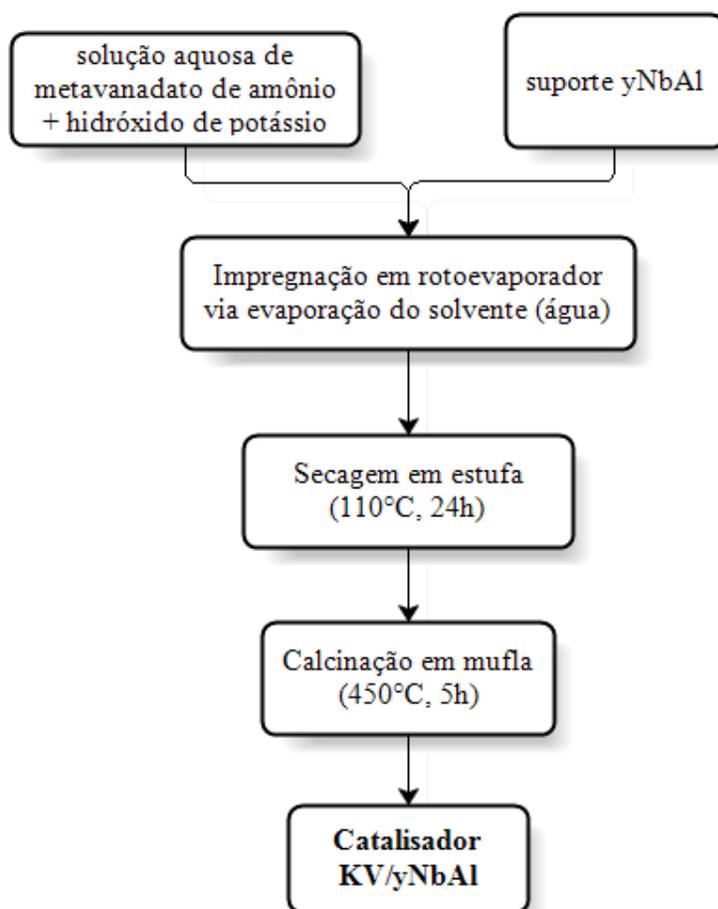


Figura 11 – Fluxograma do processo de preparação dos catalisadores KV/yNbAl.

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 ANÁLISE QUÍMICA

4.3.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A análise por espectroscopia de absorção atômica foi feita com o objetivo de quantificar o teor de sódio presente no hidróxido de alumínio obtido como precursor do suporte alumina. Esta técnica é usualmente utilizada na determinação de elementos traços e ultratraços em diversos tipos de amostra, por apresentar alta sensibilidade e seletividade, baixos limites de detecção e fácil operação.

A análise química foi realizada em espectrômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer modelo AA300 no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP. Para a medição utilizou-se no equipamento comprimento de onda de 589 nm e faixa linear até 1,0 ppm.

A quantificação do teor aproximado de sódio presente no hidróxido de alumínio obtido como precursor da alumina foi feita por análise química da água resultante das etapas de lavagem do precipitado. Para cada uma das quatro etapas da lavagem coletou-se o volume final do processo, aproximadamente 200 mL de água. A quantidade de sódio foi então quantificada nas amostras resultantes das lavagens do precipitado com 3, 6, 9 e 12 L de água deionizada. Amostras da água-mãe, obtida após a filtração do sólido, e da água deionizada utilizada para a lavagem foram também submetidas à análise de teor de sódio e os resultados foram tomados como referência para a discussão da eficiência do processo.

4.3.1.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)

Os catalisadores foram submetidos à análise por ICP-OES para a determinação dos teores de nióbio presente nos três suportes.

As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado da marca Spectro modelo Spectro Arcos SOP - FHS1 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A técnica se baseia na medida da emissão de radiação eletromagnética a partir de átomos e íons constituintes da amostra, gerada por um plasma, normalmente constituído de argônio ionizado. A amostra é aspirada por um nebulizador para posterior atomização em forma líquida. Para a determinação da composição química, as amostras de 0,1g dos catalisadores foram digeridas a quente em banho com 2 mL de HF e 0,5 mL de HNO₃. Depois da completa digestão, avolumou-se a amostra para 50 mL com água deionizada em balão volumétrico de polipropileno. A partir de curvas de calibração dos padrões dos metais, foi possível obter os valores dos teores metálicos existentes em cada amostra.

4.3.2 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

A textura do sólido catalisador é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área específica 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 N₂ a -196°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 específica, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (GREGG; SING, 1982). Uma das maneiras mais simples de se determinar a área específica total de sistemas porosos é através do método de adsorção-dessorção gasosa de N₂ a -196°C.

Basicamente, as técnicas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°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 P₀ a pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (8)$$

Conhecendo-se o volume de nitrogênio para formar a monocamada V_m , a área de proteção da molécula de nitrogênio adsorvido (α), e o volume de 1 mol de nitrogênio V^* , a área específica (S_g) do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_g = \frac{V_m \alpha N_0}{V^* M} \quad (9)$$

Onde N_0 é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}), e M a massa molecular do adsorvente utilizado no ensaio.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa, como descrito na equação (4). O de maior destaque é o tratamento apresentado por Braunauer, Emmet e Teller (BET), para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. Segundo o modelo BET, a equação (4) pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (10)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P , P_0 é a pressão de vapor do adsorvato líquido (N_2), em que se determina à isoterma, V_m é o volume de N_2 (CNTP) adsorvido correspondente a uma monocamada e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)} \quad (11)$$

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 (4) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0-P)]$, em função de (P/P_0), permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a+b)} \quad (12)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (13)$$

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

$$S_g = 4,35.V_m \quad (14)$$

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:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2.f.\gamma.V_L.\cos\theta}{r.R.T} \quad (15)$$

Onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, f é um fator que depende da forma de menisco formado pelo líquido, θ representa o ângulo sólido, 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).

$$\text{Log}_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + Ee^{-Ft} \quad (16)$$

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

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin (11) de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2f \cdot \gamma \cdot V_L \cos\theta)}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (17)$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente, e dos diâmetros de poros correspondentes, calculados pela equação acima (13), 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 12-(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 12-(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 específica 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_2 a $-196^\circ C$, no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP. Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de $200^\circ C$ 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_2 gasoso no tubo, onde está contida a amostra resfriada à temperatura

do nitrogênio líquido, à pressão atmosférica e nas pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35. Calculou-se a área 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.

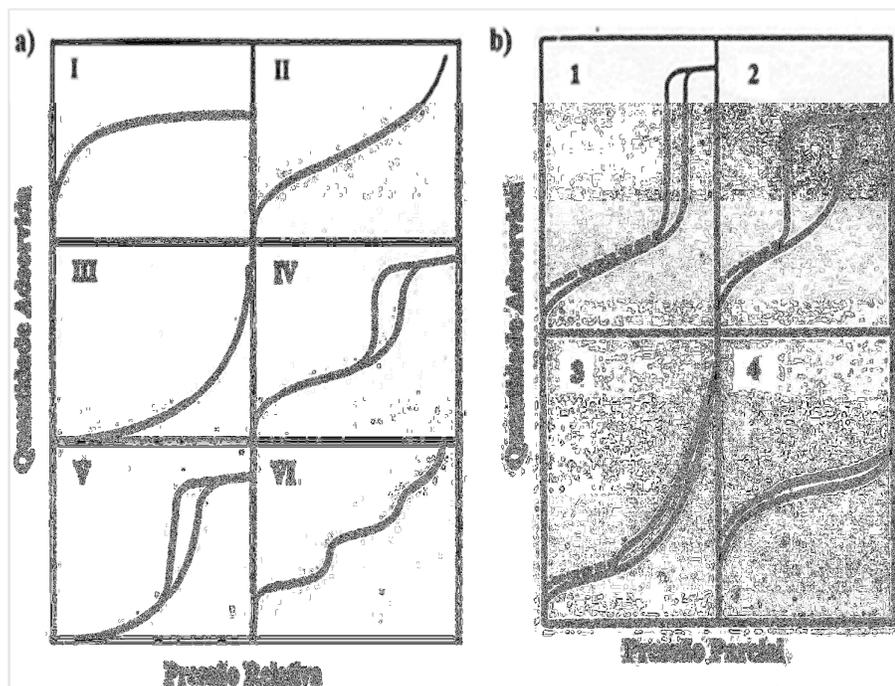


Figura 12 – (a) Modelos de isotermas de adsorção de N_2 e (b) modelos de histereses (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987 Adaptado).

4.3.3 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 θ , 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 13). Por simetria $AB = BC$ e $n\lambda = 2 \times AB$ resultando $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$. A condição de “reflexão” elaborada por William Lawrence Bragg indica que a diferença de caminhos percorrida é múltipla inteira do comprimento de onda.

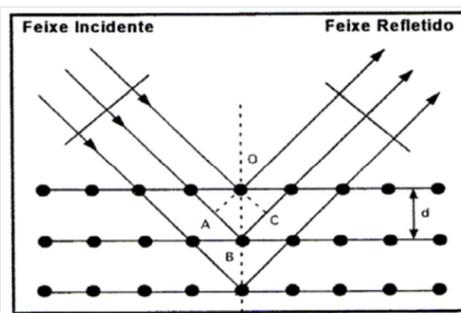


Figura 13 – Condição de “reflexão” de Bragg.

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 (2θ) 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se para 2θ um passo de 0,02, no intervalo de 5 a 80° 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).

4.3.4 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. 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_4 também podem ser utilizados.

Os parâmetros de reação, tais como a natureza do gás redutor, a etapa de pré-tratamento 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_2/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 150 mg. A velocidade de aquecimento foi de $10^{\circ}C.min^{-1}$ numa faixa de temperatura entre 110°C e 900°C.

4.4 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

4.4.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO 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_2O , é catalisada por sítios ácidos, enquanto que a sua desidrogenação, formando acetona e H_2 , 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, E_1 , E_2 e E_{1B} , (Figura 14). 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.

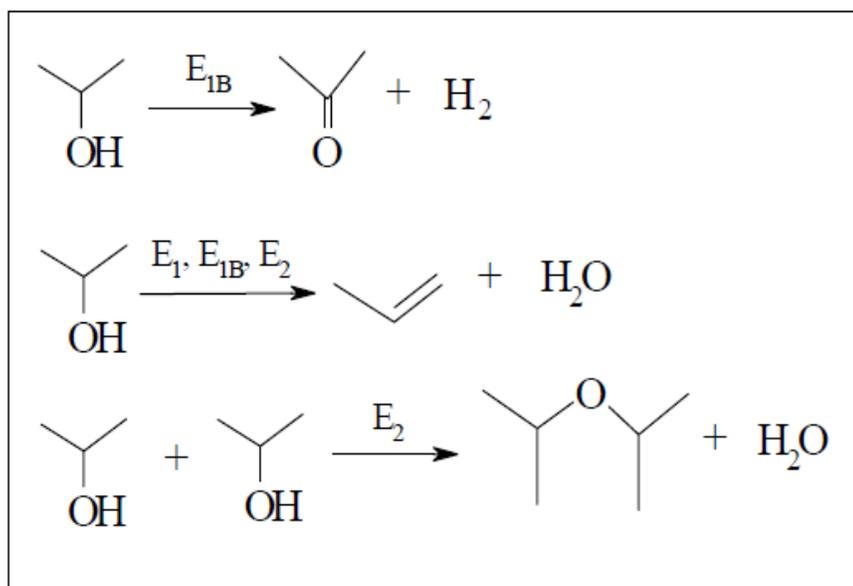


Figura 14 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.

As medidas de atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição de isopropanol foram analisadas em um equipamento mostrado na Figura 15. 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 0,05 mL/min e diluído em gás He na vazão de 40 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 gás He junto ao isopropanol sem o contato com o catalisador. Um manômetro de mercúrio 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.

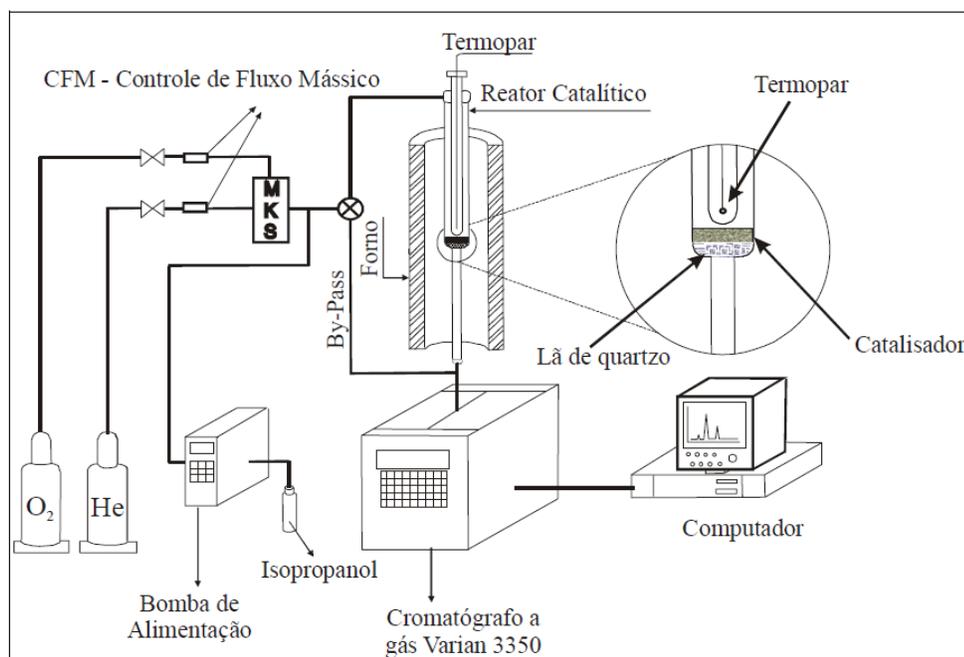


Figura 15 - Conjunto operacional para a reação catalítica de decomposição do isopropanol.

4.4.1.2 Reator Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro borossilicato 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 + O₂ + He) 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. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo são 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 estacionária Carbowax 20M 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 140 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 microreator até 200°C por 2 horas, sob fluxo de O₂ na vazão de 50 mL/min, para a ativação "in situ" do catalisador.
- 5) Passagem da mistura He e isopropanol, na vazão de 40 mL/min pelo by-pass, até atingir o regime estacionário.

6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator na temperatura de 150°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.

7) Análises subseqüentes espaçadas de 20 em 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.

8) Fim do teste catalítico, ao se atingir a temperatura 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:

$$X_{\text{isop}}(\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropanol na saída}}{\text{moles de isopropanol na entrada}} \right) \times 100 \quad (18)$$

Atividade do catalisador (r_j):

$$r_j = \left[\frac{F_{\text{isop}}(\text{entrada}) \cdot X_{\text{isop.}}}{M \cdot 100} \right] \text{ (mol/min.g)} \quad (19)$$

Onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j.

$F_{\text{isop.}}$ = (fluxo de isopropanol na entrada do reator) = 0,00065652 mol/min .

M = massa do catalisador (g).

Velocidade de formação do produto i:

$$VFP_i = \left(\frac{S_i \cdot r_j}{100} \right) \text{ (mol/min.g)} \quad (20)$$

$$\text{Onde: } S_i = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \right) \times 100 \quad (21)$$

onde: S_i = seletividade ao produto i.

n_i = número de moles do produto i no efluente do reator.

$\sum_{i=1}^n n_i$ = somatória de moles de todos os produtos i formados no efluente do reator.

Rendimento do produto i:

$$R_i (\%) = X_{\text{iso}} (\%) \times S_i (\%) \quad (22)$$

onde: R_i = rendimento dos produtos i.

X_{iso} = 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 16, 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 MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio e propano que estão conectados por meio de válvulas a seus respectivos cilindros de gases. A relação molar de alimentação utilizada $(6,1,4) = (O_2, C_3H_8, He)$, com fluxos parciais de 25 mL/min, 4,65 mL/min e 18,54 mL/min, respectivamente, resultando num fluxo total de 48 mL/min.

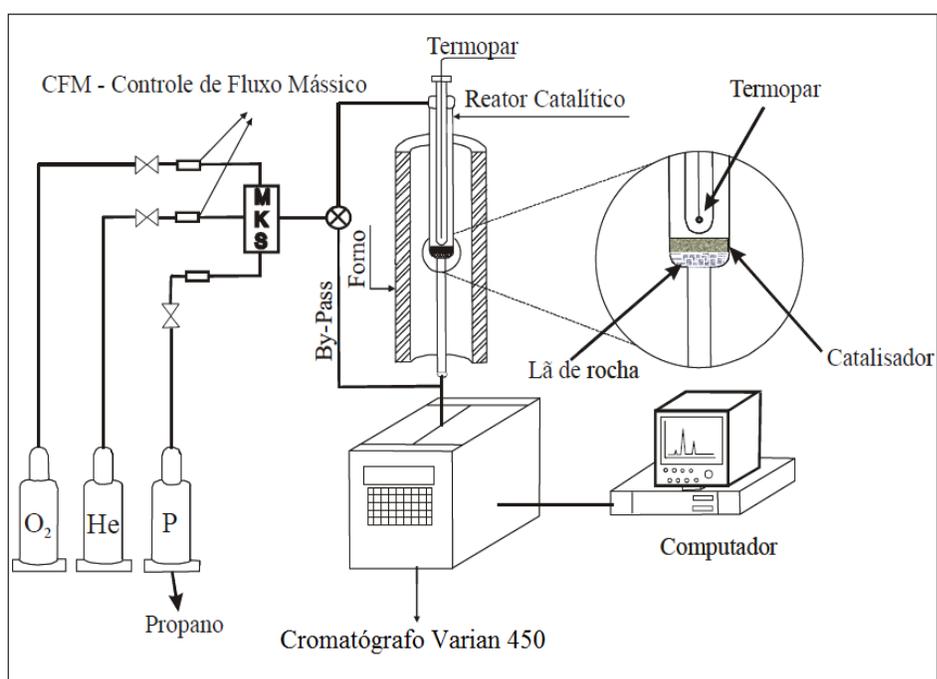


Figura 16 – Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.

4.4.2.2 Reator catalítico

Foi utilizado para os testes catalíticos um microreator de quartzo do tipo leito fixo, montado seguindo-se a mesma configuração para o reator utilizado nos testes catalíticos de 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 μm 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 microreator, sobre a camada de lã de rocha.
- 3) 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.
- 4) Aquecimento do microreator até 300°C por 2 horas, sob fluxo de O_2 , para a ativação *in situ* do catalisador.
- 5) Passagem da mistura He, O_2 e propano, na vazão de 48 mL/min pelo *by-pass*, até atingir o regime estacionário.
- 6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator na temperatura de 280°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 540°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 CO₂, foram obtidos pelas seguintes equações:

Conversão do propano:

$$X_{\text{propano}} = \frac{\sum [(\text{moles da molécula com átomos de C}) \cdot (\text{átomos de C na molécula})]_{\text{produtos}}}{3 \cdot (\text{moles de } C_3H_8)_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (23)$$

Rendimento ao produto i:

$$n_i = \frac{[(\text{átomos de C em i}) \cdot (\text{moles de i})]_{\text{produtos}}}{3 \cdot (\text{moles de } C_3H_8)_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (24)$$

Seletividade a um produto i:

$$S_i = \frac{[(\text{átomos de C em i}) \cdot (\text{moles de i})]_{\text{produtos}}}{(\text{n}^\circ \text{ total de moles de C})_{\text{produtos}}} \times 100 \quad (25)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os teores aproximados de sódio no precursor hidróxido de alumínio foram determinados por análise em espectrômetro de absorção atômica das amostras de água resultantes das etapas de lavagem do sólido. Os teores residuais de sódio são provenientes do reagente hidróxido de sódio empregado na síntese do precursor do suporte alumina. Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teor de sódio das amostras de água resultantes da etapa de lavagem e da água-mãe, obtida após a filtração do precipitado.

Amostras	Teor de Na (ppm)
Água-mãe	91292
Amostra 3 L	19838
Amostra 6 L	357
Amostra 9 L	28
Amostra 12 L	17

Os resultados mostram uma diminuição acentuada do teor de Na dissolvido nas amostras analisadas desde a filtração do precursor (91292 ppm) até o término de sua última etapa de lavagem (17 ppm). O baixo teor de sódio presente na amostra resultante da última etapa de lavagem, de 17 ppm ou 0,0017%, indica a eficiência do processo na redução do teor de sódio residual da estrutura do precipitado a níveis adequados para a sua aplicação catalítica, após tratamento o térmico subsequente.

5.1.2 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES)

Os teores de Nb nos suportes foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. Os suportes foram preparados de modo a apresentarem valores teóricos de 15, 30 e 45% (p/p) de Nb₂O₅ em Al₂O₃. Os resultados da análise por ICP-OES estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da análise ICP-OES dos suportes γ NbAl.

Suportes	% Nb (p/p)	% Nb₂O₅ (p/p)
15NbAl	6,0	17,1
30NbAl	11,3	32,5
45NbAl	15,7	45,0

A partir da análise dos dados, pode-se observar que os valores reais de óxido de nióbio estão relativamente próximos dos teores nominais calculados de 15, 30 e 45% em peso na alumina, sendo as amostras 15NbAl e 45NbAl as que apresentaram o maior desvio e o menor desvio em relação ao valor nominal, respectivamente. Os resultados da análise demonstraram a eficiência do método de impregnação incipiente, mesmo quando foram necessárias etapas sucessivas de impregnação, como para os suportes 30NbAl e 45NbAl.

5.2 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

Na Tabela 3, estão apresentados os valores da área específica específica, volume de poros e diâmetro médio de poros medidos para os suportes calcinados a 600°C e após a impregnação destes suportes, os catalisadores resultantes calcinados a 450°C.

Tabela 3 - Área específica total, volume de poros e diâmetro médio de poros dos suportes e catalisadores.

Catalisadores	Área específica Sg (m²/g)	Volume de poros Vp (cm³/g)	Diâmetro médio de poros Dp (nm)
Al ₂ O ₃	213	0,37	6,9
15NbAl	173	0,32	7,0
30NbAl	164	0,28	6,7
45NbAl	135	0,22	6,6
4V/15NbAl	157	0,29	7,1
4V/30NbAl	139	0,25	6,9
4V/45NbAl	106	0,19	7,0
KV/15NbAl	154	0,28	7,1
KV/30NbAl	138	0,25	7,0
KV/45NbAl	103	0,19	7,1

O suporte Al₂O₃ calcinado a 600°C apresentou um valor de área específica de 213 m²/g, próximo ao encontrado na literatura para aluminas sintetizadas pelo método de precipitação convencional a partir de nitrato de alumínio como sal precursor e calcinadas

nesta temperatura. Nota-se uma queda na área específica da alumina com o aumento do teor de nióbio, sendo que os suportes 15NbAl, 30NbAl e 45NbAl apresentaram redução de 21, 25 e 38%, respectivamente, no valor da área específica em relação ao valor de S_g da alumina pura. Tal comportamento também foi verificado em relação ao volume de poros, embora com menor intensidade, que atingiu o mínimo para o suporte 45NbAl. Neste caso, observou-se que o aumento no teor de óxido de nióbio no processo de preparação do sistema nióbia-alumina proporcionou uma diminuição da área e do volume de poros dos suportes γ NbAl, o que pode ser atribuído à formação de uma maior cobertura superficial de Nb_2O_3 e/ou ao bloqueio dos poros dos suportes com o aumento da carga de Nb.

Os catalisadores impregnados com 4 átomos de vanádio por nm^2 do suporte também apresentaram redução na área específica, o que pode estar associada a uma maior dificuldade na penetração do vanádio nos poros dos catalisadores devido a formação de espécies vanadatos poliméricas superficiais (ARGYLE et al., 2002). Para esta série de catalisadores, os valores de volume e de diâmetro médio de poros permaneceram praticamente constantes. Os catalisadores dopados com o potássio apresentaram um moderado decréscimo no valor de área específica em comparação aos catalisadores não dopados com o metal alcalino, o que pode ser atribuído ao método de preparação dos catalisadores, devido à impregnação simultânea do componente ativo e do dopante ao suporte, bem como ao baixo teor de potássio adicionado (LEMONIDOU; NALBANDIAN; VASALOS, 2000).

As Figuras 17 a 19 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196^\circ C$ dos suportes e catalisadores calcinados.

Para todas as amostras dos suportes e catalisadores foram observadas isotermas de adsorção do tipo IV (Figura - 11a), uma vez que sempre houve histerese, indicando a condensação de nitrogênio nos poros presentes nos suportes. O ramo inferior das isotermas mostra a quantidade de nitrogênio adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade do gás dessorvido no processo inverso. Esse tipo de isoterma ocorre em sistemas com poros mesoporosos (de 2 a 5 nm), ou macroporosos (diâmetro superior a 50 nm) onde, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material (LOWEL; SHIELDS, 1979; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Para os suportes e catalisadores foi observada histerese do tipo H3, $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,9$, pois não houve nenhuma limitação de adsorção em valores elevados de P/P_0 , tal forma

de histerese está associada à formação de poros mais largos, e indica a adsorção de nitrogênio em poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas (SING et al., 1985).

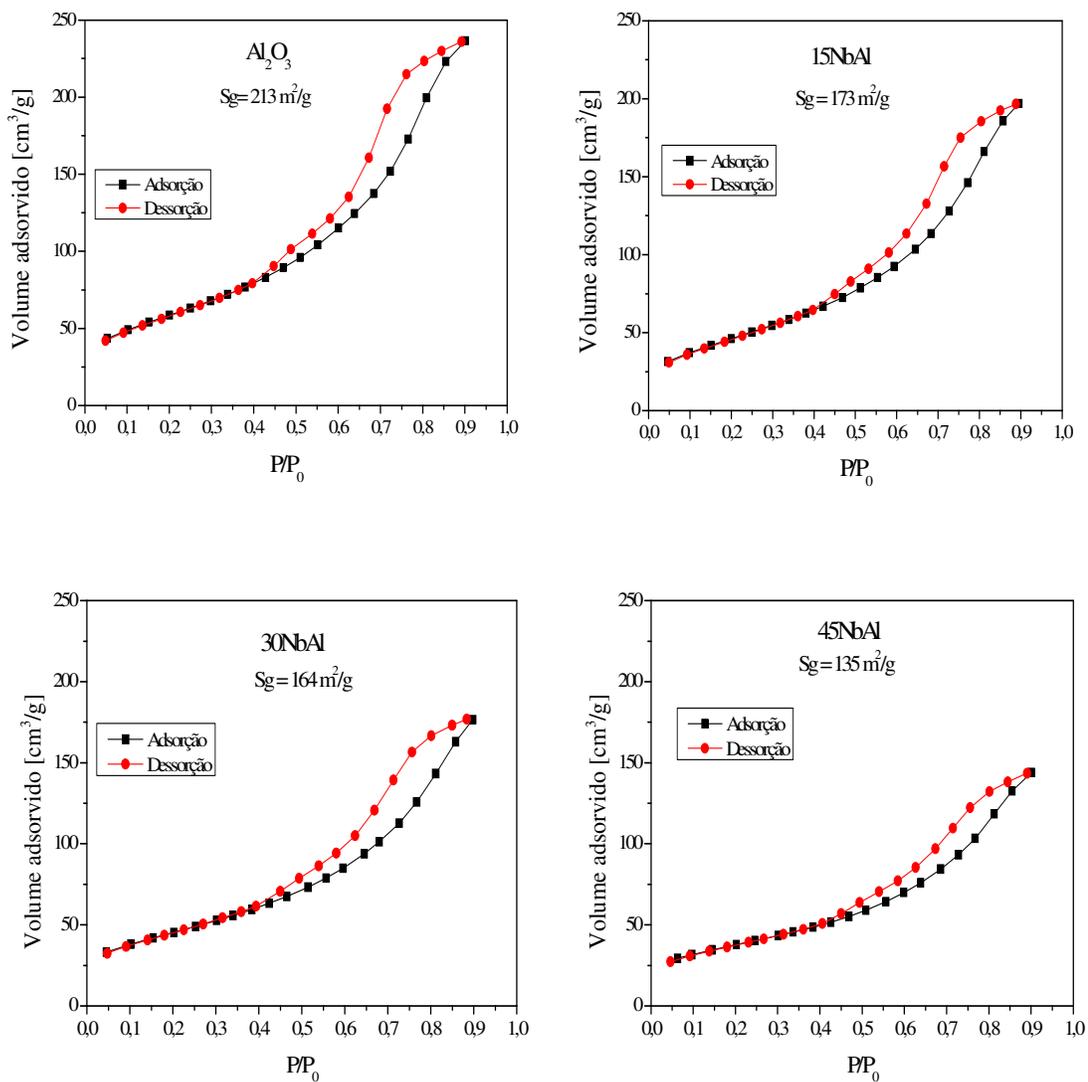


Figura 17 - Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes Al_2O_3 , 15NbAl , 30NbAl e 45NbAl .

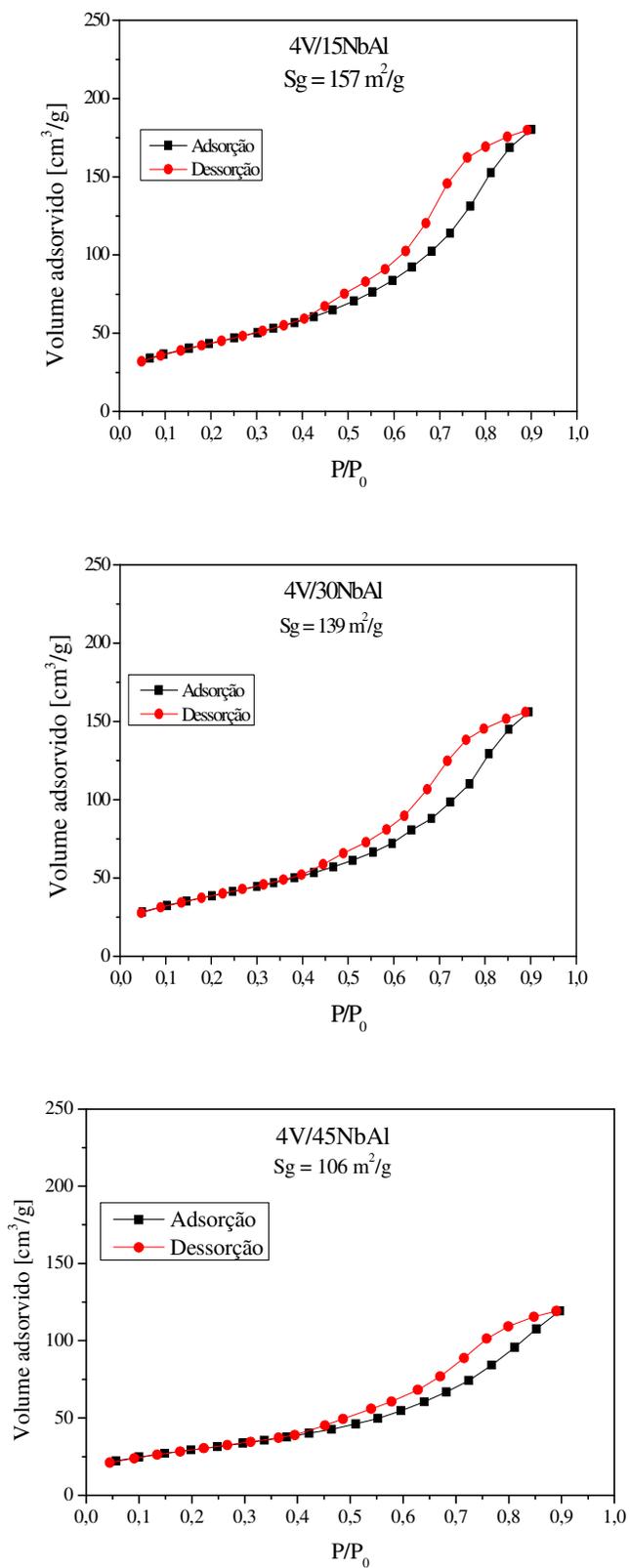


Figura 18 – Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.

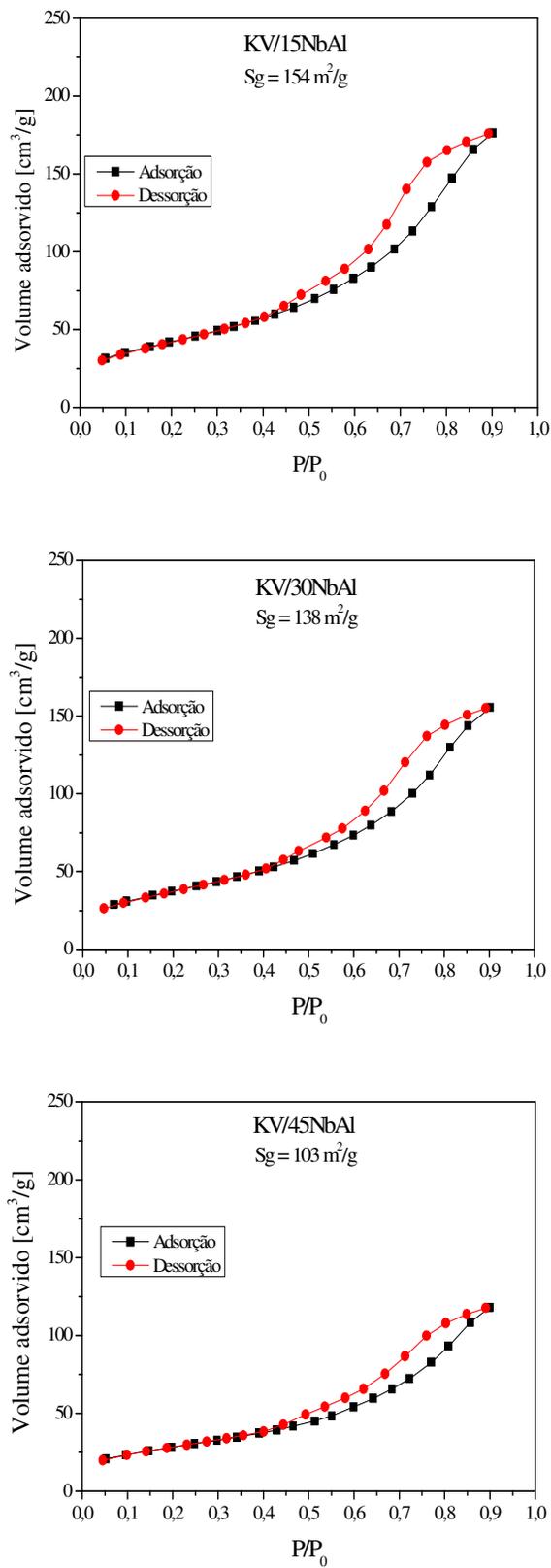


Figura 19 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.

As Figuras 20 a 22 mostram as curvas de distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros dos suportes e catalisadores, obtidas a partir do tratamento dos dados das isotermas de dessorção de nitrogênio utilizando o método BJH.

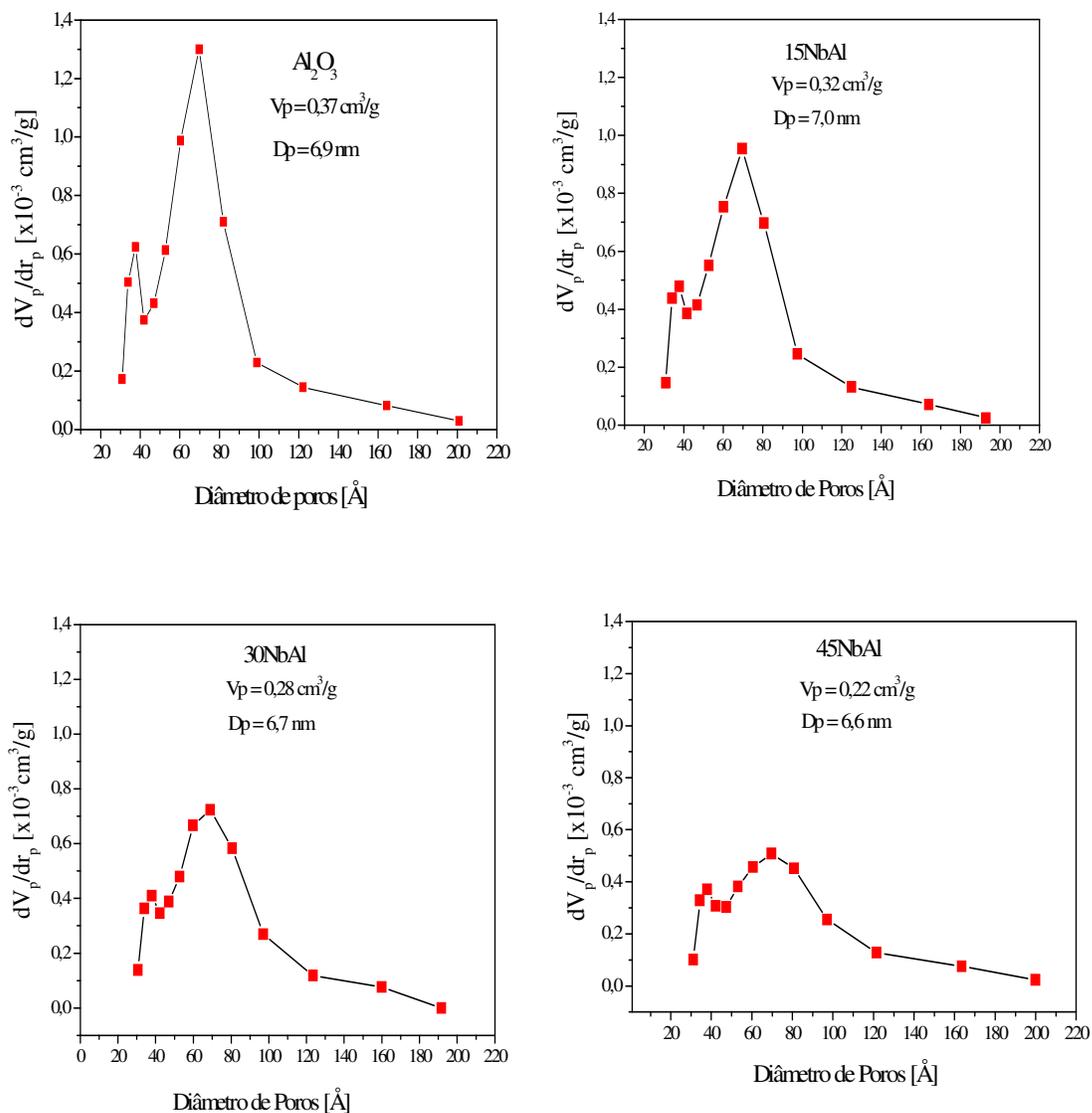


Figura 20 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os suportes Al_2O_3 , 15NbAl, 30NbAl e 45NbAl.

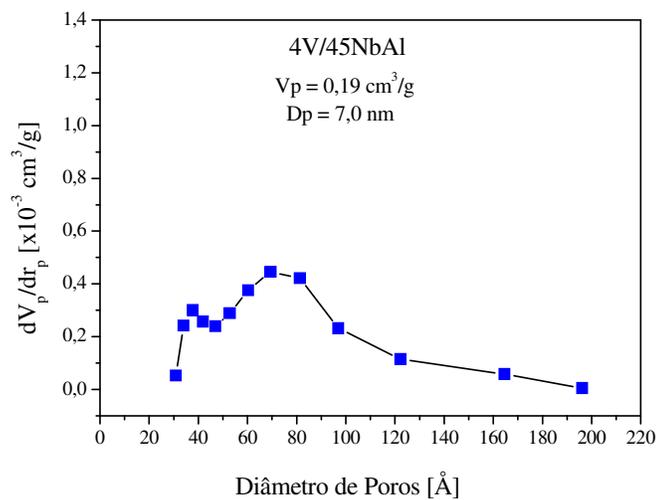
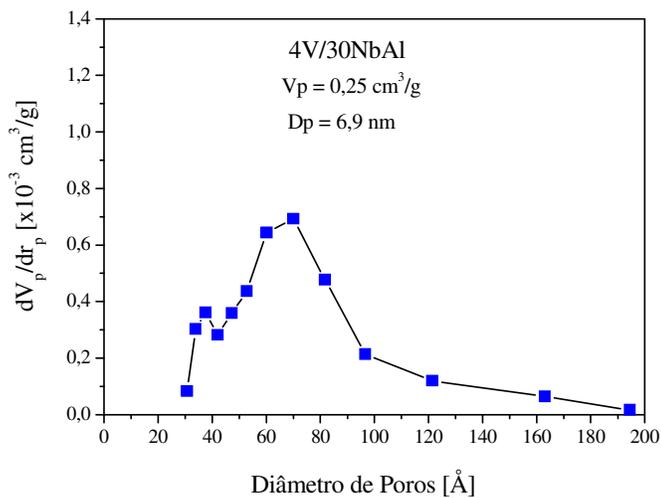
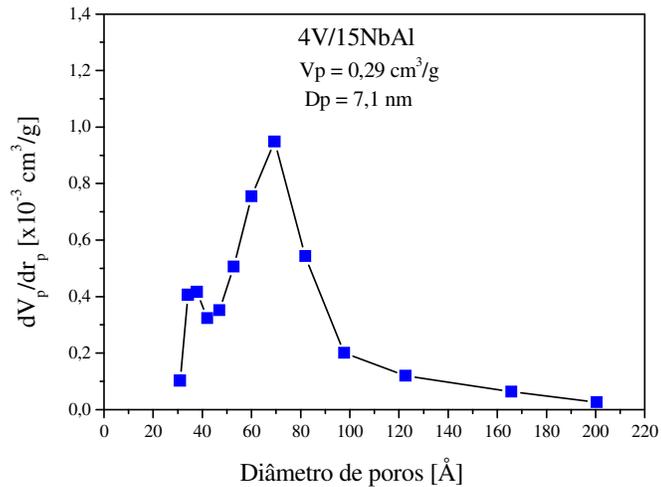


Figura 21 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores 4V/15NbAl, 4V/30NbAl e 4V/45NbAl.

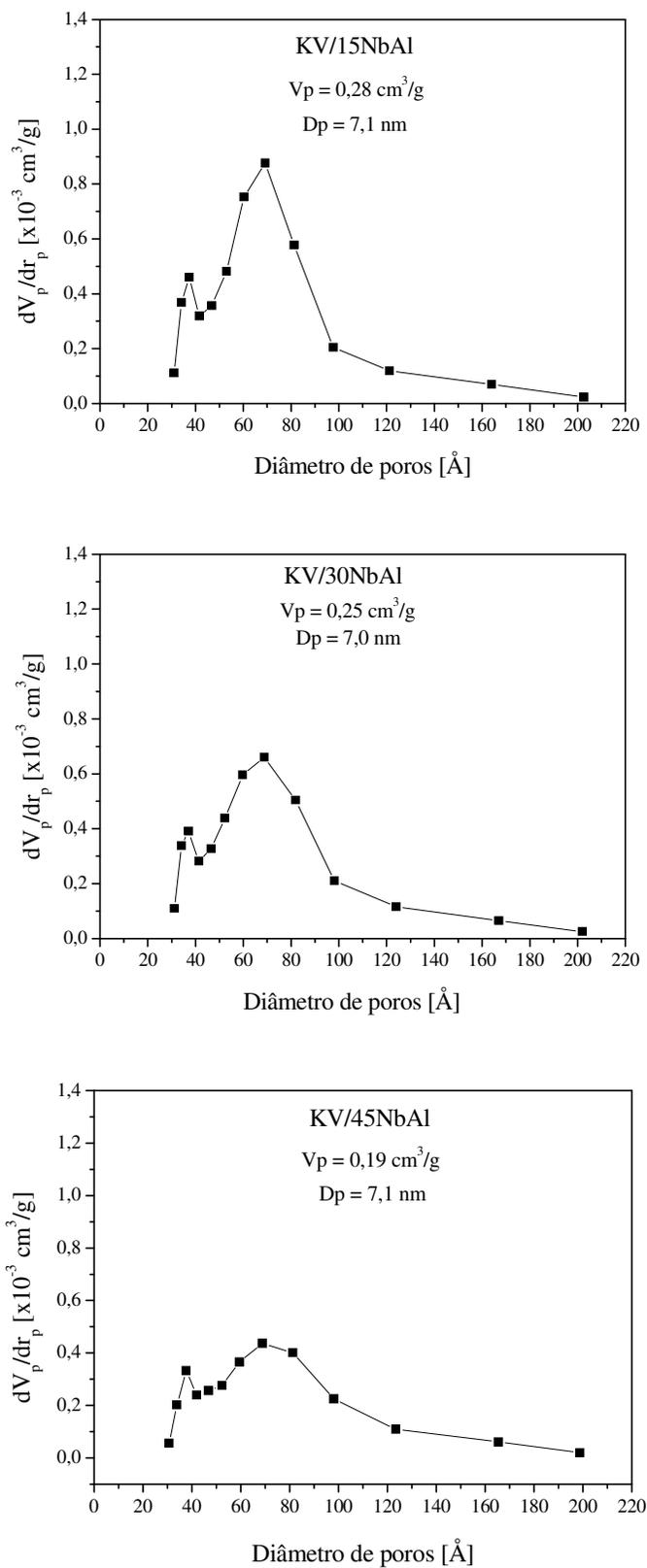


Figura 22 - Distribuição de volumes de poros em relação aos diâmetros de poros para os catalisadores KV/15NbAl, KV/30NbAl e KV/45NbAl.

Para todos os suportes e catalisadores foi observado um comportamento bimodal, indicando a presença de duas regiões com diâmetros distintos de poros, ambas mesoporosas, sendo a primeira delas com poros na faixa de 30 a 45 Å de diâmetro e a segunda região com poros na faixa de 50 a 100 Å de diâmetro. Verificou-se também que o aumento da carga de nióbio resultou na diminuição do volume de poros para os suportes e catalisadores. Tal diminuição no volume de poros pode ser atribuída à formação de uma maior cobertura superficial de óxido de nióbio com o aumento da carga de Nb nos suportes.

Abdel-Rehim et al. (2006) prepararam suportes nióbia-alumina com teores de óxido de nióbio variando de 8 a 28% através de impregnação incipiente de uma solução de etóxido de nióbio / n-hexano em γ -Al₂O₃, Sg = 223 m²/g e Vp = 0,55 cm³/g, obtida por calcinação de uma bohemita comercial. O precursor bohemita e os suportes nióbia-alumina foram calcinados a 500°C por 3h. Os resultados de área específica e volume de poros para os catalisadores contendo 15 e 28% de óxido de nióbio foram 219 e 182 m²/g e 0,52 e 0,43 cm³/g, respectivamente. Os autores também observaram uma redução nos valores de área específica e volume de poros do material com o aumento da carga de óxido de nióbio. A diminuição no valor de Sg da alumina, no entanto, foi bem menor para o suporte com 15% de óxido de nióbio, cerca de 1,8 %, e para o suporte contendo 28% de Nb₂O₅, foi de 19%. A diferença nos resultados pode ser atribuída à condição mais branda de calcinação dos suportes ou à diferença entre a natureza das soluções precursoras do Nb₂O₅ utilizadas, que pode levar a materiais com diferentes acidez e propriedades texturais. Em temperaturas mais baixas de calcinação o Nb₂O₅ pode estar presente em fases menos cristalinas e, portanto, melhor disperso na superfície da alumina. Pentóxido de nióbio calcinado até 500°C apresenta uma estrutura mais amorfa, enquanto que sua calcinação entre 500-600°C leva a formação de fase cristalina TT-Nb₂O₅ (KO;WEISSMAN, 1990). Segundo os autores, a diminuição do volume médio de poros com a redução na área específica nos suportes, também observada neste trabalho, sugere que o óxido de nióbio foi depositado como uma camada nas paredes dos poros, não causando assim o colapso entre eles, o que poderia implicar no aumento do seu diâmetro médio.

Catalisadores V₂O₅/Nb₂O₅ foram preparados por Martin et al. (2000) através de dois métodos diferentes, o primeiro por impregnação úmida de uma solução aquosa de NH₄VO₃ em uma amostra de ácido nióbio calcinado a 500°C, e o segundo, por meio de mistura física dos dois óxidos. Os teores de V₂O₅ suportado foram de 2%, 4,5% e 9%. Os autores relataram uma queda mais acentuada no valor da área específica nas amostras

preparadas pelo método de impregnação. De acordo com os autores, durante as etapas de impregnação e de calcinação da amostra ocorre uma forte interação entre os óxidos, resultando na sinterização do suporte. Devido a este fenômeno, foi observado um maior número de monocamadas nos catalisadores sintetizados por impregnação. Segundo a metodologia utilizada Martin et al. (2000), um teor próximo de 4% de V_2O_5 é necessário para formação de uma monocamada no pentóxido de nióbio.

Mitra, Wachs e Deo, (2006) observaram uma diminuição na área específica do catalisador, devido à adição de vanádio, pelo método de impregnação úmida no suporte γ - Al_2O_3 . O valor de Sg variou de $194 \text{ m}^2/\text{g}$ no suporte puro, para $159 \text{ m}^2/\text{g}$ para o catalisador contendo 7% V_2O_5 . Os autores associaram tal redução na área específica ao bloqueio dos microporos após a adição dos átomos de vanádio ao suporte.

Reddy e Varna (2004) também verificaram uma redução na área específica com a adição do vanádio nos catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 preparados por impregnação úmida utilizando-se NH_4VO_3 e contendo teores de pentóxido de vanádio entre 5% e 25%. O catalisador contendo 15% de V_2O_5 , teor próximo aos 16% estipulado para os catalisadores preparados neste trabalho, apresentou $Sg = 173 \text{ m}^2/\text{g}$, um pouco acima do valor obtido de $157 \text{ m}^2/\text{g}$ para o catalisador 4V/15NbAl, indicando a influência do pentóxido de nióbio no menor valor da área específica do catalisador sintetizado no presente trabalho. Segundo os autores, de uma forma geral, a área específica dos suportes tende a diminuir com o aumento da quantidade do componente ativo até a formação de uma monocamada do material, o que está associado à penetração do componente ativo nos poros do suporte durante a etapa de preparação do catalisador.

Diversos autores também observaram uma moderada diminuição no valor da área específica em catalisadores baseados em V_2O_5 suportado, pela adição de pequenos teores de potássio, $K/V \leq 0,5$, com tendência a uma maior redução na Sg em função de maiores cargas do metal alcalino (BULUSHEV et al., 2001; LEMONIDOU; NALBANDIAN; VASALOS, 2000; ROMBI et al., 2010; ZHAO et al., 2006). Cortez, Fierro e Bañares (2003) utilizaram os métodos de impregnação sucessiva e de coimpregnação para a adição de potássio ao sistema V_2O_5/Al_2O_3 . Os autores verificaram que o procedimento de preparação não exerceu grande influência nos valores de área específica dos catalisadores. Calvino-Casilda et al. (2006) concluíram que a forte interação entre o potássio e a superfície do óxido metálico, gerada devido às diferenças em suas características ácidas e básicas, facilita a dispersão das espécies do metal alcalino, diminuindo os efeitos da sua adição, sob baixos teores, nos parâmetros texturais dos catalisadores.

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X do suporte alumina, calcinado a 600°C e do seu respectivo precursor hidróxido de alumínio, seco a 60°C. O perfil de DRX apresentado pela Figura 23-(a) mostra que o precursor da alumina é formado pelas fases cristalinas bayerita e boehmita, exibindo picos mais intensos em 2θ igual a 18,8° (100%), 20,35° (70%), 40,8° (65%), característicos da fase cristalina bayerita, conforme ficha JCPDS n° 12-0457 (ANEXO A) e picos menos intensos em 2θ em torno de 38 e 49°, que podem ser atribuídos a presença da fase boehmita, a qual, conforme ficha JCPDS n° 05-0190 (ANEXO B), apresenta picos com baixas intensidades em 2θ igual a 38,3° (53%) e 48,9° (32%).

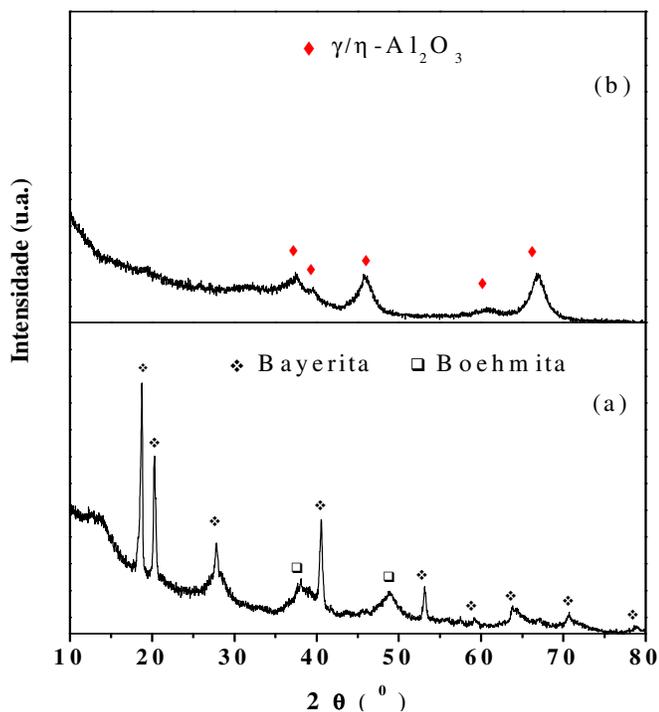


Figura 23 – Difratogramas de raios X: (a) Precursor Al(OH)₃ e AlOOH, (b) γ/η-Al₂O₃.

A calcinação do precursor a 600°C deu origem a uma alumina formada pelas fases cristalinas γ e η, cujo difratograma é exibido pela Figura 23-(b). Como pode ser observado

pela análise da figura, o suporte alumina apresenta-se praticamente no estado amorfo, com início de formação de planos cristalográficos em 2θ iguais a $66,8^\circ$ (100%), $45,8^\circ$ (80%) e $37,6^\circ$ (65%), característicos das fases cristalinas γ e η , conforme indicado pelas fichas JCPDS n° 10-0425 e 21-0010, ANEXOS C e D, respectivamente.

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos γ/η - Al_2O_3 , Nb_2O_5 e do suporte 15NbAl calcinados a 600°C , dos catalisadores 4V/15NbAl e KV/15NbAl, calcinados a 450°C e do V_2O_5 mássico, calcinado a 450°C .

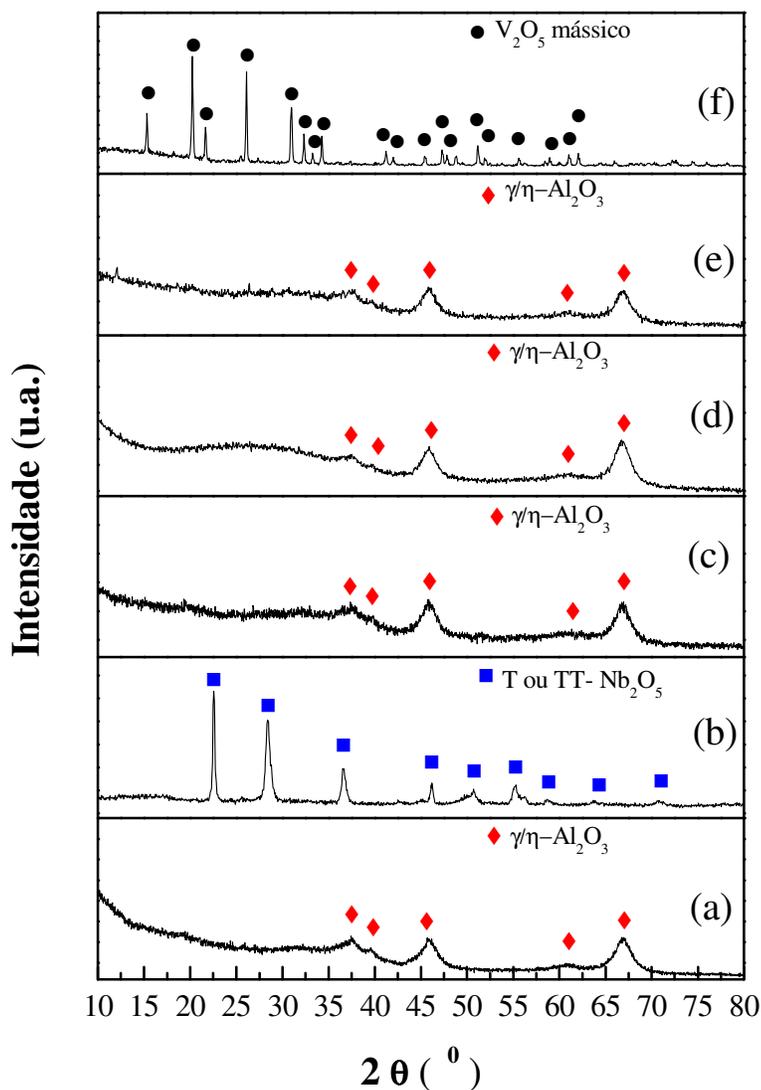


Figura 24 – Difratogramas de raios X: (a) γ/η - Al_2O_3 calcinada a 600°C , (b) Nb_2O_5 calcinado a 600°C , (c) 15NbAl, (d) 4V/15NbAl, (e) KV/15NbAl, (f) V_2O_5 mássico.

O perfil de DRX da γ/η - Al_2O_3 , representado pela Figura 24-(a) é referente à mesma amostra representada pela Figura 23-(b). A Figura 24-(b) mostra o difratograma de raios X do Nb_2O_5 , obtido após calcinação de uma amostra de ácido nióbio a 600°C , no qual se observa a presença de picos bem definidos e estreitos em 2θ iguais $22,51^\circ$, $28,45^\circ$, $36,63^\circ$, $46,18^\circ$, $50,70^\circ$, $55,19^\circ$, característicos da fase Nb_2O_5 hexagonal, de acordo com a ficha JCPDS n° 07-0061 (ANEXO E), sendo os dois primeiros picos atribuídos às fases TT ou T do óxido de nióbio. A cristalização do Nb_2O_5 começa em temperaturas próximas a 500°C , sob a forma cristalina TT ou T (hexagonal), em torno de 800°C há a formação da fase denominada M ou B (ortorrômbica) e acima de 1000°C é formada a sua fase mais cristalina, denominada H, de estrutura monoclinica (KO; WEISSMAN, 1990).

O perfil de DRX do V_2O_5 mássico, ficha JCPDS n° 09-387 (ANEXO F), é representado pela Figura 24-(f), onde a forma estreita dos picos caracteriza um material de grande cristalinidade, sendo os mais intensos correspondentes a 2θ iguais a $20,3^\circ$ (100%), $26,1^\circ$ (90%) e $30,95^\circ$ (85%). O difratograma de raios X para o suporte 15NbAl está representado pela Figura 24-(c), no qual se observa um perfil semelhante ao da γ/η - Al_2O_3 , com picos mais intensos em 2θ iguais a $66,8^\circ$ e $45,8^\circ$, mostrando um material parcialmente amorfo. Pode-se notar também a ausência de picos referentes à fase cristalina do Nb_2O_5 , o que pode estar associado a uma boa dispersão das espécies de óxido de nióbio na superfície da alumina. Os difratogramas de raios X dos catalisadores 4V/15NbAl e KV/15NbAl, mostrados pelas figuras 24-(d) e 24-(e), respectivamente, também apresentaram os mesmos picos associados ao suporte alumina e nenhum pico referente ao V_2O_5 mássico ou à formação de fases cristalinas entre os óxidos de vanádio e de nióbio, indicando uma boa distribuição dos átomos de vanádio e sua dispersão abaixo de uma monocamada na superfície do suporte. Não foram observados também picos referentes à formação de compostos mássicos entre as espécies de potássio e espécies dos outros metais constituintes dos catalisadores.

As Figuras 25 e 26 apresentam os difratogramas de raios X dos suportes e catalisadores 30NbAl, 4V/30NbAl, 45NbAl e 4V/45NbAl e dos óxidos puros γ/η - Al_2O_3 , Nb_2O_5 e V_2O_5 mássico. Os difratogramas dos óxidos γ/η - Al_2O_3 , Nb_2O_5 e V_2O_5 são os mesmos discutidos anteriormente. Os perfis de DRX para os suportes 30NbAl e 45NbAl calcinados a 600°C , representados pelas figuras 25-(c) e 26-(c), bem como para os catalisadores 4V/30NbAl, 4V/45NbAl, KV/30NbAl e KV/45NbAl calcinados a 450°C ,

representados pelas Figuras 25-(d) 26-(d), 25-(e) e 26-(e), respectivamente, se mostraram semelhantes em relação aos perfis dos materiais contendo 15% de Nb_2O_5 , indicando uma alta dispersão dos óxidos de nióbio e de vanádio ou a presença destas espécies na forma de cristalitos menores do que 2-3 nm, que é o limite de detecção para a radiação $\text{CuK}\alpha$, utilizada nas análises de difração de raios X (PEREIRA et al., 2000).

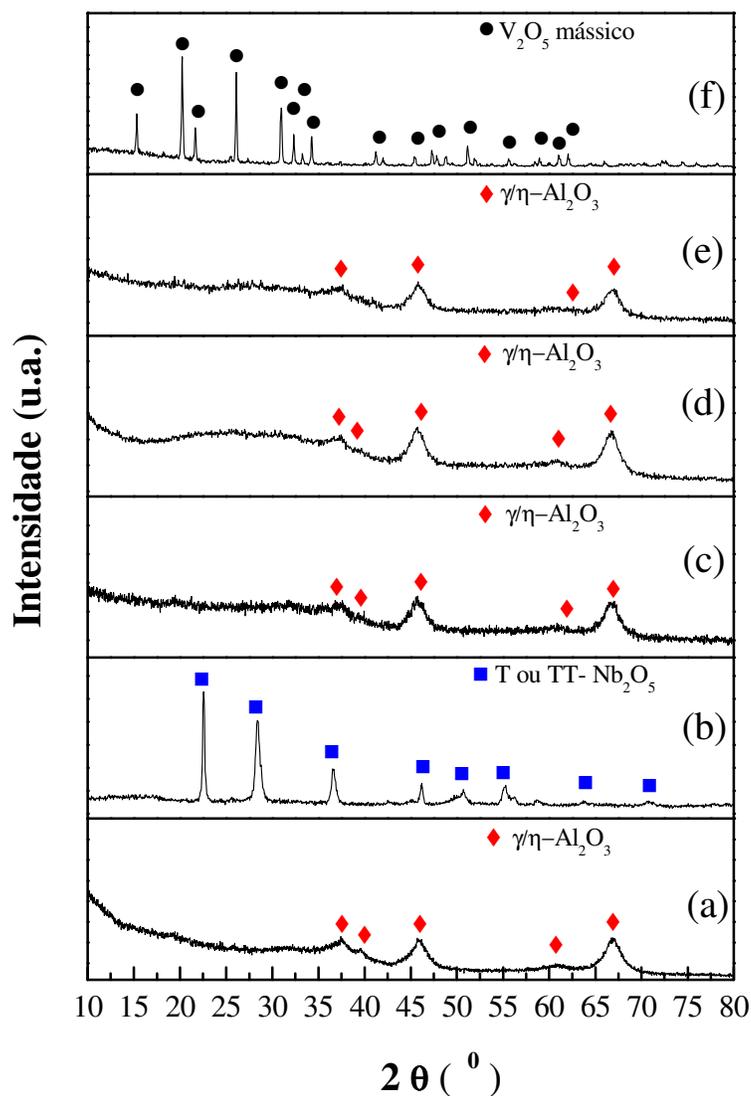


Figura 25 – Difratogramas de raios X: (a) $\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 600°C , (b) Nb_2O_5 calcinado a 600°C , (c) 30NbAl, (d) 4V/30NbAl, (e) KV/30NbAl, (f) V_2O_5 mássico.

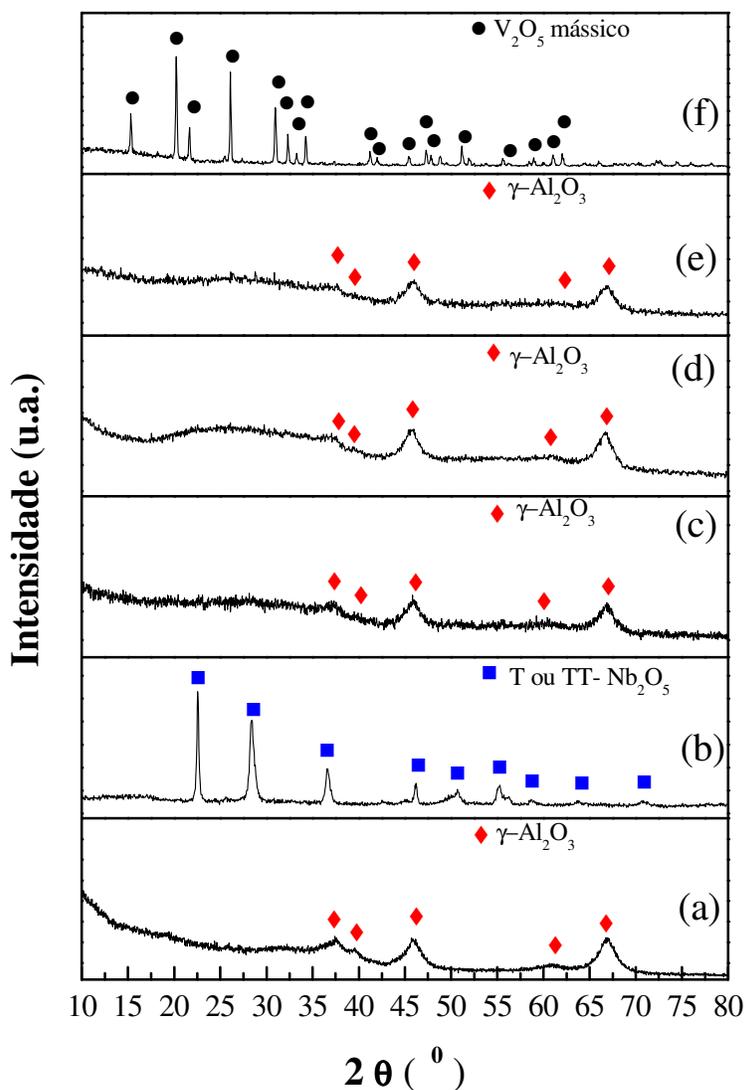


Figura 26 – Difratoogramas de raios X: (a) $\gamma/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 600°C , (b) Nb_2O_5 calcinado a 600°C , (c) 45NbAl, (d) 4V/45NbAl, (e) KV/45NbAl, (f) V_2O_5 mássico.

Os resultados obtidos neste trabalho para os suportes 15NbAl e 30NbAl são próximos aos obtidos por Abdel-Rehim et al. (2006). Os autores preparam suportes γNbAl ($\gamma = 15, 19$ e 28% de Nb_2O_5) por impregnação sucessiva incipiente de uma solução de etóxido de nióbio dissolvida em n-hexano sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. As amostras foram calcinadas a 500°C . Os resultados de DRX dos suportes exibiram somente picos característicos da fase

γ -Al₂O₃ e o perfil de DRX do Nb₂O₅ obtido pela calcinação de ácido nióbio a 500°C apresentou picos referentes a forma TT- Nb₂O₅.

Mendes et al. (2003) prepararam suportes nióbia-alumina, com teores de pentóxido de nióbio iguais a 5, 10, 20 e 30%. Os suportes foram preparados por impregnação de uma solução aquosa do complexo oxalato de nióbio amoniacal em γ -Al₂O₃. Os difratogramas dos suportes contendo 5, 10 e 20% de óxido de nióbio apresentaram somente reflexões referentes à fase γ -Al₂O₃, e para a amostra com 30% de Nb₂O₅ suportado foram também observados picos em 2θ próximos a 22,51°, 28,45°, 36,63°, característicos do Nb₂O₅ mássico (ficha JCPDS 07-0061), diferentemente do suporte 15NbAl sintetizado neste trabalho.

Chary et al. (2004) observaram nos perfis de DRX dos catalisadores V₂O₅/Nb₂O₅ contendo 10% e 12% de pentóxido de vanádio, preparados por impregnação úmida, a presença de picos em 2θ iguais a 23,6°, 25° e 26,19°, referentes à fase cristalina β -(Nb,V)₂O₅ (ficha JCPDS nº 16-132), formada entre os óxidos de vanádio e de nióbio. Tais picos não foram observados nos resultados obtidos neste trabalho, o que pode estar associado à forte interação e a uma boa dispersão do pentóxido de nióbio na superfície da γ -Al₂O₃, e, conseqüentemente, a não formação de espécies cristalinas de óxido de nióbio. De acordo com os autores, devido ao surgimento da fase β -(Nb,V)₂O₅, o número de espécies superficiais de vanádio diminui, resultando numa menor atividade catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

Os perfis de DRX dos catalisadores V₂O₅/Al₂O₃ sintetizados por Frank et al. (2007) exibiram reflexões referentes ao pentóxido de vanádio mássico nas amostras com teor acima de 9,5% de V₂O₅ suportado. Os autores associaram o surgimento destas espécies cristalinas de óxido de vanádio à formação de uma cobertura maior do que uma monocamada no suporte γ -Al₂O₃. Kondratenko e Baerns (2001) também observaram picos referentes ao V₂O₅, para teores de pentóxido de vanádio acima de 4,5% suportado em γ -Al₂O₃. A diferença entre os resultados obtidos para os catalisadores preparados pelos dois autores e os resultados deste trabalho, pode estar relacionada principalmente à presença do Nb₂O₅, que proporciona uma interação mais forte das espécies superficiais de vanádio junto ao material e, conseqüentemente, em uma maior dispersão destas espécies na superfície dos catalisadores 4V/ γ NbAl preparados neste trabalho (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Nos suportes $y\text{NbAl}$ ($y = 5, 10$ e 20% p/p de Nb_2O_5), preparados por Paulino et al. (2007), através de uma mistura física dos precursores destes óxidos e calcinados a 500°C , os resultados de DRX para o suporte 20NbAl exibiram picos referentes ao início da formação do Nb_2O_5 . Os catalisadores com 4 átomos de V/nm^2 sintetizados por impregnação úmida de uma solução de metavanado de amônio sobre os suportes $y\text{NbAl}$, não apresentaram formação de raios referentes aos óxidos de vanádio cristalino.

Lewandowska, e Bañares (2006) também reportaram somente picos referentes à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nos perfis de DRX do catalisador formado por óxidos mistos de vanádio e de nióbio, contendo 3 átomos de V e 3 átomos de Nb/nm^2 do suporte alumina. Ballerini (2008) utilizou o método de impregnação úmida para a adição de 4 átomos de V/nm^2 dos suportes nióbia-alumina, contendo 5, 10 e 20% p/p de Nb_2O_5 , preparados pelo método sol-gel. Os perfis de DRX dos catalisadores, calcinados a 450°C , apresentaram, diferentemente dos resultados obtidos neste trabalho, picos em 2θ iguais a $15,6^\circ$, $20,4^\circ$, $26,3^\circ$, $34,5^\circ$ e $44,5^\circ$, característicos da fase V_2O_5 em sua estrutura ortorrômbica (ficha JCPDS n° 9-387), os quais tiveram maiores intensidades de acordo com o aumento no teor de Nb_2O_5 suportado, sugerindo a dispersão das espécies de vanádio acima de uma monocamada na superfície dos suportes.

A presença do potássio em baixos teores também não resultou em modificações nos perfis de DRX dos catalisadores V_2O_5 suportados preparados por Lemonidou, Nalbandian e Vasalos (2000) e por Klisinska et al. (2004). Segundo Guerrero-Pérez et al. (2002) e Pieck et al. (2001) a formação de compostos cristalinos entre espécies de óxido de vanádio e um metal utilizado como dopante requer uma cobertura superficial acima de uma monocamada no suporte.

Tais distinções citadas acima no comportamento em relação à dispersão das espécies moleculares de nióbio e vanádio na superfície dos catalisadores podem estar associadas às diferenças entre os métodos de preparação dos suportes, ou ainda ao tipo de precursor de óxido de nióbio utilizado na impregnação da alumina, que pode levar à materiais com propriedades texturais e acidez diferentes.

5.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

A Figura 27 apresenta o perfil de redução à temperatura programada (RTP) dos óxidos mássicos de nióbio, figura 27-(a), de vanádio, Figura 27-(e), do suporte 15NbAl ,

Figura 27-(b) e dos catalisadores 4V/15NbAl e KV/15NbAl, Figuras 27-(c) e 27-(d), respectivamente.

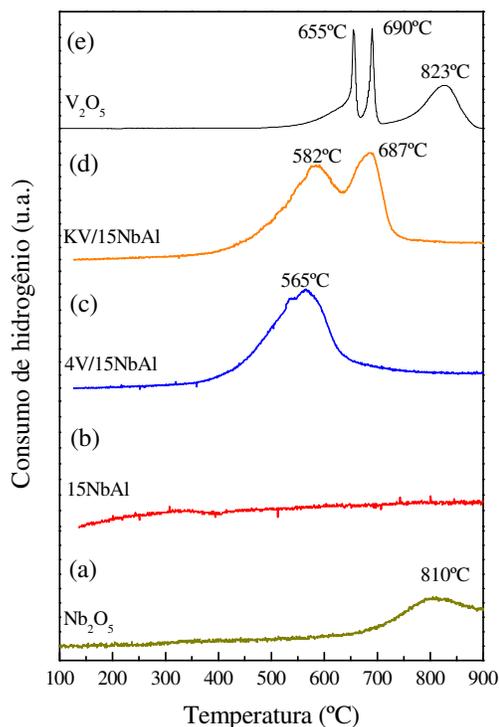


Figura 27 - Perfis de RTP: (a) Nb_2O_5 (mássico), (b) 15NbAl, (c) 4V/15NbAl, (d) KV/15NbAl, (e) V_2O_5 mássico.

O perfil de RTP do Nb_2O_5 mostrou um único pico de redução na temperatura de 810°C, o que de acordo com Ross, Smits e Seshan (1993), corresponde à redução do Nb^{+5} a Nb^{+4} na nióbia mássica.

O perfil de RTP do V_2O_5 mássico exibiu três temperaturas máximas de redução, a 655°C, a 690°C e a 823°C, que correspondem às seguintes etapas de redução das espécies superficiais de vanádio: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13}$ (675°C); $\text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_4$ (705°C); $\text{V}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$ (780°C). Nestas três etapas de redução, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $\text{V}^{4.33}$, V^{+4} e V^{+3} , com o aumento da temperatura (KORANNE; GOODWIN; MARCELIN, 1994). Reddy e Varna (2004) observaram cinco picos de redução para o V_2O_5 mássico nas temperaturas de 631°C, 643°C, 663°C, 755°C e 784°C. Roozeboom et al. (1980) relataram em seu estudos apenas um único pico de redução para o V_2O_5 , em contraste com os três picos de redução vistos por Lewandowska e Bañares (2006). As propriedades morfológicas dos materiais, como a área específica e a porosidade, o nível de impurezas, bem como o

método de preparação da vanádia, podem desempenhar um papel importante na determinação da sua redutibilidade. Além disso, a temperatura de redução é também dependente das condições de análise, tais como a pressão parcial do H_2 e a taxa de aquecimento, sendo, portanto, difícil a discussão sobre a diferença de temperatura de redução a partir dos dados obtidos em diferentes condições de redução descritos na literatura (LEWANDOWSKA; BAÑARES, 2006; ROOZEBOOM et al., 1980)

O suporte 15NbAl, Figura 27-(b), não apresentou picos de redução, o que, de acordo com Ross, Smits e Seshan (1993), está associado a uma boa dispersão das espécies de óxido de nióbio e a uma forte interação entre estas espécies e a alumina. Segundo os autores, o modo de crescimento da camada superficial formada entre os óxidos de nióbio e alumínio, característica do sistema $Nb_2O_5-Al_2O_3$, resulta numa alta interação entre as suas espécies superficiais, e conseqüentemente, na diminuição de sua redutibilidade.

O perfil de RTP do catalisador 4V/15NbAl, Figura 27-(c), apresentou um único pico com temperatura máxima de redução ($T_{máx}$) em 595°C, que pode estar associado à redução do vanádio V^{+5} a $V^{4,33}$. A redução do V_2O_5 mássico ocorre numa temperatura mais elevada do que em relação à vanádia suportada em alumina devido a uma maior limitação difusional no pentóxido de vanádio cristalino (REDDY; VARMA, 2004). Para o catalisador KV/15NbAl, Figura 27-(d), observou-se um segundo pico de redução, na temperatura de 687°C, relativamente próximo e conectado ao primeiro pico, na temperatura de 582°C. Este segundo pico observado pode estar associado à redução do $V^{4,33}$ a V^{+4} , sendo o pico observado na temperatura de 582°C relacionado à primeira etapa de redução do vanádio, V^{+5} a $V^{4,33}$. Em seu perfil de redução observou-se ainda o deslocamento deste pico referente à primeira etapa de redução do vanádio de 565°C, no catalisador 4V/15NbAl, para uma temperatura um pouco maior, 582°C, o que sugere uma diminuição da redutibilidade das espécies superficiais de vanádio com a presença do potássio no catalisador.

A Figura 28 mostra o perfil de redução à temperatura programada do suporte e dos catalisadores contendo 30% de Nb_2O_5 . Os perfis de redução dos óxidos mássicos de nióbio, Figura 28-(a), e de vanádio, Figura 28-(e), são os mesmos apresentas na Figura 27.

O perfil de RTP do suporte 30NbAl, não exibiu picos de redução das espécies superficiais de nióbio, a exemplo do suporte 15NbAl, indicando também uma forte interação destas espécies de nióbio com a alumina. O catalisador 4V/30NbAl, apresentou um único pico de redução com $T_{máx}$ igual a 572°C, conforme também observado no catalisador 4V/15NbAl, no entanto, numa temperatura um pouco mais elevada. Tal pico

também pode estar associado à primeira etapa de redução das espécies superficiais de vanádio. O perfil de redução do catalisador KV/30NbAl, apresentou comportamento semelhante ao do catalisador KV/15NbAl, com dois picos de redução relativamente juntos, o primeiro a 590°C e o segundo a 696°C, que também podem estar associados às duas primeiras etapas de redução do vanádio. Observou-se que o maior teor de Nb₂O₅ nesta série de catalisadores deslocou os picos de redução para temperaturas um pouco superiores em relação aos catalisadores 4V/15NbAl e KV/15NbAl. Tal deslocamento dos picos de redução indica uma menor redutibilidade das espécies superficiais de vanádio nos catalisadores contendo 30% de Nb₂O₅.

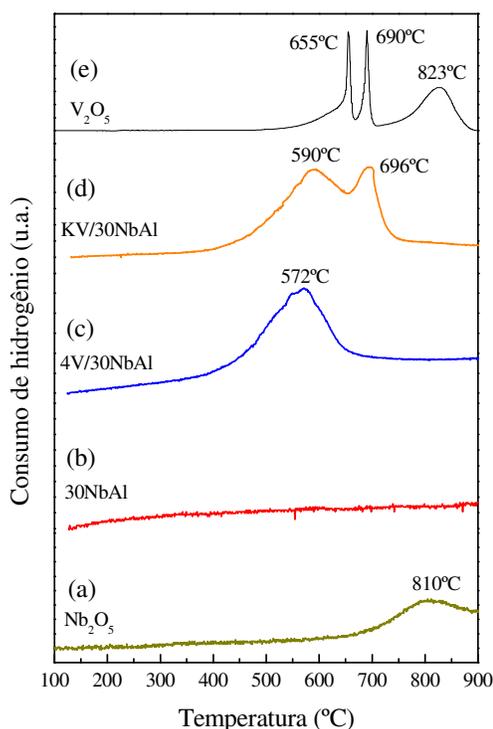


Figura 28 - Perfis de RTP: (a) Nb₂O₅ (mássico), (b) 30NbAl, (c) 4V/30NbAl, (d) KV/30NbAl, (e) V₂O₅ mássico.

Os perfis de RTP do suporte 45NbAl e dos catalisadores 4V/45NbAl e KV/45NbAl, juntamente com os perfis dos óxidos mássicos Nb₂O₅ e V₂O₅ são mostrados na Figura 29.

O suporte 45NbAl, Figura 29-(b), conforme também observado para os demais suportes, não exibiu picos de redução dentro da faixa de temperatura analisada. O catalisador 4V/45NbAl, Figura 29-(c), a exemplo dos demais catalisadores contendo

somente vanádio, apresentou um único pico, este, com temperatura máxima de redução a 615°C, associado à redução do vanádio V^{+5} a $V^{4,33}$. O perfil de RTP do catalisador KV/45NbAl, Figura 29-(d), mostrou dois picos de redução nas temperaturas de 625°C e 720°C, que podem corresponder às duas primeiras etapas de redução das espécies superficiais de vanádio. No perfil de RTP do catalisador KV/45NbAl, foi possível notar um início de fusão dos seus dois picos de redução, que apresentaram-se melhor separados nos catalisadores KV/15NbAl KV/30NbAl. O aumento do teor de nióbio também aumentou a $T_{máx}$ de redução nos catalisadores contendo 45% de Nb_2O_5 , reforçando a tendência de diminuição da redutibilidade dos catalisadores em função do maior teor de Nb_2O_5 .

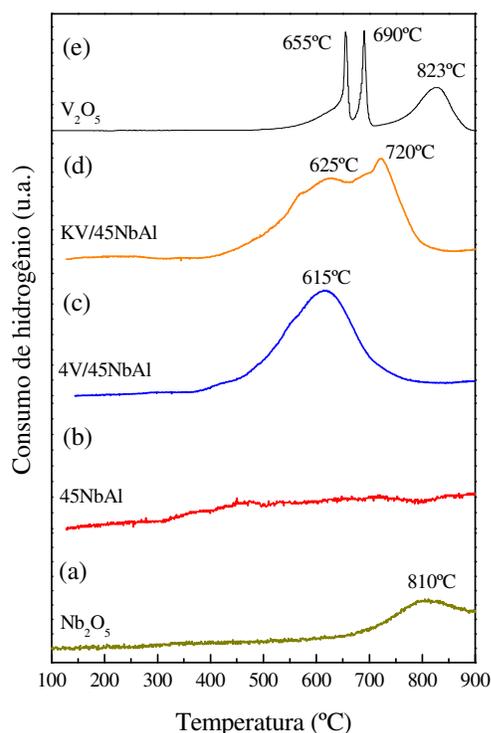


Figura 29 - Perfis de RTP: (a) Nb_2O_5 (mássico), (b) 45NbAl, (c) 4V/45NbAl, (d) KV/45NbAl, (e) V_2O_5 mássico.

Conforme relatado anteriormente, o aumento no teor de Nb_2O_5 resultou no deslocamento dos picos de redução para temperaturas superiores em todos os catalisadores, resultando, desta maneira, na diminuição da redutibilidade das espécies superficiais de vanádio. Tal comportamento deve-se a parcial redutibilidade do Nb_2O_5 e a forte interação metal-suporte, característica dos metais suportados em óxidos de nióbio (CHARY et al., 2002).

Estudos espectroscópicos vêm sendo reportados na literatura com o objetivo de entender o modo de interação entre os metais alcalinos, dentre eles o potássio, e as espécies superficiais de vanádio suportadas (BULUSHEV et al., 2001; LIETTI et al., 1993; ZHAO et al., 2006). Neste trabalho observou-se que a presença do potássio modificou o perfil de RTP dos catalisadores, resultando no surgimento de um segundo pico de redução relativamente próximo ao único pico observado nos catalisadores não dopados com o metal alcalino. Este fenômeno pode estar relacionado a um desmembramento do pico de redução dos catalisadores 4V/yNbAl devido à presença de um número maior de espécies vanadatos superficiais isoladas, em decorrência da interação entre o vanádio e o potássio na estrutura do catalisador. Koranne, Goodwin e Marcelin (1994), relataram em seus resultados de análise por redução à temperatura programada de catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 , que o aumento do teor de V_2O_5 suportado levou à fusão dos picos de redução em um único pico na temperatura de 500°C, devido a maior presença de espécies vanadatos superficiais poliméricas. Bulushev et al. (2001) e Si-Ahmed et al. (2007) observaram, através da técnica de espectroscopia Raman, modificações na estrutura das espécies de vanádio superficiais suportadas pela interação com o metal alcalino potássio em catalisadores V_2O_5/TiO_2 . Os autores notaram o desaparecimento da banda Raman em 920 cm^{-1} , característica da ligação V-O-V das espécies poliméricas de vanádio. Segundo os autores, o desaparecimento da banda Raman em 920 cm^{-1} , em função da presença do potássio no catalisador, foi associado a menor formação de espécies vanadatos poliméricas ou à diminuição do grau de polimerização das espécies VO_x , resultando na predominância de espécies isoladas VO_x na estrutura do catalisador.

Chary et al. (2004) sintetizaram uma série de catalisadores de V_2O_5/Nb_2O_5 , com teor de V_2O_5 variando de 2% a 12%, a partir da impregnação úmida de uma solução aquosa de metavanadato de amônio em Nb_2O_5 , obtido pela calcinação da nióbia hidratada. Para a análise de RTP os autores utilizaram uma mistura redutora H_2/Ar contendo 5% de hidrogênio e fluxo de 50 mL/min. O perfil de redução do catalisador contendo 12% de V_2O_5 apresentou um único pico na temperatura de 685°C, superior às temperaturas observadas neste trabalho para os catalisadores da série 4V/yNbAl, devido à utilização da nióbia mássica como suporte na síntese dos catalisadores realizada pelos autores. Os resultados mostraram ainda um deslocamento dos picos de redução dos catalisadores para maiores temperaturas, em função do aumento do teor de pentóxido de vanádio, o que foi atribuído à presença de espécies V_2O_5 cristalinas e/ou à formação da fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$, identificadas através da análise de DRX nos catalisadores contendo 10% e 12% de

pentóxido de vanádio. Nesta fase formada entre os óxidos V_2O_5 e Nb_2O_5 , átomos de vanádio podem substituir o nióbio entre duas estruturas NbO_6 octaédricas, o que resulta na diminuição da redutibilidade das espécies vanadatos.

Lewandowska e Bañares (2006) prepararam catalisadores contendo óxidos de vanádio e de nióbio suportados em alumina e calcinados a 400°C por impregnação úmida, utilizando-se como precursores o oxissulfato de vanádio ($VOSO_4$) e oxalato de nióbio amoniacal. As análises por RTP foram feitas a partir de uma mistura redutora H_2/Ar (10% de H_2), com fluxo de 30 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Previamente as amostras foram tratadas térmicamente a 300°C . O perfil de RTP do Nb_2O_5 apresentou três picos de redução nas temperaturas de 341°C , 458°C e 844°C . Segundo os autores, os dois primeiros picos de redução observados são muito sensíveis às condições experimentais, como principalmente a natureza do gás utilizado no pré-tratamento da amostra, e nem sempre são presentes no perfil de redução do Nb_2O_5 mássico. Os catalisadores 4NbAl e 6NbAl, contendo 4 e 6 átomos de Nb/nm² do suporte, respectivamente, apresentaram dois picos de redução em temperaturas próximas a 290°C e 930°C . A diferença entre os resultados obtidos por Lewandowska e Bañares (1996) e os observados neste trabalho para os suportes γNbAl , pode estar relacionada aos parâmetros utilizados durante a análise e ao método de preparação empregado na síntese das amostras.

Os resultados da análise de redução à temperatura programada dos suportes γNbAl ($y = 5\%$, 10% e 15% de Nb_2O_5) preparados por Ballerini (2008) pelo método de sol-gel, mostraram a presença de picos de redução referentes à redução do Nb^{+5} a Nb^{+4} , em temperaturas próximas a 840°C . Tais picos de redução das espécies de nióbio não foram observados nos suportes γNbAl sintetizados neste trabalho, o que pode estar relacionado a uma menor dispersão do pentóxido de nióbio na alumina e a uma mais fraca interação entre os óxidos nos suportes preparados por Ballerini, bem como à diferença entre os métodos de síntese utilizados. Os perfis de RTP dos catalisadores 4V/ γNbAl preparados pelo autor, contendo 4 átomos de vanádio por nm² do suporte, indicaram uma diminuição da redutibilidade dos catalisadores em função do aumento do teor de Nb_2O_5 , como também notado neste trabalho, o que, de acordo com o autor está associado a uma forte interação entre os óxidos de vanádio e de nióbio.

Os perfis de RTP dos catalisadores de V_2O_5/Al_2O_3 contendo até 15% de pentóxido de vanádio suportado, preparados por Reddy e Varma (2004) através da impregnação úmida de uma solução de metavanadato de amônio em alumina, exibiram um único pico de redução, conforme observado para os catalisadores 4V/ γNbAl sintetizados neste trabalho,

na faixa de temperatura entre 480°C e 505°C. Os autores atribuíram esse único pico à redução das espécies monoméricas superficiais de vanádio. Os catalisadores com teor de V_2O_5 entre 20% e 25% apresentaram mais dois picos de redução em temperaturas em torno de 575°C e 630°C, respectivamente, que foram associados à redução de espécies mais polimerizadas e/ou cristalinas de óxido de vanádio, que são favorecidamente formadas com o aumento da carga de vanádio.

Liu et al. (2011) utilizaram o metal alcalino potássio como promotor em catalisadores V_2O_5/SiO_2 , com teor de V_2O_5 entre 1% e 20%, para aplicação na reação de oxidação seletiva do etano. A adição do metal alcalino, que esteve presente em teores iguais a 1%, 5%, 10%, 20% e 50% em peso, foi feita por impregnação úmida de uma solução aquosa de KNO_3 no catalisador, sintetizado também por impregnação úmida a partir de uma solução aquosa de NH_4VO_3 . Os resultados da análise por RTP mostraram que a presença do potássio aumentou a redutibilidade dos catalisadores V_2O_5/SiO_2 , diferentemente dos resultados obtidos no presente trabalho, pela formação de dois picos, com menores temperaturas de redução do que os picos observados nos catalisadores sem o potássio, que apresentaram um único pico de redução na faixa de temperatura entre 705° e 730°C. Esta diferença nos resultados está associada principalmente à forma de interação entre o vanádio e os diferentes suportes, SiO_2 e $Nb_2O_5-Al_2O_3$.

Cortez, Fierro e Bañares (2003) verificaram, como também observado neste trabalho, uma queda na redutibilidade do catalisador V_2O_5/Al_2O_3 dopado com potássio ($K_2O/V_2O_5 = 0,1$ e $V_2O_5 = 16\%$), que foi preparado por coimpregnação a partir das soluções aquosas de NH_4VO_3 e de KOH . O perfil de RTP dos catalisadores apresentaram um único pico de redução, que deslocou de 480°C, no catalisador não dopado, para 490°C, na amostra contendo o metal alcalino. Os resultados de RTP do catalisador V_2O_5/Al_2O_3 dopado com potássio ($K_2O/V_2O_5 = 0,25$), sintetizado por Lemonidou, Nalbandian e Vasalos (2000) por coimpregnação, utilizando-se soluções aquosas de NH_4VO_3 e de KNO_3 , também apontaram uma diminuição da redutibilidade do catalisador em função da presença do potássio, devido ao deslocamento dos dois picos de redução observados para maiores temperaturas. Segundo os autores, a diminuição da redutibilidade das espécies de vanádio, pode ser associada à forte interação gerada entre o V_2O_5 , de caráter predominantemente ácido, e o metal alcalino, fortemente básico.

5.5 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

5.5.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

A Figura 30 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 do isopropanol foi observada na temperatura de 333°C, indicando que a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea até esta temperatura.

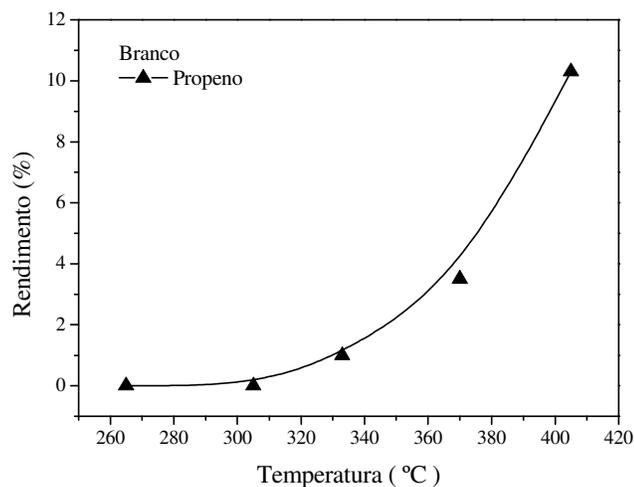


Figura 30 – Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol.

A Figura 31 representa o comportamento catalítico do suporte 15NbAl na reação de decomposição do isopropanol, em diferentes temperaturas de reação. A reação teve início próximo à temperatura de 170°C, com valor de conversão do isopropanol de 0,49 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, sendo formados propeno e éter diisopropílico, a 280°C, temperatura final da reação, a velocidade de formação do produto foi igual à taxa de conversão total do reagente, em torno de 38 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, indicando 100% de seletividade ao propeno nesta temperatura. Éter diisopropílico, apresentou uma velocidade de formação máxima de 3,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ a 246°C. Para o suporte 15NbAl não foi observada a formação de acetona durante a reação. Tal fato, associado à formação somente dos produtos de desidratação do

isopropanol, propeno e éter diisopropílico, indicam um caráter fortemente ácido do suporte.

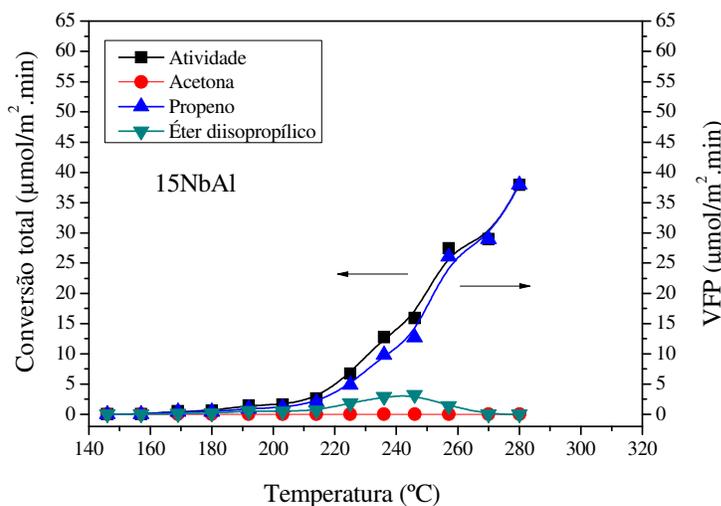


Figura 31 – Atividade catalítica do suporte 15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

A Figura 32 apresenta os resultados da atividade catalítica do catalisador 4V/15NbAl. Com a adição de 4 átomos de V por nm^2 ao suporte 15NbAl, observou-se uma conversão inicial de $0,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ em torno de 170°C . Os produtos iniciais da reação foram o propeno, éter diisopropílico e pequenos traços de acetona. A conversão total do isopropanol, $36,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, foi atingida na temperatura final da reação, 300°C , sendo que neste patamar foram observados os valores máximos de velocidade de formação do propeno e da acetona, $35,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ e $0,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, respectivamente, não sendo mais observada a presença de éter diisopropílico na reação, que apresentou sua máxima produção, $2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, a 270°C . A maior formação de acetona ocorreu em temperaturas mais elevadas da reação, entre 236°C e 300°C . De acordo com Campelo et al. (1995), para que aconteça o mecanismo de desidrogenação do isopropanol e, conseqüentemente, a formação de acetona, uma alta energia de ativação precisa ser superada no processo, o que ocorre em maiores temperaturas na reação, em comparação ao mecanismo de desidratação. A produção de uma pequena quantidade de acetona pelo catalisador indica a presença de sítios básicos mais fortes ou de sítios redox em sua estrutura, associada à adição do vanádio, embora a maior seletividade ao propeno e ao éter diisopropílico evidenciem um caráter predominantemente ácido do catalisador.

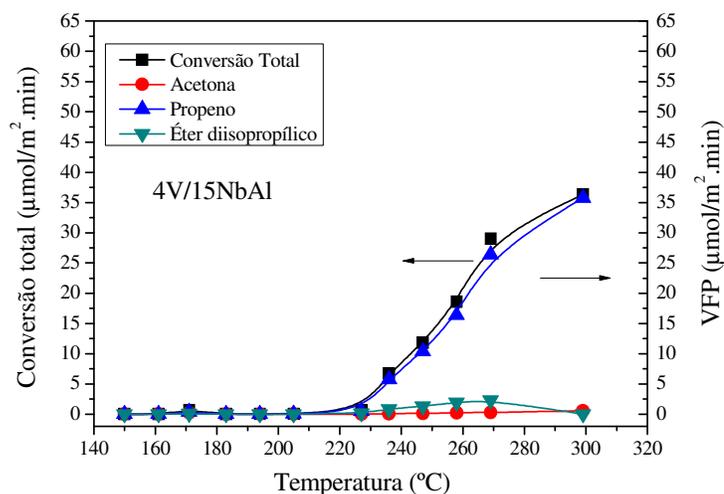


Figura 32 – Atividade catalítica do catalisador 4V/15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

Nos resultados apresentados pela Figura 33, com a adição de potássio ao catalisador, a decomposição do isopropanol teve início na temperatura de 151°C, com uma conversão de 0,3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ do reagente. Inicialmente foram gerados como produtos o propeno, o éter diisopropílico e a acetona, em pequena quantidade. Éter diisopropílico foi produzido entre 151°C e 253°C, com velocidade máxima de formação igual 1,4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, obtida a 253°C. Para a acetona, diferentemente do que foi observado em relação ao catalisador sem a presença do potássio, sua maior velocidade de formação ocorreu numa temperatura mais baixa de reação, 175°C, com valor de 0,36 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$. A maior formação de propeno e éter diisopropílico também indica um caráter mais ácido da amostra KV/15NbAl, embora tenha sido observada a produção de pequenos traços de acetona na reação, que acontece preferencialmente sob sítios básicos fortes ou redox do catalisador.

Os resultados mostraram que a adição de vanádio e de potássio aos suportes contendo 15% de Nb_2O_5 promoveu um aumento do número de sítios básicos fortes ou redox na estrutura dos catalisadores devido à produção de pequenas quantidades de acetona, que não foi formada pelo suporte 15NbAl. Embora Campelo et al. (1995), tenham afirmado que o mecanismo de desidrogenação do isopropanol para a formação de acetona ocorra em temperaturas mais elevadas da reação, o catalisador dopado com potássio exibiu uma máxima velocidade de formação da acetona no início da reação, diferentemente do

observado para o catalisador sem a presença do potássio, cuja máxima velocidade de formação da acetona ocorreu na temperatura final da reação.

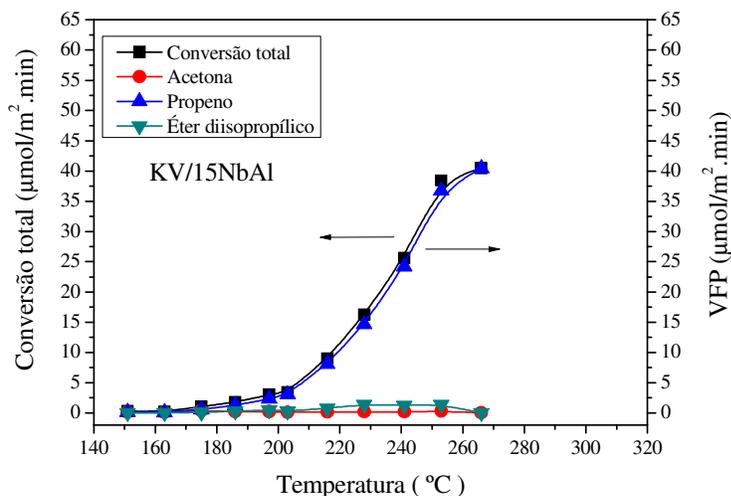


Figura 33 – Atividade catalítica do catalisador KV/15NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

As Figuras 34 a 36 representam o comportamento catalítico do suporte 30NbAl e dos catalisadores 4V/30NbAl e KV/30NbAl, respectivamente, na reação de decomposição do isopropanol.

Para o suporte 30NbAl, Figura 34, a reação teve início próximo à temperatura de 175°C, formando-se propeno e éter diisopropílico, que foi produzido na reação até a temperatura de 245°C. A conversão máxima do isopropanol foi de 39 μmol/m².min, obtida a 270°C, com 100% de seletividade ao propeno. A velocidade máxima de formação do éter diisopropílico foi de 2,9 μmol/m².min, na temperatura de 233°C. A acetona não foi produzida durante a reação, o que está relacionada à ausência de sítios básicos fortes ou redox no catalisador, indicando uma característica predominantemente ácida do suporte 30NbAl.

O catalisador 4V/30NbAl, Figura 35, apresentou início de atividade à temperatura próxima de 170°C, com valor de conversão do isopropanol de 1,1 μmol/m².min, formando propeno e, em menores quantidades, éter diisopropílico e acetona. A formação de éter diisopropílico permaneceu até a temperatura de 280°C e a de acetona foi baixa, em torno de 0,2 μmol/m².min, até o final da reação, sendo seu valor máximo de formação, 0,24 μmol/m².min, obtido a 266°C. A máxima velocidade de formação do propeno foi obtida ao

final da reação, na temperatura de 288°C, com valores em torno de 45 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ e seletividade de 100%. Os resultados mostraram um caráter predominantemente ácido do catalisador pela maior produção de propeno e éter diisopropílico, embora a formação de pequenos traços de acetona na reação evidencie a presença também de sítios básicos fortes ou redox no catalisador.

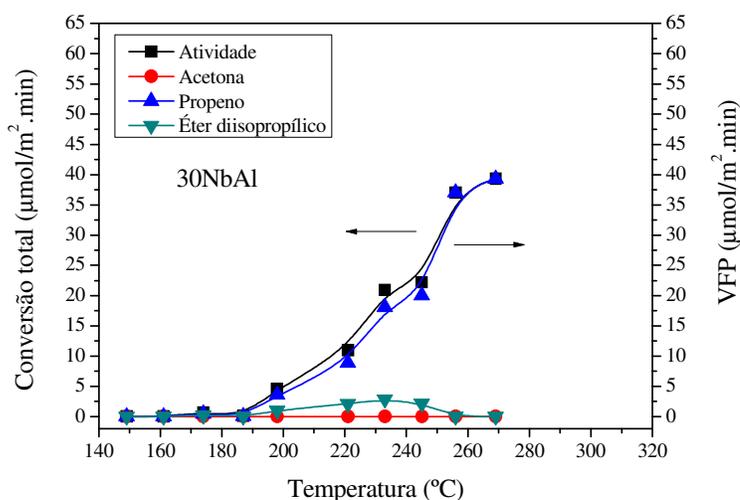


Figura 34 – Atividade catalítica do suporte 30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

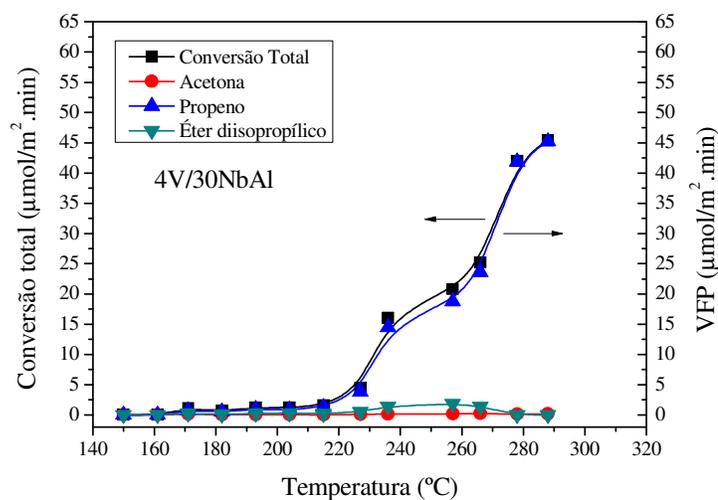


Figura 35 – Atividade catalítica do catalisador 4V/30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

A Figura 36 representa a atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol sobre o catalisador KV/30NbAl. A conversão inicial de isopropanol foi de $0,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, observada à temperatura de 163°C , sendo sua máxima conversão, $47,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, obtida à 300°C . Propeno foi produzido com seletividade de 100% na reação até a temperatura de 175°C . Entre 187°C e 278°C houve também a formação de éter diisopropílico, com velocidade máxima de formação de $2,0 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, obtida a 278°C . Acetona foi produzida em pequenas quantidades na reação em faixas mais elevadas de temperatura, entre 234°C e 300°C , sendo sua velocidade máxima de formação de $0,34 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$, observada na temperatura de 257°C . A maior formação dos produtos da desidratação do isopropanol, propeno e éter diisopropílico, demonstra, como observado também para os suportes e catalisadores anteriormente analisados, um caráter predominantemente ácido do catalisador KV/30NbAl.

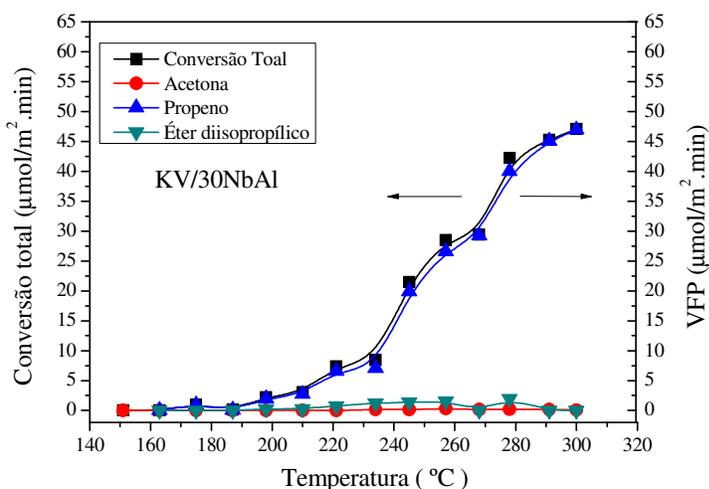


Figura 36 – Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

A partir dos resultados de atividade catalítica do suporte e dos catalisadores contendo 30% de Nb_2O_5 , observou-se que a adição de vanádio e, em maior grau, a presença do potássio, resultaram no surgimento de sítios básicos ou redox de maior força em comparação ao suporte 30NbAl, que produziu somente os produtos propeno e éter diisopropílico, formados preferencialmente sob sítios ácidos presentes na estrutura do catalisador. Neste contexto, a maior produção de acetona pelo catalisador KV/30NbAl, indica a existência de sítios básicos mais fortes ou de sítios redox superficiais, em

comparação ao catalisador 4V/30NbAl, o que está relacionada à presença do metal alcalino potássio em sua estrutura.

As Figuras 37 a 39 mostram os resultados de atividade catalítica e de velocidade de formação dos produtos na reação de decomposição do isopropanol, em função da temperatura, para o suporte 45NbAl e catalisadores 4V/45NbAl e KV/45NbAl.

O suporte 45NbAl, Figura 37, exibiu início de atividade catalítica na temperatura de 162°C, com formação de propeno e éter diisopropílico, cujas velocidades de formação foram 0,1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ e 0,04 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, respectivamente. Éter diisopropílico foi produzido na reação numa faixa de temperatura entre 162°C e 232°C, com sua máxima velocidade de formação de 1,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, obtida a 221°C. Entre 175°C e 199°C a quantidade de éter formada na reação foi superior à quantidade de propeno. Segundo Manríquez et al. (2004), uma maior seletividade ao éter diisopropílico na reação de decomposição do isopropanol depende preferencialmente do número de sítios ácidos no catalisador do que de sua força, o que sugere a presença de um maior número destes sítios no suporte 45NbAl. Não houve produção de acetona pelo suporte durante a reação.

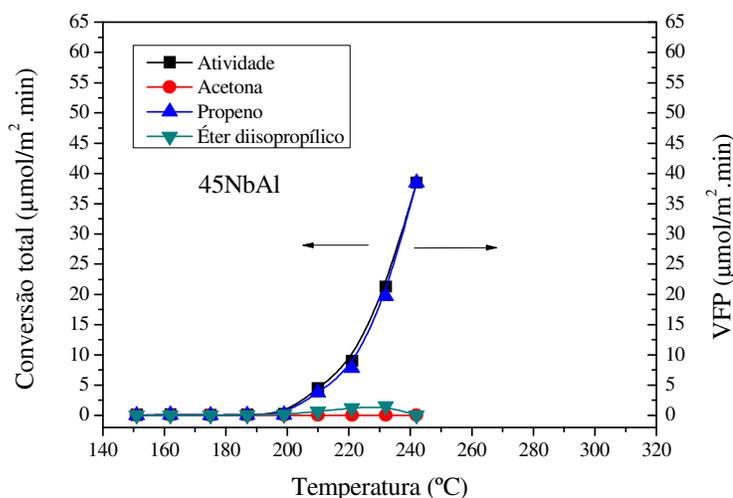


Figura 37 – Atividade catalítica do suporte 45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

Para o catalisador 4V/45NbAl, Figura 38, a atividade catalítica teve início a 152°C, com conversão de 0,6 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, gerando propeno, éter diisopropílico e traços de acetona, cujas velocidades de formação foram 0,35 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, 0,26 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ e 0,04 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, respectivamente. A conversão máxima do isopropanol ocorreu na

temperatura de 297°C, com valor 51,1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, sendo nesta temperatura observada também velocidade máxima de formação do propeno, 49,1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$. A formação de éter diisopropílico ocorreu durante toda a faixa de temperatura da reação, apresentando uma máxima atividade de 1,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ a 297°C. A formação de pequenas quantidades de acetona ocorreu durante toda a reação, apresentando valor máximo de velocidade de formação igual a 0,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, obtido a 154°C. A formação de acetona está associada à presença de sítios básico ou redox gerados pelo vanádio no catalisador, haja vista que não houve produção de acetona pelo suporte 45NbAl.

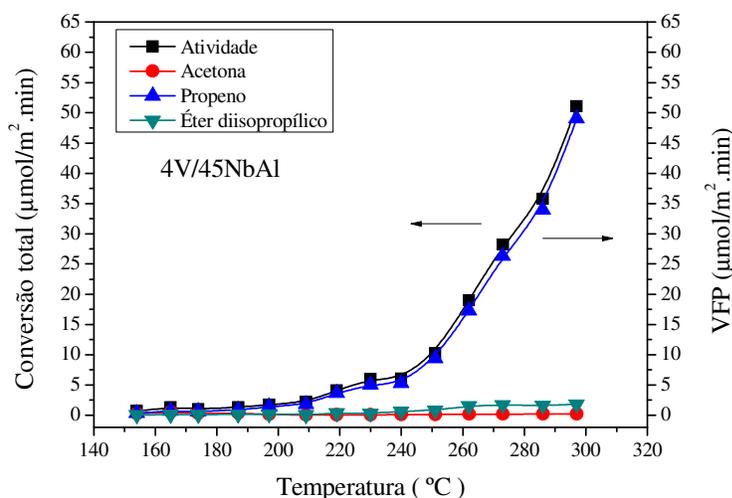


Figura 38 – Atividade catalítica do catalisador 4V/45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

A Figura 39 representa a atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol sobre o catalisador KV/45NbAl. A conversão inicial do reagente foi de 0,4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, na temperatura de 162°C, com formação somente de propeno, que teve seletividade de 100% até a temperatura de 185°C. A máxima velocidade de formação da olefina foi de 61,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, obtida a 290°C. A formação de éter diisopropílico ocorreu na faixa de temperatura entre 194°C e 267°C, apresentando uma máxima velocidade de formação de 1,9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, a 267°C. Pequenos traços de acetona foram produzidos pelo catalisador entre 194°C e 290°C e apresentou maior formação numa faixa de temperatura mais elevada da reação, diferentemente do que foi observado para o catalisador 4V/45NbAl. A máxima velocidade de formação foi de 0,22 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$, obtida na temperatura de 267°C. Como observado para os catalisadores discutidos anteriormente, a

maior formação dos produtos de desidratação do isopropanol, propeno e éter diisopropílico, mostra um caráter predominantemente ácido do catalisador KV/45NbAl, embora a formação de acetona na reação indique a presença de sítios básicos mais fortes na estrutura do catalisador.

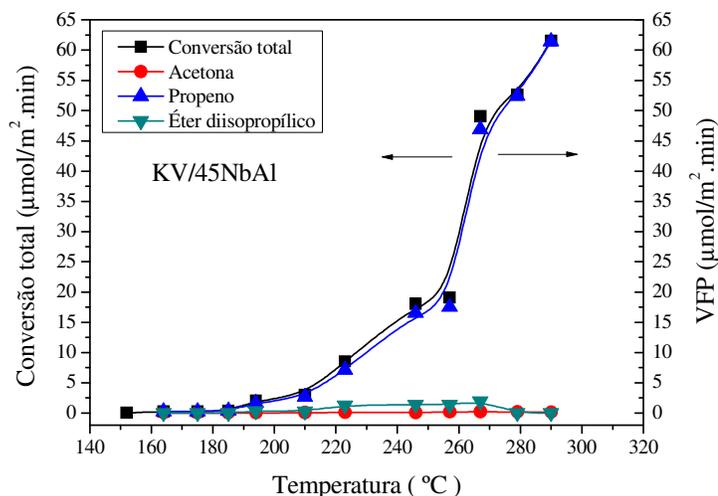


Figura 39 - Atividade catalítica do catalisador KV/45NbAl na reação de decomposição do isopropanol.

Para a série contendo 45% de Nb_2O_5 foi observada a formação de acetona somente nos catalisadores 4V/45NbAl e KV/45NbAl. O catalisador dopado com potássio apresentou maior produção de acetona sob temperaturas um pouco mais elevadas em comparação ao catalisador não dopado com o metal alcalino. O suporte 45NbAl exibiu, entre uma certa faixa de temperatura, maior formação de éter diisopropílico do que de propeno na reação, o que, segundo reportado por Manríquez et al. (2004), sugere um maior número de sítios ácidos no suporte. O aumento na quantidade de éter diisopropílico em função do aumento do teor de Nb_2O_5 pode ser associado aos resultados obtidos por Vedrine et al. (1996) durante a reação de decomposição do isopropanol, que apontaram uma seletividade de 100% ao propileno na reação para o Nb_2O_5 mássico.

As propriedades ácidas e básicas superficiais dos catalisadores desempenham um papel importante em reações catalíticas e podem ser caracterizadas por um grande número de técnicas, dentre elas, a dessorção à temperatura programada de CO_2 e NH_3 e a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier com piridina adsorvida, são as principais técnicas utilizadas para quantificação e identificação dos sítios ácidos e

básicos (LÓPEZ et al., 1995). Por outro lado, a reação de decomposição do isopropanol vem sendo amplamente empregada para correlacionar as características ácidas e básicas com a atividade e a seletividade dos catalisadores (HAFFAD; CHAMBELLAN; LAVALLEY, 2001). Diversas pesquisas, no entanto, mostram que a desidrogenação e desidratação do isopropanol não são somente determinadas pelas propriedades ácidas ou básicas. Estas reações são fortemente afetadas por condições experimentais, tais como, a temperatura de reação, a pressão parcial do álcool e outros fatores (WANG et al., 1999).

Os estudos sobre catalisadores baseados em óxidos metálicos para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos têm focado na correlação entre as propriedades ácido-base desses sistemas e sua atividade e seletividade. Neste contexto, a Tabela 4 mostra as temperaturas necessárias para o alcance de 10% de conversão do isopropanol nos suportes e catalisadores e suas respectivas velocidades de formação dos produtos.

Tabela 4 – Velocidade de formação dos produtos (VFP) para 10% de conversão do isopropanol.

Catalisadores	Temperatura (°C)	VFP ($\mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{min}$)		
		Propeno	Éter Diisopropílico	Acetona
15NbAl	220	7,6	2,4	0
30NbAl	215	7,5	1,8	0
45NbAl	221	7,8	1,6	0
4V/15NbAl	243	8,7	1,2	0,1
4V/30NbAl	231	8,6	0,9	0,1
4V/45NbAl	249	8,7	0,8	0,1
KV/15NbAl	230	8,1	0,8	0,15
KV/30NbAl	233	7,0	1,2	0,2
KV/45NbAl	227	8,8	1,3	0,1

Dentre todas as amostras analisadas, os suportes γNbAl , formaram somente propeno e éter diisopropílico, o que indica um caráter predominantemente ácido destas amostras. De acordo com Gervasini, Fenyvesi e Auroux (1997), a desidratação do isopropanol nos suportes pode ser atribuída ao mecanismo de reação E_2 , o qual requer, para formação de propeno e éter diisopropílico, a presença de sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de forças médias ou fortes na superfície do material. A formação de uma pequena quantidade de acetona pelos catalisadores está associada ao mecanismo E_{1B} , o que indica a existência de um número maior de sítios básicos fortes em sua estrutura. A produção de

propeno e éter diisopropílico pelos catalisadores, a exemplo dos suportes, também pode ser associada ao mecanismo E₂.

Em função do teor de nióbio, o suporte e os catalisadores contendo 30% de Nb₂O₅ mostraram-se os mais ativos. O catalisador KV/30NbAl apresentou a maior formação de acetona, 0,2 μmol/m².min, indicando uma maior força básica deste catalisador, devido à presença do potássio em sua estrutura, o que é reforçada pela menor velocidade de formação do propeno exibida também por este catalisador. Observou-se também que o suporte e os catalisadores contendo 45% de Nb₂O₅ exibiram as maiores velocidades de formação do propeno, o que sugere uma maior acidez destas amostras em relação aos demais suportes e catalisadores.

5.5.2 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

A Figura 40 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 248°C e 540°C, utilizada nos testes catalíticos, a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea. Os resultados da atividade catalítica para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) em função da temperatura de reação para os suportes γNbAl e para os catalisadores 4V/γNbAl e KV/γNbAl são representados pelas Figuras 41 a 43, respectivamente.

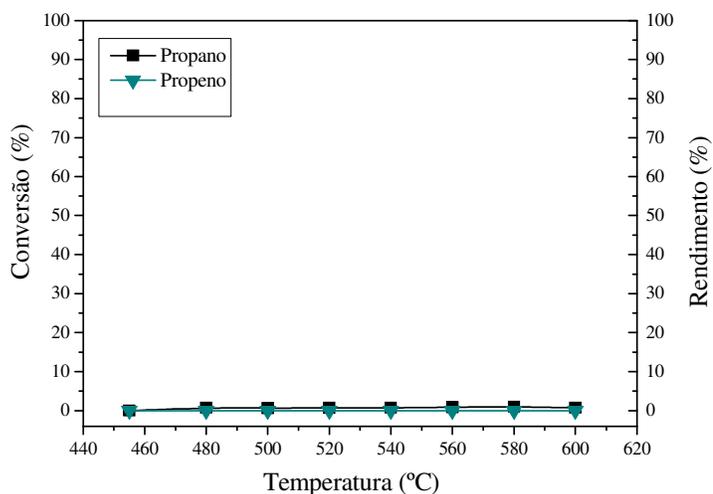


Figura 40 – Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.

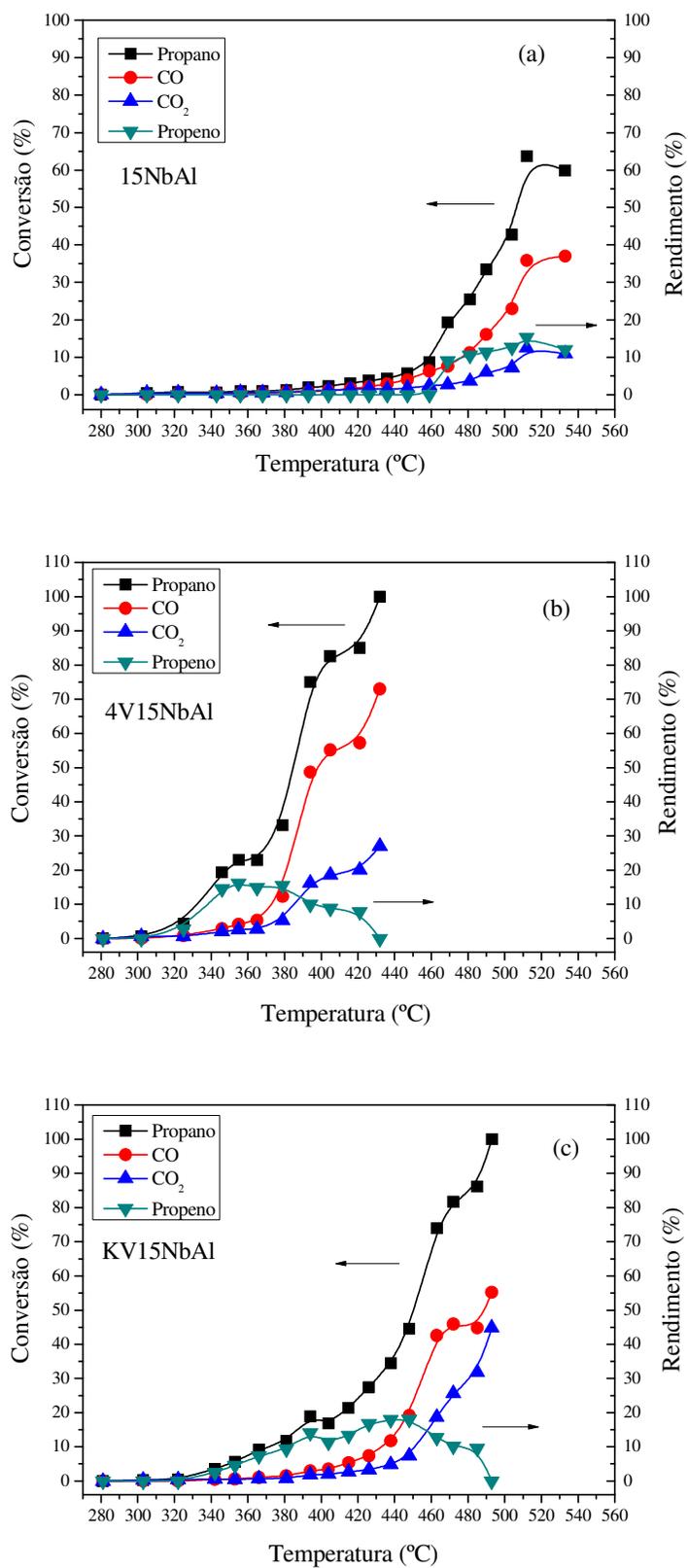


Figura 41 – Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 15NbAl, (b) 4V/15NbAl e (c) KV/15NbAl.

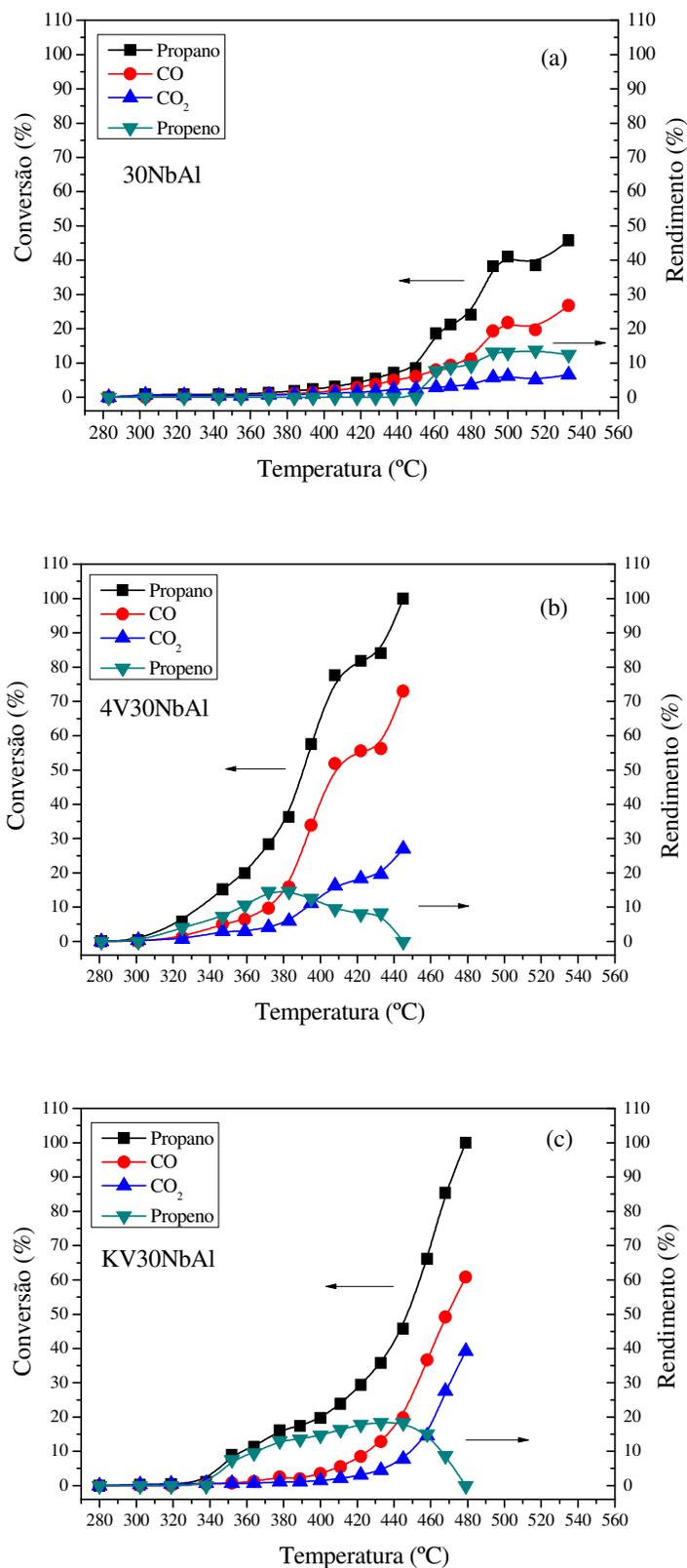


Figura 42 – Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 30NbAl, (b) 4V/30NbAl e (c) KV/30NbAl.

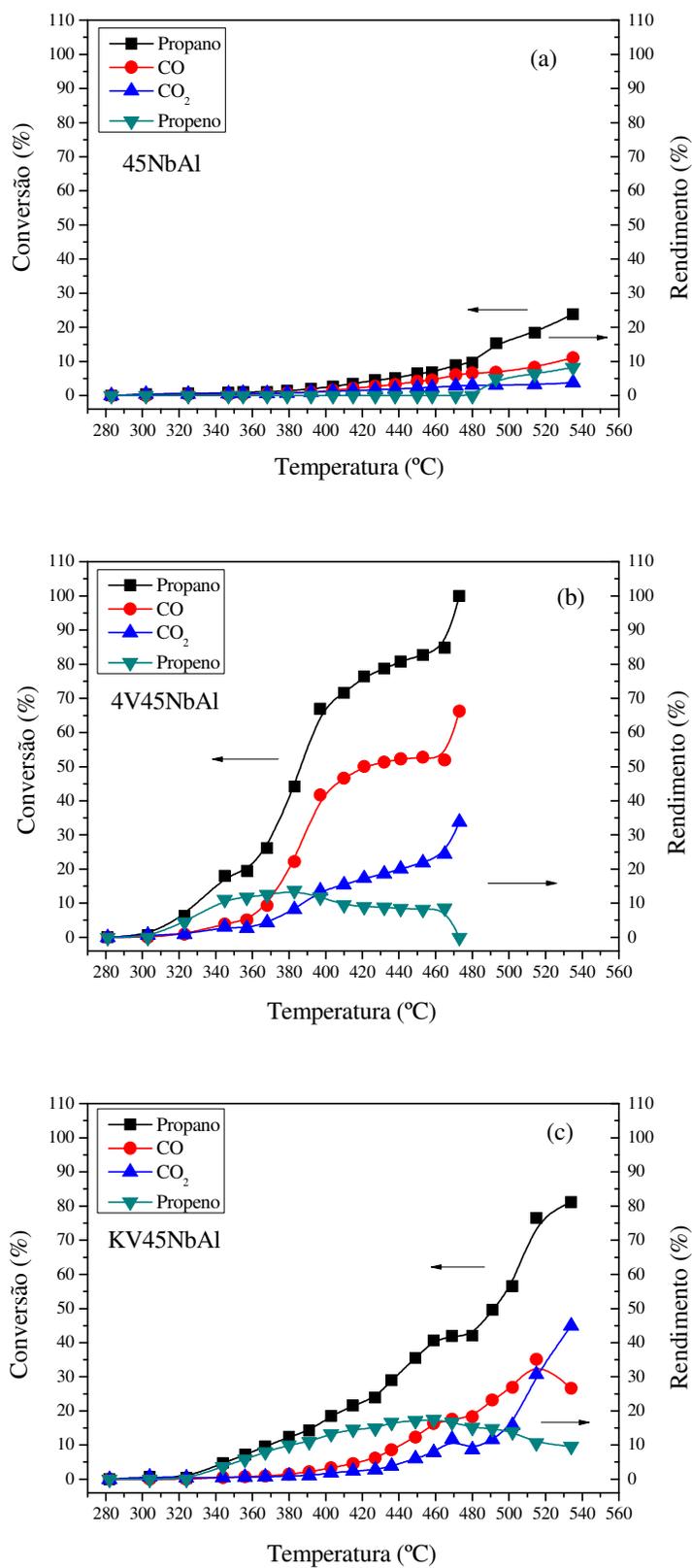


Figura 43 – Atividade catalítica do suporte e dos catalisadores para a reação de DOP: (a) 45NbAl, (b) 4V/45NbAl e (c) KV/45NbAl.

O suporte 15NbAl, Figura 41-(a), apresentou início de conversão do propano a 305°C, sendo não seletivo, com formação de pequenas quantidades de CO₂. Com o aumento da temperatura, houve também a formação de CO. O propeno começou a ser formado na temperatura de 470°C, com rendimento e seletividade de 9% e 46,6%, respectivamente. O suporte apresentou seletividade ao propeno até 533°C, temperatura na qual se verificou o menor valor de seletividade, 20,1%, devido a maior quantidade de CO e CO₂ formados, indicando um alto grau de combustão no processo. Chen et al. (1999) analisaram a composição isotópica dos produtos, através da análise de Carbono-13 (¹³C), durante a reação de desidrogenação oxidativa do propano, utilizando-se VO_x/ZrO₂ como catalisador. Os autores verificaram que a fração de ¹³C no CO foi similar à encontrada no propeno, em todos os tempos de reação, enquanto que o conteúdo isotópico no CO₂ foi ligeiramente maior do que o observado no CO e no propeno. Os autores concluíram que o CO é produzido somente pela oxidação secundária do propeno e o CO₂ é formado tanto pela oxidação secundária da olefina, quanto pela combustão direta do propano. Os maiores valores de conversão do propano e rendimento do propeno para o suporte 15NbAl foram 63,6% e 15,3%, respectivamente, obtidos à temperatura de 512°C. Neste patamar da reação a seletividade ao propeno foi de 20,1%.

Para o catalisador 4V/15NbAl, Figura 41-(b), observou-se o início da conversão do propano à temperatura de 302°C, gerando somente pequenas quantidades de CO₂ e posteriormente de CO como subprodutos. O início da formação do propeno ocorreu à temperatura de 325°C, 145°C abaixo da atividade do suporte 15NbAl, com rendimento e seletividade de 2,8% e 66,2%, respectivamente. O catalisador mostrou-se mais seletivo ao propeno do que aos subprodutos CO e CO₂ nas temperaturas entre 325°C e 365°C, com um valor máximo de seletividade de 75% à temperatura de 346°C. Após 365°C verificou-se uma maior seletividade aos subprodutos, atribuída ao maior grau de combustão na reação. O rendimento máximo ao propeno foi de 16,2%, obtido na temperatura de 355°C e seletividade de 70,1% à olefina.

Os resultados da atividade catalítica para o catalisador KV/15NbAl, Figura 41-(c), mostram a conversão do propano tendo início a uma temperatura de 303°C, com a formação de pequenos traços de CO₂, sendo o CO formado em patamares superiores de temperatura. A produção de propeno teve início à temperatura de 342°C, 128°C abaixo da atividade catalítica do suporte 15NbAl e 17°C acima em relação ao catalisador 4V/15NbAl. O rendimento e a seletividade iniciais ao propeno foram 2,6% e 72,5%, respectivamente. O

catalisador dopado com potássio mostrou-se mais seletivo ao propeno do que aos subprodutos CO e CO₂ durante uma faixa de temperatura maior em relação ao catalisador 4V/15NbAl, entre 342°C e 438°C, sendo que a 353°C foi obtido o valor máximo de seletividade à olefina, de 81,1%. Acima de 438°C a seletividade aos subprodutos carbonosos foi maior em comparação ao propeno, indicando um maior grau de combustão olefina na reação, a qual ocorreu por completa na temperatura de 493°C. O rendimento máximo ao propeno na reação foi de 18,1%, obtido na temperatura de 448°C, com seletividade de 40,6% ao produto principal da reação.

O comportamento catalítico do suporte 30NbAl na reação de desidrogenação oxidativa do propano em função da temperatura, Figura 42-(a), mostrou início de conversão do propano à temperatura de 303°C, com formação de pequenos traços de CO₂ e, posteriormente, CO. A produção do propeno teve início à temperatura de 461°C, com rendimento e seletividade de 7,8% e 41,8%, respectivamente. Houve um aumento no rendimento à olefina até a temperatura de 515°C, na qual se observou o rendimento máximo, de 13,7% e seletividade ao propeno de 35,6%. A máxima conversão de propano, 45,7%, ocorreu na temperatura de 533°C, com uma menor seletividade à olefina, 27,1%, em decorrência da maior formação dos subprodutos CO e CO₂.

O catalisador 4V/30NbAl, Figura 42-(b), apresentou conversão inicial do propano na temperatura de 301°C, sendo formado somente o subproduto CO₂ em pequenas quantidades. Propeno foi produzido inicialmente à temperatura de 325°C, 136°C abaixo em comparação ao suporte 30NbAl, com rendimento e seletividade de 4% e 68,2%, respectivamente. Entre 325°C e 372°C, houve uma maior seletividade ao propeno em comparação aos subprodutos formados, CO₂ e CO. O rendimento ao propeno aumentou inicialmente em função da temperatura até atingir o valor máximo de 14,6% em 383°C, neste patamar, a seletividade ao propeno foi de 40,1%.

O comportamento do catalisador KV/30NbAl na reação de desidrogenação oxidativa do propano, Figura 42-(c), apresentou início de conversão do hidrocarboneto na temperatura de 302°C, pela formação de pequenos traços de CO₂ e início de produção de propeno a 352°C, cerca de 109°C abaixo do observado para o suporte 30NbAl e 27°C acima em relação ao catalisador 4V/30NbAl. O rendimento e a seletividade iniciais foram de 7,6% e 84,1%, respectivamente, sendo que tal valor de seletividade à olefina foi o máximo obtido durante a reação. O catalisador dopado com o potássio se mostrou mais seletivo ao propeno do que aos subprodutos formados, CO₂ e CO, numa faixa mais ampla de temperatura, entre 352°C a 433°C, quando comparado ao catalisador sem a presença do

potássio. A partir de 433°C a seletividade aos subprodutos carbonosos tornaram-se maiores em relação ao propeno, o que pode estar relacionado à combustão da olefina, que tornou-se completa na temperatura de 479°C, na qual houve a máxima conversão do propano, culminando com o total desaparecimento do propeno na reação. O rendimento máximo à olefina para o catalisador KV/30NbAl foi de 18,4%, na temperatura de 433°C, apresentando 51,5% de seletividade ao propeno.

A atividade catalítica na reação de DOP do suporte 45NbAl, Figura 43-(a), teve início na temperatura de 302°C, com a formação de traços de CO₂, e à temperatura de 534°C houve a sua máxima conversão, em torno de 24%, abaixo dos demais suportes, o que indica uma menor atividade catalítica da amostra contendo 45% de Nb₂O₅. Nesta temperatura foi observado também o maior valor de seletividade ao propeno na reação, 34,7%. A formação da olefina teve início na temperatura de 490°C, com rendimento e seletividade de 4,9% e 32,2%, respectivamente. Assim como a conversão do propano, o rendimento e a seletividade aos subprodutos formados, CO₂ e CO, também aumentaram com a temperatura. A produção de propeno sob temperaturas mais elevadas em comparação aos outros suportes, associada a uma maior formação dos subprodutos carbonosos, pode estar relacionada ao forte caráter ácido do suporte 45NbAl. Tal força ácida nos catalisadores, de acordo com a literatura, dificulta a dessorção da olefina adsorvida sobre a superfície do catalisador, facilitando a sua combustão com o aumento da temperatura, levando, conseqüentemente, à formação dos subprodutos CO₂ e CO na reação.

O comportamento catalítico do catalisador 4V/45NbAl em função da temperatura, mostrado pela Figura 43-(b), apresentou início de conversão do propano à temperatura de 303°C, pela formação de pequenas quantidades de CO₂ e formação do propeno na temperatura de 323°C. Acima de 357°C, a seletividade ao propeno começou a diminuir, o que pode estar associado a sua combustão na reação, sendo por completa na temperatura de 473°C, na qual ocorreu conversão de 100% do propano. O valor máximo de rendimento ao propeno foi 13,7%, obtido na temperatura de 383°C, com seletividade de 31,1% ao produto principal.

Para o catalisador dopado com potássio, Figura 43-(c), a atividade catalítica também teve início a 303°C através da conversão do propano e formação de traços de CO₂. O propeno começou a ser produzido a 344°C, em torno de 20°C acima da atividade catalítica em relação ao catalisador 4V/45NbAl, com rendimento e seletividade de 3,7% e 78,4%, respectivamente. O rendimento ao propeno aumentou em função da temperatura, alcançando seu valor máximo de 17,5% a 459°C, com seletividade de 42% à olefina. Sob

temperaturas acima de 459°C houve um aumento no rendimento para os subprodutos carbonosos, CO₂ e CO. O catalisador KV/45NbAl mostrou-se mais seletivo à olefina do que aos subprodutos entre 344°C e 436°C, num maior intervalo de temperatura, portanto, em comparação ao catalisador 4V/45NbAl, com um valor máximo de seletividade ao propeno de 82,4% a 367°C.

A tabela 5 apresenta os valores de rendimento ao propeno, ao dióxido e ao monóxido de carbono, de seletividade ao propeno (C₃H₆) e da temperatura para 10% de conversão do propano.

Tabela 5 - Atividade catalítica na reação de DOP para conversão de 10% do propano.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Rendimento (%)			Seletividade ao C ₃ H ₆ (%)
		C ₃ H ₆	CO ₂	CO	
15NbAl	459	0	2,4	6,3	0
30NbAl	450	0	2,4	6,1	0
45NbAl	482	0	3,2	6,2	0
4V/15NbAl	332	6,7	1,0	1,5	71,8
4V/30NbAl	335	5,5	1,7	2,9	58,8
4V/45NbAl	330	7,6	1,0	1,5	71,3
KV/15NbAl	371	7,9	1,0	1,2	80,8
KV/30NbAl	357	7,7	0,7	0,8	84
KV/45NbAl	370	8,3	0,8	1,0	82

Os resultados da Tabela 5 mostram que os suportes γ NbAl foram não seletivos à olefina para conversões do propano próximas a 10%, sendo o suporte 30NbAl o mais ativo por apresentar a menor temperatura necessária para 10% de conversão do reagente, 450°C. A adição de vanádio aos suportes resultou no aumento da atividade catalítica e na seletividade ao propeno. Foi observado também que os catalisadores da série 4V/ γ NbAl apresentaram valores semelhantes de temperatura para a conversão de 10% do reagente, embora o catalisador 4V/45NbAl tenha exibido o maior rendimento ao propeno. As amostras impregnadas com potássio apresentaram uma diminuição na atividade catalítica, o que está relacionada à menor redutibilidade das espécies superficiais de vanádio nos catalisadores dopados com o metal alcalino, como observado nos resultados de análise por RTP. Apesar de apresentarem uma queda na atividade catalítica, os catalisadores da série KV/ γ NbAl se mostraram mais seletivos ao propeno na reação, sendo que, dentre eles, o mais eficiente foi o KV/30NbAl, que exibiu a maior seletividade à olefina e, conseqüentemente, a menor produção de CO e CO₂ na temperatura de reação necessária

para conversão de 10% do propano. Tal catalisador também mostrou-se o mais ativo entre as amostras dopadas com potássio.

A partir dos resultados observados na Tabela 5, foram realizados mais dois testes catalíticos utilizando-se o catalisador mais eficiente da série KV/ γ NbAl, o KV/30NbAl, com o objetivo de avaliar a influência na variação molar dos gases reagentes, propano e oxigênio, em sua atividade catalítica.

Como descrito no sub-item 4.4.2.1, foi utilizada nos testes catalíticos para a reação de DOP uma relação molar dos gases reagentes (C_3H_8 , O_2 , He) = (1, 6, 4), com fluxo total de 48 mL/cm^3 . As novas relações molares utilizadas foram (2, 5, 4) e (3, 4, 4), nas quais foi diminuída a fração molar do oxigênio em detrimento do aumento da fração molar do gás propano. A fração molar do gás hélio e o fluxo total foram mantidos constantes.

As Figuras 44 e 45, mostram o comportamento catalítico na reação de desidrogenação oxidativa do propano para o catalisador KV/30NbAl, em função da temperatura, utilizando-se as novas relações molares dos gases reagentes. A Tabela 6 apresenta os valores de rendimento ao propeno, ao dióxido e ao monóxido de carbono, de seletividade ao propeno (C_3H_6) e da temperatura para 10% de conversão do propano, obtidos para estes materiais durante a reação catalítica.

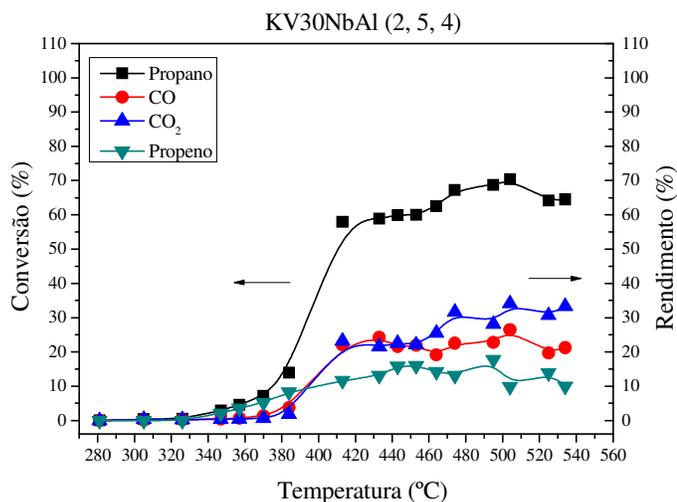


Figura 44 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para a relação molar (C_3H_8 , O_2 , He) = (2, 5, 4).

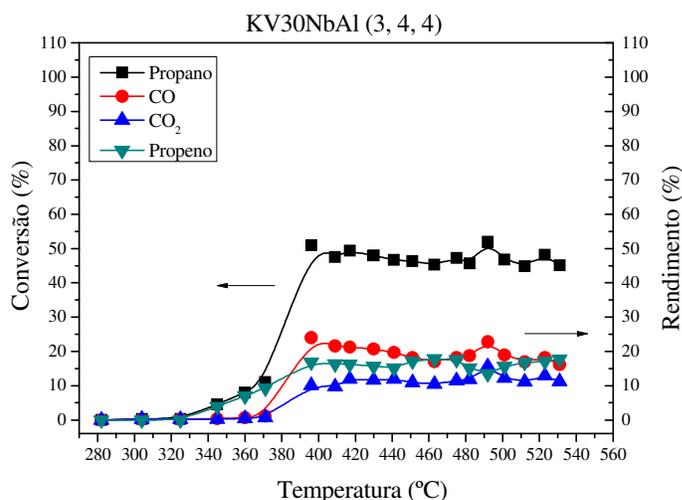


Figura 45 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para a relação molar (C_3H_8 , O_2 , He) = (3, 4, 4).

Tabela 6 - Atividade catalítica do catalisador KV/30NbAl na reação de DOP para conversão de 10% do propano, utilizando-se diferentes relações molares.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Rendimento (%)			Seletividade ao C_3H_6 (%)
		C_3H_6	CO_2	CO	
KV/30NbAl (1,6,4)	357	7,7	0,7	0,8	84
KV/30NbAl (2,5,4)	375	6,3	1,1	2,2	68,1
KV/30NbAl (3,4,4)	365	7,5	0,9	1	82

A partir dos resultados da Tabela 6 observou-se que a diminuição da fração molar do oxigênio na mistura reacional resultou numa menor conversão do propano, no aumento da formação dos produtos de combustão CO_2 e CO e, conseqüentemente, em menores seletividades ao propeno durante a reação pelo catalisador KV/30NbAl, em comparação aos dados obtidos utilizando-se a relação molar (C_3H_8 , O_2 , He) = (1, 6, 4). De acordo com o mecanismo de Mars-van Krevelen para reações de desidrogenação oxidativa, as moléculas do propano reagem com o oxigênio da rede pertencente à estrutura do catalisador para produzir moléculas de propeno e o oxigênio utilizado na mistura reagente repõe o O_2 pertencente à estrutura do catalisador, promovendo a sua reoxidação (ROUTRAY; REDDY; DEO, 2004). Portanto, a queda na atividade catalítica, bem como a diminuição no rendimento ao propeno observadas nos testes catalíticos realizados com

diferentes relações molares dos gases reagentes, estão diretamente relacionadas a uma menor quantidade de oxigênio disponível durante a reação, impedindo a reoxidação das espécies de vanádio, levando, conseqüentemente, à desativação do catalisador e promovendo a combustão completa do propano e/ou propeno a altas temperaturas.

Relacionando-se os resultados de atividade catalítica obtidos nas reações de desidrogenação oxidativa do propano e de decomposição do isopropanol, verificou-se que a menor velocidade de formação de propeno foi do catalisador KV/30NbAl, devido a sua menor acidez, conforme discutido anteriormente, sendo este mesmo catalisador o mais seletivo à olefina na reação de DOP, demonstrando que uma menor acidez está associada à maior seletividade ao propeno em detrimento aos subprodutos CO_x . A presença de sítios básicos no catalisador facilita a dessorção da molécula de propeno adsorvida na sua superfície, impedindo a combustão do produto em subprodutos carbonosos (CONCEPCIÓN et al., 2000).

França, Gil e Eon (2003) utilizando um catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de DOP, sintetizado através de impregnação úmida do NH_4VO_3 em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtiveram uma conversão de 10% do propano na temperatura de 325°C e seletividade de 35% ao propeno, com uma conseqüente queda da seletividade em função do aumento da temperatura. Heracleous et al. (2005) aplicaram a mesma metodologia de síntese na obtenção do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, contendo 7,4 átomos de V/nm^2 do suporte. Como resultado do teste catalítico na reação de desidrogenação oxidativa do propano, foi obtida uma seletividade de 25% ao propano para a conversão de 10% do propano. Os autores atribuíram a baixa seletividade às espécies cristalinas V_2O_5 presentes no catalisador, observadas pela análise de raios X, que tendem a serem menos seletivas ao propeno na reação.

Ballerini (2008) sintetizou catalisadores contendo 4 átomos de V/nm^2 dos suportes nióbia-alumina, com teores de 5%, 10% e 15% (p/p) de Nb_2O_5 . Foi observado na reação de desidrogenação oxidativa do propano um aumento na atividade catalítica com a adição de vanádio aos suportes, porém houve queda na conversão em função do aumento do teor de nióbio suportado, sendo que os catalisadores contendo 10% e 20% de pentóxido de nióbio, não atingiram uma conversão de 10% do propano, ocorrendo a completa combustão da olefina em patamares inferiores de conversão. Os valores de seletividade ao propeno para os mesmos catalisadores em tais patamares de conversão foram 37,6% e 45%, inferiores a todos os valores encontrados no presente trabalho. O autor verificou que o catalisador mais seletivo ao propeno apresentou a menor velocidade de formação à olefina no teste de

decomposição de isopropanol, assim como neste trabalho, indicando que uma menor acidez está associada a melhores rendimentos entre os catalisadores para a reação de DOP.

Lemonidou, Nalbandian e Vasalos (2000) também obtiveram um aumento na atividade catalítica e na seletividade ao propeno na reação de desidrogenação oxidativa do propano, com a adição de vanádio ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A adição do potássio ao catalisador resultou na queda da atividade catalítica e no aumento da seletividade ao propeno, tal como relatado neste trabalho. Segundo os autores, os metais alcalinos podem atuar de duas formas na superfície do catalisador: no bloqueio de sítios fortemente ácidos favoráveis à formação de subprodutos carbonosos e/ou promovendo uma rápida dessorção da olefina formada, dificultando a ocorrência de reações secundárias.

Cortez, Fierro e Bañares (2003) adicionaram potássio ao sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnação de uma solução aquosa de hidróxido de potássio, resultando em teores de 1%, 3% e 6% em peso de K_2O nos catalisadores contendo 16% em peso de V_2O_5 suportado em alumina. Observou-se a redução na atividade catalítica dos catalisadores dopados com o metal alcalino e o aumento no rendimento ao propeno. Os valores de temperatura necessários para uma conversão de 10% do propano foram 375°C , para o catalisador sem a presença do potássio, e 400°C para o catalisador dopado com 1% do metal alcalino, teor de potássio próximo ao calculado para os catalisadores utilizados neste trabalho. Os autores também relataram o aumento no rendimento à olefina através da adição do potássio, sendo obtido um rendimento de 7% ao propeno na temperatura de 375°C . Tal aumento foi atribuído à queda na acidez superficial promovida pelo metal alcalino, o que, segundo os autores, evitou um maior grau de combustão da olefina devido a sua melhor dessorção da superfície do catalisador.

Nieto et al. (2000) testaram catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopados com potássio, contendo 3,5% de V_2O_5 e K/V igual a 0,7, nas reações de desidrogenação oxidativa do n-butano e do 1-buteno. Os autores observaram que o grau de isomerização do 1-buteno para formação do 2-buteno, como subproduto da reação e que ocorre preferencialmente em sítios ácidos, diminuiu no catalisador dopado com potássio, aumentando a seletividade ao produto principal da reação, o butadieno. Os resultados da análise por espectroscopia no infravermelho apontaram uma alta interação e forte adsorção entre espécies intermediárias e os sítios ácidos do catalisador sem a presença do potássio, o que favoreceu a isomerização da olefina sob menores temperaturas e a sua combustão sob temperaturas mais elevadas. Para o catalisador contendo potássio os autores verificaram uma fácil dessorção destas espécies intermediárias, o que aumentou a seletividade aos

produtos olefínicos principais em ambas as reações de desidrogenação oxidativa. O catalisador V_2O_5/Al_2O_3 dopado com potássio, contendo 14% de V_2O_5 e 0,5% de K_2O , preparado por Ermini et al. (2000) também apresentou melhor seletividade ao propeno, em comparação com o catalisador sem a presença do metal alcalino. A adição do potássio foi feita por impregnação a partir de uma solução aquosa de KOH e o teor de K_2O no catalisador foi de 0,5%.

Outros metais alcalinos, tais como o Li, Na e Rb, também vêm sendo utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva para catalisadores de V_2O_5 suportado, apresentando também um efeito benéfico na seletividade às olefinas, resultante da diminuição da acidez do catalisador e, conseqüentemente, do aumento de sua basicidade superficial (KLISINSKA et al., 2004; LEMONIDOU; NALBANDIAN; VASALOS, 2000; ZHAO et al., 2006).

Estudos espectroscópicos de catalisadores V_2O_5 dopados com metais alcalinos vêm sendo realizados visando obter um melhor entendimento da relação entre a atividade catalítica nas reações de desidrogenação oxidativa de alcanos leves e a estrutura molecular das espécies superficiais nestes catalisadores. Os resultados da análise por espectroscopia no UV-VIS do catalisador V_2O_5/Al_2O_3 impregnado com potássio, ($V_2O_5 = 14\%$ e $K_2O = 0,5\%$), sintetizado por Ermini et al. (2000) apontaram um deslocamento da banda de absorção referente aos sítios V^{+5} isolados para um maior comprimento de onda, de 250 nm no catalisador livre de potássio para 350 nm no catalisador dopado com o metal alcalino. Tal efeito foi atribuído a um possível aumento no número de coordenação dos cátions de vanádio. Através da análise por espectroscopia no infravermelho os autores observaram que a presença do potássio causou um enfraquecimento da ligação $V=O$ das espécies superficiais de vanádio isoladas ($O_3V=O$).

Os resultados de espectroscopia Raman obtidos por Cortez, Fierro e Bañares (2003) também apontaram um enfraquecimento da ligação terminal $V=O$ das espécies superficiais de vanádio nos catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 , ($V_2O_5 = 16\%$ e $K_2O = 1\%$, 3% e 6%), em função da presença do potássio. Os autores concluíram que este enfraquecimento da ligação terminal $V=O$ não pode estar relacionado à diminuição da redutibilidade dos catalisadores dopados com potássio e, conseqüentemente, a menor atividade catalítica observada na reação de DOP para tais catalisadores. O catalisador V_2O_5/Al_2O_3 impregnado com potássio, ($V_2O_5 = 3,5\%$ e $K/V = 0,7$), preparado por Concepción et al. (2000) também apresentou uma diminuição da força da ligação terminal $V=O$, referente às espécies de vanádio isoladas, através da análise por espectroscopia Raman. Além disso, também foi

notado o desaparecimento da banda Raman em 890 cm^{-1} , característica de espécies pirovanadatos diméricas de vanádio, no catalisador dopado com potássio. Segundo os autores, esses resultados sugerem uma elevada dispersão das espécies superficiais de vanádio na presença do potássio, o que foi associado a maior seletividade às olefinas nas reações de desidrogenação oxidativa do propano e do n-butano obtida pelos catalisadores dopados com o metal alcalino.

6 CONCLUSÃO

O método de precipitação se mostrou adequado devido a sua simplicidade operacional aliada ao bom resultado obtido em termos de área específica para o suporte alumina. A utilização dos métodos de impregnação incipiente e impregnação úmida na preparação dos suportes γ NbAl e catalisadores 4V/ γ NbAl mostraram-se satisfatórios, pois foram obtidos teores de óxido de nióbio próximos aos valores nominais nos suportes nióbia-alumina e uma boa dispersão da fase ativa de óxido de vanádio na superfície dos catalisadores.

A adição de nióbio (15, 30 e 45% p/p de Nb₂O₅) sobre a alumina e de vanádio (4 átomos V/nm²) sobre o sistema Nb₂O₅-Al₂O₃ proporcionou um decréscimo nos valores de área específica e no volume de poros desses compostos. A presença do potássio nos catalisadores, por sua vez, não resultou em maiores alterações nos valores das propriedades texturais, o que de acordo com os resultados reportados na literatura, está associado ao baixo teor do metal alcalino adicionado ao catalisador.

As análises de DRX indicaram que o precursor Al(OH)₃ apresenta uma mistura das fases cristalinas bayerita e boehmita e que sua calcinação a 600°C deu origem a alumina formada pelas fases γ e η . Todas as séries dos suportes γ NbAl e catalisadores 4V/ γ NbAl e KV/ γ NbAl apresentaram perfis de DRX semelhantes ao da γ/η -Al₂O₃, característicos de materiais praticamente amorfos, o que pode estar associado a uma alta dispersão dos óxidos de nióbio e de vanádio na superfície dos suportes e catalisadores ou à presença destes óxidos na forma de cristalitos menores do que 2-3 nm, que não foram detectados pela análise de DRX. Tais resultados podem levar à conclusão de que os óxidos Nb₂O₅ e V₂O₅ estão distribuídos na superfície da alumina abaixo da cobertura de uma monocamada, devido à ausência de picos referentes às espécies mássicas destes óxidos.

A forte interação gerada entre o Nb₂O₅ e as espécies de óxido de vanádio suportado resultou na diminuição da redutibilidade destas espécies superficiais, verificada nos resultados de RTP, em função do aumento do teor de pentóxido de nióbio nos catalisadores. A presença do potássio também diminuiu a redutibilidade das espécies de vanádio superficiais, o que influenciou na atividade catalítica dos catalisadores, devido à queda na conversão do alcano pelos catalisadores dopados com o metal alcalino na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

A partir dos resultados da atividade catalítica na reação de DOP, verificou-se também o efeito promotor do potássio nos catalisadores pelo aumento na seletividade ao propeno, em virtude da menor acidez nos materiais, proporcionada pelo metal alcalino, que resulta numa mais fácil dessorção da olefina da superfície das amostras, impedindo a sua combustão em subprodutos CO_x . O catalisador mais seletivo ao propeno na reação de DOP foi o KV/30NbAl, que também apresentou a menor formação da olefina e a maior produção de acetona, na reação de decomposição do isopropanol, indicando uma menor acidez em sua estrutura, o que reforça a influência das propriedades ácidas e básicas na atividade dos catalisadores.

A modificação das relações molares dos gases reagentes na reação de DOP, utilizando-se o catalisador KV/30NbAl, mostrou que as propriedades redox das espécies superficiais de vanádio são afetadas quando o óxido metálico é submetido a uma menor disponibilidade de oxigênio durante a reação, o que reduz a capacidade de reoxidação do catalisador, levando a sua completa desativação.

REFERÊNCIAS

ABDEL-REHIM, M. A.; DOS SANTOS, A. B.; CAMORIM, V. L.; DA COSTA FARO JR, A. et al. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, n. 2, p. 211-218, 2006.

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.; IGLESIA, E. Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina supported vanadia. **Journal of catalysis**, v. 208, p. 139-149, 2002.

ATALOGLU, T.; VAKROS, J.; BOURIKAS, K.; FOUNTZOULA, C.; KORDULIS, C.; LYCOURGHOTIS, A. Influence of the preparation method on the structure–activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, n. 4, p. 299-312, 2005.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. **Adsorption Science & Technology**, v. 21, n. 8, p. 721-737, 2003.

BALLERINI, B. A. **Síntese e caracterização de catalisadores $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares**. 2008. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BAUMANN, T. F.; CHINN, S. C.; SAWVEL, A. M.; MAXWELL, R. S.; SATCHER, J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 2, p. 395-401, 2005.

BECK, C.; MALLAT, T.; BURGI, T.; BAIKER, A. Nature of active sites in sol-gel TiO_2 - SiO_2 epoxidation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 2, p. 428-439, 2001.

BETTAHAR, M. M.; COSTENTIN, G.; SAVARY, L.; LAVALLEY, J. C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 145, n. 1-2, p. 1-48, 1996.

BHASIN, M. M.; MCCAIN, J. H.; VORA, B. V.; IMAI, T.; PUJADO, P. R.. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1-2, 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**. London: 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.

BULUSHEV, D. A.; RAINONE, F.; KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A et al. Influence of potassium doping on the formation of vanadia species in V/Ti oxide catalysts. **Langmuir**, v. 17, n. 17, p. 5276-5282, 2001.

BURCH, R.; SWARNAKAR, R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium molybdenum oxide and vanadium niobium molybdenum oxide catalysts. **Applied Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 129-148, 1991.

BUSCA, G.; ELMI, A. S.; FORZATTI, P. Mechanism of selective methanol oxidation over vanadium-oxide titanium-oxide catalysts - a FT-IR and flow reactor study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 20, p. 5263-5269, 1987.

CALVINO-CASILDA, V.; MARTIN-ARANDA, R.; SOBCZAK, I.; ZIOLEK, M. Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 121-130, 2006.

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. Conversion of alcohols (alpha-methylated series) on AlPO_4 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 2, p. 307-314, 1995.

CARRERO, C. A.; JEHNG, J. M.; SCHOMACKER, R.; WACHS, I. Influence of the oxide support on propane oxidative dehydrogenation over model supported vanadium oxide bilayered catalysts: Electronic/molecular structure-activity/selectivity relations. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 241, 2011.

CASAGRANDE, L.; LIETTI, L.; NOVA, I.; FORZATTI, P.; BAIKER, A. SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 1, p. 63-77, 1999.

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

CHARY, K. V. R.; KUMAR, C. P.; REDDY, K. R.; BHASKAR, T.; RAJIAH, T. Characterization and catalytic properties of MoO₃-V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Communications**, v. 3, n. 1, p. 7-13, 2002.

CHARY, K. V. R.; KISHAN, G.; KUMAR, C. P.; SAGAR, G. V.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Studies on catalytic functionality of V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, n. 1, p. 139-146, 2004.

CHEN, K. D.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 6, p. 1292-1299, 2000.

CHEN, K. D.; KHODAKOV, A.; YANG, J.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Isotopic tracer and kinetic studies of oxidative dehydrogenation pathways on vanadium oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 2, p. 325-333, 1999.

CHERIAN, M.; RAO, M. S.; DEO, G. Niobium oxide as support material for the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 397-409, 2003.

CHERIAN, M.; RAO, M. S.; YANG, W. T.; JEHNG, H. M.; HIRT, A. M.; DEO, G. Oxidative dehydrogenation of propane over Cr₂O₃/Al₂O₃ and Cr₂O₃ catalysts: effects of loading, precursor and surface area. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1-2, p. 21-33, 2002.

CONCEPCIÓN, P. KUBA, S.; KNÖZINGER, H.; SOLSONA, B.; LÓPEZ NIETO, J. M. Effect of potassium on the structure and reactivity of vanadium species in VO_x/Al₂O₃ catalysts. In: (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p.767-772, 2000.

CORTEZ, G. G.; BAÑARES, M. A. A Raman spectroscopy study of alumina-supported vanadium oxide catalyst during propane oxidative dehydrogenation with Online activity measurement. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 1, p. 197-201, 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, n. 1-4, p. 219-228, 2003.

DEO, G.; WACHS, I. E. Molecular engineering of supported vanadium-oxide catalysts. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 202, p. 196, 1991.

DEO, G.; WACHS, I. E.; HABER, J. Supported vanadium-oxide catalysts - molecular structural characterization and reactivity properties. **Critical Reviews in Surface Chemistry**, v. 4, n. 3-4, p. 141-187, 1994.

DESPONDS, O.; KEISKI, R. L.; SOMORJAI, G. A. The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum vanadium niobium oxide catalysts - the role of catalyst composition. **Catalysis Letters**, v. 19, n. 1, p. 17-32, 1993.

DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, n. 1-2, p. 19-32, 2000.

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, n. 1-2, p. 67-79, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. NY: Cornell University Press. 1953, Cap. 9.

FRANÇA, M. C. K.; DA SILVA SAN GIL, R. A.; EON, J. G. Alumina-supported catalysts for propane oxidative dehydrogenation from mixed $VXM(6-X)O_{19n-}$ (M=W, Mo) hexametalate precursors. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 105-115, 2003.

FRANK, K.; WOLFF, T.; LORENZ, H.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; SUCHORSKI, Y.; PIORKOWSKA, M.; WEISS, H. Active species on gamma-alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 176-193, 2007.

GAJARDO, P.; GRANGE, P.; DELMON, B. Structure of oxide como - gamma- Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts - an xps and drs study. **Journal of catalysis**, v. 63, n. 1, p. 201-216, 1980.

GALLI, A.; NIETO, J. M. L.; DEJOZ, A.; VAZQUEZ, M. I. The effect of potassium on the selective oxidation of n-butane and ethane over Al₂O₃-supported vanadia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 34, n. 1-2, 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.

GIJZEMAN, O. L. J.; VAN LINGEN, N. J.; VAN LENTHE, H.; TINNEMANS, S. J.; KELLER, E.; WECKHUYSEN, M. A new model for the molecular structure of supported vanadium oxide catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 397, n. 1-3, p. 277-281, 2004.

GRABOWSKI, R.; SŁOCZYŃSKI, J. Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO_x/SiO₂ pure and with potassium additive. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 10, p. 1082-1093, 2005.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

GRZYBOWSKA, B.; GRZYBOWSKA, B.; SAMSON, K.; SŁOCZYŃSKI, J.; STOCH, J.; WCISŁO, K. Effect of Potassium Addition to V₂O₅/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ Catalysts on Their Physicochemical and Catalytic Properties in Oxidative Dehydrogenation of Propane. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 82, p.151-158, 1994.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3-4, p. 245-251, 2009.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; FIERRO, J. L. G.; VICENTE, M. A.; BAÑARES, M. A. Effect of Sb/V ratio and of Sb+V coverage on the molecular structure and activity of alumina-supported Sb-V-O catalysts for the ammoxidation of propane to acrylonitrile. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 339-348, 2002.

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.

HAFFAD, D.; CHAMBELLAN, A.; LAVALLEY, J. C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO₂, ZrO₂ and CeO₂. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168, p. 153-164, 2001.

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.

HERACLEOUS, E.; MACHLI, M.; LEMONIDOU, A. A.; VASALOS, I. A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 232, n. 1–2, p. 29-39, 2005.

HOCHEPIED, J. F.; NORTIER, P. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles. **Powder Technology**, v. 128, n. 2-3, p. 268-275, 2002.

HORIUCHI, T.; OSAKI, T.; SUGIYAMA, T.; SUZUKI, K.; MORI, T. Maintenance of large surface area of alumina heated at elevated temperatures above 1300 degrees C by preparing silica-containing pseudoboehmite aerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 291, n. 3, p. 187-198, 2001.

INOUE, T.; IIZUKA, T.; TANABE, K. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure. **Applied Catalysis**, v. 46, n. 1, p. 1-9, 1989.

ISMAGILOV, Z. R.; SHKRABINA, R. A.; KORYABKINA, N. A. New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion. **Catalysis Today**, v. 47, n. 1-4, p. 51-71, 1999.

IWASAWA, Y.; HIGHTOWER, W.; IGLESIA, W.; BELL, T. Characterization and chemical design of oxide surfaces. **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. 101, p.21-34, 1996.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 37-55, 1990.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Molecular design of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 417-426, 1993.

KANEKO, E. Y.; PULCINELLI, S. H.; DA SILVA, V. T.; SANTILLI, C. V. Sol-gel synthesis of titania-alumina catalyst supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 235, n. 1-2, p. 71-78, 2002.

KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. Structure, surface area and morphology of aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH₃COO) crystals. **Anais Da Academia Brasileira De Ciencias**, v. 72, n. 4, p. 471-495, 2000.

KLISINSKA, A.; HARAS, A.; SAMSON, 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, n. 1-2, p. 87-92, 2004.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990.

KONDRATENKO, E. V.; BAERNS, M. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O. The role of vanadia distribution and oxidant activation. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1-2, p. 133-143, 2001.

KORANNE, M. M.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN Jr., G.; Characterizations of Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction. **Journal of Catalysis**, Pennsylvania; v. 148, p. 369-377, 1994.

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, n. 1-4, p. 333-341, 2000.

LEWANDOWSKA, A.E.; BAÑARES, M.A. In situ TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina., Science Direct. **Catalysis Today**; Madrid, Spain; v.118, p.323-331, 2006.

LIETTI, L.; FORZATTI, P.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; BREGANI, F. Potassium doping of vanadia/titania catalysts - surface characterization and reactivity study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, n. 1, p. 13-35, 1993.

LIU, J.; ZHAO, Z.; WANG, H. X.; DUAN, A. J.; JIANG, G. Y. Selective Oxidation Performance of Propane over Supported Vanadium Oxide Catalysts. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 27, n. 11, p. 2659-2664, 2011.

LÓPEZ, T.; NAVARRETE, J.; GOMEZ, R.; NOVARO, O.; FIGUERAS, F.; ARMENDARIZ, H. Preparation of sol-gel sulfated ZrO₂-SiO₂ and characterization of its surface-acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, n. 2, p. 217-232, 1995.

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.

MANRÍQUEZ, M. E.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; NAVARRETE, J. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 220, n. 2, p. 229-237, 2004.

MARTIN, C.; KLISSURSKI, D.; ROCHA, J.; RIVES, V. Vanadia-niobia and vanadia-zirconia catalysts: preparation and characterization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 7, p. 1543-1550, 2000.

MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; GAO, X.; TIAN, H.; WACHS, I. E.; FIERRO, J. L. G.; BANARES, M. A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 279-287, 2006.

MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 449-458, 2003.

MILLER, J. M.; LAKSHMI, L. J. V₂O₅ catalysts supported on Al₂O₃-SiO₂ mixed oxide: V-51, H-1 MAS solid-state NMR, DRIFTS and methanol oxidation studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, n. 1-2, p. 197-206, 2000.

MITRA, B.; WACHS, I. E.; DEO, G. Promotion of the propane ODH reaction over supported V₂O₅/Al₂O₃ catalyst with secondary surface metal oxide additives. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 151-159, 2006.

MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUM, L. The effect of deactivation of a V₂O₅/TiO₂ (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 1, p. 33-48, 1998.

NARAYANAN, C. R.; SRINIVASAN, S.; DATYE, A. K.; GORTE, R.; BIAGLOW, A. The effect of alumina structure on surface sites for alcohol dehydration. **Journal of Catalysis**, v. 138, n. 2, p. 659-674, 1992.

NIETO, J. M. L.; CONCEPCIÓN, P.; DEJOZ, A.; MELO, F.; KNOZINGER, H.; VAZQUEZ, M. I. Oxidative dehydrogenation of n-butane and 1-butene on undoped and K-doped VO_x/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 61, n. 1-4, p. 361-367, 2000.

PAJONK, G. M. Aerogel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 72, n. 2, p. 217-266, 1991.

PAULINO P.N.; ZACHARIAS M.A.; MONTEIRO W.R.; RODRIGUES J.A.J.; CORTEZ G.G. Propriedades catalíticas de catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em alumina-nióbio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14. 2007. Porto de Galinhas, - PE, Brasil. **Anais.** p.110.

PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, JCPDS. Pennsylvania, USA: 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.

PEREIRA, E. B; PEREIRA, M.; LAM, Y. L.; PEREZ, A. C.; SCHMAL, M. Synthesis and characterization of niobium oxide layers on silica and the interaction with nickel. **Applied Catalysis A: General**, v. 197, n. 1, p. 99-106, 2000.

PERI, J. B. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 211-219, 1965.

PIECK, C. L.; BAÑARES, M. A.; VICENTE, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures of ZrO₂-supported V-Sb oxides. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 4, p. 1174-1180, 2001.

PINES, H.; HAAG, W. O. Alumina - catalyst and support .1. Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 10, p. 2471-2483, 1960.

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

PORTELA, L.; GRANGE, P.; DELMON, B. Xps and no adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures. **Journal of Catalysis**, v. 156, n. 2, p. 243-254, 1995.

REDDY, E. P.; VARMA, R. S. Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3 -supported V_2O_5 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 1, p. 93-101, 2004.

ROMBI, E.; Gazzoli, D.; Cutrufello, M. G.; De Rossi, S.; Ferino, I. Modifications induced by potassium addition on chromia/alumina catalysts and their influence on the catalytic activity for the oxidative dehydrogenation of propane. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5576-5580, 2010.

ROOZEBOOM, F.; MITTELMEIJERHAZELEGER, M. C.; MOULIJN, J. A.; MEDEMA, J.; DEBEER, V. H. J.; GELLINGS, P. J. Vanadium-oxide monolayer catalysts: a raman-spectroscopic 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.

ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K. The use of niobia in oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 503-511, 1993.

ROUTRAY, K.; REDDY, K.; DEO, G. Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, n. 1, p. 103-113, 2004.

RUETTINGER, W.; BENDERLY, A.; HAN, S.; SHEN, X.; DING, Y.; SUIB, S. Influence of Support Surface Area and Niobium Addition on the Reactivity of Vanadium Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 1, p. 15-21, 2011.

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.

SEKER, E.; YASYERLI, N.; GULARI, E.; LAMBERT, C.; HAMMERLE, R. H. NO reduction by urea under lean conditions over single-step sol-gel Cu/Alumina catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 1, p. 15-20, 2002.

SHIBATA, J.; SHIMIZU, K.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Influence of hydrocarbon structure on selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Cu- Al_2O_3 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 3, p. 197-204, 2002.

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

SI-AHMED, H.; CALATAYUD, M.; MINOT, C.; DIZ, E. L.; LEWANDOWSKA, A. E.; BAÑARES, M. A. Combining theoretical description with experimental in situ studies on the effect of potassium on the structure and reactivity of titania-supported vanadium oxide catalyst. **Catalysis Today**, v. 126, n. 1-2, p. 96-102, 2007.

SIDDHAN, S.; NARAYANAN, K. Dehydration of alcohols over alumina: Effect of sodium impregnation on the mode of elimination. **Journal of Catalysis**, v. 68, n. 2, p. 383-387, 1981.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SLOCZYNSKI, J. Kinetics and mechanism of reduction and reoxidation of the alkali metal promoted vanadia-titania catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 146, n. 2, p. 401-423, 1996.

SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; ROSS, J. R. H. Selective oxidative dehydrogenation of propane on promoted niobium pentoxide. **Acs Symposium Series**, v. 523, p. 380-388, 1993.

SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; LEEMREIZE, H.; ROSS, J. R. H. Influence of preparation method on the performance of vanadia-niobia catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 513-523, 1993.

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 dehydration activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 132, n. 2, p. 271-287, 1995.

TAKAHASHI, R.; SATO, S.; SODESAWA, T.; ARAI, K.; YABUKI, M. Effect of diffusion in catalytic dehydration of alcohol over silica-alumina with continuous macropores. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 1, p. 24-29, 2005.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 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.

VEDRINE, J. C.; COUDURIER, G.; OUQOUR, A.; DE OLIVEIRA, P. G. P.; VOLTA, J. C. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1-2, p. 3-15, 1996.

VIPARELLI, P.; CIAMBELLI, P.; LISI, L.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G.; VOLTA, J. C. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 184, n. 2, p. 291-301, 1999.

YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; KUMA, R.; SUZUKI, S.; AMANO, F.; SHIMOOKA, Y.; KOHNO, Y.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. NO reduction with CO in the presence of O₂ over Al₂O₃-supported and Cu-based catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 11, p. 2449-2458, 2002.

YAN, J.; KUNG, M. C.; SACHTLER, W. H.; KUNG, H. H. Co/Al₂O₃ Lean NO_x Reduction Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 172, n. 1, p. 178-186, 1997.

WACHS, I. E.; CHEN, Y.; JEHNG, J. M.; BRIAND, L. E.; TANAKA, T. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 13-24, 2003.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O.; LOPEZ, T.; TZOMPANTZI, F.; GOMEZ, R.; NAVARRETE, J.; LLANOS, M. E.; LOPEZ-SALINAS, E. Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 137, n. 1-3, p. 239-252, 1999.

WECKHUUSEN, 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.

WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Pennsylvania: Aluminum Company of America, 1987. Alcoa Technical Paper n° 19. Revised.

ZHAO, Z.; LIU, J.; DUAN, A. J.; XU, C. M.; KOBAYASHI, T.; WACHS, I. E. Effects of alkali metal cations on the structures, physico-chemical properties and catalytic behaviors of silica-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of ethane and the complete oxidation of diesel soot. **Topics in Catalysis**, v. 38, n. 4, p. 309-325, 2006.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Posição dos picos da fase Bayerita obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 12-0457

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 12-0457		
2 θ	2 θ	d (Å)	I/I ₀
18,74	18,80	4,72	100
20,28	20,37	4,36	70
27,78	27,97	3,19	25
40,58	40,83	2,21	65
53,14	53,59	1,71	25

ANEXO B - Posição dos picos da fase Boehmita obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 05-0190

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 05-0190		
2 θ	2 θ	d (Å)	I/I ₀
-	14,50	6,11	100
-	21,18	3,16	65
38,10	38,33	2,34	53
48,86	48,93	1,86	32
-	49,21	1,85	27
-	55,22	1,66	13
-	64,03	1,45	16
-	71,90	1,31	15

ANEXO C - Posição dos picos da fase γ -Al₂O₃ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 10-0425

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 10-0425		
2 θ	2 θ	d (Å)	I/I ₀
-	19,47	4,56	40
-	31,97	2,8	20
37,42	37,63	2,39	80

39,60	39,52	2,28	50
45,70	45,90	1,98	100
60,66	60,95	1,52	30
66,74	67,09	1,39	100
-	85,01	1,14	20
-	97,29	1,03	10
-	102,42	0,99	10
-	121,39	0,88	10
-	146,05	0,806	20

ANEXO D - Posição dos picos da fase η -Al₂O₃ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 21-0010

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 21-0010		
	2 θ	d (Å)	I/I ₀
-	19,73	4,5	20
-	21,62	4,1	25
-	27,62	3,23	16
-	31,74	2,82	10
-	32,63	2,74	10
-	33,09	2,70	20
-	34,87	2,57	55
37,42	36,66	2,45	60
-	38,47	2,34	20
-	38,85	2,32	30
39,60	39,49	2,28	25
-	41,32	2,19	20
45,70	45,85	1,98	100
-	46,65	1,95	55
60,66	56,79	1,62	10
66,74	67,34	1,39	65

ANEXO E - Posição dos picos do Nb₂O₅ obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 07-0061

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 07-0061		
	2 θ	d (Å)	I/I ₀
-	22,67	3,92	90
-	28,59	3,12	100
-	36,71	2,44	40
-	46,23	1,96	30

-	50,67	1,80	25
-	55,19	1,66	30
-	56,14	1,64	14
-	58,97	1,57	12
-	70,97	1,33	18

ANEXO F - Posição dos picos do V_2O_5 obtidos no trabalho e Ficha JCPDS N° 09-387

Resultados Experimentais	Ficha JCPDS N° 09-387		
2θ	2θ	d (Å)	I/I ₀
-	15,37	5,76	40
-	20,26	4,38	100
-	21,71	4,09	35
-	26,19	3,40	90
-	31,41	2,88	65
-	32,41	2,76	35
-	33,32	2,69	16
-	34,33	2,61	40
-	41,28	2,19	18
-	42,05	2,15	12
-	45,50	1,99	18
-	47,33	1,92	25
-	47,83	1,90	18
-	48,82	1,86	14
-	52,01	1,76	30
-	52,55	1,74	14
-	55,73	1,65	12
-	58,50	1,58	10
-	59,01	1,56	12
-	61,12	1,52	18
-	61,24	1,51	12
-	62,14	1,49	18