

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VINÍCIUS MARTIN CRIVELARO

Síntese e avaliação catalítica de catalisadores $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$ modificados por estrôncio nas reações de desidrogenação oxidativa do propano

Lorena

2022

VINÍCIUS MARTIN CRIVELARO

Síntese e avaliação catalítica de catalisadores $V_2O_5/N_2O_5-Al_2O_3$ modificados por estrôncio nas reações de desidrogenação oxidativa do propano

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez

Versão Corrigida

Lorena

2022

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

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

Crivelaro, Vinicius Martin
Síntese e avaliação catalítica de catalisadores
V2O5/Nb2O5-Al2O3 modificados por estrôncio nas reações
de desidrogenação oxidativa do propano / Vinicius
Martin Crivelaro; orientador Gilberto Garcia Cortez
Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
163 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química na Área de
Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2022

1. Desidrogenação oxidativa do propano. 2.
Alumina. 3. Vanádio. 4. Nióbio. 5. Estrôncio. I.
Título. II. Cortez, Gilberto Garcia, orient.

*Dedico esse trabalho a meus pais pelo
zelo e apoio incondicional e à minha
família como o maior referencial e
amparo*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela oportunidade e atenção na orientação necessária para a realização deste doutorado e disponibilização da estrutura do Laboratório de Catálise Heterogênea (LCH) para a síntese, análises e testes catalíticos.

À Dra. Sayuri Okamoto do INPE pela disponibilização da estrutura do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP) e orientação na síntese dos óxidos suportes utilizados neste trabalho.

A toda equipe do LABCP-INPE, em especial a Luís Vinicius, Rafaela e Márcio S. Soares que puderam me auxiliar nas análises e síntese dos óxidos suportes.

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

À Prof. Dra. Cristina Bórmio e Guilherme Fulop, pelo suporte nas análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Prof. Clodoaldo Saron e Bianca Rodrigues pela colaboração nas análises de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Dra. Sayuri Okamoto e Luna no auxílio nas análises de espectroscopia laser Raman.

À secretária Ana Beatriz, da EEL-USP, sempre muito receptiva no atendimento às solicitações e atenção.

Por fim, à Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) pela oportunidade concedida de realizar o doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Toda a nossa ciência comparada
com realidade, é infantil e primitiva- e
no entanto, é a coisa mais preciosa
que temos”*

Albert Einstein

RESUMO

CRIVELARO, V. M. **Síntese e avaliação catalítica de catalisadores $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$ modificados por estrôncio nas reações de desidrogenação oxidativa do propano.** 2022. 163p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Diante do cenário da demanda crescente do propeno e a preocupação ambiental mais vigente, a desidrogenação oxidativa do propano (DOP) vem se configurando como uma rota alternativa para a produção de olefinas, devido a sua natureza exotérmica e sem restrições termodinâmicas. Porém, o impeditivo para a aplicação industrial tem sido a produção preferencial de CO e CO₂ como subprodutos. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito promotor de estrôncio em sistemas de vanádio suportado em nióbio-alumina nas reações de DOP. Os catalisadores foram preparados a partir dos métodos de co-impregnação e impregnação sucessiva de vanádio (4V/nm²) e estrôncio (5 e 10 % m/m de SrO) sobre os suportes nióbio-alumina (5, 10 e 15% m/m de Nb₂O₅) previamente preparados a partir da mistura física (MF) entre os precursores boemita e ácido nióbico (HY-340). A adição de V e Sr propiciou a formação de espécies cristalinas identificadas como V₂O₅, Nb₂O₅, SrO e óxidos mistos tais como V-O-Nb, de acordo com as análises por DRX, espectroscopia Raman e MEV. Em geral, nos testes catalíticos, os catalisadores impregnados sucessivamente por V e Sr revelaram maiores valores de conversão de propano e seletividade ao propeno em função de uma maior distribuição superficial de respectivos sítios ácidos e básicos, confirmados nas análises por decomposição de isopropanol, útil na caracterização de sítios ácido-base. O aumento do teor mássico de 5% para 10% de Sr em todas as amostras diminuiu a redutibilidade das espécies de vanádio e aumentou a basicidade, devido a maior inibição de sítios ácidos que favorecem o craqueamento de alcanos e alcenos formados. O catalisador impregnado sucessivamente com teores de 10% m/m de SrO e 10% m/m de Nb₂O₅ foi o mais seletivo, em função das propriedades ácido-base e a formação de menores agregados sólidos superficiais evidenciados nas análises por espectroscopia Raman e MEV terem sido favoráveis à produção seletiva do propeno na reação de DOP. Em relação aos resultados da variação das relações molares O₂:C₃H₈, o excesso de O₂ (O₂:C₃H₈ = 6:1), que originaram espécies O fracamente adsorvidas, e a deficiência de O₂ (O₂:C₃H₈ = 4:3), que impediram a reposição de O₂ à estrutura catalítica e a queima de coque de modo satisfatório, levaram a menores seletividades ao propeno. Portanto a relação molar O₂:C₃H₆ = 5:2 indicou-se ser a mais apropriada ao catalisador mais seletivo, cujos respectivos valores de seletividade ao propeno e rendimento ao propeno foram em torno de 15% e 9,3% a 500°C.

PALAVRAS-CHAVE: Desidrogenação oxidativa do propano. Alumina. Vanádio. Nióbio. Estrôncio.

ABSTRACT

CRIVELARO, V. M. **Synthesis and catalytic evaluation of $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$ catalysts modified with strontium for oxidative dehydrogenation reactions of propane.** 2022. 163p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

In view of the growing demand for propylene and the current environmental concern, the oxidative dehydrogenation of propane (ODP) has been configured as an alternative reaction, due to its exothermic nature and without thermodynamic restrictions. However, the drawback for industrial application has been the preferential production of CO and CO₂ as by-products. Therefore, the goal of the present work was to evaluate the promoting effect of strontium on niobium-alumina supported vanadium systems for the ODP reactions. The catalysts were prepared from the methods of co-impregnation and successive impregnation of vanadium (4V/nm²) and strontium (5 and 10% w/w SrO) on niobium-alumina supports (5, 10 and 15% w/w of Nb₂O₅) previously prepared by physical mixing (MF) of precursors of boehmite and niobic acid (HY-340). The addition of V and Sr led to the formation of crystalline solids that was identified as V₂O₅, Nb₂O₅, SrO and mixed oxides such as V-O-Nb, according to XRD, Raman spectroscopy and SEM analysis. In general, during the catalytic tests, the catalysts prepared by successive impregnation of V and Sr revealed higher values of propane conversion and propene selectivity due to better surface distribution of the respective acid sites and basic sites that were confirmed by the analysis of the decomposition of isopropanol, useful for characterization of acid-base sites. The increase of the content of 5% to 10% w/w of Sr for all samples decreased the reducibility of vanadium species and increased the basicity, due to the greater inhibition of acidic sites that favor the cracking of alkanes and formed alkenes. The catalyst prepared by successive impregnation with contents of 10% w/w of SrO and 10% w/w of Nb₂O₅ was the most selective, due to its acid-base properties and the formation of smaller surface solid aggregates that were confirmed by the analysis of Raman spectroscopy and SEM have been favorable to the selective production of propylene in the ODP reaction. Regarding the results of the variation of the O₂:C₃H₈ molar ratios, the excess of O₂ (O₂:C₃H₈ = 6:1), that originated poorly adsorbed O species, and the lack of amount of O₂ (O₂:C₃H₈ = 4:3), that prevented the replacement of O₂ in the catalytic structure and the burning of coke in a satisfactory way, led to lower selectivities to propylene. Therefore, the O₂:C₃H₆ = 5:2 molar ratio was indicated to be the most appropriate for the most selective catalyst, whose respective values of propylene selectivity and propylene yield were around 15% and 9.3% at 500°C.

KEYWORDS: Oxidative dehydrogenation of propane. Alumina. Vanadium. Niobium. Strontium.

LISTA DE SIGLAS

BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyer e Hallet
COI	Co-impregnação
CREC	Chemical Reactor Engineering Center
DOP	Desidrogenação oxidativa do propano
DFT	Teoria do Funcional da Densidade, do inglês “Density Functional Theory”
DRIFTS	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Difusa, do inglês “Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy”
DRX	Difratometria de raios X
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”
IS	Impregnação Sucessiva
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LABCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
MF	Mistura Física
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ODH	Desidrogenação oxidativa, do inglês “Oxidative Dehydrogenation”
RTP	Redução à Temperatura Programada
TOF	Atividade catalítica por sítio ativo do catalisador, do inglês “turn-over frequency”
TG/DSC	Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês “Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry”
UV-Vis-DRS	Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível, do inglês “Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy”

XPS

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X, do inglês “X-ray Photoelectron Spectroscopy”

LISTA DE SÍMBOLOS

γ - Al ₂ O ₃	gama - alumina
δ - Al ₂ O ₃	delta - alumina
α - Al ₂ O ₃	alfa - alumina
η - Al ₂ O ₃	eta - alumina
θ - Al ₂ O ₃	teta - alumina
κ - Al ₂ O ₃	kappa - alumina
χ - Al ₂ O ₃	chi - alumina
S _g	área específica (m ² /g)
P/P ₀	relação: pressão de equilíbrio (P) e pressão de saturação do N ₂
V _p	volume dos poros
D _p	diâmetro médio dos poros
T _{max}	temperatura máxima de consumo de H ₂
2 θ	dois teta, parâmetro angular utilizado em difração de raio-X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção global de derivados a partir do propeno.....	26
Figura 2- Diagrama típico de craqueamento a vapor.....	28
Figura 3- Representação esquemática de uma unidade FCC.....	30
Figura 4- Diferentes tecnologias de interesse na produção de olefinas leves a partir de metano e alcanos leves.....	31
Figura 5 - Efeito sinérgico entre V^{+5}/V^{+4} em catalisadores baseados em vanádio.....	34
Figura 6- Ligações C-H mais ativos nas estruturas moleculares de propano (a) e propeno (b).....	35
Figura 7 - Três possíveis ligações V-O envolvidas na oxidação seletiva de alcanos leves para olefinas: (a) espécies VO_4 monoméricas e (b) espécies VO_4 polimerizadas caracterizadas por ligações V=O, V-O-V e V-O-Suporte.....	37
Figura 8- Transformação sequencial e térmica de $AlO(OH)$ ou $Al(OH)_3$ para Al_2O_3	42
Figura 9- Solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH.....	44
Figura 10- Estrutura ideal de uma boemita.....	46
Figura 11- Mudança de fase de Nb_2O_5 em função da temperatura.....	50
Figura 12 - Configuração octaédrica de V_2O_5 cristalino.....	57
Figura 13 - Fixação do óxido de vanádio hidratado sobre a superfície do óxido suporte via reação com grupos hidroxilas.....	59
Figura 14 - Representação esquemática de V_2O_5 suportada na forma de espécies (a) isolada, (b) polimerizada e (c) cristalina.....	60
Figura 15 - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio em função do pH e potencial a 25°C e concentração iônica de 1M.....	61
Figura 16 - Representação esquemática do funcionamento do reator da CREC durante a ODH do propano.....	63
Figura 17 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.....	67
Figura 18 - Fluxograma da síntese da boemita.....	72

Figura 19- Fluxograma da síntese do suporte γ NbAl (MF).....	73
Figura 20 – Rotoevaporador utilizado na preparação dos catalisadores.....	74
Figura 21 - Fluxograma da síntese de catalisadores de vanádio dopado com estrôncio por co-impregnação (COI).	75
Figura 22- Fluxograma da síntese de catalisadores de vanádio dopado com estrôncio por impregnação sucessiva (IS).	76
Figura 23 – Conjunto operacional para a reação catalítica de decomposição do isopropanol.....	81
Figura 24 - Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.	83
Figura 25 – TG/DSC de óxido de nióbio hidratado (HY-340, CBMM).	85
Figura 26- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos suportes Al ₂ O ₃ e γ NbAl (MF). ..	87
Figura 27 - Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos suportes Al ₂ O ₃ e γ NbAl (MF).	88
Figura 28- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores x Sr-4V- γ NbAl (MF)-COI.....	90
Figura 29- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos catalisadores x Sr-4V- γ NbAl (MF)-COI.....	91
Figura 30- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos suportes x Sr- γ NbAl (MF).....	93
Figura 31- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos suportes x Sr- γ NbAl (MF).....	94
Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores x Sr-4V- γ NbAl (MF)-IS.	95
Figura 33- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos catalisadores x Sr-4V- γ -NbAl (MF)-IS.....	96
Figura 34 - Comparação entre os valores de área específica de catalisadores x Sr-4V- γ NbAl (MF)-COI e x Sr-4V- γ NbAl (MF)-IS.	98
Figura 35- Difractogramas de raios X do precursor pseudo-boemita e suportes γ NbAl (MF) não calcinados. Picos (○) referentes à fase boemita. e (◆) à fase de Nb ₂ O ₅ (HY-340). ..	100

Figura 36 -Difratogramas de raios X dos suportes Al_2O_3 e $y\text{NbAl}$ (MF) calcinados. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 e (❖) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	101
Figura 37 - Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores 5Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (■) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) e (❖) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5	102
Figura 38 - Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores 10Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (■) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) e (❖) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5	102
Figura 39 -Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e suportes 5Sr- $y\text{NbAl}$ (MF). Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 e (❖) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	103
Figura 40 -Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e suportes 10Sr- $y\text{NbAl}$ (MF). Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 e (❖) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	103
Figura 41 -Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores 5Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (■) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) e (❖) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5	104
Figura 42 -Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores 10%Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (■) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) e (❖) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5	105
Figura 43 - Perfil de RTP de V_2O_5 mássico.....	108
Figura 44 - Perfis de RTP dos catalisadores $x\text{Sr}$ -4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI.....	109
Figura 45 - Perfis de RTP dos catalisadores $x\text{Sr}$ -4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS.	110
Figura 46 – Espectros FTIR de catalisadores $x\text{Sr}$ -4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI.	112
Figura 47 – Espectros FTIR de catalisadores $x\text{Sr}$ -4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS.....	112
Figura 48 – Espectros Raman de suportes $y\text{NbAl}$ (MF).	113
Figura 49 – Espectros Raman de catalisadores 5Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI.	115
Figura 50 – Espectros Raman de catalisadores 10Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-COI.	115
Figura 51 – Espectros Raman de catalisadores 5Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS.....	116
Figura 52 – Espectros Raman de catalisadores 10Sr-4V- $y\text{NbAl}$ (MF)-IS.....	117

Figura 53 – Micrografias de N_2O_5 mássico.	118
Figura 54 - Micrografias de V_2O_5 mássico.	118
Figura 55 - Micrografias dos suportes $yNbAl$ (MF).	119
Figura 56 - Micrografias dos catalisadores $4V-yNbAl$ (MF).	120
Figura 57 - Micrografias dos catalisadores $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-COI.	122
Figura 58 - Micrografias dos catalisadores $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-IS.	124
Figura 59 - Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol.	126
Figura 60 - Atividade catalítica dos catalisadores $4V-yNbAl$ (MF) na reação de decomposição do isopropanol.	127
Figura 61 - Atividade catalítica dos catalisadores $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-COI na reação de decomposição do isopropanol.	128
Figura 62 - Atividade catalítica dos catalisadores $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-IS na reação de decomposição do isopropanol.	130
Figura 63 - Comparação entre as atividades catalíticas de $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-COI e $xSr-4V-$	133
Figura 64 - Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.	135
Figura 65 – Atividade dos catalisadores $4V- yNbAl$ (MF) na reação de DOP.	136
Figura 66 - Atividade dos catalisadores $xSr-4V- yNbAl$ (MF)-COI na reação de DOP. .	137
Figura 67 - Atividade dos catalisadores $xSr-4V- yNbAl$ (MF)- IS na reação de DOP.	139
Figura 68 - Comparação entre as atividades catalíticas de $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-COI e $xSr-4V-yNbAl$ (MF)-IS nas reações de DOP a $500^\circ C$	141
Figura 69 - Atividade do catalisador $10Sr-4V-10NbAl$ (MF)- IS na reação de DOP nas relações molares de $O_2:C_3H_6:He = 6:1:4$ e $4:3:4$	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos a partir do craqueamento a vapor de hidrocarbonetos como matérias-primas.	29
Tabela 2 - Valores estimados de energia de ativação para ODH do propano (E_{a1}) e combustão de propeno (E_{a2}) sobre catalisadores de vanádio suportados.....	36
Tabela 3 - Espécies de nióbio em meio aquoso na faixa de pH de 0,5-14,5.....	49
Tabela 4 – Comparação das performances de catalisadores contendo nióbio e vanádio na reação de DOP (T: temperatura; τ : tempo de contato; $r_{C_3H_6}$: taxa de formação de propeno).	52
Tabela 5 - Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (R_p) dos suportes Al_2O_3 e $\gamma NbAl$ (MF)	86
Tabela 6 - Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (R_p) da série MF-COI.	89
Tabela 7 - Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (D_p) da série MF -IS.....	92
Tabela 8 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação de suportes $\gamma NbAl$ (MF)	127
Tabela 9 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) da série MF-COI.....	129
Tabela 10 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) da série MF-IS	131
Tabela 11 – Início da formação dos produtos na reação de decomposição de isopropanol	132
Tabela 12 - Resultados da atividade de catalisadores 4V- $\gamma NbAl$ (MF) na reação DOP a 500°C	136
Tabela 13 - Resultados da atividade de catalisadores xSr -4V- $\gamma NbAl$ (MF)-COI na reação DOP a 500 °C.....	138
Tabela 14 - Resultados da atividade de catalisadores xSr -4V- $\gamma NbAl$ (MF)- IS na reação DOP a 500°C.....	140

Tabela 15 - Resultados da atividade do catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)- IS na reação DOP a 500°C em diferentes relações molares de O₂:C₃H₆:He..... 144

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	ASPECTOS DE MERCADO E PRODUÇÃO ATUAL DE PROPENO	26
2.2	DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO	33
2.3	SÍNTESES.....	39
2.4	ALUMINA	42
2.4.1	ÓXIDO DE ALUMÍNIO	42
2.4.2	BOEMITA	43
2.4.3	APLICAÇÕES DA ALUMINA	47
2.5	NIÓBIO.....	48
2.5.1	ÓXIDO DE NIÓBIO	48
2.5.2	NIÓBIO-VANÁDIO	51
2.6	VANÁDIO	56
2.6.1	ÓXIDO DE VANÁDIO.....	56
2.6.2	OXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO.....	58
2.6.3	APLICAÇÕES DE OXIDO DE VANÁDIO E REATORES	61
2.7	PROMOTORES	64
2.7.1	ESTRÔNCIO	65
2.8	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL.....	66
3	OBJETIVOS.....	69
3.1	OBJETIVO GERAL.....	69
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	69
4	MATERIAIS E MÉTODOS	70
4.1	MATERIAIS	70
4.1.1	REAGENTE LÍQUIDO.....	70

4.1.2	REAGENTE SÓLIDO	70
4.1.3	EQUIPAMENTOS	70
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	71
4.2.1	SUPORTES	71
4.2.2	CATALISADORES	73
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	77
4.3.1	TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (TG/DSC).....	77
4.3.2	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO	77
4.3.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	78
4.3.4	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).....	78
4.3.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	79
4.3.6	ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN	79
4.3.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	80
4.4	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA	80
4.4.1	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL	80
4.4.2	REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO.....	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	85
5.1.1	TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (TG/DSC).....	85
5.1.2	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO	86
5.1.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOSX (DRX)	100
5.1.4	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	107
5.1.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	111
5.1.6	ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN	113

5.1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	117
5.2	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA	126
5.2.1	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL	126
5.2.2	REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO	135
6	CONCLUSÃO	146
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	148
	REFERÊNCIAS	149

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, a conversão de alcanos leves em olefinas tem recebida uma maior atenção devido à capacidade limitada dos processos convencionais para a sua produção, que não podem atender a demanda global crescente de tais olefinas. O craqueamento a vapor ou “steam cracking” e craqueamento catalítico fluido (FCC - Fluid Catalytic Cracking) são os principais processos industriais para a produção do propeno, que é somente um co-produto, cujos principais produtos obtidos são etileno e gasolina respectivamente. As plantas industriais voltadas para a desidrogenação catalítica do propano têm sido implementadas para a produção seletiva do propeno, além de demais outros processos, como metanol a olefinas (MTO) a partir do metano, em que têm sido apostados, nesse caso, a disponibilidade e o baixo custo de alcanos leves presentes em gás de xisto e gás natural em reservas não exploradas (AMGHIZAR *et al.*, 2017). Esses processos, no entanto, são endotérmicos e nem sempre atendem às regulamentações ambientais mais restritivas, embora a preocupação ainda seja mais voltada para a viabilidade econômica na obtenção das olefinas.

Nesse contexto, a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) tem sido apontada como uma rota alternativa para a produção de propeno. Diferentemente dos métodos convencionais para produção de alcenos, a reação DOP requer temperaturas de operação muito menores e o uso de O₂ como um reagente minimiza a deposição do coque, garantindo uma vida útil maior aos catalisadores. Além disso, como uma reação exotérmica, a DOP supera as restrições termodinâmicas de uma desidrogenação não-oxidativa em função da formação da água, estável, no final do processo. No entanto, devido às reações que levam à formação de CO_x como subprodutos, os rendimentos do propeno obtidos ainda não são suficientes para alcançar a viabilidade econômica (CARRERO *et al.*, 2014; CARTER *et al.*, 2021; AL-GHAMDI; LASA, 2014). O *design* de catalisadores eficientes e a seleção apropriada de reatores são considerados fatores chaves para a implementação comercial da desidrogenação oxidativa do propano (CAVANI *et al.*, 2007; AL-GHAMDI; LASA, 2014; AYANDIRAN *et al.*, 2016).

As espécies de vanádio suportadas são particularmente um dos componentes ativos de catalisadores de maior interesse para reações de oxidação parcial de hidrocarbonetos. A incorporação do óxido de vanádio a um óxido suporte leva a formação de centros de vanádio com propriedades redox diferenciadas (BLASCO; NIETO, 1997;

WECKHUYSSEN; KELLER, 2003; GUERRERO-PÉREZ, 2017). A mudança do estado de oxidação do vanádio durante a reação de ODH do propano tem sido melhor compreendida pelo mecanismo Mars van Krevelin, que envolve duas etapas: (i) a redução de V^{+5} para V^{+4} pela reação do propano com oxigênio proveniente do catalisador, formando propeno e molécula de água, e (ii) a subsequente re-oxidação do catalisador pelo O_2 , completando o ciclo redox V^{+5}/V^{+4} (REDFERN *et al.*, 2006; CHU *et al.*, 2017).

As aluminas de transição têm se destacado na catálise heterogênea, inclusive como suporte de outros óxidos metálicos, devido à sua versatilidade na obtenção de elevadas áreas específicas, porosidade e acidez superficial, além das resistências térmicas e mecânicas requeridas, em especial a γ -alumina, a mais utilizada. Diferentes métodos são empregados para a síntese de precursores hidróxidos de alumínio, $Al(OH)_3$, ou óxidos hidróxido de alumínio, $AlO(OH)$, que quando submetidos a um tratamento térmico são geradas aluminas de transição (GAO-FENG *et al.*, 2010; JIAO *et al.*, 2012).

O nióbio é um componente importante de muitos sistemas catalíticos que vem sendo estudado nas duas últimas décadas. Em especial, um número crescente de aplicações vem relatando o uso de nióbio como promotor e suporte para reações de oxidação seletiva (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009). Para catalisadores contendo vanádio como a fase ativa, a interação entre as espécies de vanádio e nióbio superficiais podem levar a modificação das propriedades ácido-base e redox que levam à formação de sítios ativos diferenciados (VIPARELLI *et al.*, 1999). O aumento da atividade catalítica em reações de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) tem sido atribuído ao aumento do número de sítios ácidos com a adição de nióbio (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009).

O estrôncio, como um metal alcalino terroso de propriedades básicas intrínsecas, tem promovido uma maior seletividade ao propeno na reação de DOP em função da melhor dessorção das olefinas (SAVOVA *et al.*, 2009). Putra *et al.* (2011) foram um dos pioneiros nos estudos sobre o sistema vanádio-molibdênio suportado em γ -alumina modificada por estrôncio na reação de DOP que têm levado a resultados bastante promissores. A presença de estrôncio tem melhorado a performance catalítica (aumento da atividade e seletividade) e a diminuição da redutibilidade das espécies V superficiais foi associada à uma maior estabilidade durante a reação.

Com o objetivo de aumentar a seletividade na reação de ODH do propano, nesse trabalho foram estudados os efeitos promotores de estrôncio, muito recentemente estudado na literatura, sobre a atividade e a estrutura do catalisador de óxido de vanádio suportado em nióbio-alumina. O diferencial desse trabalho foi também alcançar o entendimento da

relação estrutura-atividade/seletividade dos catalisadores, em diferentes composições entre estrôncio e nióbio e metodologias de impregnação de estrôncio e vanádio ao suporte alumina e nióbio-alumina.

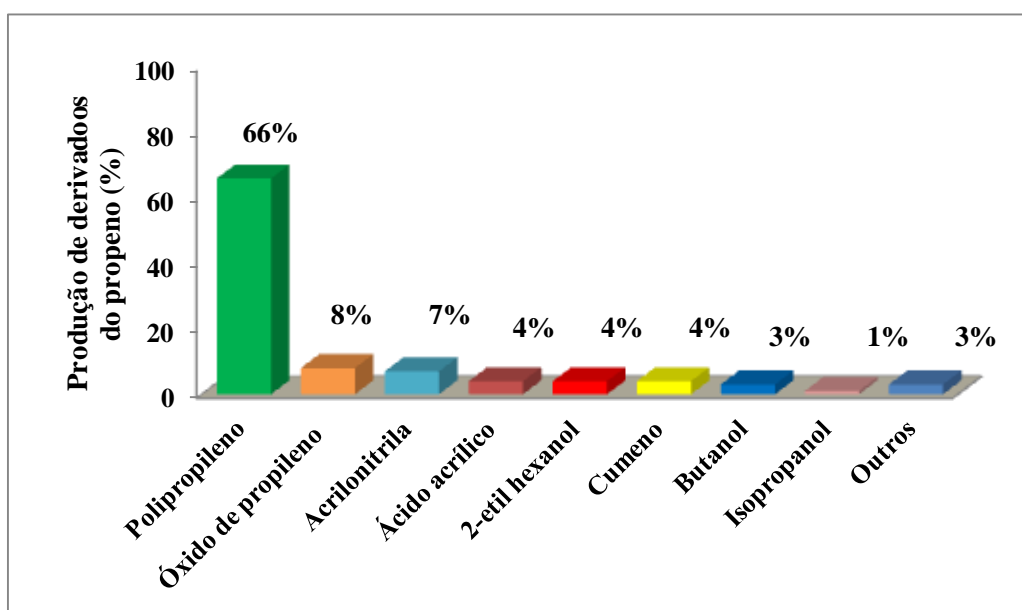
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS DE MERCADO E PRODUÇÃO ATUAL DE PROPENO

As olefinas pertencem a uma classe de hidrocarbonetos insaturados com uma ligação dupla e simples em sua cadeia molecular, descrita pela fórmula geral C_nH_{2n} e são consideradas uma das matérias-primas mais importantes para a indústria petroquímica. Constituem a base para diversos produtos relacionados às indústrias de plástico e fibras sintéticas, assim como para inúmeros produtos intermediários e finais utilizados na manufatura de produtos farmacêuticos, cosméticos e isolantes (SADRAMELI, 2015).

O propeno ou propileno, como é mais denominado comercialmente, é um dos petroquímicos mais versáteis na produção de derivados. O crescimento acentuado do consumo de polipropileno nas últimas décadas tem levado ao aumento considerável da demanda por propileno, ultrapassando inclusive a taxa de crescimento da demanda por etileno, cuja produção ainda é superior. Segundo dados de mercado recentes, a demanda global por propileno tem sido estimada em torno de 94,2 milhões de toneladas em 2015, com a perspectiva de atingir 130 milhões de toneladas em 2023 (IHS CHEMICAL, 2015; PLOTKIN, 2015). A Figura 1 mostra as proporções de derivados obtidas globalmente a partir do propeno:

Figura 1- Produção global de derivados a partir do propeno.



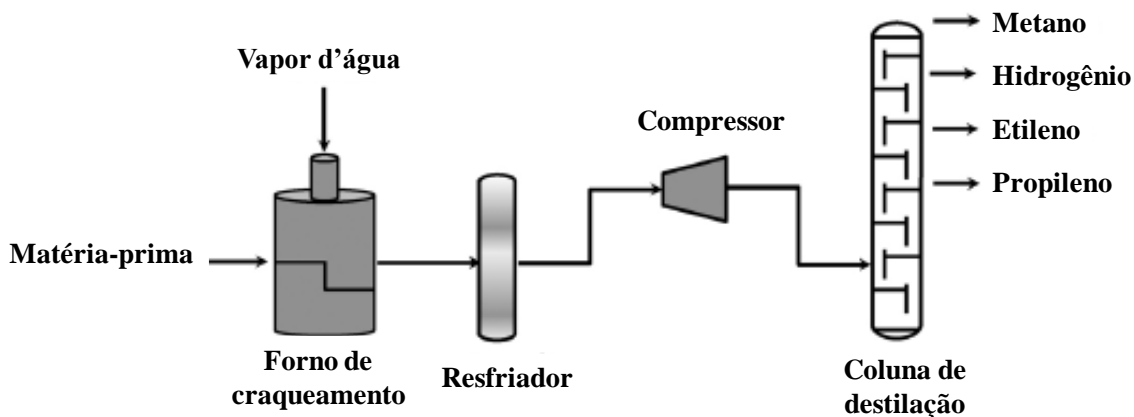
Fonte: (PLOTKIN, 2015); Adaptado

A maior parte do propileno é voltada para a produção de polipropileno, sendo o tipo de plástico de maior volume produzido no mundo. Os demais derivados possuem aplicações industriais muito diversas, sendo utilizados principalmente como intermediários na produção de polímeros, além de serem usados na formulação de outros produtos comerciais (PLOTKIN, 2016):

- Óxido de propileno: manufatura de poliálcool poliéster para a indústria de poliuretano; produção de propileno glicol, que possui uma ampla gama de utilização como hidratantes, do tipo umectante, para produtos de cuidados pessoais (medicamentos, cosméticos, pastas de dentes); formulação de detergentes líquidos; entre outros;
- Acrilonitrila: manufatura de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e fibra acrílica (versão sintética da lã natural);
- Ácido acrílico: manufatura de polímero superabsorvente (SAP) e ésteres de acrilato. Os SAPs, que possuem a capacidade de absorver e reter grande quantidade de água e/ou solução aquosa, são utilizados em fraldas para bebês e adultos, absorventes femininos, entre outros. Os ésteres de acrilato são voltados principalmente para a indústria de revestimento de tintas à base de água;
- 2-etil-hexanol: produção de acrilato de 2 etil hexila para uso em revestimentos à base de água; fabricação de plastificantes à base de ftalato e tereftalato, que são aditivos utilizados para tornar o policloreto de vinila (PVC) flexível;
- Cumeno: intermediário químico usado na produção de fenol e acetona. A proporção de 2: 1 mol de fenol e acetona produz o bisfenol A (BPA), que é usado principalmente na fabricação de resinas de policarbonato e epóxi. O fenol também é usado na fabricação de polímeros termofixos de resina fenol-formaldeído. Além da produção de BPA, a acetona é aplicada como solvente e matéria-prima na fabricação de metacrilato de metila;
- 1-Butanol: intermediário químico para a fabricação de acrilato de butila e metacrilato de n-butila, voltados para indústria de revestimentos.
- Isopropanol: solvente.

O craqueamento a vapor é a tecnologia mais correntemente empregada para a produção de olefinas. O processo é baseado no craqueamento térmico de hidrocarbonetos a partir de matérias-primas gasosas (Ex: etano, propano, butano, GLP) ou líquidas (nafta, gasóleo, gasóleo de vácuo). A seleção da matéria-prima é baseada na sua disponibilidade e rentabilidade. No entanto, o portfólio do craqueamento a vapor é dominado pela nafta como a matéria-prima. O processo consiste basicamente em um forno de craqueamento, seção de resfriador e coluna de fracionamento (Figura 2). Os hidrocarbonetos e vapor d'água são introduzidos para o forno de craqueamento que contém um reator tubular com comprimento entre 45-90 m suspenso em um forno a gás com elevadas temperaturas variando entre 700-900°C. A diluição do vapor d'água é usada para aumentar a temperatura da alimentação, diluir hidrocarbonetos e minimizar a queda de pressão, devido à deposição do coque no interior do reator durante o processo. Geralmente, o tempo de residência é de 1s e pressão entre 0,07-0,14 MPa. A corrente de saída do forno é imediatamente arrefecida para 350°C para minimizar o craqueamento posterior e a reação de polimerização. A corrente resfriada é fracionada em correntes de produtos gasosos e líquidos. A mistura gasosa então é separada em gases individuais através da compressão e fracionamento a elevadas temperaturas (ALOTAIBI *et al.*, 2018; SADRAMELI, 2015). No entanto, as principais inconveniências do processo são os elevados consumos de energia, uma vez que o forno de craqueamento opera em elevadas temperaturas, e a emissão em grande quantidade de gases de efeito estufa. De acordo com Ren *et al.* (2006), a seção de craqueamento utiliza 65% da energia total consumida e 75% da exergia total é perdida no processo.

Figura 2- Diagrama típico de craqueamento a vapor.



Fonte: (ALOTAIBI *et al.*, 2018); Adaptado

Tradicionalmente, o propileno é produzido como um subproduto do craqueamento a vapor de nafta, voltado preferencialmente para a produção de etileno. Durante o processo, é possível ajustar a razão propileno/etileno, variando as condições do craqueamento, como a temperatura e o tempo de residência. No entanto, a distribuição dos produtos obtidos é fortemente dependente do tipo da matéria-prima empregada. A Tabela 1 reporta os rendimentos de propileno típicos a partir do craqueamento a vapor de diferentes hidrocarbonetos como matérias-primas:

Tabela 1 – Rendimentos dos produtos a partir do craqueamento a vapor de hidrocarbonetos como matérias-primas

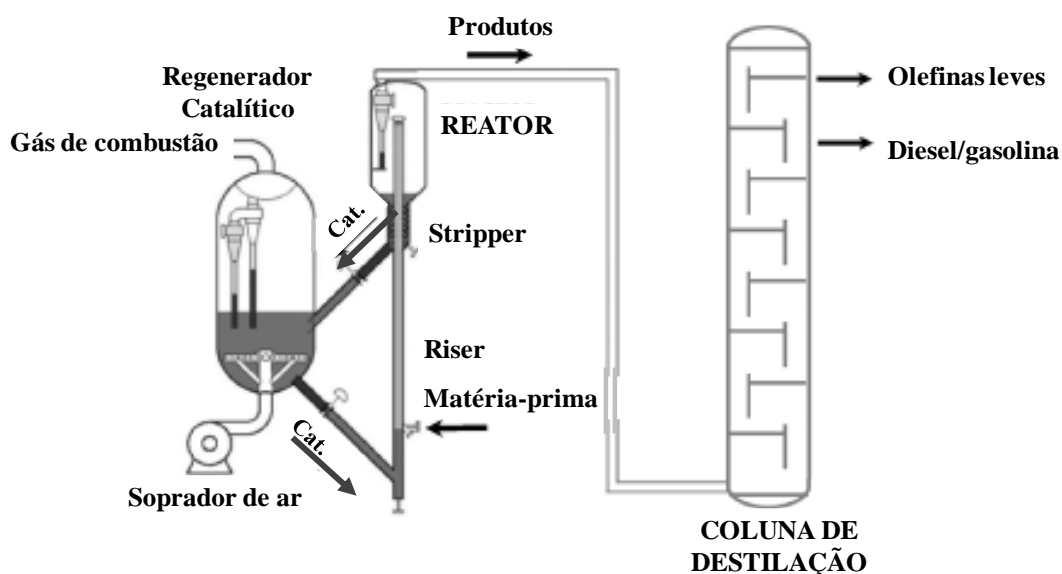
Rendimento dos produtos (%)	Gasoso			Líquido	
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Hidrogênio e metano	13	28	24	26	18
Etileno	80	45	37	30	25
Propileno	2	15	18	13	14
Butadieno	1	2	2	5	5
Butenos	2	1	6	8	6
C5+	2	9	13	8	7
Benzeno	0	0	0	5	5
Tolueno	0	0	0	4	3
Óleo combustível	0	0	0	2	18

Fonte: (AKAH; AL-GHRAMI, 2015)

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é o segundo processo que mais fornece as olefinas e corresponde em torno de 30% da produção global de propileno. É um dos processos químicos mais importantes nas refinarias de petróleo. As matérias-primas tipicamente utilizadas no FCC são gasóleos de vácuo, resíduos a vácuo e óleo desasfaltado (DAO), que são convertidos em produtos leves de maior valor, como a gasolina, gases olefínicos e outros produtos. No processo FCC convencional, os hidrocarbonetos fluidizam o catalisador e a mistura flui para cima no reator “*riser*” no tempo de residência abaixo de 1s. Os produtos gasosos são separados do catalisador e o óleo remanescente no catalisador é recolhido para posterior tratamento. A corrente dos produtos é separada na coluna de

fracionamento em combustível líquido e mistura gasosa rica em olefinas. O catalisador continuamente flui para seção de regenerador, onde é reativado pela queima do coque a 760°C sob a atmosfera de oxigênio. A Figura 3 mostra esquematicamente o processo (ALOTAIBI *et al.*, 2018). O propileno é formado como co-produto no processo FCC, que é direcionado preferencialmente para a produção da gasolina. No entanto, o aumento da demanda de olefinas tem levado unidades de FCC a maximizar os seus rendimentos. Os efeitos da severidade dos processos (elevadas temperaturas, tempo de residência mais curto e maior razão mássica catalisador/óleo) e a adição de zeólitas ZSM-5 como catalisadores têm aumentado a performance na produção de olefinas (AITANI *et al.*, 2000; PARTHASARATHI; ALABDULJABBAR, 2014). As desvantagens do processo, entretanto, são o consumo de energia, na faixa de 550°C, embora mais econômico do que o craqueamento a vapor, que opera entre 700-900°C, e a deposição do coque, ainda que removido pela regeneração contínua do catalisador.

Figura 3- Representação esquemática de uma unidade FCC.

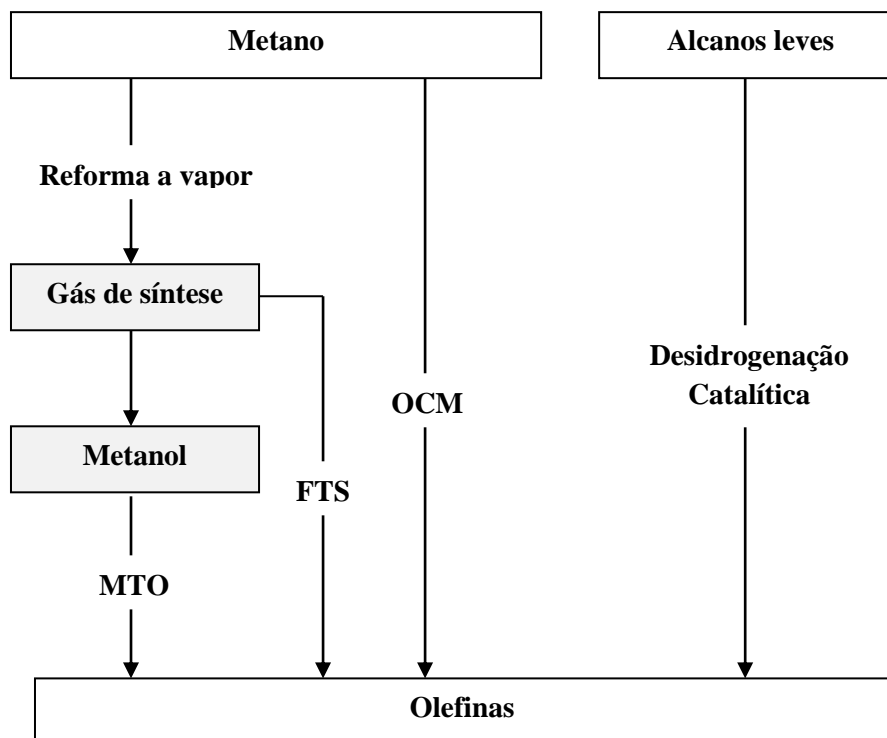


Fonte: (ALOTAIBI *et al.*, 2018); Adaptado

A perspectiva futura é a produção preferencial das olefinas através do craqueamento a vapor ou “steam cracking” nas próximas décadas, em que os investimentos têm sido muito poucos em tecnologias e matérias-primas alternativas. Isso se deve à pouca viabilidade econômica em relação ao processo convencional de craqueamento, apesar do declínio das reservas de petróleo e o avanço da consciência social do impacto humano ao meio ambiente. Devido à abundância do gás de xisto nos EUA, o craqueamento do etano

vem se tornando mais atrativo devido ao seu baixo custo. O aumento desse craqueamento, altamente seletivo para a produção de etenos, tem levado ao declínio na produção de co-produtos, principalmente o propileno, apesar da demanda crescente desta olefina, se comparado com eteno. Algumas tecnologias promissoras vêm emergindo com potencial para tornar as produções de olefinas mais competitivas a partir da abundância de propano, etano e metano mais baratos, provenientes do gás de xisto e gás natural em suas reservas não exploradas. O metano vem se tornado o material de partida mais interessante, devido ao seu baixo custo e enorme disponibilidade. No entanto, o seu alto custo de capital e eficiência menor tem sido um desafio para o aprimoramento das tecnologias que devem ser economicamente comparáveis com as unidades de craqueamento a vapor e a sua capacidade produtiva. Os processos com grande potencial para isso, e alguns com plantas já em operação ao redor do mundo, são: processo metanol a olefinas (MTO), síntese de Fischer-Tropsch (FTS) e acoplamento oxidativo do metano (OCM) (AMGHIZAR *et al.*, 2017). A representação esquemática na Figura 4 abaixo mostra as rotas alternativas para a produção de olefinas a partir das matérias-primas alternativas:

Figura 4- Diferentes tecnologias de interesse na produção de olefinas leves a partir de metano e alcanos leves.



Fonte: (AMGHIZAR *et al.*, 2017); Adaptado

No contexto do deslocamento da nafta para condensados mais leves para a produção de olefinas, a desidrogenação catalítica de alcanos leves apresenta o grande potencial na produção seletiva de produtos olefínicos. Esse processo é altamente rentável na conversão de propano de baixo valor para o propeno de muito valor no mercado. Os catalisadores comerciais mais comuns empregados nesse processo são Pt-Sn/Al₂O₃ e Cr₂O₃/Al₂O₃ (AMGHIZAR *et al.*, 2017; SATTLER *et al.*, 2014). A desidrogenação catalítica é uma reação de equilíbrio que consiste na conversão de parafinas leves em olefinas correspondentes e hidrogênio, conforme mostra a equação da reação abaixo para a desidrogenação catalítica do propano:



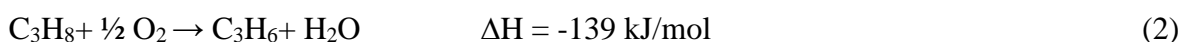
No entanto, a reação é limitada termodinamicamente e altamente endotérmica. De acordo com princípio de Le Chatelier, elevadas temperaturas de reação e/ou menor pressão parcial da parafina são necessárias para uma elevada conversão (SATTLER *et al.*, 2014). Para uma conversão economicamente viável, a temperatura deve exceder 550°C para minimizar os custos de separação das parafinas não convertidas da olefina formada. No entanto, as elevadas temperaturas favorecem a formação de coque, além das reações secundárias, como craqueamento de alcanos. Consequentemente, o desempenho dos catalisadores se deteriora progressivamente ao decorrer das reações, tornando-se necessário frequentes regenerações para restaurar a atividade catalítica (SANFILIPPO; MIRACCA, 2006; SATTLER *et al.*, 2014).

Diante do panorama das rotas de produção das olefinas descritas aqui, processos e matérias-primas alternativas vêm sendo buscados para atender a demanda crescente do propeno. As inconveniências recorrentes ainda são a endotermicidade dos processos, que implicam no consumo de combustível para o fornecimento de calor, e o controle das seletividades (AMGHIZAR *et al.*, 2017). Nesse cenário, o processo de desidrogenação oxidativa vem se configurando como uma rota alternativa para a produção de olefinas, devido a sua natureza exotérmica e não limitada termodinamicamente na presença um óxido metálico como catalisador para ativação de alcanos leves (MAMEDOV; CORBERÁN, 1995; BHASIN *et al.*, 2001). Ainda assim, o principal gargalo para a sua aplicação industrial tem sido as baixas seletividades das olefinas obtidas em função das reações que levam à formação preferencial de CO_x como subprodutos (CARRERO *et al.*, 2014).

2.2 DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

A reação de desidrogenação oxidativa do propano, reação (2), vem sendo apontada como uma *via* alternativa para atender a demanda crescente do propeno e as restrições ambientais mais vigentes. As vantagens atribuídas à DOP são: (i) caráter exotérmico, envolvendo menores custos energéticos (consumo de combustível) (ii) termodinamicamente não limitada, devido à formação da água, estável, no final do processo, (iii) opera em temperaturas menores em relação ao processo convencional da desidrogenação catalítica e (iv) minimiza a deposição do coque, devido à presença de oxigênio gasoso, que garante uma vida útil maior aos catalisadores (AL-GHAMDI; LASA, 2014; CARRERO *et al.*, 2014). No entanto, devido às reações de combustão paralela e consecutiva em relação à DOP, relacionadas respectivamente às reações (3) e (4), os rendimentos às olefinas ainda não satisfazem a viabilidade para o emprego industrial. Portanto, visando aumentar a seletividade ao propeno, passos foram dados nos últimos anos na seleção e aprimoramento de catalisadores como óxidos metálicos que possam minimizar as reações indesejáveis que levam à formação de CO e CO₂ (AL-GHAMDI; LASA, 2014, CAVANI *et al.*, 2007).

Reação desejável



Reações indesejáveis



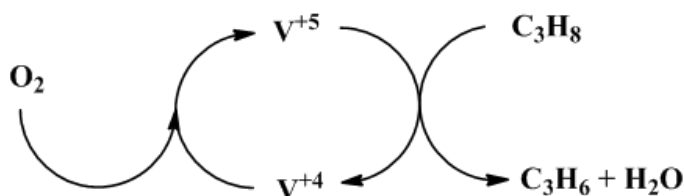
Os catalisadores baseados em vanádio têm apresentado desempenho catalítico diferenciado nas reações de desidrogenação oxidativa do propano (BLASCO; NIETO, 1997; ARGYLE *et al.*, 2002; BALLARINI *et al.*, 2004; CAVANI *et al.*, 2007; CHU *et al.*, 2017). Isso reside na habilidade do elemento vanádio de fornecer o oxigênio da rede catalítica para a remoção do hidrogênio de alcanos adsorvidos. A reação envolve a redução

do óxido metálico por alcano com oxigênio da rede catalítica, reação (5), seguida pela re-oxidação do vanádio reduzido por O₂ molecular (CHU *et al.*, 2017).



Estudos do mecanismo das reações de oxidação de alcanos leves para a formação de olefinas têm estabelecido as reações seguirem o mecanismo Mars van Krevelin. O efeito sinérgico entre V⁺⁵/ V⁺⁴ e a mobilidade das espécies superficiais de oxigênio para ativação de alcanos têm sido considerados para o mecanismo redox da reação sobre os catalisadores baseados em vanádio. Para a reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP), o vanádio de maior valência oxida o propano para a formação de moléculas de propeno e água, e então o vanádio em seu estado reduzido é re-oxidado para readquirir uma valência maior, formando um ciclo redox entre V⁺⁵/ V⁺⁴, conforme ilustra a Figura abaixo (VÉDRINI, 2016; VÉDRINI; FECHETE, 2016; CHU *et al.*, 2017):

Figura 5 - Efeito sinérgico entre V⁺⁵/ V⁺⁴ em catalisadores baseados em vanádio.



Fonte: Próprio autor

Compreender as propriedades requeridas de um catalisador e os mecanismos envolvidos da reação é muito importante para uma boa performance catalítica. Vários fatores podem estar relacionados para o controle da seletividade tais como: a natureza das espécies de oxigênio da rede catalítica e a força das ligações V-O (ativação de alcanos), propriedades redox (remoção do oxigênio da rede catalítica e sua rápida re-inserção) e ácido-base (melhor dessorção da olefina formada) e isolamento de sítios ativos (evitar uma mobilidade maior de oxigênio superficial que leve a uma super-oxidação) (VÉDRINI, 2016).

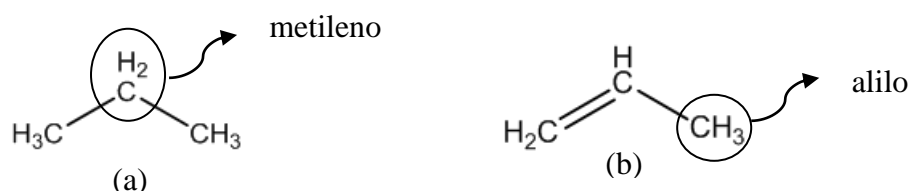
A correlação entre as espécies estruturais dos sítios ativos de V e a seletividade para ODH do propano tem sido proposta por Rossetti *et al.* (2012). A elevada dispersão das

espécies de vanádio, ou seja, a incorporação e a estabilização sobre a matriz do suporte tem levado ao aumento da seletividade ao propeno, em função das estruturas das espécies de monovanadatos, que são mais seletivas. No entanto, nem sempre espécies de sítios de V isolados são possíveis de serem obtidas através do método de impregnação tradicional, senão para baixos teores de vanádio, os quais levam a uma maior exposição dos sítios ácidos superficiais do suporte (KONDRATENKO; BAERNS, 2001; ROSSETTI *et al.*, 2012).

Diversos parâmetros devem ser levados em conta para a reação de desidrogenação oxidativa do propano, entre outros, a relação molar entre propano/O₂, temperatura, natureza do óxido suporte, cobertura superficial de vanádio e a presença de aditivos para modular a atividade catalítica (CORTEZ; BAÑARES, 2002).

Através de estudos de isótopos marcados, ligações C-H ativadas em sistemas de ZrO₂/Al₂O₃ puderam ser identificados pelos autores Chen *et al.* (2000). Segundo o mecanismo, o oxigênio ligado ao vanádio, devido a sua eletronegatividade, promove um ataque nucleofílico ao próton mais fracamente ligado ao carbono da cadeia dos hidrocarbonetos adsorvidos na superfície de um catalisador. Assim, é promovido a clivagem heterolítica da ligação C-H, em que um par de sítios ácido-base é usualmente considerado na reação. Segundo os autores, como etapas determinantes, a ligação C-H do metileno do propano é ativada nas reações de desidrogenação oxidativa e combustão direta, enquanto a ligação C-H alílica do propeno é envolvida nas reações secundárias de combustão. As clivagens preferenciais das ligações C-H nas estruturas moleculares de propano e propeno estão indicadas na figura abaixo:

Figura 6— Ligações C-H mais ativos nas estruturas moleculares de propano (a) e propeno (b).



Fonte: Próprio autor

Estimar os parâmetros cinéticos tem sido importante para compreender o controle da seletividade em relação às olefinas. A combustão completa de propeno para CO_x tem sido indicada ser uma reação secundária predominante que determina a seletividade ao propeno

e a combustão direta do propano negligenciável, o que tem levado poucos autores a considerar a última reação. A Tabela 2 abaixo mostra os valores da energia de ativação obtidos por alguns autores para desidrogenação do propano (E_{a1}) e combustão de propeno (E_{a2}) sobre os sistemas V_2O_5/Al_2O_3 :

Tabela 2 - Valores estimados de energia de ativação para ODH do propano (E_{a1}) e combustão de propeno (E_{a2}) sobre catalisadores de vanádio suportados

Catalisadores	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	Referências
V_2O_5/Al_2O_3 (1,4 - 34,2 V/nm ²)	115 ± 20	60 - 90	Argyle <i>et al.</i> (2002)
10 % V_2O_5/Al_2O_3 *	81 ± 6	34 ± 9	Routray <i>et al.</i> (2004)
10 % V_2O_5/Al_2O_3 *	96 ± 2	58 ± 2	Shee <i>et al.</i> (2006)

*A diferença de valores de energia de ativação entre catalisadores com a mesma composição pode ser em função das condições de síntese, nesse caso temperaturas de calcinação a 500 °C para Routray *et al.* (2004) e a 600 °C para Shee *et al.* (2006).

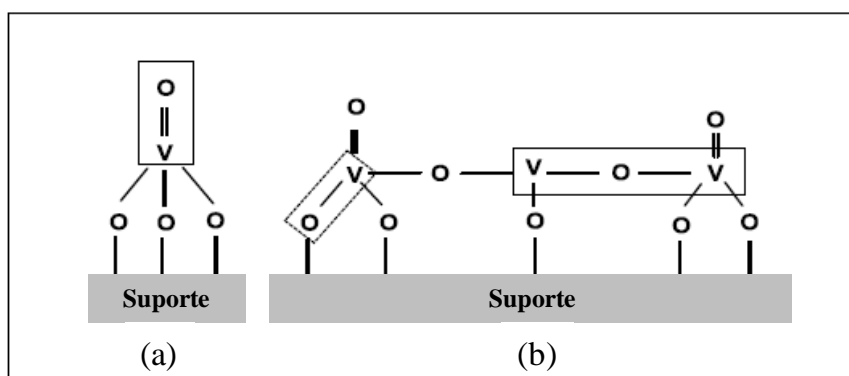
Fonte: Próprio autor

Conforme a Tabela 2, os valores de E_{a2} para a combustão do propeno formado foram encontrados ser menores do que os valores de E_{a1} , relacionados à desidrogenação do propano para a produção de propeno. Essas diferenças essencialmente correspondem às diferenças entre as energias de ligações mais fracas presentes em propano e propeno, que são clivadas durante as reações. Isso portanto explica o propeno, como uma olefina, ser mais suscetível à oxidação completa para a formação de CO e CO₂, devido à ligação C-H mais fraca e favorável à clivagem do que o seu alceno correspondente, o propano. Nesse sentido, a ativação seletiva da ligação C-H do alceno, preservando o alceno formado da oxidação completa tem sido o maior desafio no desenvolvimento de catalisadores mais seletivos (CARRERO *et al.*, 2014).

Nas estruturas das espécies de vanádio suportadas, três tipos de ligações V-O podem ser distinguidos e referidos como possíveis sítios responsáveis pela atividade em reações de oxidação catalítica: ligações terminais V=O, pontes V-O-V e ligações V-O-Suporte (ver Figura 7) (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003). Banãres *et al.* (2000) avaliaram o papel de diferentes sítios ativos em catalisadores de vanádio suportado através das técnicas espectroscópicas *in situ* (UV-Vis-DRS e Raman) e uso de isótopos de oxigênio marcados

na reação de oxidação parcial etano para etileno. Os resultados dos espectros Raman obtidos mostraram ligações V=O muito estáveis durante a oxidação do etano e a troca de V=O¹⁸ por V=O¹⁶ muito lenta em relação à taxa efetiva de reação, em que o ciclo catalítico era realizado por redução do vanádio para a formação de eteno e re-oxidação por O₂¹⁶. As pontes V-O-V possuem uma relevância moderada à medida que o aumento da cobertura superficial de vanádio tem o efeito irrelevante sobre os valores de TOF (atividade catalítica por sítio ativo). Já as relevâncias das pontes V-O-suporte são destacadas pelo efeito marcante de diferentes suportes sobre a redutibilidade das espécies de vanádio e os valores de TOF mudam de acordo com a seguinte ordem de magnitude: ZrO₂ > TiO₂ > Al₂O₃ > CeO₂ > SiO₂. Portanto as pontes V-O-Suporte parecem ser os sítios críticos para a reação de oxidação do etano. A mesma observação tem levado outros autores a relacionar as propriedades catalíticas às ligações V-O-Suporte (ROUTRAY *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-HUERTA *et al.*, 2006; TIAN *et al.*, 2006). Os cátions do óxido suporte agem como ligantes para a reatividade das espécies VO₄ superficiais, afetando a densidade de elétrons ou basicidade das ligações V-O-Suporte, sítios ativos envolvidos na etapa determinante da reação. A reatividade das ligações V-O-Suporte está relacionada com a eletronegatividade do cátion do suporte, em que a sua baixa eletronegatividade aumenta a densidade de elétrons nas pontes V-O-Suporte, e portanto mais ativas na remoção de prótons da ligação C-H do propano adsorvido (TIAN *et al.*, 2006).

Figura 7 - Três possíveis ligações V-O envolvidas na oxidação seletiva de alcanos leves para olefinas: (a) espécies VO₄ monoméricas e (b) espécies VO₄ polimerizadas caracterizadas por ligações V=O, V-O-V e V-O-Suporte.



Fonte: (WECKYHUUSEN; KELLER, 2003); Adaptado

Nos estudos nem sempre há um consenso da ligação estrutural do oxigênio envolvido nas reações de ODH, sendo amplamente aceita a contribuição de espécies O

fracamente adsorvidas nas reações de combustão completa (CARRERO *et al.*, 2014; CAVANI *et al.*, 2007). Dois tipos de oxigênio ativos presentes na superfície de um catalisador têm sido propostos: oxigênio adsorvido e eletrofílico (O_2 , O_2^- e O^-), que levam a performance da combustão completa, e oxigênio estrutural e nucleofílico, na forma de íons O^{2-} , que conduz à oxidação parcial e seletiva em relação ao propeno (AL-GHAMDI; LASA, 2014).

Cineticamente, a reação de desidrogenação oxidativa do propano tem sido relacionada com a primeira e ordem zero, respectivamente, em relação às pressões parciais de propano e O_2 , o que sugere a etapa determinante da reação envolver a ativação da ligação C-H do propano (CHEN *et al.*, 1999; CARRERO *et al.*, 2014). Além disso, a independência em relação ao O_2 indica a re-oxidação ocorrer muito mais rapidamente do que a oxidação propano (na ordem de $\sim 10^5$ vezes) e, portanto, em quase toda a extensão da superfície do catalisador, as espécies de vanádio são encontradas na forma oxidada durante a reação (ARGYLE *et al.*, 2005; BOTTINO *et al.*, 2003). A ordem zero da reação para O_2 indica também somente o oxigênio da rede catalítica ser exigido para a reação. Para comprovar, Chen *et al.* (1999) conduziram a reação a partir da mistura $^{18}O_2/C_3H_8$ sobre 15% $V_2^{16}O_5/ZrO_2$, e observaram a presença preferencial de átomos ^{16}O em todos os produtos contendo oxigênio (H_2O e CO_x) no início da reação, provenientes de átomos ^{16}O da rede catalítica que promovem a ativação da ligação C-H do propano. Ao decorrer da reação com aumento gradual da temperatura, a quantidade de $H_2^{18}O$ aumentou à medida que ^{16}O na estrutura catalítica era substituído por ^{18}O oriundo de $^{18}O_2$, até tornar-se o isotopômero mais abundante em temperaturas mais elevadas. Os estudos cinéticos, portanto, são indicativos para a reação ocorrer *via* mecanismo redox Mars-van-Krevelin, que envolve os ciclos de redução do vanádio – re-oxidação por O_2 . As seguintes etapas são descritas para completar o ciclo da reação ODH do propano (CHEN *et al.*, 1999):

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



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



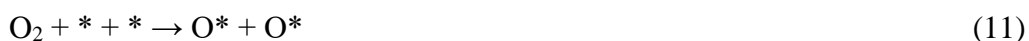
III- Dessorção da olefina e a formação de um hidróxido:



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



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



No mecanismo reacional descrito acima, O* é um oxigênio da rede catalítica contido nas ligações V=O, V-O-V ou V-O-Suporte; OH* é um grupo hidroxila da ligação V-OH, C₃H₇O* representa um propil adsorvido e unido ao vanádio através de um átomo de oxigênio (V-O-C₃H₇) e * representa uma vacância superficial de oxigênio associado a um átomo V⁺³ ou a dois átomos V⁺⁴.

Sandupatla *et al.* (2019) utilizaram o cálculo de DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para investigar os mecanismos da ODH do propano sobre catalisadores de vanádio suportado. As espécies superficiais de vanádio, molecularmente bem dispersos, foram modeladas como espécies VO₄ monoméricas. A primeira ativação da ligação C-H do propano, etapa da reação para a formação do radical propila, foi encontrada ocorrer nas pontes V-O-Suporte para catalisadores suportados em anastase e γ -alumina, enquanto em sistemas suportados em SiO₂, a ligação terminal V=O mostrou ser mais favorável como sítio ativo. A segunda ativação da ligação C-H, para a formação e a dessorção do propeno, não ocorre nas pontes V-O-Suporte devido ao impedimento estérico, sendo, portanto, o radical propila direcionado para a ligação V=O.

2.3 SÍNTESES

Serão descritos sucintamente nesse tópico somente métodos de síntese de catalisadores empregados nesse trabalho.

O método de precipitação é amplamente empregado para a preparação de catalisadores mássicos/mistos e suportes catalíticos. O método consiste na formação de precipitados em meio aquoso, envolvendo as etapas de nucleação e crescimento de partículas sólidas a partir de soluções supersaturadas. A supersaturação é um estado da solução com concentração de solutos acima da concentração de saturação (limite de solubilidade). Nessa condição, o sistema encontra-se instável e a precipitação ocorre facilmente com pequenas perturbações. Para atingir a supersaturação, variados procedimentos podem ser utilizados para a diminuição da solubilidade, como a mudança do pH do meio através da adição agentes precipitantes, evaporação do solvente e arrefecimento da solução (CAMPANATI *et al.*, 2003; PEREGO; VILLA, 1997).

Quando é iniciada a formação de núcleos na solução, estes passam a crescer continuamente. Durante o crescimento, as moléculas ou íons de soluto se difundem na superfície de cristais existentes, são adsorvidas e por fim se fundem na estrutura cristalina. A formação dos núcleos pode ocorrer através da nucleação primária e secundária. Na nucleação primária, moléculas ou íons do soluto combinam-se espontaneamente para formar embriões em uma solução altamente supersaturada. A nucleação secundária, por sua vez, ocorre na presença de cristais de soluto na solução. A adição de sementes de cristais diminui substancialmente a barreira de nucleação, superando o trabalho na criação da interface sólido-líquido. Portanto a nucleação é permitida ocorrer em um menor grau de supersaturação do que a nucleação primária, levando a um melhor controle do processo de cristalização. As sementes alimentadas sofrem o processo de quebra e agregação e finas partículas são desprendidas e então nucleadas na superfície. Quando novos núcleos crescem em cristais, estes podem induzir ainda à formação de uma nova geração de núcleos no papel como sementes de cristais, tornando a nucleação secundária um processo auto-catalítico eficiente. Por fim, a nucleação de contato, considerada o mecanismo mais importante, é causada pelo contato de cristais em crescimento com paredes do recipiente, agitador ou outros cristais, que devido a micro atritos pequenos fragmentos são desprendidos da superfície dos cristais para a então subsequente nucleação (XU *et al.*, 2020).

Após o esgotamento dos efeitos da supersaturação no final dos processos de cristalização, a maturação de Ostwald, conhecido também como processo de envelhecimento, passa a predominar. É um processo mais lento com a duração de horas, dias ou até mais, dependendo das condições de síntese e as propriedades do material requeridas. A base termodinâmica da maturação está relacionada à dependência do

tamanho das partículas com a sua solubilidade. Como as partículas menores são mais solúveis, estas se dissolvem e em seguida se depositam sobre partículas maiores que são mais estáveis na solução. Portanto, isso resulta no deslocamento para uma distribuição de maiores tamanhos de partículas (KIM; VOORHEES, 2018; INGGLAND; MAZZOTTI, 2012; VETTER *et al.*, 2013).

O método de impregnação é o procedimento mais usualmente empregado na preparação de catalisadores suportados. O objetivo é obter catalisadores com elevada dispersão da fase ativa sobre o suporte, um material de elevada porosidade e termoestabilidade. A interação fase ativa/suporte melhora a estabilidade térmica do catalisador, aumentando a vida útil e a atividade catalítica com a otimização da região efetiva do catalisador. O procedimento pode ser descrito nas seguintes etapas de preparação: (i) contato do suporte com a solução de impregnação, contendo metal precursor, por um período de tempo; (ii) secagem para remoção do excesso de solvente; (iii) ativação do catalisador, através da calcinação, redução ou outros tratamentos mais apropriados (CAMPANATI *et al.*, 2003; PEREGO; VILLA, 1997; PINNA, 1998). De acordo a quantidade de solução empregada, dois tipos de impregnação podem ser distinguidos:

- (i) Impregnação seca: o volume da solução de concentração apropriada é igual ou ligeiramente menor do que o volume de poros do suporte. O procedimento é realizado por gotejamentos sobre o suporte mantido em agitação e previamente evacuado, para uma melhor penetração da solução no interior dos poros e conseqüentemente uma melhor distribuição do precursor metálico sobre a superfície. Impregnações sucessivas podem ser necessárias para maiores teores metálicos requeridos;
- (ii) Impregnação úmida: o volume da solução excede o volume de poros do suporte. Após o período de impregnação, o material sólido é separado do solvente e secado.

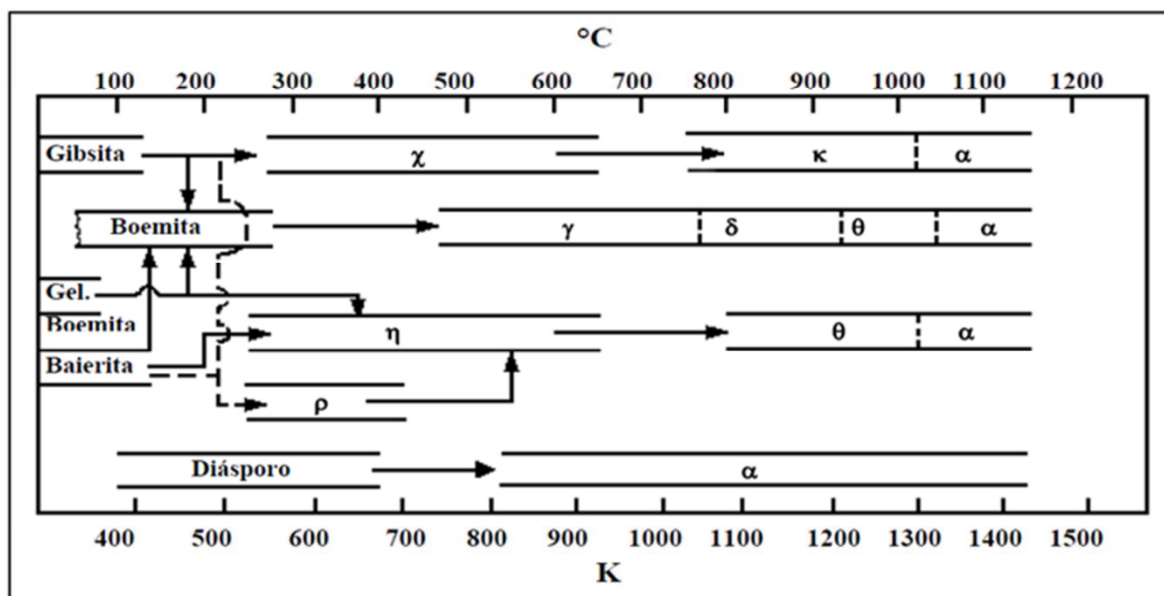
2.4 ALUMINA

2.4.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

As aluminas de transição (Al_2O_3) são muito importantes na catálise, devido às suas elevadas áreas específicas, resistência térmica e mecânica e um grande número de defeitos, vacâncias superficiais de sua estrutura, de onde se originam sítios básicos e ácidos, relacionados às propriedades catalíticas. Conhecidas como aluminas ativas, podem ser empregadas como catalisador, suporte catalítico ou adsorvente.

Em geral, a síntese da alumina de transição envolve dois processos: primeiro, a preparação de hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou óxido hidróxido, $\text{AlO}(\text{OH})$, e segundo, a transformação de tais hidróxidos, como precursores, em óxido de alumínio, mediante a calcinação (JIAO *et al.*, 2012). Em temperaturas intermediárias abaixo de 1000°C , diferentes fases de Al_2O_3 podem ser observadas para cada precursor, conforme o diagrama abaixo (Figura 8). Em uma variedade de possíveis estruturas metaestáveis, as aluminas de transição podem ser designadas pelas seguintes letras gregas: gamma (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kappa (κ) e chi (χ). Acima de 1000°C , é gerado um sólido estável, de elevada dureza e resistência, que é a α - Al_2O_3 (BUSCAS, 2014; JIAO *et al.*, 2012).

Figura 8-Transformação sequencial e térmica de $\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ para Al_2O_3 .



Fonte: (WEFERS; MISRA, 1987); Adaptado

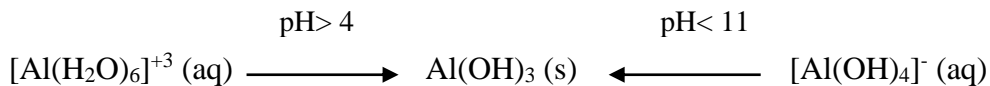
Os precursores comumente relacionados para a calcinação são gibsitita [γ -Al(OH)₃], bayerita [α -Al(OH)₃] e boemita [γ -AlO(OH)]. Durante o tratamento térmico, ocorre a condensação de grupos OH⁻ superficiais e a liberação de moléculas de água. Com uma nova composição e conformação estrutural, a superfície da alumina ativa é constituída por uma combinação específica de íons Al³⁺, O²⁻ e OH⁻ que, como sítios ácidos ou básicos, são de relevância nos processos de adsorção e catálise. As propriedades químicas e texturais da alumina dependem do hidróxido precursor (Ex: natureza, grau de pureza e tamanho de partículas) e das condições de calcinação (Ex: atmosfera e taxa de aquecimento), entre outros fatores (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

A γ -Al₂O₃ é considerada um dos materiais mais importantes na catálise heterogênea, inclusive no seu emprego como suporte catalítico, desde a indústria do petróleo até o controle de emissões de poluentes automotivos. Tradicionalmente, a estrutura cristalina da γ -Al₂O₃ é descrita como um tipo espinélio defeituoso, em que íons O²⁻ estão dispostos em um arranjo cúbico fechado, enquanto íons Al³⁺ ocupam sítios octaédricos e tetraédricos, mas não todos esses ocupados, formando vacâncias. No entanto, devido a sua baixa cristalinidade e conseqüente dificuldade de caracterização, a investigação e a proposição detalhada da sua estrutura seguem em curso (SAMAIN *et al.*, 2014, FERREIRA *et al.*, 2011). Além disso, há numerosos estudos sobre a natureza e a distribuição de sítios ativos sobre a superfície da alumina, que podem ser modificadas de acordo com as condições de síntese do precursor, tratamento térmico e inserção de aditivos. O controle das propriedades de tais sítios é essencial, pois é o que governa as reações ácido-base, assim como a dispersão da fase ativa sobre o suporte (DIGNE *et al.*, 2004, LEE *et al.*, 2017).

2.4.2 BOEMITA

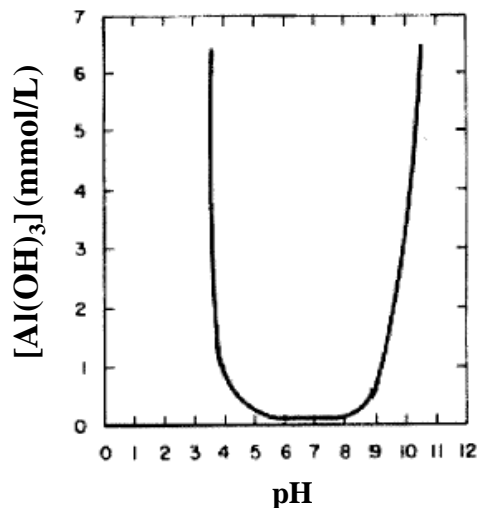
A boemita [γ -AlO(OH)] é um precursor fundamental para a obtenção da γ -Al₂O₃, que é utilizado como suporte na catálise devido à sua elevada área específica e estruturas mesoporosas adequadas (GAO-FENG *et al.*, 2010). O grau de cristalinidade e o tamanho das partículas da boemita dependem das condições de síntese de precipitação, tais como sais de alumínio, agente precipitante, pH, temperatura, tempo de envelhecimento e as condições de secagem. Em função disso, a relação entre as condições de síntese e as propriedades do precursor boemita obtidas tem sido objeto de intensas pesquisas nas últimas décadas (OKADA *et al.*, 2002).

Os hidróxidos de alumínio possuem caráter anfótero, ou seja, são solúveis em soluções ácidas e básicas. Em soluções ácidas, as espécies de alumínio são encontradas na forma de íons complexos $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, enquanto em meio básico são formados $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Com a adição de soluções ácidas ou básicas para a neutralização da solução de sais de alumínio para $\text{pH} \approx 7$ (razão $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] \approx 3$), ocorre a precipitação do hidróxido de alumínio na forma de um gel (CONSTANTINO *et al.*, 2002).



A Figura 9, mostra a solubilidade de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em função do pH. Em pH intermediário, sua solubilidade é muito baixa. Devido à queda muito acentuada da curva de solubilidade com uma pequena mudança do pH, ocorre uma supersaturação, em que a taxa de nucleação é muito mais elevada do que a taxa de crescimento das partículas formadas, e conseqüentemente uma rápida e volumosa precipitação de partículas de dimensão coloidal e fase pouco cristalina. O hidróxido de alumínio em sua forma coloidal apresenta um caráter hidrofílico e facilmente coagula para a formação de um gel (WEFERS; MISRA, 1987).

Figura 9- Solubilidade do hidróxido de alumínio em função do pH.



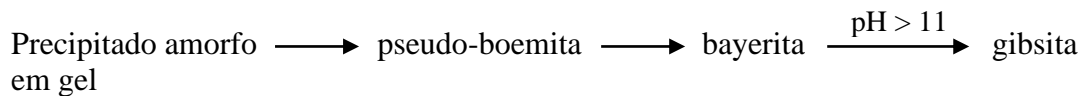
Fonte: (WEFERS; MISRA, 1987); Adaptado

A formação do precipitado gelatinoso corresponde à fase pseudo-boemita, que é caracterizada por reflexões menos intensas e bandas mais alargadas em difratogramas de

raios X, porém coincidentes na mesma posição das reflexões intensas e bem definidas da boemita em sua forma bem cristalizada. O que difere a pseudo-boemita da boemita, é a dimensão das partículas muito reduzida da primeira em relação à última, sendo ambas contínuas nas estruturas e propriedades físicas (OKADA *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2009). Além disso, as distâncias interplanares da pseudo-boemita aumentam na direção (020) até o valor 6,7 Å, em comparação com 6,11 Å para boemita, atribuindo-se possivelmente a um menor tamanho do cristalito (número limitado de camadas de empilhamento) e o excesso de água entre as camadas da estrutura da pseudo-boemita (OKADA *et al.*, 2002).

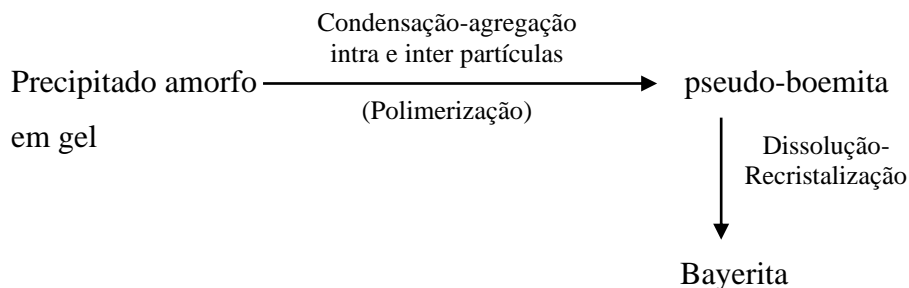
O esquema 1 mostra a direção das transformações espontâneas e reversíveis, abaixo de 70°C, desde a formação de um precipitado amorfo em gel até o processo de envelhecimento para formação de novas fases cristalinas. No entanto, a taxa e o mecanismo de envelhecimento são fortemente dependentes das condições de reação, tais como temperatura, pH e a presença de ânions na solução que interferem no processo de cristalização (WEFERS; MISRA, 1987).

Esquema 1:



O esquema 2 indica os mecanismos envolvidos na formação da pseudo-boemita e o processo de envelhecimento (BYE; ROBINSON, 1964):

Esquema 2:

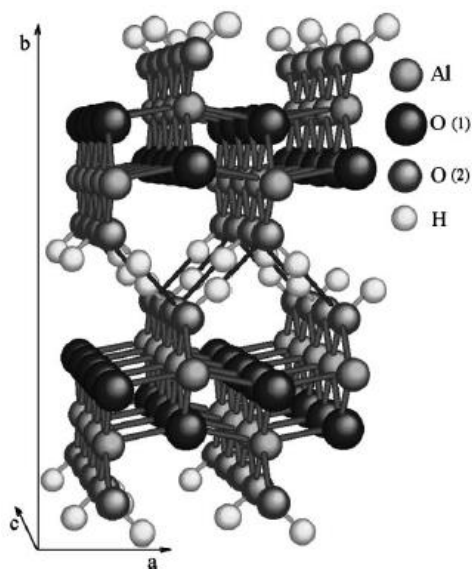


Os autores Wefers e Misra (1987) têm proposto os princípios da reação de hidrólise na solução de sais de alumínio. Em meio ácido, as espécies iônicas predominantes são $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, que devem ser desprotonadas, em função à forte polarização da molécula de

água pelos íons Al^{3+} . Como resultado são formados $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$, que em seguida são dimerizados para a formação de espécies $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, através das ligações entre os grupos hidroxilas. Sob condições adequadas ($[\text{OH}^-]/\text{Al}^{3+} \leq 3$), a reação de condensação-polimerização leva a formação de cadeias poliméricas $[\text{AlO}(\text{OH})]_n$, apresentando a morfologia fibrilar ou lamelar de uma pseudo-boemita. As condições para uma maior cristalinidade são maior concentração do sal de alumínio, menor concentração de hidroxilas ou temperaturas acima de 80°C .

A Figura 10 mostra a estrutura ideal de uma boemita, que é formada por empilhamento de camadas poliméricas $\text{AlO}(\text{OH})$, que são constituídas por ligações entre grupos octaédricos distorcidos AlO_6 . Essas camadas, paralelas ao plano (010) (plano ac), são empilhadas e mantidas coesas, ao longo da direção b, através das ligações de hidrogênio entre grupos OH superficiais das camadas. A ordenação dessa estrutura, preferencialmente na direção ao plano (010), já pode ser encontrada em partículas coloidais na solução de um meio reacional (POPA *et al.*, 2002). Dependendo do método de síntese, as partículas discretas podem ser mantidas ou formarem reticulados poliméricos tridimensionais (método sol-gel).

Figura 10- Estrutura ideal de uma boemita.



Fonte: (POPA *et al.*, 2002)

O tempo de envelhecimento e pH mais elevados ($[\text{OH}^-]/\text{Al}^{3+} > 3$) são fatores que contribuem para o crescimento dos grãos da pseudo-boemita em uma solução aquosa. Com o aumento da basicidade a partir do pH neutro, a solubilidade da pseudo-boemita

aumenta, favorecendo o mecanismo de dissolução-precipitação (maturação de Ostwald), porém, o tamanho dos cristalitos aumenta resultando em uma menor área específica (OKADA *et al.*, 2002). Nessas condições ainda, a fase da pseudo-boemita apresenta-se instável, e gradualmente transforma-se em bayerita via mecanismo de dissolução-recristalização, em que as moléculas de água não estruturalmente contidas em óxido-hidróxido tendem a ser liberadas com o tempo, como resultado da reorganização da estrutura cristalina em crescimento (ROUSSEAX *et al.*, 2002).

O aumento das temperaturas também aumenta as taxas de desidratação e cristalização dos sólidos, levando ao aumento do tamanho das partículas e à diminuição de sua área específica (GAO-FENG *et al.*, 2010; TSUKADA *et al.*, 1999). Porém, uma maior desidratação em temperaturas mais elevadas pode levar à mudança de fase do precipitado. O exemplo disso seria o tratamento hidrotérmico, no qual o hidróxido de alumínio é convertido em óxido hidróxido, a 80°C conforme a equação 12, sendo o produto final mais estável nessas condições (WEFERS; MISRA, 1987).



A elevada concentração de sais de alumínio na solução aquosa pode inibir a conversão da boemita em bayerita. A rápida neutralização de uma solução de sais de alumínio leva a formação de um precipitado gelatinoso rico em água, contendo uma quantidade variável de ânions remanescentes da água mãe. Os ânions adsorvidos, no entanto, contribuem para o retardamento do processo de cristalização do gel, sendo a eficiência menor para íons com pouca afinidade por alumínio, como Cl^- , ClO_4^- e NO_3^- , ao contrário de íons com uma forte afinidade por alumínio, como SO_4^{2-} , que possuem uma maior capacidade de inibição (PRODROMOU; PAVLATOU-VE, 1995; WEFERS; MISRA, 1987).

2.4.3 APLICAÇÕES DA ALUMINA

Entre as várias fases intermediárias da alumina de transição, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é considerada a mais importante cataliticamente em muitos processos industriais, relacionados ao refino e petroquímica. É empregada como suporte catalítico de sulfetos de metais de transição Co(Ni)MoS para hidrotreamento (HDT) e de ligas metálicas para reforma catalítica (DIGNE *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2011). Para controle do teor de enxofre em

gasolina e diesel, catalisadores de Ni (Co)-Mo (W) suportado em γ -Al₂O₃ são empregados para hidrodessulfurização (HDS) (DONG *et al.*, 2018). Para o controle de emissões de poluentes NO_x, oriundos de gases de escape de plantas e motores de combustão automotivos, γ -Al₂O₃ é também empregada como suporte em processos de redução catalítica seletiva de NO_x, sendo Ag/ γ -Al₂O₃ um dos catalisadores mais promissores (MORE, 2017; XU *et al.*, 2017).

Consultando os artigos referentes ao emprego da alumina como suporte em reações de desidrogenação oxidativa de alcanos leves, a alumina de transição comumente utilizada é a γ -Al₂O₃, obtida já comercialmente (AL-GHAMDI; LASA, 2014; MARTÍNEZ-HUERTA *et al.*, 2006, ARGYLE *et al.*, 2005, MURGIA *et al.*, 2004, CORTEZ *et al.*, 2003; PUTRA *et al.* 2011). V, Cr, Mo são elementos de transição da tabela periódica usualmente empregados em reações de oxidação seletiva, que facilmente promovem a transferência de elétrons em processo de redução/oxidação, exibindo boas propriedades catalíticas (VÉDRINI, 2016). Cherian *et al.*(2002) estudaram o efeito do teor de cromo suportado em γ -alumina em reações de desidrogenação oxidativa do propano. O catalisador foi preparado pelo método da impregnação incipiente, utilizando a solução de nitrato de cromo nonohidratado como precursor, e em seguida, calcinado a 600°C por 6h. As análises por DRX exibiram picos referentes ao óxido de cromo a partir do teor de 20% de cromo sobre a γ -alumina, atribuindo-se a formação de uma monocamada de cobertura. A atividade catalítica da desidrogenação oxidativa do propano foi avaliada numa faixa de temperatura de 380-500°C. O suporte Al₂O₃ puro não mostrou qualquer atividade catalítica a 400°C. A conversão do propano e a seletividade a propeno aumentaram com o teor de cromo sobre o suporte, até atingir os seus máximos valores de 3% e 78%, respectivamente, a 400°C, para um teor de 15% de cromo. Acima desse teor, a conversão do propano diminuiu, devido a formação de cristais de óxido de cromo. Ainda para teores maiores que 15% de Cr₂O₃, os autores observaram o aumento da seletividade ao propeno, atribuindo-se a uma menor exposição aos sítios ácidos superficiais do suporte γ -Al₂O₃.

2.5 NIÓBIO

2.5.1 ÓXIDO DE NIÓBIO

O elemento nióbio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação: 0, 2+, 4+ e 5+, que estão relacionados às respectivas fases de Nb, NbO, NbO₂ e Nb₂O₅. Porém, o

pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o sólido mais estável termodinamicamente, que pode ser obtido na forma amorfa ou em variadas formas polimórficas e cristalinas. Em geral, as estruturas de pentóxido de nióbio são baseados em NbO_6 octaédricos mais ou menos distorcidos, dependendo das variadas combinações de ligações entre os octaedros que compartilham entre si por extremidades e/ou bordas (NICO *et al.*, 2016).

O óxido de nióbio hidratado (ácido nióbico) é um precipitado que pode ser obtido a partir da hidrolização de complexos solúveis de nióbio. Em soluções aquosas, existem diferentes tipos de espécies iônicas de nióbio, conforme mostra a Tabela 3, e tais espécies estão presentes em função do pH da solução e a concentração de óxido de nióbio (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Tabela 3- Espécies de nióbio em meio aquoso na faixa de pH de 0,5-14,5

pH da solução	Espécies
>14,5	$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$
14,5	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$
11,5	$\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$ ($x= 1,2$ ou 3)
6,5	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3,65	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,55	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

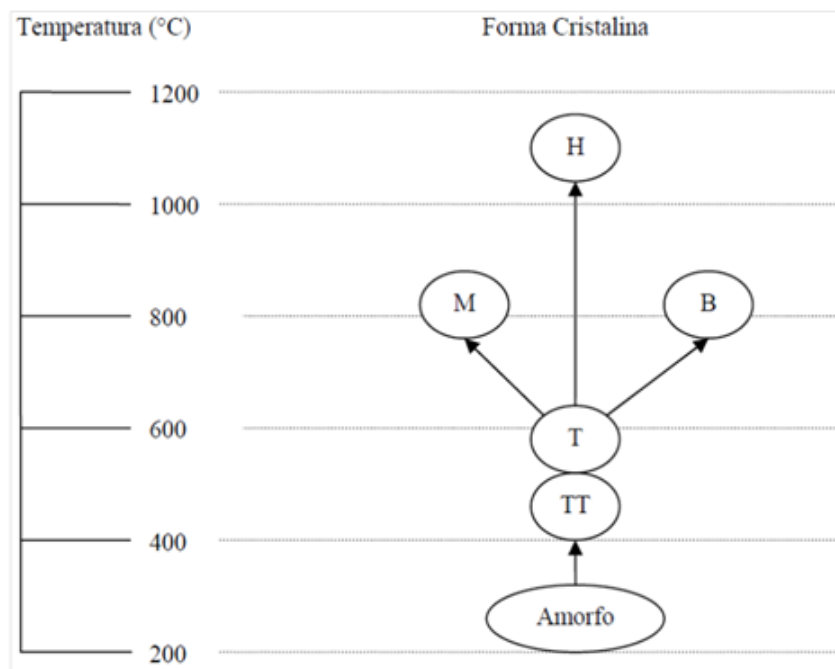
Fonte: (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

O precipitado $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtido, quando seco a 120°C por 2h, possui uma estrutura muito similar a de um Nb_2O_5 amorfo que possui NbO_6 levemente distorcidos, NbO_7 e NbO_8 , além de um pequeno número de sítios NbO_6 altamente distorcidos. Notoriamente, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possui uma elevada força de acidez ($\text{H}_0 \leq -5,6$), sendo empregado como um catalisador sólido ácido. Em temperaturas mais altas, o sólido vai se cristalizando, de modo que as suas propriedades ácidas desaparecem às temperaturas superiores a 500°C (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Diferentes estruturas de pentóxido de nióbio são formados em função das temperaturas de transição, sendo as estruturas mais ordenadas sob elevadas temperaturas. O comportamento de cristalização, no entanto, é influenciado por materiais de partida, impurezas e interações com outros componentes. A partir da fase amorfa, inicia-se a cristalização de Nb_2O_5 a 500°C para a formação das fases T e TT, a 800°C ocorre a

formação das fases M e B e a 1000°C obtém-se a sua forma mais cristalina denominada fase H (KO; WEISSMAN, 1990). A Figura 11 mostra a transição das formas cristalinas de Nb₂O₅ em função da temperatura:

Figura 11– Mudança de fase de Nb₂O₅ em função da temperatura.



Fonte: (KO; WEISSMAN, 1990); Adaptado

Catalisadores baseados em nióbio apresentam uma alta estabilidade e uma forte interação metal-suporte (efeito SMSI – *Strong Metal-Support Interaction*), qualidades muito importantes para um bom catalisador, porém a característica desfavorável é a baixa mobilidade e a redutibilidade. A temperatura de fusão possui um efeito importante na mobilidade das espécies metálicas superficiais, já que na temperatura tamman ($T_{tam} = T_{fusão}/2$), os átomos superficiais começam a difundir. Para Nb₂O₅, a temperatura tamman é em torno de 620°C, superior à temperatura de muitas reações catalíticas típicas (200-600°C). Comparativamente, o V₂O₅ possui uma maior aplicação catalítica, pois a sua menor temperatura tamman (209°C) leva a uma maior mobilidade das espécies V superficiais e se espalham mais rapidamente sobre a superfície de outros óxidos. Porém, para reações em fase líquida ou sob elevadas temperaturas, os catalisadores contendo nióbio são favorecidos (WACHS *et al.*, 2000; ZIOLEK, 2003).

2.5.2 NIÓBIO-VANÁDIO

2.5.2.1 APLICAÇÕES DE ÓXIDOS DE NIÓBIO E VANÁDIO

O nióbio apresenta o efeito promotor e também como suporte para vários sistemas catalíticos. O elemento possui uma grande habilidade para combinar-se com muitos elementos da tabela periódica formando novos óxidos mistos com arranjos e estruturas diferenciadas. O elemento V é comumente diluído para o interior ou disperso sobre a nióbia (BALLARINI *et al.*, 2004; GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009).

Nas últimas décadas, poucos estudos têm avaliado o uso de nióbio em reações de ODH de alcanos leves em sistemas contendo vanádio (GUERRERO-PÉREZ, 2020). Os sistemas de óxidos mistos Mo-V-Te-Nb, por exemplo, revelaram-se como um dos catalisadores mais efetivos para as reações de oxidação parcial do propano para ácido acrílico e a desidrogenação oxidativa do etano para etileno (RAMÍREZ *et al.*, 2020). A incorporação de íons Nb^{+5} à fase mássica do catalisador tem sido relacionada à estabilização da estrutura cristalina mássica e a menor degradação dos produtos para óxidos de carbono. A fase denominada M1, relacionada à estrutura $(TeO)_2M_{20}O_{56}$ (M = Mo, V) contendo Nb, tem sido apontada ser ativa e seletiva nas reações de oxidação seletiva (CONCEPCIÓN *et al.*, 2011).

O óxido de nióbio mássico tem sido reportado na literatura ao apresentar uma alta seletividade às olefinas nas reações de ODH de alcanos leves, porém com a atividade muito reduzida se comparado com óxido de vanádio. Isso se deve à ligação Nb-O muito forte em relação à ligação V-O para promover a ativação de alcanos, levando o nióbio a uma menor redutibilidade. Por outro lado, o vanádio, que é o sítio ativo, pode ser modificado através da sua interação com nióbio e uma maior seletividade às olefinas tem sido associada às ligações V-O-Nb (MOGGI *et al.*, 2005; SARZI-AMADÉ *et al.*, 2005). Além disso, a presença de nióbio pode influenciar o desempenho de óxido de vanádio devido à modificação da acidez de Lewis. A melhora da atividade catalítica tem sido atribuída às propriedades ácidas de nióbio, que aumentam o número de sítios ácidos do catalisador (BALLARINI *et al.*, 2003; GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2009). A Tabela 4 mostra comparativamente o desempenho catalítico para alguns sistemas formados a partir de nióbio e vanádio, revelando a melhora na conversão e/ou seletividade, de acordo com a composição e a estrutura dos catalisadores:

Tabela 4– Comparação das performances de catalisadores contendo nióbio e vanádio na reação de DOP ($X_{C_3H_8}$ = conversão do propano; $S_{C_3H_6}$ = seletividade ao propeno; $R_{C_3H_6}$ = rendimento ao propeno; T = temperatura; $r_{C_3H_6}$ = taxa de formação de propeno; τ = tempo de contato)

Catalisadores	T(°C)	$X_{C_3H_8}$ (%)	$S_{C_3H_6}$ (%)	$R_{C_3H_6}$ (%)	τ (g.s.cm ⁻³)	$r_{C_3H_6}$ (*#)	Referência
V ₂ O ₅	400	0,42	92,8	0,04	-	-	Zhao <i>et al.</i>
10V-Nb-O ^a	400	3	67,6	2,1	-	-	(2003)
1V/TiO ₂ ^a	400	20	26,5	4,9	0,5	0,097*	Viparelli <i>et</i>
1V6Nb/TiO ₂ ^a	400	20	30,6	6,1	0,48	0,149*	<i>al.</i> (1999)
VSi	450	10	27	-	-	0,70 [#]	Klisińska <i>et</i>
VSiNb	450	10	30	-	-	0,92 [#]	<i>al.</i> (2006)
5V/MCM-41 ^a	500	11,6	15,4	-	-	161*	Ruettinger
5V-5Nb/MCM-41 ^a	500	17,2	51,1	-	-	738*	<i>et al.</i> (2011)

a % m/m (proporção mássica)

* $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$\mu\text{mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$

Fonte: Próprio autor

Os testes de desidrogenação oxidativa do propano sobre sistemas de óxidos de vanádio e nióbio suportados em TiO₂ foram investigados por Viparelli *et al.* (1999). Os catalisadores Nb/Ti, V/Ti e VNb/Ti foram preparados através da impregnação úmida, utilizando metavanato de amônio e complexos amoniacal de nióbio como precursores. Após a impregnação, os materiais obtidos foram secos a 110°C e calcinados a 550°C por 4 h sob fluxo de ar. Os catalisadores foram denominados $xV_y\text{Nb/Ti}$, onde x e y correspondiam a porcentagem em peso de V₂O₅ e Nb₂O₅, respectivamente. O teste de decomposição de isopropanol foi utilizado como uma reação modelo para a caracterização de propriedades ácidas e redox dos catalisadores. A reação seguiu dois mecanismos paralelos: a desidratação do álcool em sítios ácidos para a produção de propeno e a desidrogenação em sítios básicos e redox que levaram à formação de acetona. Em temperaturas mais elevadas (220°C), o propeno foi o principal produto para 6Nb/Ti, revelando uma elevada acidez, enquanto os sistemas contendo V, devido ao seu caráter redox, apresentaram a formação de acetona. Nas reações de desidrogenação oxidativa do propano a 400°C, o catalisador 6Nb/Ti mostrou-se o mais seletivo ao propeno, porém o menos ativo. Além disso, a atividade aumentou com o teor crescente de V. Na faixa de

conversão de propano de 5 a 20%, a presença de nióbio aumentou consideravelmente a seletividade a propeno para o menor teor de vanádio (1V6Nb/Ti). Os autores, portanto, concluíram que a menor atividade de 6Nb/Ti está relacionada à baixa concentração de sítios redox, confirmada pelo teste de decomposição de isopropanol, para a ativação do alceno. O vanádio, por sua vez, possui caráter redox predominante para a ativação do alceno, revelando o papel mais relevante na promoção da reação de desidrogenação oxidativa do propano. No entanto, a interação entre vanádio e nióbio pode levar a modificação das propriedades ácidas e redox que levaram à formação de sítios diferenciados, especialmente para baixas concentrações de vanádio. Ainda os autores sugeriram as tais mudanças estar relacionadas à formação de pontes V-O-Nb-O-V ou a inserção de vanádio na fase de óxido de nióbio.

Elbadawi *et al.* (2016) avaliaram o efeito promotor de Nb sobre catalisadores VO_x-Nb/La- γ -Al₂O₃ na reação de desidrogenação oxidativa do etano para etileno na ausência do oxigênio em fase gasosa. Os catalisadores foram preparados por etapas sequenciais de impregnação-redução-impregnação para a adição sucessiva de metais sobre o suporte γ -Al₂O₃, garantindo assim uma dispersão mais uniforme sobre a superfície. Primeiramente, a γ -Al₂O₃ foi modificada com 1% de La para prevenir a possível transformação da fase alumina. Em seguida, o material suporte foi seco e reduzido em um reator de leito fluidizado a 600 °C sob o fluxo da mistura gasosa contendo 10% de H₂ e balanceado com argônio. O suporte γ -Al₂O₃ modificado com La foi impregnado com a solução de cloreto de nióbio em tolueno, filtrado e separado do solvente para em seguida, o material resultante ser seco e reduzido em reator de leito fluidizado nas mesmas condições apresentadas acima por 6h. Finalmente, o suporte La- γ -Al₂O₃ modificado com Nb foi impregnado com a solução de acetilacetonato de vanádio e então reduzido nos mesmos métodos descritos acima. Uma vez alcançados os teores metálicos almejados, os catalisadores impregnados com V foram oxidados sob o fluxo de ar a 600 °C por 6h. As análises de DRX indicaram a formação de espécies VO_x em fase amorfa e cristalina e da fase β -(Nb,V)₂O₅. A adição de Nb minimizou a formação da fase V₂O₅ cristalina com isolamento de espécies VO_x superficiais para a formação em monocamadas. Através do espectro Raman, a fase Nb₂O₅ foi detectada na faixa entre 700 e 710 cm⁻¹. Os ciclos de redução e oxidação à temperatura programada (RTP/OTP) mostraram uma boa estabilidade térmica dos catalisadores, em que a extensão de redução por H₂ aumentou após a adição de Nb, devido a maior dispersão e isolamento de espécies VO_x superficiais. As análises por

dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃) revelaram a diminuição do número de sítios ácidos fortes que favoreciam as reações de craqueamento indesejáveis, com a adição de Nb. Nos testes de ODH do etano realizados em um reator de leito fluidizado da CREC na atmosfera livre de O₂, o sistema VO_x-Nb/La-γAl₂O₃ apresentou a maior seletividade ao etileno (85,7%) na faixa de conversão de 20%, se comparado com catalisador não promovido, em uma baixa temperatura de reação (550°C) e tempo de contato (10s). Os autores associaram o desempenho catalítico superior à isolamento de espécies VO_x para a formação de uma monocamada e a formação de óxidos secundários de Nb₂O₅ que participaram também na reação de ODH do etano.

Qiao *et al.* (2013) avaliaram a influência dos teores de vanádio na performance catalítica dos catalisadores V₂O₅/Nb₂O₅ na reação de desidrogenação oxidativa do etano para etileno. Os catalisadores com teores de 5 a 20% em massa de V₂O₅ sobre a nióbia foram preparados através da impregnação úmida, utilizando a solução aquosa de metavanato de amônio como precursor. Em seguida, os materiais obtidos foram secos e calcinados a 600°C por 6h sob o fluxo de ar. Os espectros da refletância difusa na região do UV-vis indicaram a presença de espécies V tetraédricas monoméricas isoladas em todas as amostras e a formação crescente de espécies V tetraédricas distorcidas oligoméricas de acordo com o teor de vanádio. Conforme as análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), os catalisadores 5V/Nb e 10V/Nb apresentaram o enriquecimento de vanádio próximo a superfície mais pronunciado se comparado com catalisadores com maiores teores de vanádio. O catalisador 20V/Nb apresentou uma deficiência maior para a dispersão do vanádio em função da presença de espécies V polimerizadas para a formação de V₂O₅ mássico. Nos testes de desidrogenação oxidativa do etano, o catalisador 10V/Nb apresentou a melhor performance catalítica com a conversão do etano e seletividade ao etileno nos respectivos valores de 28% e 38% a 600°C. Os autores atribuíram ao catalisador 10V/Nb para os melhores resultados o enriquecimento de vanádio em uma região próxima à superfície e a formação de uma quantidade ótima de espécies V monoméricas/poliméricas.

Zhao *et al.* (2003) investigaram a relação entre a estrutura molecular de óxidos metálicos mistos V-Nb-O e a reatividade/seletividade na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Os catalisadores foram preparados a partir da mistura aquosa de precursores metavanato de amônio e oxalato de nióbio (Nb(HC₂O₄)₅). Após a secagem por agitação e aquecimento a 150°C da mistura aquosa, o material seco foi calcinado a 600°C por 2h para obter uma estrutura mássica entre V e Nb em diferentes proporções

apropriadas. As análises por DRX e Raman indicaram a síntese do catalisador V-Nb-O mássico seguir três estágios de acordo com a quantidade de vanádio adicionado: (1) o cátion V^{+5} foi inicialmente incorporado para o interior da estrutura mássica de Nb_2O_5 (TT) formando uma solução sólida ou composto, assim como a presença de espécies V superficiais, (2) uma camada bidimensional superficial de vanádio foi formada após a saturação da solução sólida e (3) a fase V_2O_5 microcristalina foi formada após a cobertura de uma monocamada de vanádio estar completa. O catalisador 10% V-Nb-O (% m/m = proporção mássica do V na matriz Nb_2O_5) apresentou a maior conversão de propano e seletividade ao propeno nos respectivos valores de 3,3% e 67,3%, se comparado com demais sistemas contendo 1, 5 e 20% m/m de V_2O_5 . Esse catalisador apresentou picos de DRX menos intensos da estrutura mássica como substrato formada por $V_{2-x}Nb_xO_5$ e $V_4Nb_{18}O_{33}$ e bandas Raman mais fortes ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) de espécies V superficiais. O resultado, portanto, levou os autores a concluir que as espécies V superficiais foram os sítios ativos em óxidos mistos V-Nb-O. Além disso, a desidrogenação oxidativa do propano para propileno mostrou-se uma reação insensível à estrutura catalítica, pois os valores de TOF (atividade catalítica por sítio ativo) foram independentes ao número e à estrutura de sítios V superficiais. A composição entre V e Nb e a temperatura de calcinação de óxidos mistos mássicos foram considerados principais parâmetros que afetaram a densidade superficial de sítios ativos, que por sua vez controla a atividade catalítica da reação de ODH do propano.

Lacerda *et al.* (2016) avaliaram as propriedades dos catalisadores T- Nb_2O_5 e T- Nb_2O_5/V tratado com peróxido de hidrogênio com aplicação na reação de desidrogenação oxidativa do glicerol para ácido acrílico. O tratamento prévio com H_2O_2 objetivou obter um catalisador bifuncional em que os sítios ácidos de Lewis do T- Nb_2O_5 e grupos peróxidos superficiais promoveram respectivamente a desidratação do glicerol para acroleína e a seguida oxidação da acroleína para ácido acrílico. As análises energéticas de intermediários, reagentes e produtos envolvidos no mecanismo proposto da reação foram realizadas através de cálculos de DFT (Teoria do Funcional da Densidade). Os cálculos teóricos sugeriram a incorporação de V ser mais favorável na estrutura mássica do óxido de nióbio do que na superfície. Além disso, a mudança na composição do catalisador com V não levou às mudanças no mecanismo, mas somente ao menor conteúdo energético, favorecendo a reação. O sistema T- $Nb_2O_5/V/H_2O_2$ apresentou o menor gasto energético durante a reação, inclusive em etapas envolvendo a oxidação da acroleína por grupos

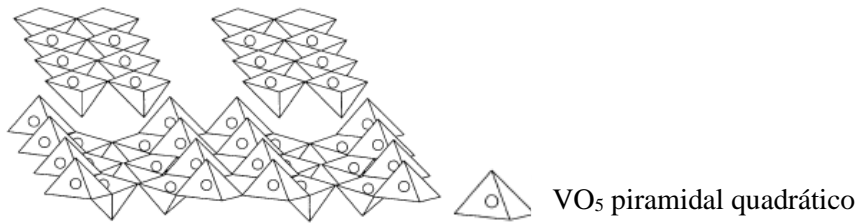
peróxido. Os autores associaram a uma maior performance catalítica com o efeito sinérgico entre V e Nb. O comprimento da ligação O-O do grupo peróxido com V foi observada ser mais longa e fraca, em relação a mesma ligação com Nb, facilitando a transferência de oxigênio ao substrato orgânico. Portanto, o vanádio exibiu uma maior capacidade para promover a oxidação seletiva, além de reagir mais rápido com H₂O₂, formando mais grupos peróxidos superficiais.

2.6 VANÁDIO

2.6.1 ÓXIDO DE VANÁDIO

O óxido de vanádio exibe uma natureza redox diferenciada, devido à facilidade na modificação da configuração eletrônica do elemento vanádio (GUERRERO-PÉREZ, 2017). Devido à configuração eletrônica do átomo de vanádio ser [Ar] 3d³4s², com orbital *d* parcialmente preenchido, o estado de oxidação do vanádio pode variar de 2+ a 5+, em que os óxidos podem assumir diferentes relações estequiométricas durante o processo de oxidação/redução. Os principais óxidos de vanádio são encontrados na forma V₂O₅, VO₂, V₂O₃ e VO, em que os estados de oxidação diminuem respectivamente de +5 a +2. Outros óxidos especiais são de valência mista, tais como V₃O₅, V₄O₇ e V₇O₁₃ e são representados pela fórmula geral V_nO_{2n-1}. O V₂O₅ é um óxido ácido de aspecto laranja-avermelhado e os íons vanádio estão na forma de octaedros distorcidos. A estrutura de V₂O₅ é formada a partir de grupos VO₅ piramidais quadráticos, que ao compartilharem as suas extremidades entre si, formam cadeias duplas ao longo de um plano cristalino, que se alternam entre si em uma espécie de ziguezague. A sobreposição dessas cadeias resulta na formação de grupos VO₆ octaédricos, que são constituídos por três tipos de ligações entre vanádio e oxigênio: uma curta, porém forte ligação V=O de 1,58 Å, resultante de um leve deslocamento do íon vanádio do plano basal em direção ao vértice da pirâmide; uma ligação V-O maior, de 2,79 Å, na direção oposta; e quatro ligações V-O periféricas no plano basal, de comprimento 1,83 Å (SURNEV *et al.*, 2003; WECKYHUUSEN; KELLER, 2003). A estrutura do óxido de vanádio pode ser visualizada na Figura 12:

Figura 12 - Configuração octaédrica de V_2O_5 cristalino.



Fonte: (WECKYHUUSEN; KELLER, 2003); Adaptado

Dentre várias estruturas e coordenações de óxido de vanádio, o pentóxido de vanádio (V_2O_5) é o mais estável termodinamicamente, sob condições de temperatura e pressão normais (0°C , 1 atm). Geralmente, reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos ocorrem via mecanismo redox, em que moléculas hidrocarbonetos interagem com a superfície do óxido, extraindo átomo de oxigênio superficial. Vacâncias de oxigênio são geradas na superfície que migram para o interior do sólido, e número equivalente de cátions metálicos são reduzidos. A re-oxidação ocorre em diferentes sítios por onde moléculas de hidrocarbonetos reagiram, em que os íons oxigênio difundem através da estrutura cristalina do óxido. A formação de vacâncias de oxigênio nas estruturas de V_2O_5 leva à uma relação não estequiométrica do óxido, podendo ser denominado V_2O_{5-x} . Dependendo das condições de redução, o pentóxido de vanádio por ser reduzido a V_6O_{13} ou V_2O_4 e um equilíbrio entre dois óxidos pode ser estabelecido (HABER *et al.*, 1997):



ou



As propriedades químicas e físicas do catalisador óxido de vanádio são fortemente relacionadas às superfícies cristalinas envolvidas na reação. Os cristalitos de óxido de vanádio podem exibir dois tipos de superfícies cristalinas. Uma é a face dos átomos saturados expondo cátions metálicos com orbitais *d* incompletos, que se comportam como sítios receptores de elétrons, ou íons oxigênio da ligação metal-oxigênio, que exercem o papel como sítios doadores de elétrons. Outra é a face de cátions ou ânions insaturados coordenadamente, onde o excesso de carga acumulada gera variações significativas no potencial ao longo da superfície. A estrutura cristalina nunca é perfeita e apresenta

deformações, vacância superficiais que podem atuar como sítios ativos (HABER *et al.*, 1997).

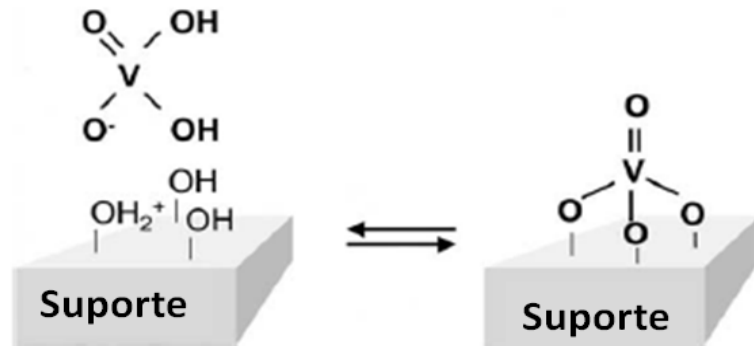
2.6.2 OXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO

A dispersão do óxido de vanádio sobre a superfície de um material suporte apropriado, tais como alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), óxido de titânio (TiO_2), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e zircônia (ZrO_2) tem sido reportada melhorar significativamente as propriedades catalíticas, que foram relacionadas ao aumento da acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos V-O, estabilidade térmica e à mudança nas estruturas de espécies V superficiais. A influência nas propriedades catalíticas, como o caráter redox de V, tem sido relacionada com a natureza do óxido suporte e a cobertura superficial do vanádio (WECKYHUYSEN; KELLER, 2003; BLASCO; NIETO, 1997).

O método de deposição do óxido de vanádio sobre a superfície do suporte exerce uma grande influência sobre as propriedades do componente ativo do catalisador. O método de impregnação é ainda o mais frequentemente empregado para síntese dos catalisadores de óxido de vanádio. É realizado através do contato do suporte com determinado volume da solução contendo íons vanádio, de modo que sejam inseridos no interior dos poros do óxido suporte. Se o volume da solução é igual ou menor do que o volume de poros do suporte, a técnica é referida como impregnação incipiente. A maioria dos catalisadores de vanádio suportado é preparada através do método incipiente, utilizando o metavanato de amônio como precursor (CARRERO *et al.*, 2014).

O tratamento de calcinação é considerado a etapa crucial na preparação do catalisador, já que é nessa etapa que as espécies V^{+4} são oxidadas a V^{+5} . Após o aquecimento, moléculas de água presentes durante a etapa de preparação do catalisador são removidas e as espécies de vanádio são oxidadas para o estado de oxidação V^{+5} . As espécies de vanádio (VO_x), em sua forma desidratada, são fixadas diretamente sobre a superfície do óxido suporte aos grupos hidroxilas superficiais do suporte metálico, estabelecendo ligações do tipo V–O–Suporte (WECKHUYSEN; KELLER, 2003). Análises por espectroscopia em infravermelho têm evidenciado o consumo de grupos OH⁻ com a deposição de óxido de vanádio sobre o suporte, no qual são consumidos primeiramente os grupos OH⁻ mais básicos, e em seguida, os mais ácidos (TUREK *et al.*, 1992; WACHS, 1995, 1996). A Figura 13 mostra esquematicamente a ancoragem das espécies de vanádio sobre a superfície do óxido suporte:

Figura 13 - Fixação do óxido de vanádio hidratado sobre a superfície do óxido suporte via reação com grupos hidroxilas.

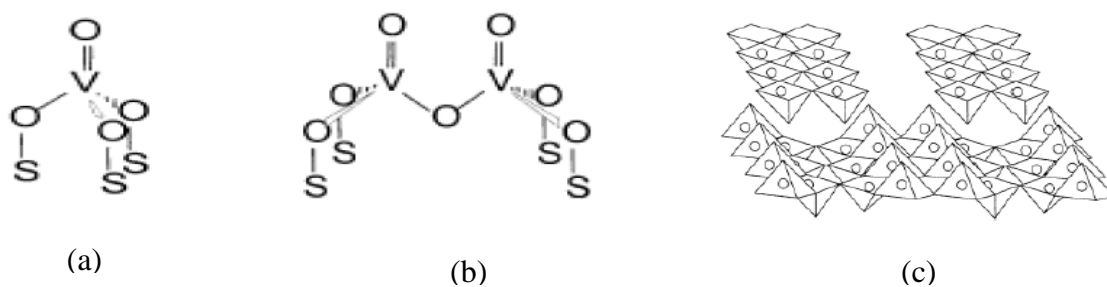


Fonte: (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003); Adaptado

As estruturas das espécies vanádio superficiais dependem do método de síntese, precursor de vanádio, solvente, temperatura de calcinação, teor de vanádio e natureza do óxido suporte. Porém, os catalisadores apresentam as mesmas alterações nas configurações estruturais das espécies de vanádio, de acordo com a densidade superficial após o tratamento térmico (WECKYHUYSSEN; KELLER, 2003; CARRERO *et al.*, 2014).

Informações fundamentais sobre as estruturas moleculares do V_2O_5 na forma suportada têm sido obtidas através de diferentes técnicas espectroscópicas, tais como Raman, Infravermelho, UV-VIS, EPR, NMR em estado sólido, entre outros (BOND; TAHIR, 1991; WACHS; WECKHUYSSEN, 1997; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003). Sob condições desidratadas, 3 tipos de espécies V superficiais têm sido identificadas e estão representadas esquematicamente na Figura 14: (a) espécies VO_4 monoméricas, contendo uma ligação terminal $V=O$ e três pontes $V-O$ -Suporte; b) espécies VO_4 polimerizadas, possuindo uma ligação terminal $V=O$ e três pontes $V-O-V/V-O$ -Suporte; e c) nanopartículas V_2O_5 cristalinas. Em baixo teor de vanádio, somente espécies VO_4 isoladas são encontradas. Com o aumento da concentração de vanádio, tais espécies progressivamente se polimerizam até atingir o recobrimento superficial de uma monocamada. Com uma densidade ainda mais elevada de espécies de V, observa-se a formação de agregado sólidos de V_2O_5 superficiais. Óxidos mistos ou soluções sólidas podem ser formados entre vanádio e óxido suporte em temperaturas de calcinação mais elevadas (Ex: $Zr(V_2O_7)_2$; $AlVO_4$, $V_xTi_{1-x}O_2$) (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003; TIAN *et al.*, 2006).

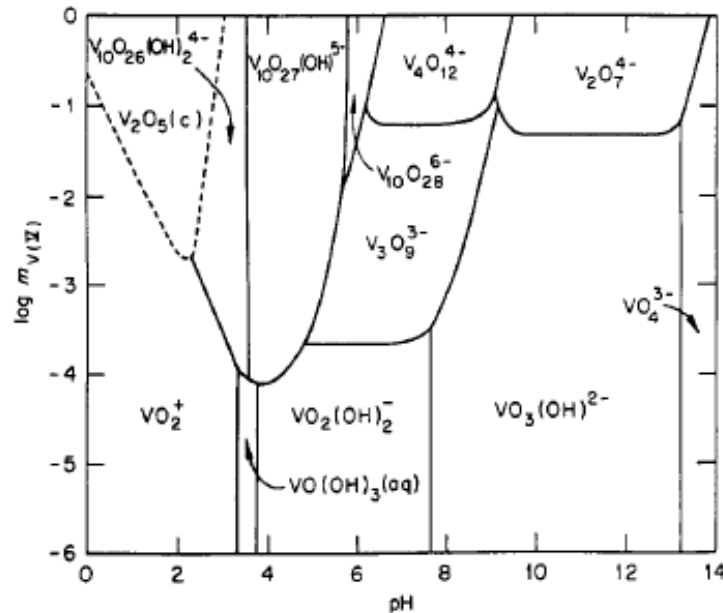
Figura 14 - Representação esquemática de V_2O_5 suportada na forma de espécies (a) isolada, (b) polimerizada e (c) cristalina.



Fonte: (WECKYHUUSEN; KELLER, 2003)

Em condições ambientais, as espécies de vanádio suportadas são solvatadas pela umidade presente no ar e, portanto, recobertas por fina camada de água. As espécies de vanádio superficiais são as mesmas presentes na solução aquosa, em que ambas se encontram em equilíbrio. O diagrama de Pourbaix da Figura 15 mostra a relação entre pH da solução, concentração de óxido de vanádio e as coordenações das espécies de vanádio resultantes. O pH do filme aquoso superficial é determinado pelo pH do ponto isoelétrico da superfície do óxido suporte, ou seja, onde as cargas elétricas são nulas. O aumento da concentração de vanádio leva à polimerização contínua das espécies de vanádio presentes na solução aquosa em função da diminuição do pH: $[VO_4]^{3-} \rightarrow [V_2O_7]^{2-} \rightarrow [V_4O_{12}]^{4-} \rightarrow [V_{10}O_{27}(OH)_3]^{5-} \rightarrow V_2O_5 (s)$. Portanto o efeito da cobertura superficial de vanádio é mais pronunciado para maiores teores de vanádio e o efeito do suporte será mais relevante para menores teores de vanádio. Como exemplo, o suporte Al_2O_3 possui preferência na formação de espécies $(VO_3)_n$ para baixas coberturas de vanádio e $V_{10}O_{28}$ para maiores coberturas, em que as estruturas são análogas as espécies presentes na solução aquosa (DEO; WACHS, 1991; KELLER *et al.*, 2006; WACHS, 2013).

Figura 15 - Diagrama de Pourbaix das espécies de vanádio em função do pH e potencial a 25°C e concentração iônica de 1M.



Fonte: (DEO; WACHS, 1991)

2.6.3 APLICAÇÕES DE ÓXIDO DE VANÁDIO E REATORES

Estudos recentes têm avaliado os métodos para minimizar a concentração do O₂ através da separação do oxigênio de hidrocarbonetos na alimentação dos reagentes, principalmente através do uso de reatores de membrana e/ou tubulares ou por operações cíclicas através de injeções de gases em tempos intercalados. O objetivo de tais métodos reside no fato que a coexistência entre alcanos leves e O₂ leva às reações de combustão indesejáveis devido ao papel não seletivo exercidas pelas espécies O fracamente adsorvidas sobre a superfície de um catalisador (CAVANI *et al.*, 2007). A produção de propileno em escala industrial *via* desidrogenação oxidativa do propano em reatores multitubulares tem sido modelada pelos autores Darvish *et al.* (2016). A distribuição do oxigênio ao longo da direção axial do reator tubular, através de injeções localizadas de ar, tem permitido alcançar uma maior seletividade ao propeno devido às pressões parciais reduzidas de oxigênio e evitar uma mistura explosiva pelo modo co-alimentação se a composição entre hidrocarbonetos e oxigênio não estiver dentro dos limites da flamabilidade. Além disso, pelo fato de ser um processo exotérmico, o controle da temperatura de reação tem sido considerado um fator chave para atingir uma seletividade ao propeno desejável. Portanto, plantas de um reator com inúmeros tubos de diâmetro reduzido têm sido empregadas para minimizar o gradiente radial de temperaturas e

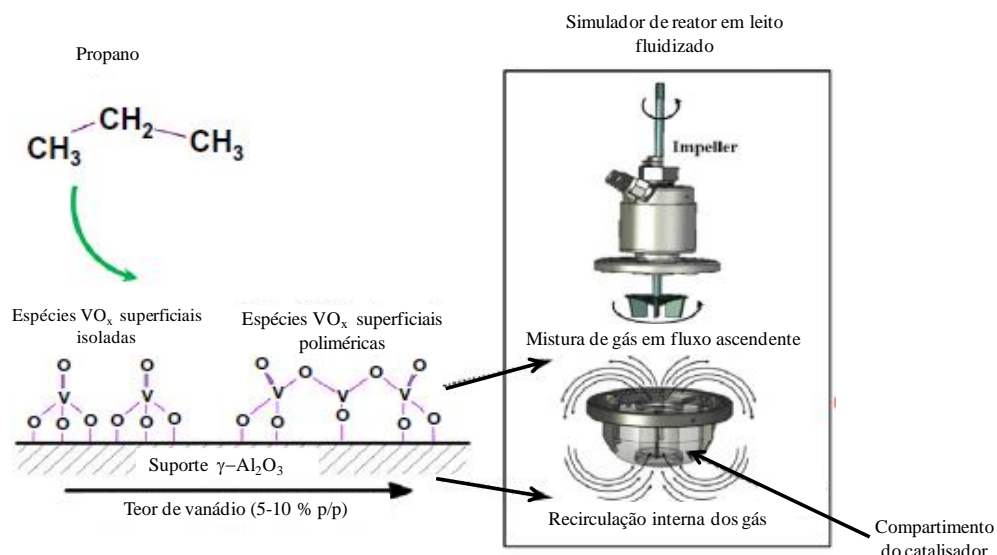
aumentar a razão entre área da troca de calor e volume do reator. Como alternativa para uma maior efetividade também, reatores com membranas catalíticas permeáveis que separam oxigênio de hidrocarbonetos situados em cascos e tubos respectivamente têm apresentado uma maior seletividade ao propeno se comparado com reatores convencionais de leito fixo com a alimentação alceno/O₂ pré misturada (BOTTINO *et al.*, 2002; KOTANJAC *et al.*, 2010).

Ainda em relação uma nova concepção de reator, reatores de leito fluidizado são baseados na passagem de um fluido (gás ou líquido) através de um leito contendo catalisador em sua forma granulada, com velocidade de fluxo suficiente para suspender o material sólido e comportar-se como um fluido. Esse processo, conhecido como fluidização, oferece algumas vantagens em relação ao sistema convencional de reatores, notadamente: condições isotérmicas controladas, distribuição de tempo de residência uniforme e ausência de limitações de transferência de massa, eliminando potenciais problemas, como pontos de aquecimento localizados que poderiam interferir no desempenho do reator e danificar o catalisador (AL-GHAMDI; LASA, 2014).

Al-Ghamdi e Lasa (2014) estudaram a desidrogenação oxidativa (ODH) do propano sobre o catalisador V₂O₅/γ-Al₂O₃ em um reator de leito fluidizado desenvolvido pela CREC (Chemical Reactor Engineering Center), operando de modo batelada, com a alimentação em fluxo ascendente, sem a presença do oxigênio gasoso, segundo a representação esquemática da Figura 16. O ciclo catalítico era iniciado pela reação do propano com oxigênio da rede do catalisador, e em seguida, este era regenerado separadamente pelo oxigênio gasoso em outro reator. Os catalisadores foram preparados com diferentes teores de vanádio (5-10%) pelo método de impregnação úmida, utilizando o metavanadato de amônio como precursor. A atividade catalítica foi avaliada de duas formas: por simples injeção e multi-injeções do propano, sendo o tempo médio de cada injeção de 10 segundos. O primeiro modo foi utilizado para estudar o efeito da interação do propano com os catalisadores totalmente oxidados por uma única injeção, e estes mostraram ser ativos, mas pouco seletivos em relação ao propeno. Os autores atribuíram à maior disponibilidade de oxigênio não estequiométrico, assim como a de oxigênio não seletivo, de caráter eletrofílico, para a oxidação completa de propano e propeno para a formação CO e CO₂. No segundo modo, os catalisadores foram progressivamente reduzidos via injeções consecutivas de propano sem a regeneração catalítica entre os intervalos destas. O grau de redução foi definido como a razão entre o número de moléculas de oxigênio do catalisador consumidas durante as reações ODH e a quantidade

de átomos de O disponível na rede do catalisador. Os resultados destes testes mostraram que a seletividade a olefinas aumentava, enquanto a seletividade a CO_x diminuía à medida que o grau de redução do catalisador aumentava ao longo de sucessivas injeções de propano. Segundo os autores, as forças de ligação dos átomos de oxigênio da rede do catalisador, remanescentes a cada injeção, aumentavam com o crescente grau de redução, tornando-se mais seletivo em relação ao propano. Os autores concluíram, portanto, que um determinado grau de redução do catalisador controlado é desejável para garantir uma boa seletividade ao propileno.

Figura 16 - Representação esquemática do funcionamento do reator da CREC durante a ODH do propano.



Fonte: (AL-GHAMDI; LASA, 2014)

A influência dos teores de vanádio em catalisadores $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi investigada por Martínez-Huerta *et al.* (2006) em reações de desidrogenação oxidativa do etano. O óxido de vanádio foi suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ através do método de impregnação úmida para obter catalisadores na faixa de 1 a 30% em massa de V_2O_5 sobre o suporte. Estudos espectroscópicos Raman *in situ* revelaram a presença de bandas de absorção referentes ao V_2O_5 cristalino para coberturas de vanádio acima de uma monocamada, que corresponde a aproximadamente $9\text{V}/\text{nm}^2$ do suporte. As análises por RTP- H_2 mostraram o deslocamento progressivo de um único pico de redução do catalisador $1\text{V}/\text{Al}$, a 550°C , para o catalisador $15\text{V}/\text{Al}$, a 466°C . O aumento da redutibilidade está relacionada à formação de espécies poliméricas superficiais de vanádio, atingindo a forma mais redutível para catalisadores

15V/Al. Através das análises por espectroscopia no infravermelho com piridina adsorvida, verificou-se o aparecimento de sítios ácidos de Brønsted a partir da meia monocamada de cobertura ($4,5\text{-}5\text{ V/nm}^2$). O número desses sítios aumentou com a crescente cobertura de vanádio até atingir uma monocamada, que corresponde a um teor de 20% de V_2O_5 sobre o suporte ($\sim 9,9\text{ V/nm}^2$). Os testes catalíticos em reação de desidrogenação oxidativa do etano foram realizados a 470, 510 e 550°C e mostraram maior conversão do etano para maiores temperaturas, atingindo o seu valor máximo de 41% para catalisadores 20V/Al a 550°C. O valor da atividade catalítica por sítio ativo (TOF) foi constante para diferentes coberturas de vanádio abaixo de uma monocamada, o que levou os autores a sugerir que a ligação V-O-V não foi crítica para a ativação do etano e o sítio catalítico estava associado à ponte V-O-Al. A maior seletividade a eteno ocorreu para uma densidade superficial de $2,2\text{ V/nm}^2$, que corresponde a $\sim 0,25$ de monocamada. Abaixo de $2,2\text{ V/nm}^2$, os sítios ácidos de Lewis da alumina ficam expostos e favorecem a conversão do etano a CO_x , diminuindo a seletividade em relação ao eteno. Acima de $2,2\text{ V/nm}^2$, a redutibilidade crescente das espécies superficiais VO_x e a presença de sítios ácidos de Brønsted levam à diminuição da seletividade ao eteno. Para elevadas temperaturas, as nanopartículas de V_2O_5 cristalino reagem com o suporte alumina, em estado sólido, formando AlVO_4 . A seletividade a eteno é realçada com a presença do AlVO_4 , que suprime a conversão do eteno à CO_x .

2.7 PROMOTORES

A natureza ácido-base é considerada parâmetro importante para controle da seletividade das olefinas em reações de oxidação seletiva. As olefinas, como moléculas doadoras de elétrons, possuem caráter mais básico do que as suas correspondentes parafinas, e interagem mais fortemente com a superfície de catalisadores mais ácidos do que catalisadores mais básicos (BLASCO; NIETO, 1997). A partir dos espectros de DRIFTS *in situ* obtidos durante a reação de ODH do propano sobre o catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os autores He *et al.* (2009) observaram a forte interação do propeno e a sua dessorção mais difícil, atribuindo-se a razão principal para uma profunda oxidação da olefina. Para facilitar a sua dessorção, as propriedades ácido-base de um catalisador podem ser modificadas *via* introdução de aditivos alcalinos (KLISIŃSKA *et al.*, 2006). Em particular, o efeito promotor de K sobre os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reações de ODH de alcanos leves tem sido avaliado (GALLI *et al.*, 1995; CONCEPCIÓN *et al.*, 2000;

ERMINI *et al.*, 2000; LEMONIDOU *et al.*, 2000; CORTEZ *et al.*, 2003; GRABOWSKI; SŁOCZYŃSKI, 2005).

Nessa perspectiva, o presente trabalho avaliará os efeitos de um aditivo alcalino terroso, o estrôncio, a partir de suas influências sobre as propriedades ácido-base e a atividade de catalisadores baseados em vanádio e nióbio na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

2.7.1 ESTRÔNCIO

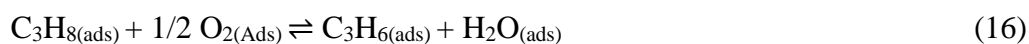
São raros os números de estudos na literatura que utilizam um sistema catalítico que tenha estrôncio e vanádio em sua composição. Isso ocorre porque os metais alcalinos terrosos possuem baixa atividade na ODH de propano, além de possuírem uma alta tendência de se carbonizarem (SAVOVA *et al.*, 2009).

Putra *et al.* (2011) foram os primeiros autores a realizar os estudos do uso do estrôncio em sistemas de vanádio e molibdênio suportados em alumina para a reação de desidrogenação oxidativa do propano e obtiveram resultados muito promissores na performance catalítica. Os catalisadores foram preparados através da co-impregnação de precursores metavanadato de amônio (NH_4VO_3), heptamolibidato de amônio [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], e $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre o suporte γ -alumina., e em seguida secos a 120°C e calcinados a 500°C por 5h. Os testes de desidrogenação oxidativa do propano foram conduzidos a 500°C sob condições atmosféricas. A adição de estrôncio sobre a matriz do sistema V-Mo para a razão Sr:V:Mo de 0,5:2:4 aumentou a atividade e a seletividade. Os autores atribuíram a maior seletividade ao aumento da basicidade do catalisador, facilitando a dessorção da olefina. Além disso, o estrôncio melhorou a estabilidade do catalisador, em que a queda da atividade catalítica do sistema Sr-V-Mo foi menor em relação ao sistema não dopado após 30h de reação. A perda da atividade catalítica foi atribuída à sinterização e perda de sítios ativos da superfície ou formação de uma nova fase do composto.

Para o mesmo sistema Sr-V-Mo suportado em γ -alumina (Sr:V:Mo = 0,5:2:4), os autores Putra *et al.* (2012b) avaliaram os efeitos da temperatura de reação e tempo de residência. Sob a elevação da temperatura de 450 para 550°C , a conversão do propano aumentou sem afetar a seletividade do propeno. A mesma tendência foi observada em diferentes razões de taxas de fluxo de $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$ correspondentes a 1,5; 2; 2,5 e 3, confirmando o papel de Sr no aumento da basicidade da superfície que aumentou a

atividade e facilitou a dessorção da olefina. Além disso, o aumento do tempo espacial (W/F) aumentou a conversão, mas a seletividade do propeno também quase não foi afetada.

Modelos cinéticos da reação de desidrogenação oxidativa do propano sobre os catalisadores V-Mo/ γ -Al₂O₃ e Sr-V-Mo/ γ -Al₂O₃, na faixa de 450-550°C, foram investigados por Putra *et al.* (2012a). Para o sistema V-Mo/ γ -Al₂O₃, as reações foram encontradas ocorrerem em rotas paralelas e consecutivas para a formação de subprodutos, tais como C₂H₄, CH₄, C₂H₆ e CO_x, enquanto a presença do estrôncio na matrix do catalisador inibiu as reações consecutivas, devido a dessorção facilitada do propeno, prevenindo-o das reações subseqüentes. O sistema V-Mo/ γ -Al₂O₃ se enquadrou no mecanismo redox Mars-van-Krevelin (MVK), devido à sua maior redutibilidade para os processos de redução/oxidação. Em contrapartida, o catalisador Sr-V-Mo/ γ -Al₂O₃, devido à sua menor capacidade de redução, se ajustou melhor no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH). Nesse mecanismo, propano e oxigênio são adsorvidos pela superfície do catalisador, onde reagem e formam o propileno:



Os resultados reunidos dos trabalhos realizados pelos autores PUTRA e seus colaboradores, portanto, revelaram o papel positivo do estrôncio na estabilização do catalisador, atribuindo-se a sua menor redutibilidade, e na melhora no desempenho catalítico.

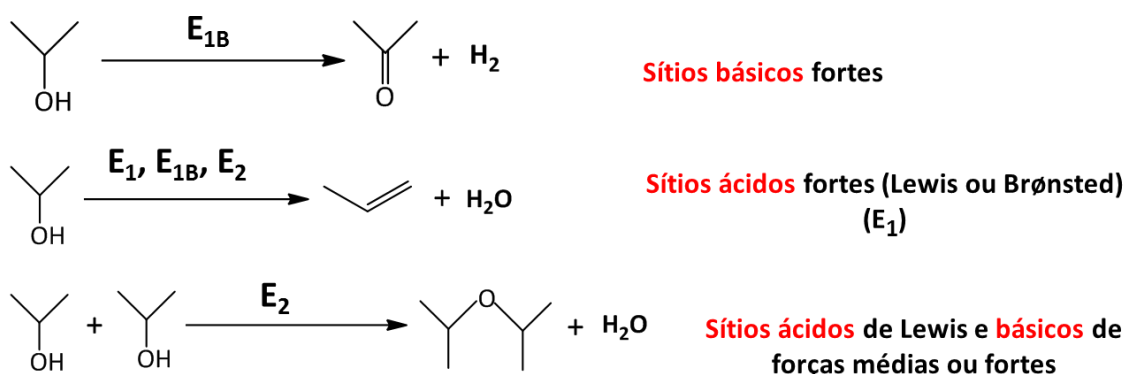
2.8 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

A reação de decomposição do isopropanol vem sendo utilizada como um importante teste catalítico para caracterizar os sítios ácidos e básicos de catalisadores heterogêneos. A análise da distribuição dos produtos, propeno, acetona e éter isopropílico, pode fornecer informações para o entendimento do papel da força, da densidade e das propriedades ácidas e básicas dos sítios superficiais nos catalisadores. De uma forma geral, em contato com um sólido ácido ou básico, o isopropanol pode ser submetido a três tipos de reações:

desidratação intramolecular, desidratação intermolecular e desidrogenação. Os principais produtos destas reações são: propileno e água, éter diisopropílico e água, acetona e hidrogênio, respectivamente. A desidratação do isopropanol, para formação de propeno, éter diisopropílico e H₂O, é catalisada por sítios ácidos, enquanto que a desidrogenação, formando acetona e H₂, ocorre preferencialmente em sítios básicos (CHANG, 1999; HEESE *et al.*, 1999).

De acordo com Gervasini, Fenyvesi e Auroux (1997), a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos de eliminação, E₁, E₂ e E_{1B} (Figura 17). A formação de propeno pelo mecanismo E₁ 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 E₂. Pelo mecanismo E_{1B} pode ser formado propeno e acetona, e através de mecanismo E₂ 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 E₂, a formação de propeno e éter diisopropílico ocorre sobre sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de forças médias ou fortes.

Figura 17 - Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor

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.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito promotor de estrôncio em sistemas de vanádio suportado em nióbio-alumina na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar suportes óxido de nióbio-alumina com diferentes teores de Nb_2O_5 ;
- Preparar catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em óxidos de nióbio-alumina com diferentes teores de Nb_2O_5 e modificados com estrôncio;
- Caracterizar os catalisadores através de técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura (TG/DSC), volumetria de nitrogênio, redução a temperatura programada (RTP), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia laser-Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores, utilizando-se a reação de decomposição do isopropanol;
- Avaliar a influência dos catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano para a produção de propeno;
- Avaliar a influência da variação das razões molares dos gases reagentes na atividade catalítica dos catalisadores modificados com estrôncio na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 REAGENTE LÍQUIDO

Hidróxido de amônio PA (Synth)

4.1.2 REAGENTE SÓLIDO

Cloreto de estrôncio hexahidratado 99% (Sigma - Aldrich)

Óxido de nióbio hidratado pureza 99% (HY-340, CBMM)

Nitrato de alumínio nonohidratado PA (Riedel-de Haën)

Vanadato de amônio pureza 99% (Merck)

4.1.3 EQUIPAMENTOS

Almofariz/pistilo marca Marconi, modelo MA-590

Aparelho de redução à temperatura programada marca Quantachrome, modelo Chembet-3000

Aparelho de volumetria de nitrogênio marca Belsorp-II-mini

Bomba peristáltica marca IKE – Schlauchpumpe, modelo PA-M1

Bomba Thermo Separation Products, modelo Spetra P100

Cromatógrafo gasoso marca Varian, modelo CP-3380

Dispensor marca Marconi, modelo MA-147

Difratômetro de raios X marca Panalytical, modelo Enpyrean

Estufa marca Fanem, modelo 520

Forno marca Carbolite, modelo CWF 1200

Rotoevaporador marca Fisatom, modelo 820

Termobalança marca SETARAM, modelo TGA 92

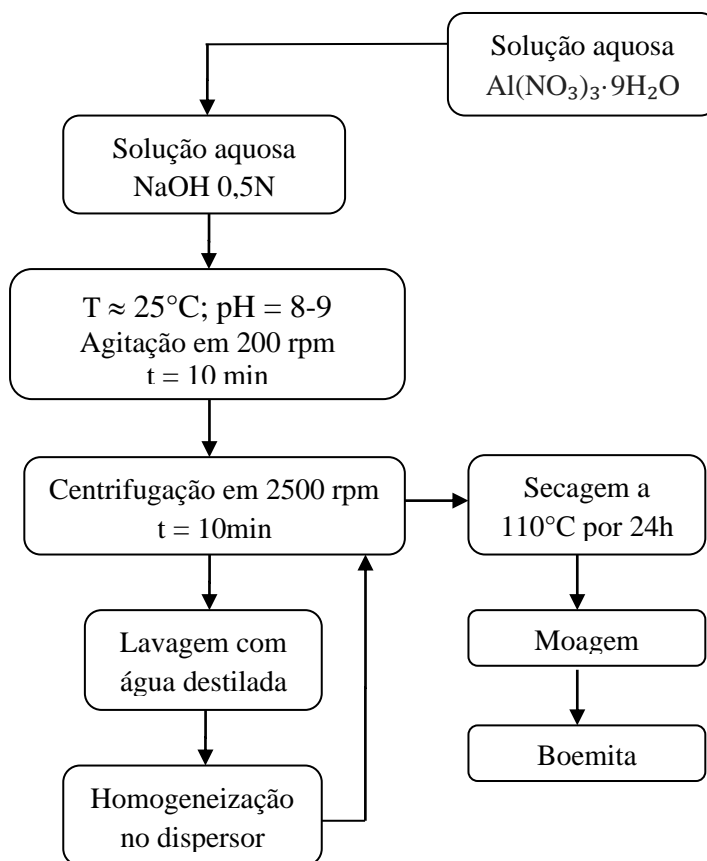
4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 SUPORTES

O precursor boemita e suportes nióbio-alumina foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

4.2.1.1 BOEMITA

O precursor boemita foi preparado pelo método de precipitação. Primeiramente, 15,96g de nitrato de alumínio nonohidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 250 ml de água destilada. Em seguida, a solução foi vagarosamente adicionada, numa vazão de 5 ml/min com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma solução de hidróxido de amônio 0,5N, também previamente preparada, contida em um reator batelada a temperatura de $\approx 25^\circ\text{C}$, sob a agitação mecânica de 200 rpm, até o pH aproximado de 8-9. Após a adição, a mistura reacional permaneceu envelhecendo por 10 min e depois foi centrifugada em rotação de 2500 rpm por 10 min. O precipitado gelatinoso obtido foi lavado com água destilada, homogeneizada por dispersor e novamente centrifugado, e então seco a 110°C por 24h e triturado para a obtenção da boemita. As etapas envolvidas na preparação do precursor boemita estão representadas pela Figura 18.

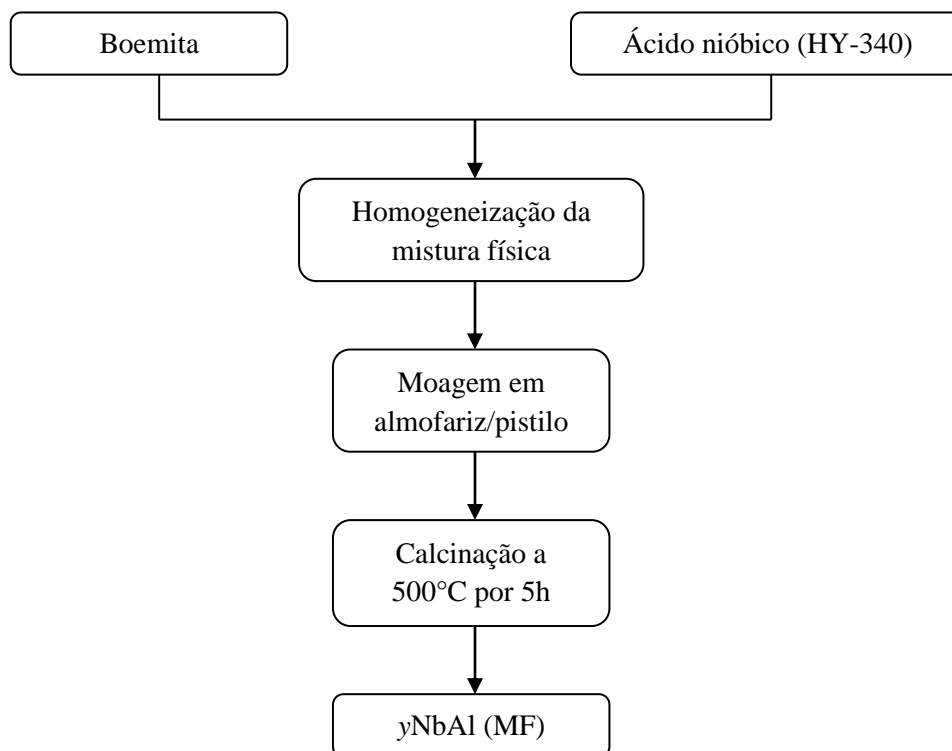
Figura 18 - Fluxograma da síntese da boemita.

Fonte: Próprio autor

4.2.1.2 NIÓBIO ALUMINA

A metodologia foi realizada a partir da mistura física entre os precursores ácido nióbio (HY-340) e boemita preparada, ambos em forma de pó. Os cálculos para a preparação dos materiais foram baseados na análise termogravimétrica do ácido nióbio, que permitiram verificar a massa de N_2O_5 correspondente em torno de 85% do precursor. A mistura foi submetida a uma etapa de homogeneização por tombamento. Para auxiliar a dispersão do óxido de nióbio sobre a boemita, a mistura foi triturada com o auxílio do almofariz/pistilo. O material resultante foi tratado termicamente a 500°C por 5h. Os suportes obtidos foram identificados como $y\text{NbAl}$ (MF) ($y = 5, 10$ e 15% m/m de óxido de nióbio). As etapas envolvidas na preparação do suporte $y\text{NbAl}$ (MF) estão representadas pela Figura 19:

Figura 19- Fluxograma da síntese do suporte γ NbAl (MF).



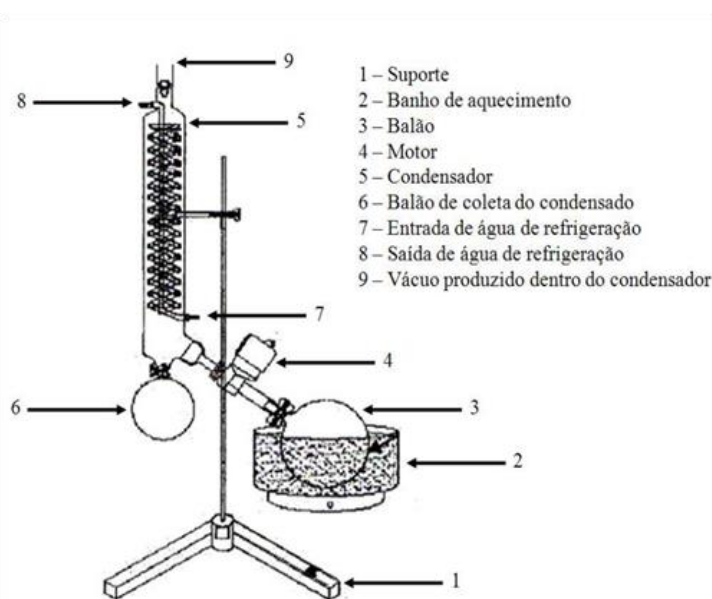
Fonte: Próprio autor

4.2.2 CATALISADORES

Os catalisadores de pentóxido de vanádio e óxido de estrôncio suportados sobre nióbio-alumina foram sintetizados no Laboratório de Catálise II do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

A síntese dos catalisadores foi baseada em duas metodologias, de acordo com a ordem de adição dos precursores de vanádio e estrôncio sobre o suporte nióbio-alumina: co-impregnação (COI) e impregnação sucessiva (IS). Os equipamentos utilizados para as impregnações estão ilustrados na Figura 20:

Figura 20 – Rotoevaporador utilizado na preparação dos catalisadores.

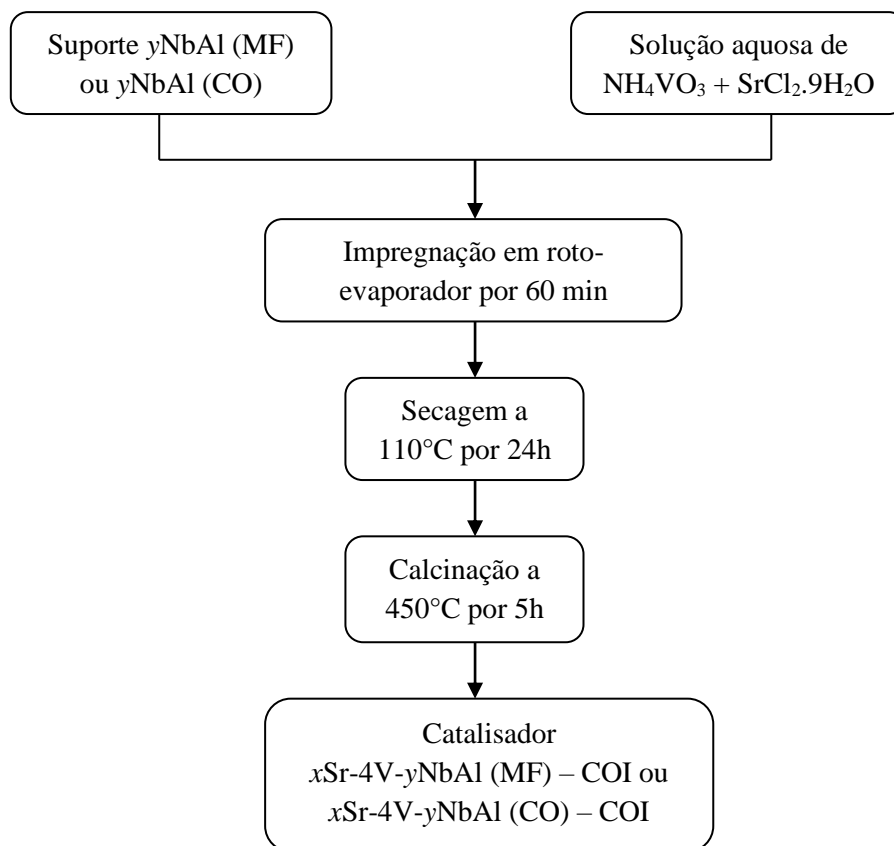


Fonte: Próprio autor

4.2.2.1 $x\text{Sr-4V-yNbAl}$ (MF) – COI

A síntese dessa série de catalisadores foi realizada por co-impregnação através da adição conjunta de NH_4VO_3 e $\text{SrCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água aquecida a 70°C num balão do rotoevaporador. As massas dos sais foram calculadas para que as concentrações de vanádio e estrôncio fossem fixadas respectivamente em 4 átomos de vanádio por nm^2 do suporte, que corresponde aproximadamente à meia monocamada de cobertura superficial, e em teores mássicos de 5 e 10% m/m de Sr. Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte nióbio-alumina em forma de pó. O solvente foi evaporado na temperatura de 70°C sob vácuo após 60 min de impregnação em rotoevaporador. Ao final da etapa de impregnação, o pó residual foi seco a 110°C por 24h, e em seguida calcinado a 450°C por 5h. Os catalisadores obtidos foram identificados como $x\text{Sr-4V-yNbAl}$ (MF) – COI ($x = 5$ e 10 % m/m de SrO; $y = 5, 10$ e 15 % m/m de Nb_2O_5). O processo geral para a obtenção dos catalisadores está representado pela Figura 21:

Figura 21 - Fluxograma da síntese de catalisadores de vanádio dopado com estrôncio por co-impregnação (COI).

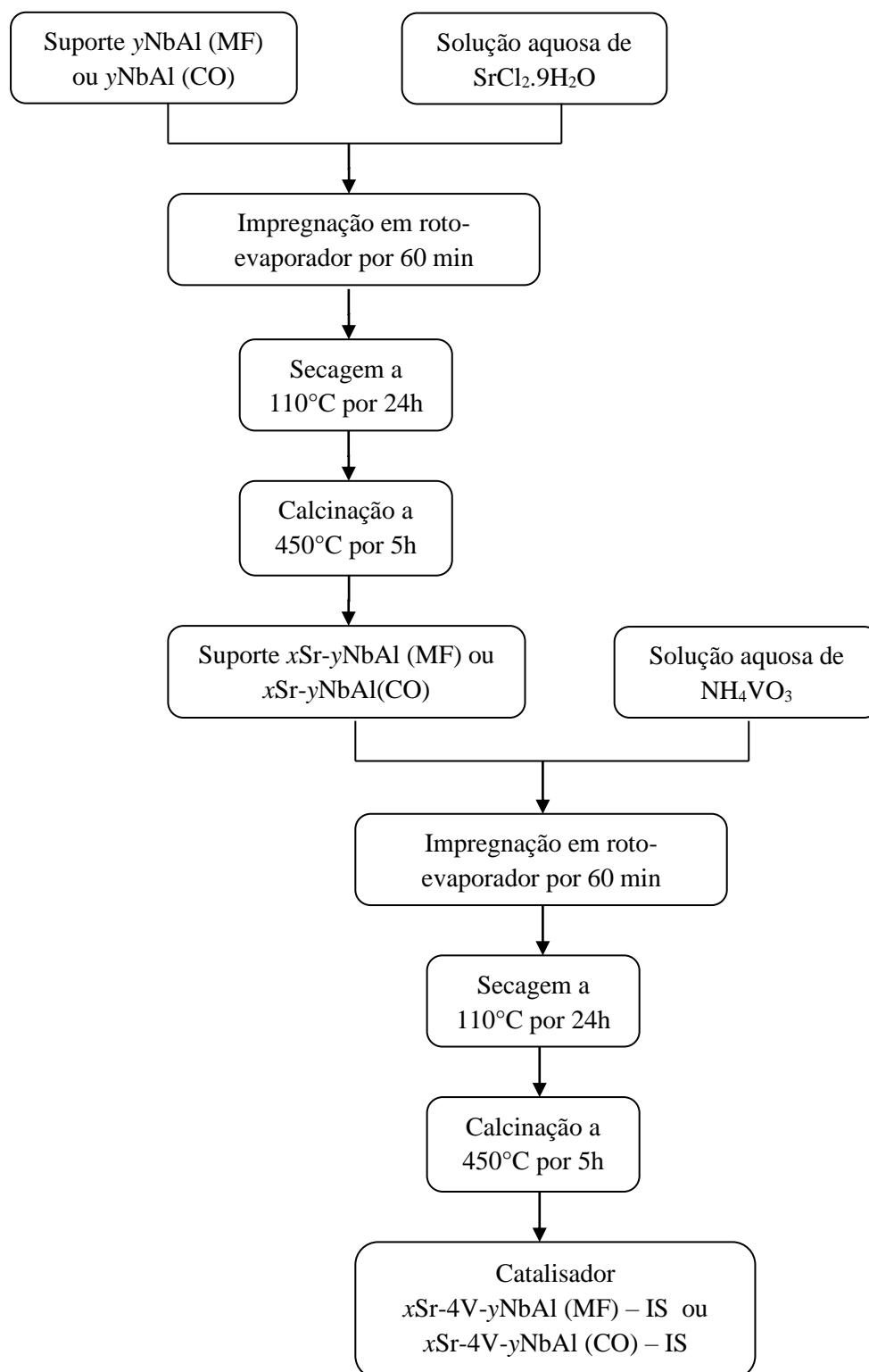


Fonte: Próprio autor

4.2.2.2 xSr-4V-yNbAl (MF) – IS

Para o método de impregnação sucessiva (IS), o suporte nióbio-alumina, em forma de pó, foi adicionado a uma solução aquosa de SrCl₂.9H₂O, aquecida 70 °C, em um balão do rotoevaporador. A massa do sal foi calculada para que as proporções mássicas de estrôncio fossem fixadas em 5 e 10% m/m. As condições de impregnação, secagem e calcinação seguiram as mesmas das metodologias de co-impregnação (COI), do tópico 4.2.2.1. O suporte nióbio-alumina dopado foi identificado como xSr-yNbAl (CO). Em seguida, o material obtido foi adicionado a uma solução aquosa de NH₄VO₃ a 70°C num balão do rotoevaporador, seguindo as mesmas etapas subsequentes do tópico 4.2.2.1. Os catalisadores obtidos foram identificados como xSr-4V-yNbAl (MF) – IS ($x = 5$ e 10 % m/m de SrO; $y = 5, 10$ e 15 % m/m de Nb₂O₅). O processo geral para a obtenção dos catalisadores é representado pela Figura 22:

Figura 22- Fluxograma da síntese de catalisadores de vanádio dopado com estrôncio por impregnação sucessiva (IS).



Fonte: Próprio autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.3.1 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (TG/DSC)

As análises de TG/DSC foram realizadas simultaneamente através de uma termobalança da marca TA instruments, modelo SDT Q600, instalada no LABCP-INPE. Segundo dados do fabricante, a temperatura é controlada por termopares do tipo R (platina/platina-ródio) com sensibilidade de 0,001 K. A medida foi medida em uma microbalança, com sensibilidade de 0,01 μg , com a taxa de aquecimento de 2 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de argônio com 20% de oxigênio.

4.3.2 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

Essa técnica está fundamentada na relação entre a adsorção física das moléculas do gás N_2 , em temperatura a -196°C , e a pressão deste gás injetado sobre a amostra, fornecendo informações sobre a área específica, volume de poros e a distribuição dos raios de poros.

As análises de volumetria de nitrogênio foram realizadas em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200°C por 1 hora, com a finalidade de retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. Na análise, foi adicionada uma quantidade de N_2 gasoso na porta-amostra, onde está contida a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido, a pressões atmosféricas e nas pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35.

Brunauer, Emmett e Teller (1938) realizaram estudos aprofundados sobre o fenômeno de adsorção em múltiplas camadas, chegando a um modelo que possibilitou o surgimento da técnica atualmente conhecida como BET, que é amplamente utilizada para a determinação da área específica de sólidos porosos. O método é baseado na adsorção física de gás inerte em temperatura de condensação deste gás.

A equação BET proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação capilar, levando-se em conta a energia de condensação envolvida, que é apresentada a seguir:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (18)$$

Onde V = volume de gás adsorvido à pressão P ; P_0 = pressão de vapor do adsorvato líquido (N_2); V_m = volume de N_2 (CNTP) adsorvido correspondente a uma monocamada; e C = constante na qual intervém a energia de condensação (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

Barrett, Joyner e Halenda (1951) desenvolveram a metodologia conhecida como BJH, que é utilizada para a determinação de distribuição de raios médio e volume específico de poros de materiais porosos.

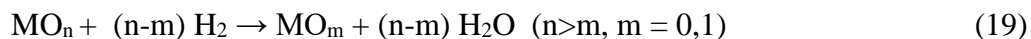
4.3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X, baseada na Lei de Bragg a partir da reflexão dos feixes de raios X sobre a amostra em estudo, foi empregada para identificação de estruturas e fases cristalinas e avaliação da dispersão da fase ativa sobre os suportes catalíticos.

As análises foram realizadas empregando-se o método do pó, através do equipamento da marca Panalytical, modelo Enpyrean, no Campus II, EEL-USP, Lorena. Utilizou-se uma radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), com potência de 30 kV, corrente de 20 mA, velocidade angular do goniômetro de 0,02 °/s, em intervalo 2θ de 10 a 80°. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graphanalyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista, utilizando fichas ICCD (International Centre for Diffraction Data) previamente cadastradas.

4.3.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A finalidade da técnica foi estudo da redutibilidade ou disponibilidade do oxigênio de um óxido metálico, assim como o grau de redução do catalisador. A técnica está fundamentada na medida do consumo de hidrogênio, relacionada à redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um aquecimento em condições de temperatura programada, conforme a Equação (19). O perfil de RTP consiste em um ou mais picos correspondentes a um processo de redução associado às tais espécies. Diferentes perfis de redução estão associados a diferentes fases de óxidos metálicos que possuem, portanto, diferentes propriedades redox.



As análises de RTP foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Chembet-3000, com um detector de condutividade térmica, no Laboratório de Catalise I, Campus I, EEL-USP, Lorena. As amostras (0,05 g) foram secas in situ a 200°C por 2h sob fluxo de hélio. Em seguida, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e reduzidos até 900°C (10°C/min) com uma mistura de 5% H₂/N₂ (30 mL/min).

4.3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A técnica é baseada a partir das ligações químicas das substâncias que possuem frequências de vibração específicas correspondentes a diferentes níveis vibracionais das moléculas na absorção. Como as demais técnicas espectroscópicas, esta pode ser utilizada na identificação dos compostos ou na determinação de sua composição, muito útil na elucidação das estruturas moleculares.

As análises FTIR foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu IR-Prestige-21 (Campus II, EEL-USP, Lorena), utilizando-se pastilhas da mistura KBr e amostras, que foram previamente preparadas pela maceração e submetidas a uma pressão mecânica de 10 Kgf.cm⁻² para a compactação. A faixa espectral varrida foi entre 400 e 4500 cm⁻¹ com a resolução de 4 cm⁻¹.

4.3.6 ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no efeito Raman (espalhamento inelástico que ocorre com comprimentos de onda diferentes em relação à luz incidente, devido à perda da energia do fóton para excitação das moléculas). Desse modo, os espectros Raman obtidos contém informações sobre diferentes modos vibracionais das moléculas, que podem levar à identificação da fase cristalina e estruturas de espécies suportadas do material em análise.

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente no espectrômetro Raman modelo LabRAM HR Evolution da marca Horiba Scientific, operando com um laser de Argônio ($\lambda = 514 \text{ nm}$), no INPE - São José dos Campos. O espectro Raman foi coletado entre 150 e 1500 cm^{-1} com a resolução espectral de 2 cm^{-1} . A potência do laser sobre a superfície da amostra foi em torno de $1,0 \text{ mW}$ para evitar possíveis efeitos de degradação. O software LabSpec6 (Horiba Scientific) foi empregado para a operação do equipamento e aquisição dos espectros.

4.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

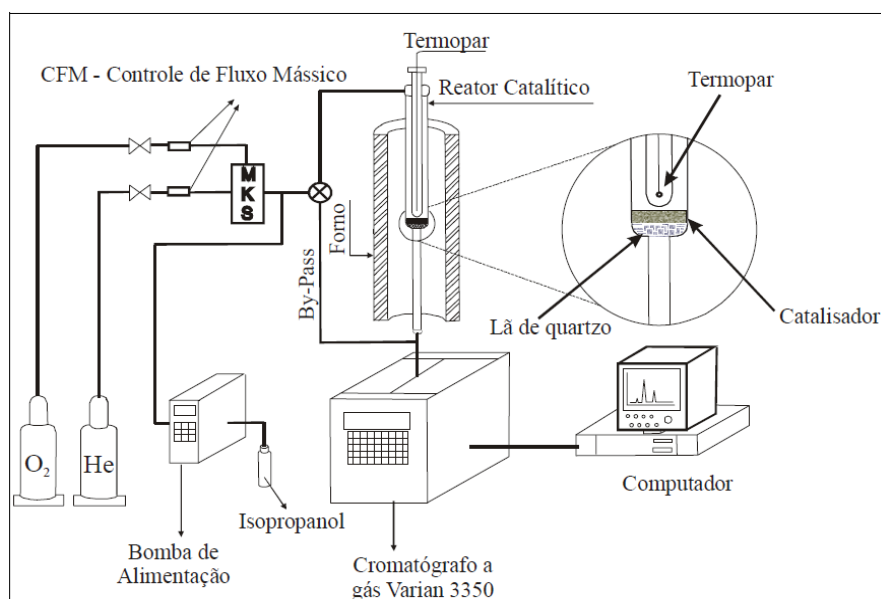
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a análise da morfologia dos materiais preparados nesse trabalho. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI, modelo TM300, situado no Campus II, EEL-USP, Lorena. Pequenas amostras em pó a serem analisadas foram colocadas cuidadosamente sobre uma fita carbono previamente fixada na superfície do porta amostra de aço inoxidável. Em seguida, este porta amostra foi levado a uma câmara, onde por *sputtering* ocorreu uma deposição direta de um filme de ouro sobre a amostra. Finalmente, o porta amostra foi introduzido no equipamento do MEV, onde foram efetuadas as análises de cada material preparado, utilizando um detector de elétrons secundário.

4.4 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

4.4.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. A Figura 23 mostra o sistema operacional da reação que consta de reguladores de fluxo mássico MKS (modelo 247C) para hélio e nitrogênio, bomba de alimentação dos reagentes, um reator catalítico de leito fixo e de um cromatógrafo gasoso, acoplado a “work station” para processamento dos dados cromatográficos. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Catálise II, Departamento de Engenharia Química, Campus I, EEL-USP, Lorena.

Figura 23 – Conjunto operacional para a reação catalítica de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor

Para a análise, utilizou-se 200 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de vidro borossilicato com fluxo contínuo dos reagentes. O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%) o qual foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com o auxílio de uma bomba (Thermo Separation Products, modelo P100) à vazão de $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e diluído em hélio e nitrogênio à vazão de $37,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo da marca Varian, modelo 3380, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e coluna Poropak-Q (4,5 m) conectado em linha com o sistema reacional através de uma válvula de injeção automática. A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 100 a 300 °C (análises sequenciais nos intervalos de 20 min com aumento gradual de 15°C na temperatura do leito catalítico), e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 6,3 g.h/mol.

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:

$$X_{\text{isop}}(\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropano I na saída}}{\text{moles de isopropano I na entrada}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Atividade do catalisador (r_j):

$$r_j = \left[\frac{F_{\text{isop}}(\text{entrada}) \cdot X_{\text{isop.}}}{W \cdot S_g \cdot 100} \right] \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{min)} \quad (21)$$

Onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j .

$F_{\text{isop.}}$ = (fluxo de isopropanol na entrada do reator) = 0,0002637 mol/min.

W = massa do catalisador (g).

S_g = área específica (m²/g)

Velocidade de formação do produto i:

$$\text{VFP}_i = \left(\frac{S_i \cdot r_j}{100} \right) \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{min)} \quad (22)$$

$$\text{onde: } S_i = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \right) \times 100 \quad (23)$$

onde: S_i = seletividade ao produto i .

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

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

efluente do reator.

Rendimento do produto i:

$$R_i (\%) = X_{\text{isop}} (\%) \times S_i (\%) \quad (24)$$

onde: R_i = rendimento dos produtos i .

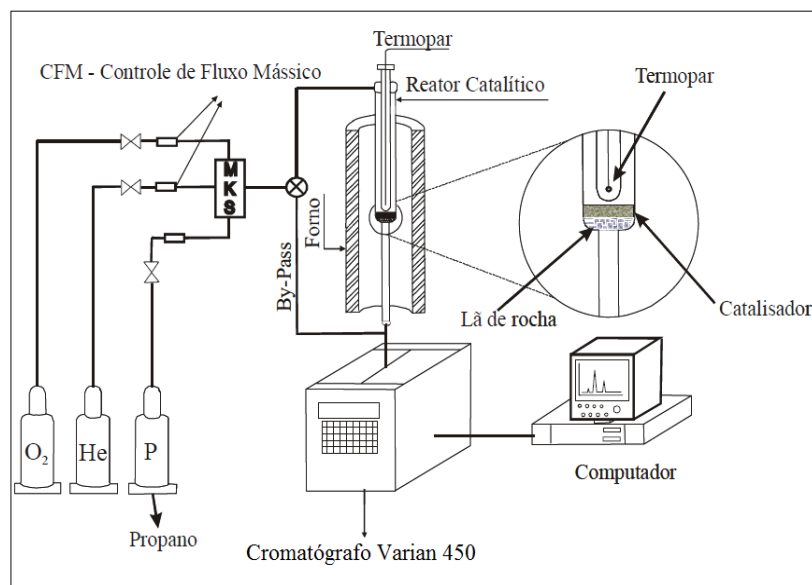
X_{isop} = conversão do isopropanol.

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. O conjunto operacional, observado na Figura 24, 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. O sistema de alimentação dos reagentes trabalha numa pressão próxima atmosférica e é regulado por controladores de fluxo mássico marca MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio e propano que estão conectados por meio de tubulações e válvulas a seus respectivos cilindros de gases.

Figura 24 - Conjunto operacional para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.



Fonte: Próprio autor

Para a análise, utilizou-se 200 mg de amostra em um reator tubular de leito fixo de quartzo. As relações molares dos gases reagentes utilizados foram $O_2:C_3H_8:He = 5:2:4$

numa vazão total de 48 mL/min, e 6:1:4 e 4:3:4 para avaliar a influência das razões molares na atividade catalítica, mantendo-se constante a fração molar do gás hélio e o fluxo total. O propano e os produtos não convertidos foram analisados por um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, equipado com um DTC, utilizando duas colunas com as fases estacionárias de 1/8" de diâmetro, com fases HS-N (80/100) e MS-13X (45/60). A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 300 a 500 °C (análises sequenciais nos intervalos de 20 min com aumento gradual de 10°C na temperatura do leito catalítico).

A conversão do propano foi calculada a partir de um balanço de quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono na saída do reator e no fluxo de alimentação dos reagentes. Baseados nas concentrações de entrada e saída e assumindo as condições de um reator diferencial, o rendimento aos produtos, propeno, CO e CO₂, foram obtidos pelas seguintes equações:

Conversão do propano:

$$X_{\text{propano}} = \frac{\sum [(\text{moles da molécula com átomos de C}) \cdot (\text{átomos de C na molécula})]_{\text{produtos}}}{3 \cdot (\text{moles de C}_3\text{H}_8)_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (25)$$

Rendimento ao produto i:

$$n_i = \frac{[(\text{átomos de C em i}) \cdot (\text{moles de i})]_{\text{produtos}}}{3 \cdot (\text{moles de C}_3\text{H}_8)_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (26)$$

Seletividade a um produto i:

$$S_i = \frac{[(\text{átomos de C em i}) \cdot (\text{moles de i})]_{\text{produtos}}}{(\text{n}^\circ \text{ total de moles de C})_{\text{produtos}}} \times 100 \quad (27)$$

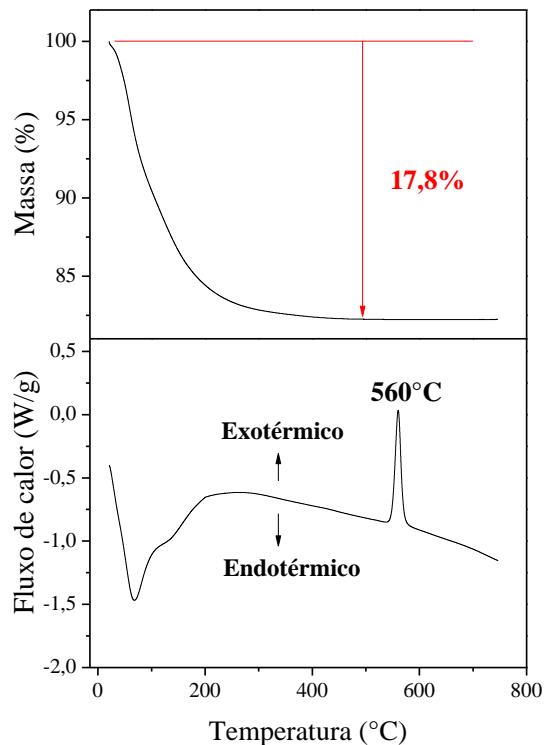
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 TERMOGRAVIMETRIA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (TG/DSC)

Primeiramente, foi realizada a análise por termogravimetria do precursor óxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) para a determinação da quantidade do material a ser utilizado na mistura física com o precursor da alumina. Segundo os resultados na Figura 25, o material em análise apresentou uma perda de massa em torno de 17,8% entre 0 e 200°C, que associada ao evento endotérmico foi atribuída à eliminação da água adsorvida e da estrutura ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Em temperaturas superiores, o material não apresentou mais perda de massa, porém desenvolveu o evento exotérmico à 560°C em função do início do processo de cristalização do óxido de nióbio, com a formação de novas fases correspondentes a estruturas cristalinas mais organizadas (LEBARBIER *et al.*, 2012).

Figura 25 – TG/DSC de óxido de nióbio hidratado (HY-340, CBMM).



5.1.2 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

A Tabela 5 apresenta os valores da área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raios de poros (R_p) dos suportes alumina e nióbia-alumina. A mistura física entre os precursores de óxido de nióbio e alumina, levou a uma redução gradual da área específica e volume de poros de acordo com aumento do teor mássico de Nb_2O_5 . A maior interação de óxido de nióbio com alumina para teores mais elevados de nióbio, sobremaneira limitou a fisissorção de N_2 sobre a superfície da alumina durante a análise, resultando portanto em menores áreas específicas. Além disso, observaram-se dois raios de poros aos suportes $\gamma NbAl$ (MF): R_{p1} (1,7 nm), possivelmente relacionado a uma menor porosidade de Nb_2O_5 , e R_{p2} (2,7 nm), referente ao mesmo raio médio de poros da Al_2O_3 pura. O resultado portanto indica a presença de ambas as estruturas mássicas dos óxidos.

Tabela 5 - Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (R_p) dos suportes Al_2O_3 e $\gamma NbAl$ (MF)

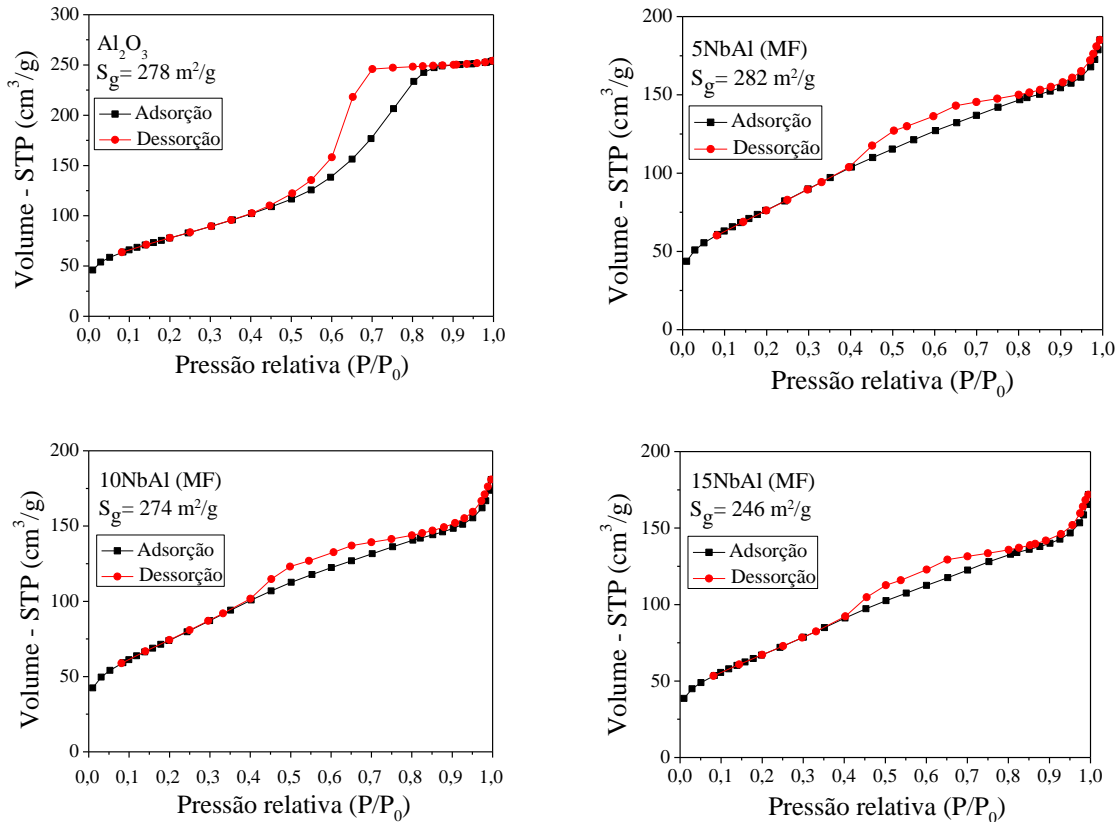
Suportes/ Catalisadores	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	R_{p1} (nm)	R_{p2} (nm)
Al_2O_3	278	0,4	-	2,7
5NbAl(MF)	282	0,29	1,7	2,7
10NbAl(MF)	274	0,28	1,7	2,7
15NbAl(MF)	246	0,27	1,7	2,6

Fonte: Próprio autor

A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ dos suportes Al_2O_3 e $\gamma NbAl$ (MF). O suporte Al_2O_3 puro possui a isoterma de adsorção tipo IV, em que a formação do ciclo da histerese indica sólidos com mesoporos, nos quais o processo de adsorção difere de adsorção física de N_2 . Nos mesoporos, cujos raios estão situados entre 1 e 50 nm, a liquefação de N_2 (adsorção) se faz preenchendo os poros radialmente, ou seja, a partir da periferia para o interior dos poros, enquanto a evaporação de N_2 (dessorção) ocorre longitudinalmente, não ocorrendo portanto a simultaneidade de ambos os processos (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1987). A histerese do suporte Al_2O_3 é do tipo H2, $0,45 < P/P_0 < 0,8$, em que o ramo de dessorção tende à uma posição vertical relacionada a poros descritos como gargalo estreito e corpo largo, tomando a forma de um tinteiro (FIGUEREDO; RIBEIRO, 1987). Porém, a adição de óxido de nióbio à alumina, através da mistura física, modificou o perfil das isotermas para uma histerese do tipo H4,

$0,40 < P/P_0 < 1,0$, em que os dois ramos estão quase horizontais e paralelos em relação ao eixo da abscissa, o que indica possivelmente poros mais estreitos.

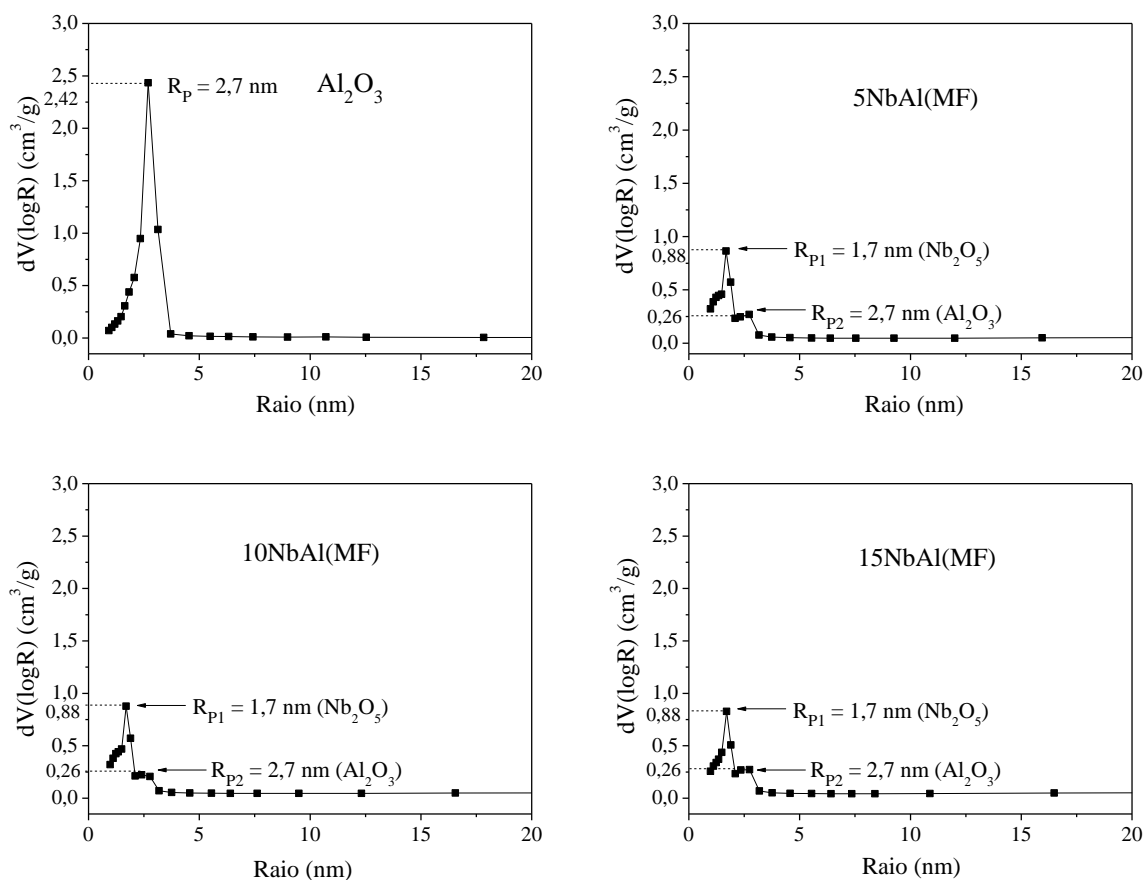
Figura 26- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes Al_2O_3 e $\gamma NbAl$ (MF).



Fonte: Próprio autor

A Figura 27 mostra as curvas de distribuição do volume de poros em função dos raios de poros dos suportes Al_2O_3 e $\gamma NbAl$ (MF), obtidas a partir do tratamento de dados das isotermas de dessorção de N_2 utilizando método BJH. O suporte Al_2O_3 exibe um comportamento monomodal com raios de poros situados entre 0,9 e 3,7 nm. Porém, a adição de óxido de nióbio ao suporte alumina resultou na formação de poros situados em duas regiões: uma na faixa entre 0,9 e 2,1 nm e a outra, entre 2,1 e 3,2 nm, ambas com volumes de poros diminuídos. A interação entre óxido de nióbio e alumina causou a diminuição da distribuição de raios de poros significativamente em relação à Al_2O_3 pura ($R_{p1} = 2,7 \text{ nm}$), indicando portanto uma mudança importante da propriedade textural.

Figura 27 -Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos suportes Al_2O_3 e $y\text{NbAl}$ (MF).



Fonte: Próprio autor

Os valores das propriedades texturais dos catalisadores preparados a partir da metodologia de co-impregnação de V e Sr estão representados na Tabela 6. Os resultados mostram a redução dos valores da área específica (S_g) e volume de poros (V_p) dos catalisadores de acordo com aumento gradual do teor mássico de 5% para 10% de Sr, a medida que os poros dos suportes foram preenchidos pelas espécies de V e Sr, além da formação de agregados sólidos superficiais. Os raios médios de poros foram os mesmos em relação aos suportes $y\text{NbAl}$ (MF), mantendo-se portanto a abertura dos poros.

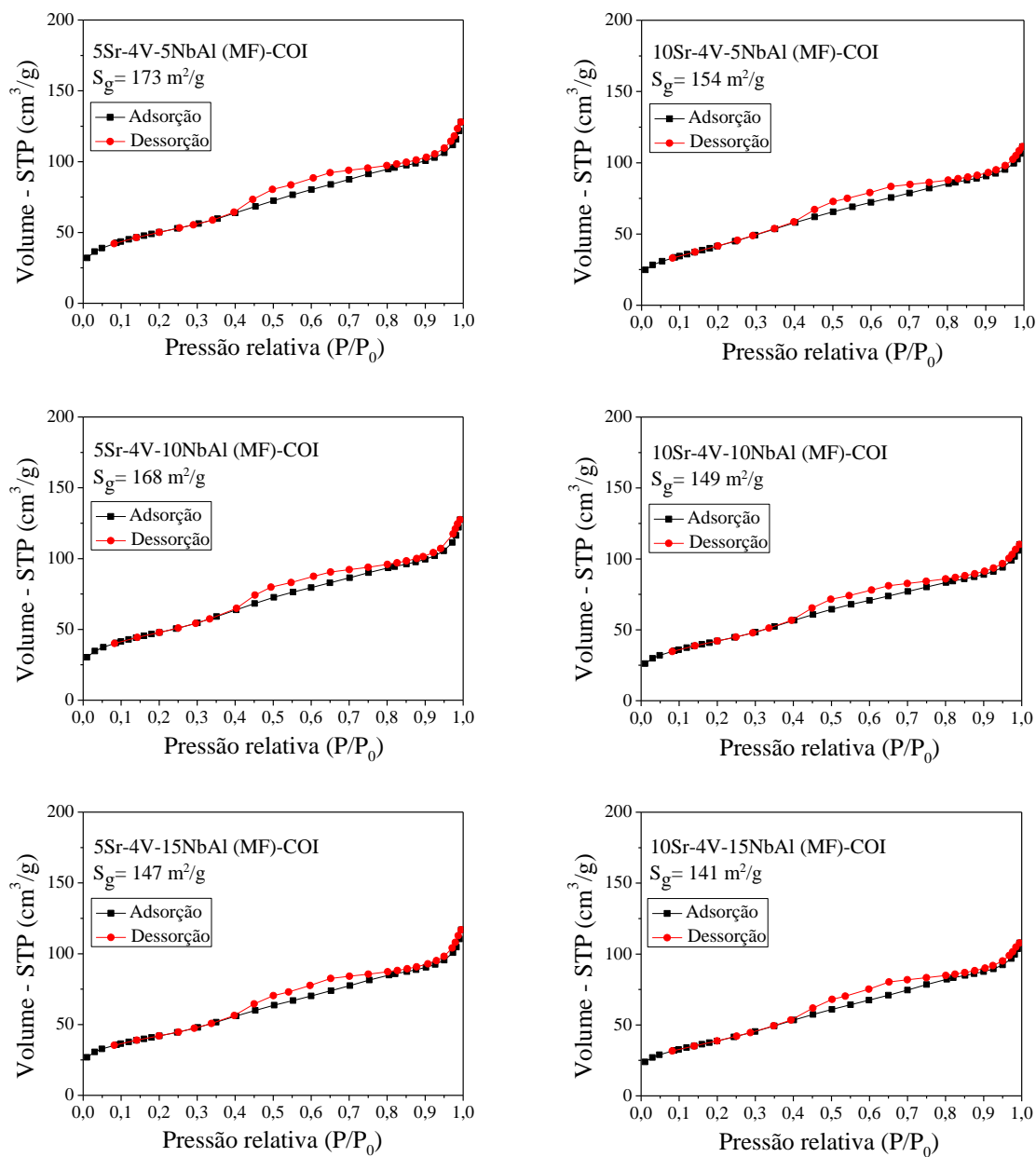
Tabela 6- Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (R_p) da série MF-COI

Suportes/ Catalisadores	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	R_{p1} (nm)	R_{p2} (nm)
5NbAl(MF)	282	0,29	1,7	2,7
10NbAl(MF)	274	0,28	1,7	2,7
15NbAl(MF)	246	0,27	1,7	2,6
5Sr-4V-5NbAl (MF) - COI	173	0,21	1,8	2,6
10Sr-4V-5NbAl (MF) - COI	154	0,18	1,7	2,5
5Sr-4V-10NbAl (MF) - COI	168	0,21	1,8	2,5
10Sr-4V-10NbAl (MF) - COI	149	0,18	1,7	2,5
5Sr-4V-15NbAl (MF) - COI	147	0,19	1,8	2,6
10Sr-4V-15NbAl (MF) - COI	141	0,17	1,7	2,6

Fonte: Próprio autor

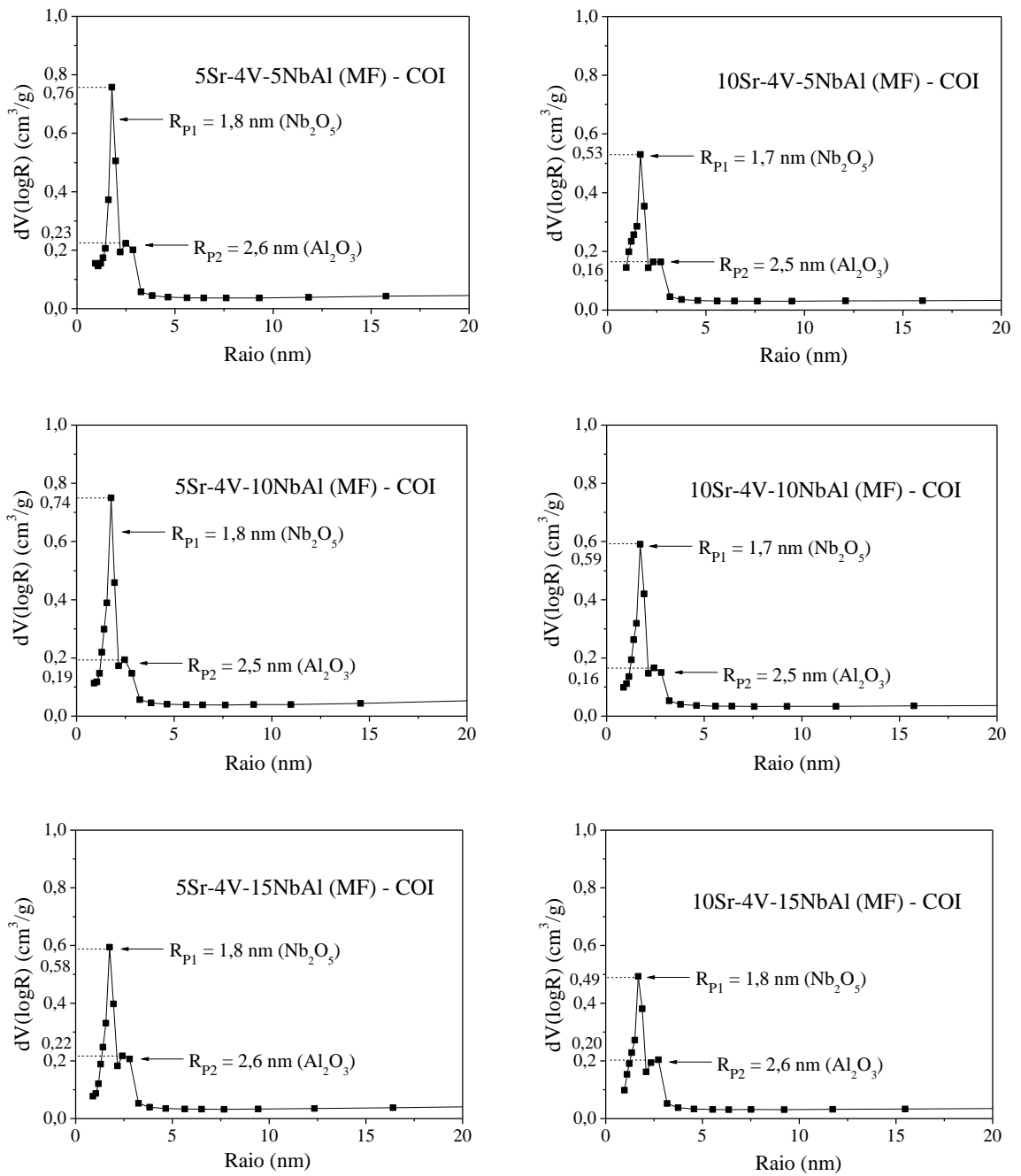
As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores $xSr-4V- yNbAl$ (MF)-COI estão mostradas na Figura 28. A histerese do tipo H4, $0,40 < P/P_0 < 1,0$, foi mantida à medida que a co-impregnação de V e Sr não modificou o perfil das isotermas em relação aos suportes $yNbAl$ (MF). Portanto, o formato dos poros não foi alterado, mantendo-se os mesmos fenômenos difusionais de adsorção e dessorção de N_2 em relação ao nióbio-alumina.

A distribuição do volume de poros em relação aos raios de poros dos catalisadores $xSr-4V- yNbAl$ (MF)-COI está representada na Figura 29. Os catalisadores da série MF-COI mantiveram o mesmo padrão de distribuição de poros bimodais em relação aos suportes nióbio-alumina. Porém, a distribuição de raio de poros diminuiu de acordo com o aumento do teor mássico de 5% para 10% de Sr, sendo a redução mais significativa aos poros de Nb_2O_5 mássico ($R_{p1} = 1,7$ nm), o que indica possivelmente uma maior obstrução de poros da nióbia com a impregnação de V e Sr.

Figura 28- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores xSr-4V- yNbAl (MF)-COI.

Fonte: Próprio autor

Figura 29- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos catalisadores x Sr-4V- y NbAl (MF)-COI.



Fonte: Próprio autor

A Tabela 7 apresenta os valores das propriedades texturais dos catalisadores preparados a partir da metodologia de impregnação consecutiva de Sr e V. A adição de Sr levou à diminuição da área específica e volume de poros, assim como a redução seguinte dos mesmos parâmetros com adição de V, ambos em função de preenchimento de poros

dos suportes por espécies de V e Sr, além da formação de agregados sólidos superficiais. O aumento do teor mássico de estrôncio de 5% para 10% resultou em acréscimo de tais reduções. Ainda, os valores dos raios médios de poros dos catalisadores não se modificaram em relação aos suportes γ NbAl (MF).

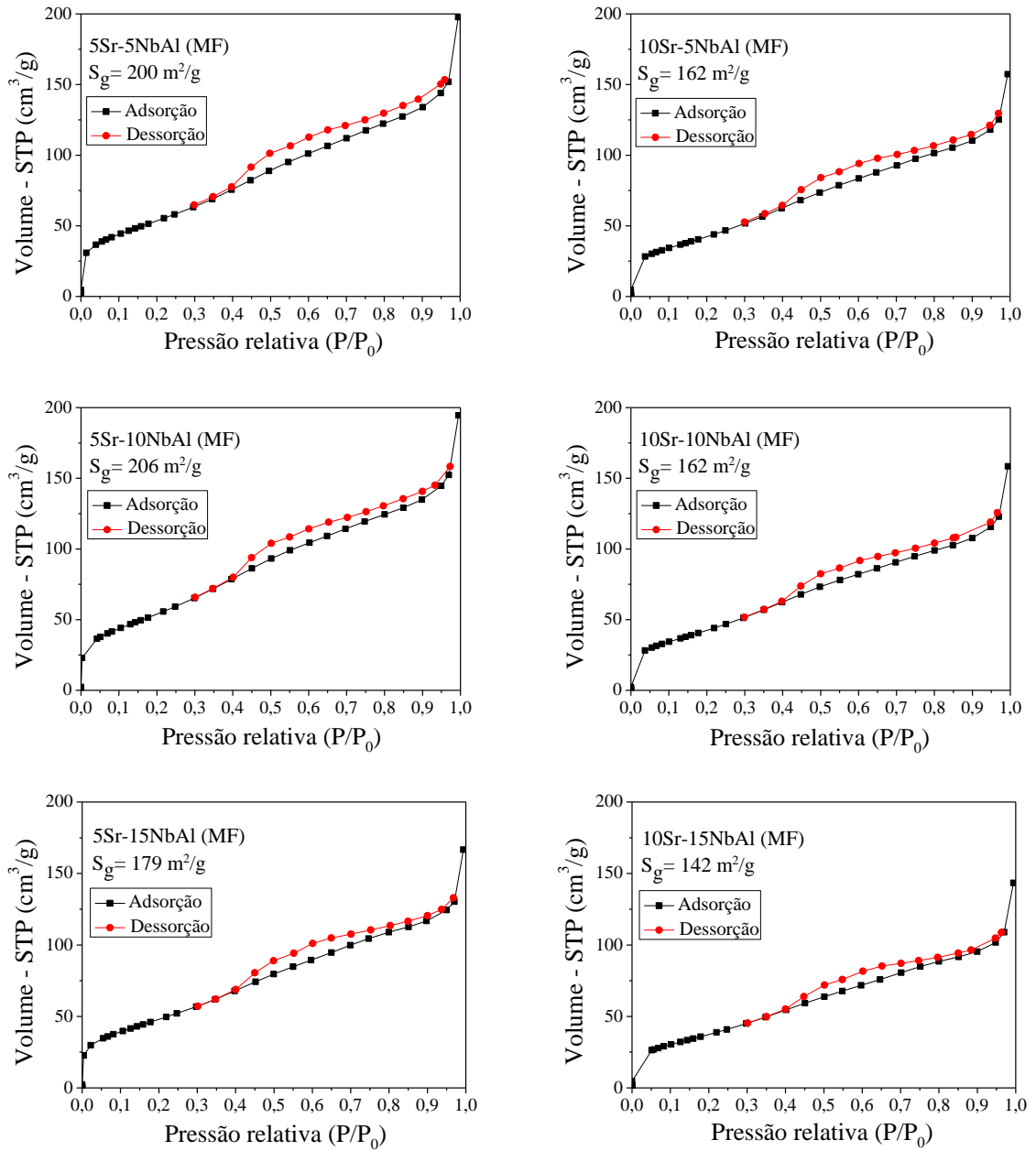
Tabela 7- Valores de área específica (S_g), volume de poros (V_p) e raio médio de poros (D_p) da série MF -IS.

Suportes/ Catalisadores	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	R_{p1} (nm)	R_{p2} (nm)
5NbAl(MF)	282	0,29	1,7	2,7
10NbAl(MF)	274	0,28	1,7	2,7
15NbAl(MF)	246	0,27	1,7	2,6
5Sr-5NbAl (MF)	200	0,28	1,7	2,5
10Sr-5NbAl (MF)	162	0,23	1,7	2,5
5Sr-10NbAl (MF)	206	0,28	1,7	2,4
10Sr-10NbAl (MF)	162	0,23	1,7	2,4
5Sr-15NbAl (MF)	179	0,24	1,7	2,5
10Sr-15NbAl (MF)	142	0,21	1,7	2,4
5Sr-4V-5NbAl (MF) – IS	147	0,20	1,7	2,6
10Sr-4V-5NbAl (MF) – IS	111	0,17	1,7	2,4
5Sr-4V-10NbAl (MF) – IS	148	0,19	1,7	2,4
10Sr-4V-10NbAl (MF) – IS	130	0,19	1,7	2,4
5Sr-4V-15NbAl (MF) – IS	115	0,15	1,9	2,4
10Sr-4V-15NbAl (MF) – IS	112	0,14	1,7	2,4

Fonte: Próprio autor

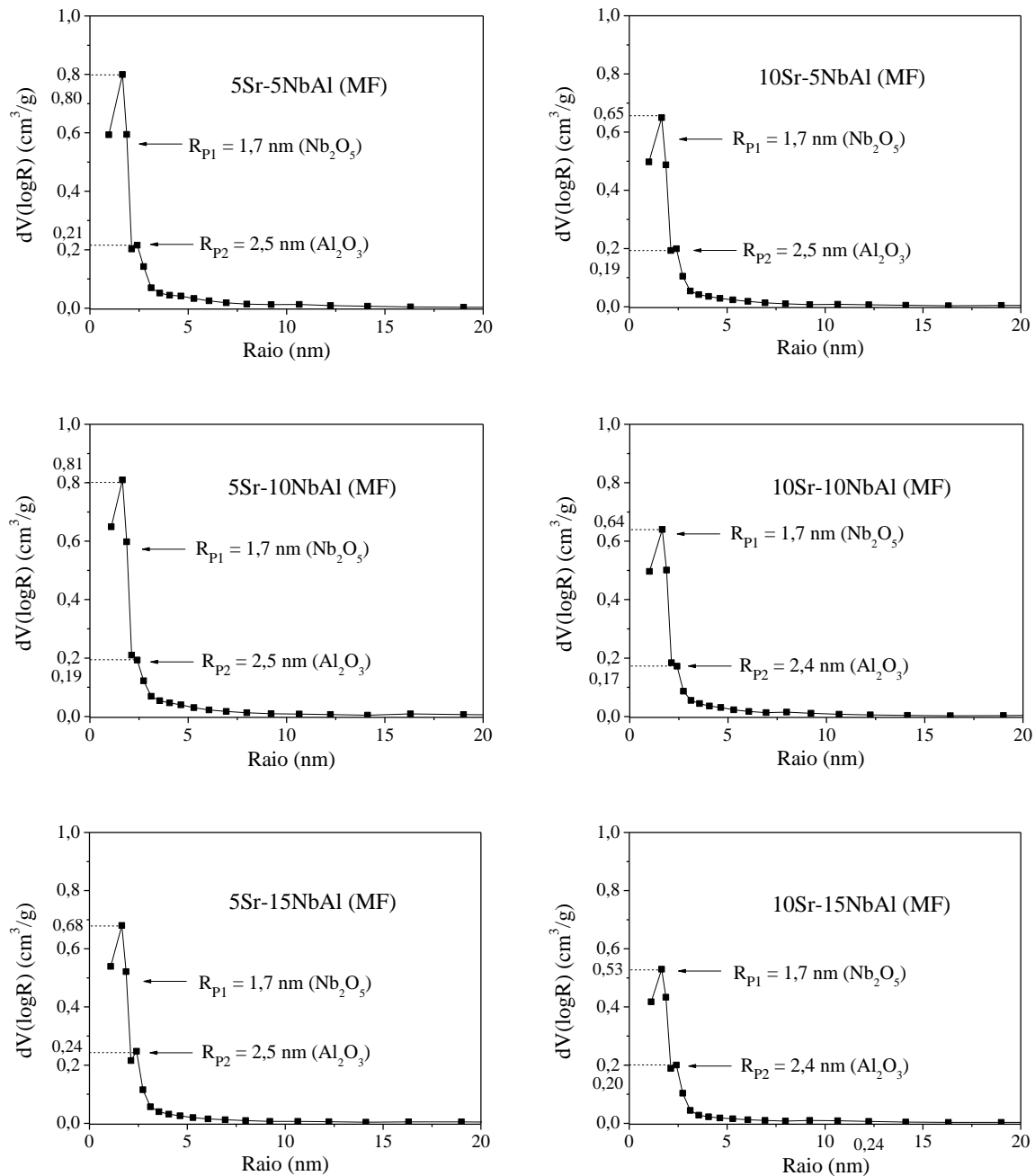
As Figuras 30 e 31 mostram, respectivamente, as isotermas adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição do volume de poros em função de raios de poros dos suportes γ NbAl(MF) somente impregnado com estrôncio. Os resultados mostram as mesmas isotermas, do tipo H4, $0,40 < P/P_0 < 1,0$, e a distribuição de raios de poros bimodais em relação aos suportes γ NbAl(MF).

Figura 30- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes xSr-yNbAl (MF).



Fonte: Próprio autor

Figura 31- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos suportes $x\text{Sr}-y\text{NbAl}$ (MF).

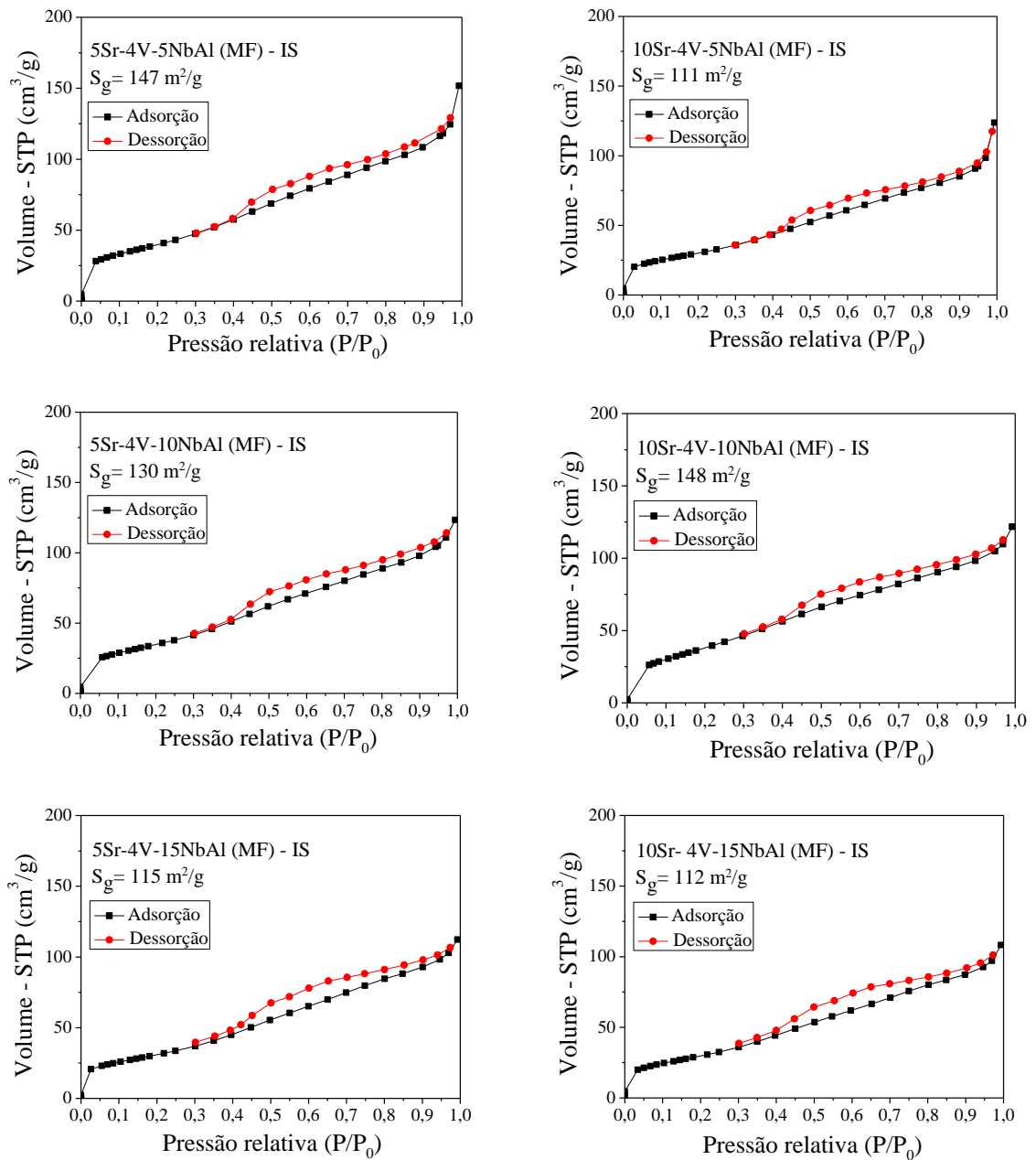


Fonte: Próprio autor

As Figuras 32 e 33 mostram, respectivamente, as isotermas adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de volume de poros de catalisadores, dessa vez, impregnados sucessivamente com vanádio. Assim como os resultados da metodologia de impregnação anterior, os catalisadores da série MF-IS exibiram as mesmas isotermas do tipo H4, $0,40 <$

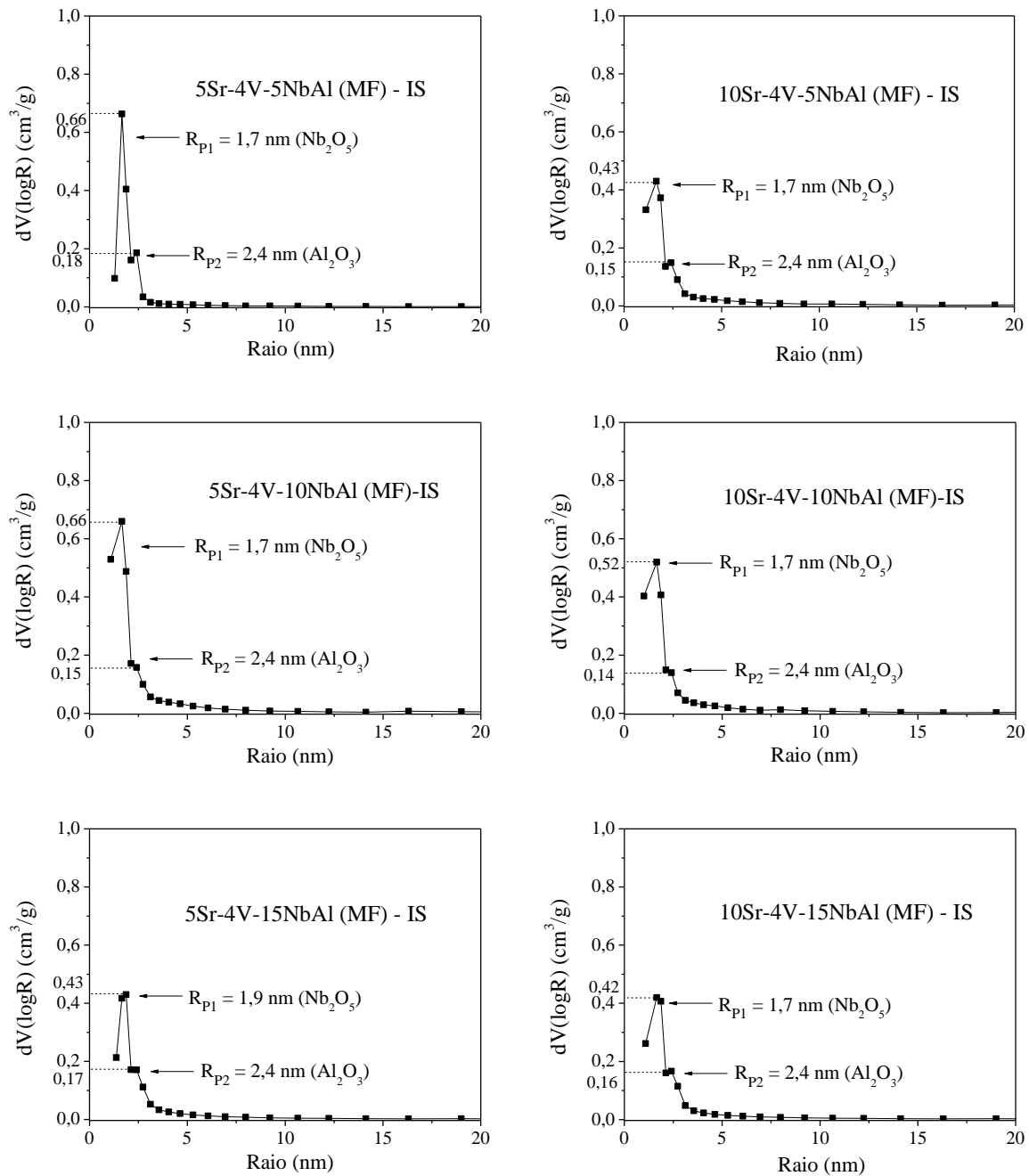
$P/P_0 < 1,0$, e a distribuição de poros bimodais em relação aos suportes $\gamma\text{-NbAl(MF)}$, além da diminuição significativa da distribuição de raio de poros para teor mais elevado de estrôncio em função principalmente da obstrução de poros de Nb_2O_5 mássico ($R_{p1} = 1,7$ nm) causada por espécies de V e Sr.

Figura 32- Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores $x\text{Sr-4V-}y\text{NbAl (MF)-IS}$.



Fonte: Próprio autor

Figura 33- Distribuição de volume de poros em relação aos raios de poros dos catalisadores x Sr-4V- y NbAl (MF)-IS.



Fonte: Próprio autor

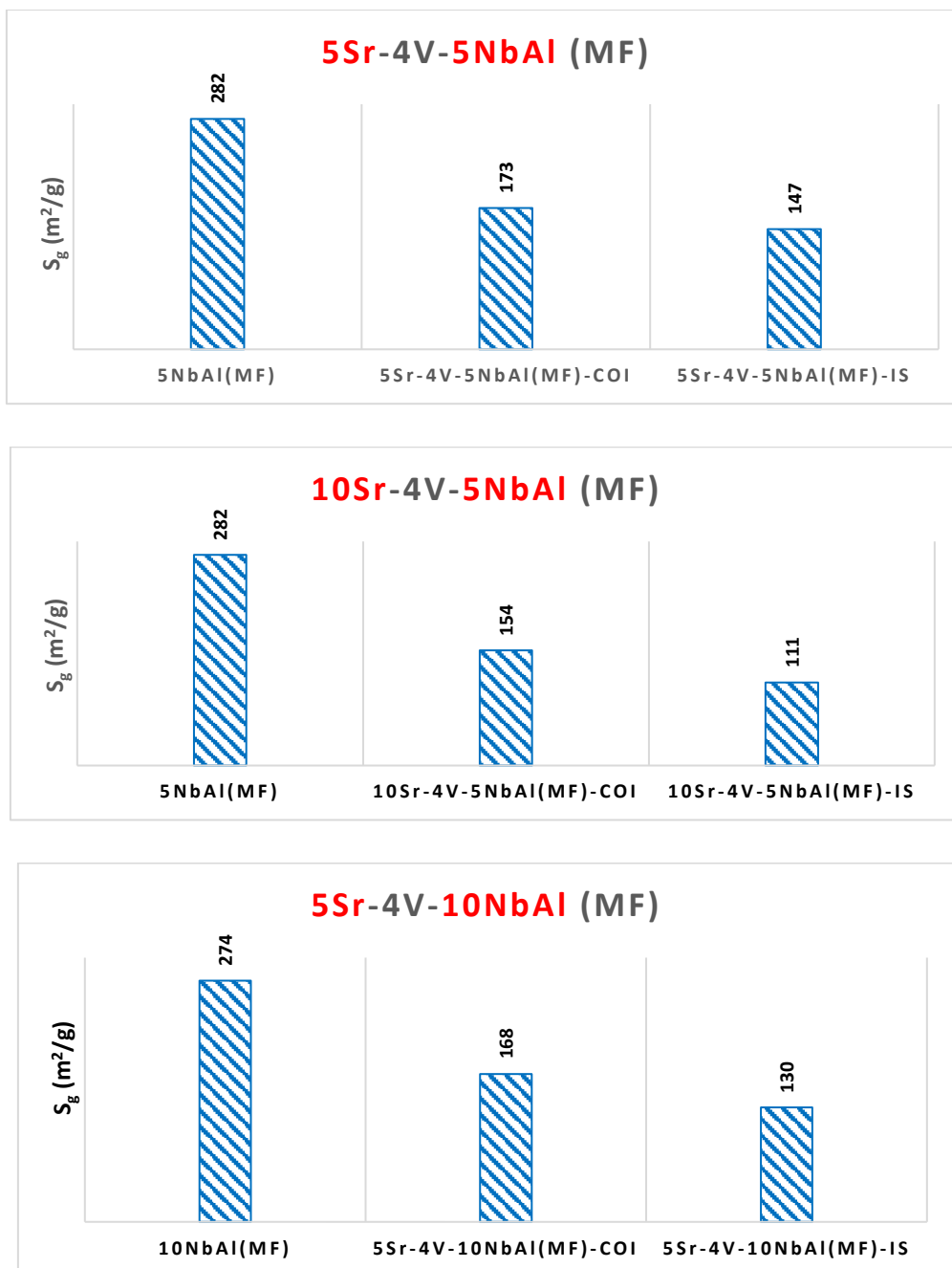
Para fim de comparação, Soares *et al.* (2017) utilizaram a mesma metodologia da preparação dos suportes mistos de Nb₂O₅-Al₂O₃, porém através da mistura física dos precursores hidróxido de alumínio (gibsite) e óxido de nióbio hidratado (HY-340), ambos autoclavados separadamente e calcinados a 600°C por 5h para teores mássicos de 10, 20 e

30% de Nb₂O₅. Antes da calcinação, a boemita foi empregada como um ligante à gibsita para a moldagem durante a autoclavagem. As análises BET mostraram que o método de preparação não levou à introdução de Nb₂O₅ para o interior dos poros do óxido de alumínio, pois os valores de área específica dos suportes Nb₂O₅-Al₂O₃ não foram muito diferentes em relação à alumina moldada (Al₂O₃) e foram independentes em relação a quantidade de Nb₂O₅ no suporte. Além disso, os volumes de poros, a distribuição dos diâmetros de poros e as isotermas de adsorção/dessorção diminuíram em função principalmente da mudança de ligante de γ -Al₂O₃ para Nb₂O₅. Deve-se levar em conta, ainda que o material resultante (Nb₂O₅-Al₂O₃), após a calcinação, foi submetido a peptização, moldagem por extrusão e esferoidização, o que pode indicar uma maior compactação da nióbia sobre a alumina. Por outro lado, no presente trabalho, a mistura física entre o óxido de nióbio e alumina resultou na formação de duas regiões da distribuição de raio de poros, em que possivelmente as propriedades texturais de ambos os óxidos foram preservados, à medida que os materiais não foram submetidos à autoclavagem e às etapas subsequentes de compactação.

A redução dos valores da área específica e volume de poros dos suportes foram observados no presente trabalho com o aumento gradual do teor mássico de 5% para 10% de Sr. Por outro lado, os autores Putra *et al.* (2011) verificaram o aumento das áreas específicas com a adição de estrôncio, com catalisadores V-Mo/ γ -Al₂O₃ e Sr-V-Mo/ γ -Al₂O₃ (Sr:V:Mo = 0,5:2:4). Além disso, após a reação de DOP a 500°C, o catalisador V-Mo/ γ -Al₂O₃ teve a mudança dos valores de S_{BET} e V_p mais significativa do que o catalisador Sr-V-Mo/ γ -Al₂O₃. Segundo os autores, o catalisador dopado com estrôncio apresentou uma menor tendência à aglomeração de espécies V superficiais após a reação, em função a uma estabilidade e menor redutibilidade proporcionadas por estrôncio, efeito esse almejado nesse trabalho, com a contribuição da interação Sr + Nb. .

Nessa linha de pesquisa, ainda se comparou a diminuição das áreas específicas entre catalisadores preparados através da co-impregnação (COI) e a impregnação sucessiva (IS) de vanádio e estrôncio, utilizando as mesmas proporções de nióbio, vanádio e estrôncio para a comparação. Segundo a Figura 34, a metodologia IS proporcionou reduções mais significativas, na qual os materiais preparados foram submetidos a dois estágios de calcinação a 500°C, a primeira para a impregnação do estrôncio e a segunda, a impregnação seguinte do vanádio, o que pode ter levado à obstrução maior de poros.

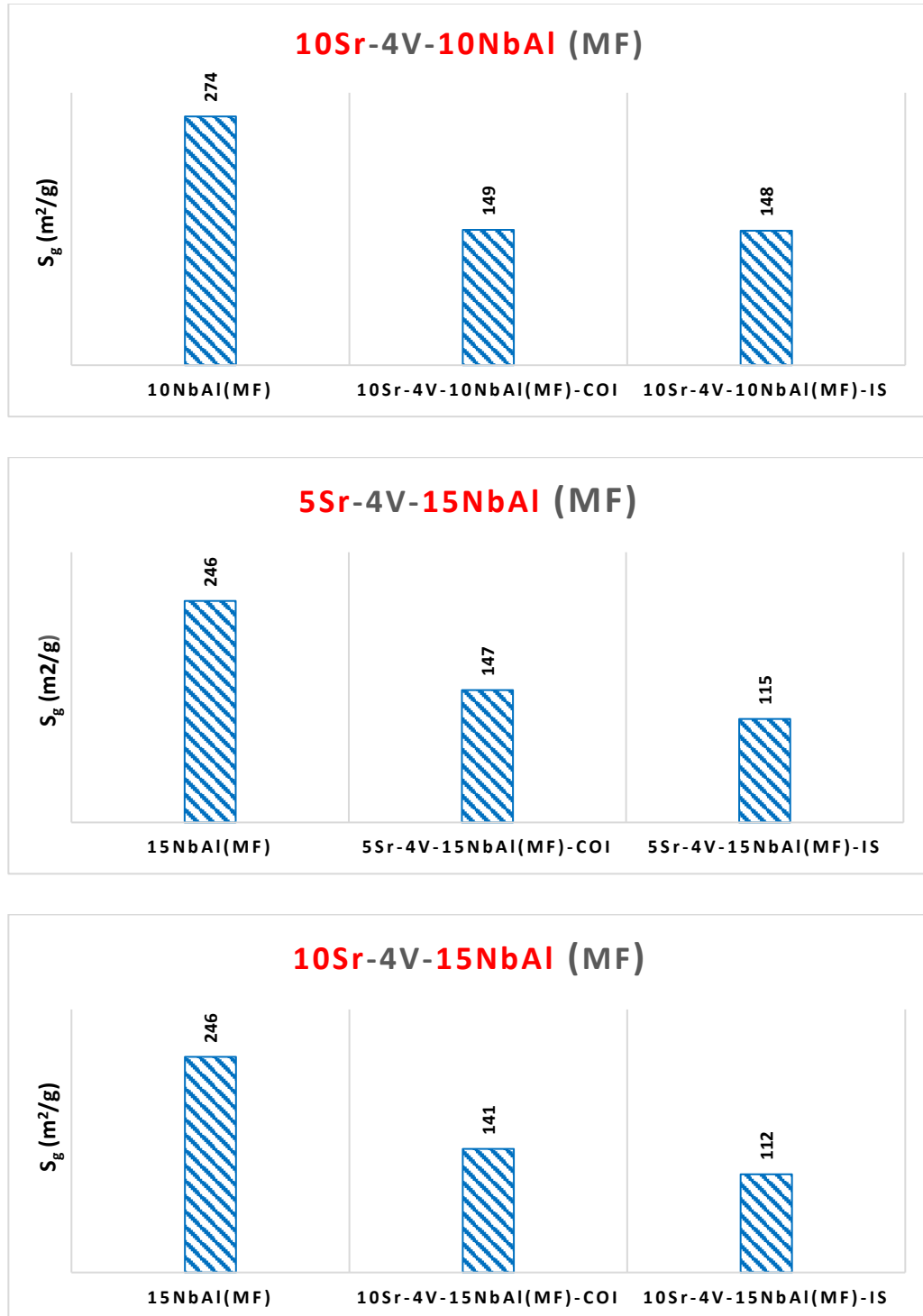
Figura 34 - Comparação entre os valores de área específica de catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI e $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS.



(continua)

(conclusão)

Figura 34 - Comparação entre os valores de área específica de catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI e $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS.

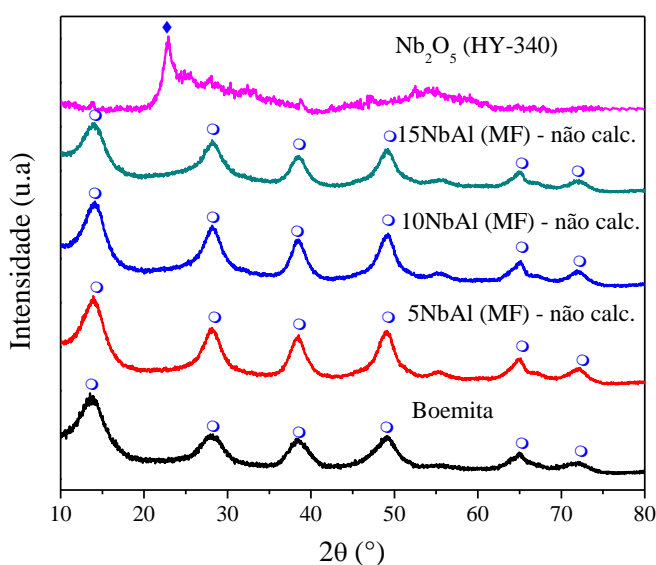


Fonte: Próprio autor

5.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOSX (DRX)

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X do precursor da alumina pura, misturada fisicamente com ácido nióbbico para os teores de $y = 5, 10$ e 15 % m/m de Nb_2O_5 antes da calcinação e ácido nióbbico puro (HY-340). O precursor da alumina foi identificado como óxido hidróxido de estrutura ortorrômbica (ICDD PDF: 05-0190, $2\theta = 13,46^\circ, 28,08^\circ, 38,58^\circ, 49,1^\circ, 64,94^\circ, 71,90^\circ$), correspondente à fase pseudo-boemita [γ - $\text{AlO}(\text{OH})$]. A adição do ácido nióbbico (HY-340) à pseudo-boemita não resultou na formação de picos referentes ao precursor do nióbio, principalmente o início do plano cristalográfico em $2\theta = 22,96^\circ$, indicando que na proporção utilizada não foi detectável pelo DRX.

Figura 35- Difratogramas de raios X do precursor pseudo-boemita e suportes $y\text{NbAl}$ (MF) não calcinados. Picos (○) referentes à fase boemita. e (◆) à fase de Nb_2O_5 (HY-340).

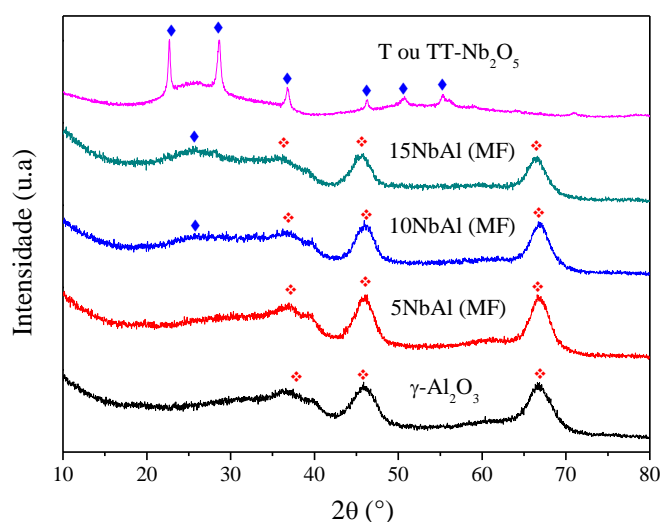


Fonte: Próprio autor

Os difratogramas de raios X de Nb_2O_5 mássico e de suportes Al_2O_3 e $y\text{NbAl}$ (MF) estão representados na Figura 36. A calcinação do precursor óxido de nióbio hidratado (HY-340) a 500°C resultou na formação de Nb_2O_5 de estrutura hexagonal correspondente às fases T ou TT- Nb_2O_5 (ICDD PDF: 07-0061: $22,64^\circ, 28,67^\circ, 36,7^\circ, 46,24^\circ, 50,7^\circ, 55,29^\circ$). A menor cristalinidade revelada nos difratogramas pode ser em função da menor temperatura de calcinação (500°C), relacionada ao início do processo de cristalização de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. As fases T e TT- Nb_2O_5 apresentam padrões de difração de raios X similares entre si, sendo a fase TT- Nb_2O_5 considerada a forma T menos cristalina devido a presença

de impurezas (KO; WEISSMAN, 1990). Por sua vez, a calcinação a 500°C do precursor boemita [γ -AlO(OH)] resultou em γ -Al₂O₃ (ICDD PDF: 10-0425, $2\theta = 46,12^\circ, 66,86^\circ$), exibindo picos característicos em sua estrutura pouco cristalina. A mistura física entre os precursores pseudo-boemita e ácido nióbio (HY-340) e calcinados a 500°C levou à formação predominante da fase γ -Al₂O₃, com o início da formação do óxido de nióbio mássico em teores crescentes no ângulo de difração de 25,7°.

Figura 36-Difratogramas de raios X dos suportes Al₂O₃ e γ NbAl (MF) calcinados. Picos (♦) referentes à fase T ou TT – Nb₂O₅ e (◆) à fase γ -Al₂O₃.

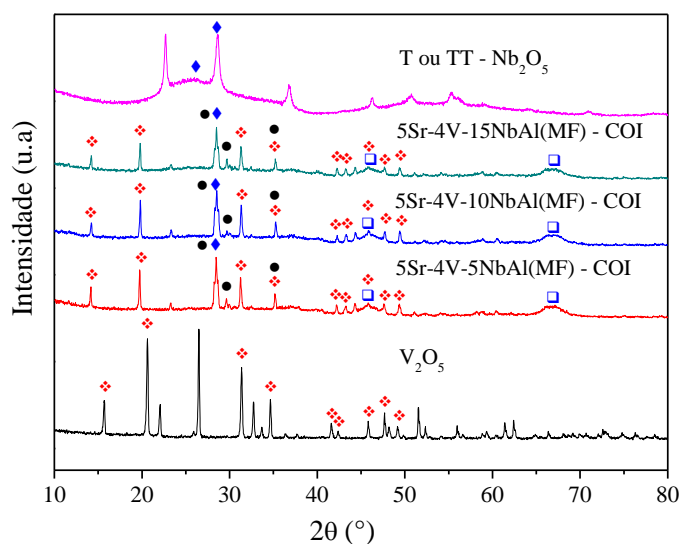


Fonte: Próprio autor

As Figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados a partir da co-impregnação de vanádio e estrôncio sobre os suportes γ NbAl(MF) e calcinados a 450°C. A co-impregnação de V e Sr resultou em menor dispersão de V e Sr, levando à formação de agregados sólidos superficiais identificados por diferentes picos de DRX. Assim, as fases V₂O₅ (ICDD PDF: 09-387: 14,3°, 19,74°, 21,3°, 35,26°, 42,2°, 43,28°, 45,9°, 47,66°, 49,43°) e Nb₂O₅ (ICDD PDF: 07-0061: 28,46°) foram identificadas se comparados respectivamente com os picos dos difratogramas das fases V₂O₅ e T ou TT – Nb₂O₅ mássicas. Porém, o ângulo de difração 25,7° revelado em γ NbAl (MF) desapareceu quando impregnado por V e Sr, o que pode indicar interferência na reflexão dos feixes de raios X causada por espécies de V e Sr, revelando somente a difração mais intensa em 28,46°. A presença de estrôncio pode estar indicada em 28,5°, conforme os autores Putra *et al.* (2011) indicaram aos catalisadores Sr-

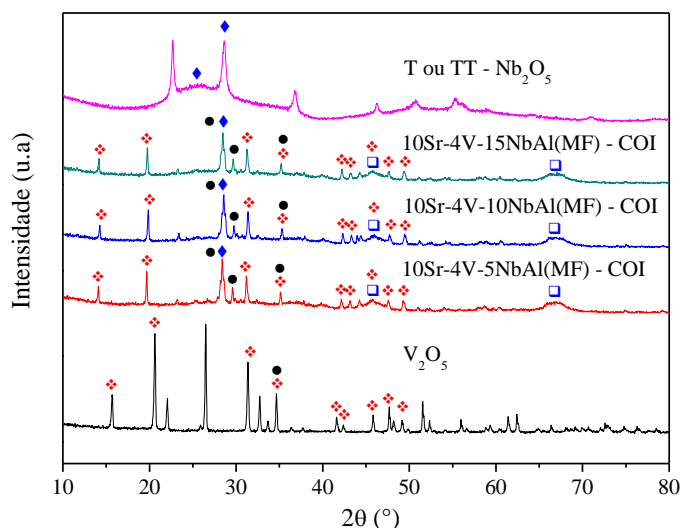
Mo-V/Al₂O₃, e em 29,6° e 35,1°, conforme a consulta da ficha ICDD PDF: 27-1304 para a estrutura de SrO.

Figura 37 - Difratogramas de raios X de V₂O₅, T ou TT – Nb₂O₅ e catalisadores 5Sr-4V-yNbAl(MF)-COI. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb₂O₅, (□) à fase γ-Al₂O₃, (●) e (◇) respectivamente às estruturas de SrO e V₂O₅.



Fonte: Próprio autor

Figura 38 - Difratogramas de raios X de V₂O₅, T ou TT – Nb₂O₅ e catalisadores 10Sr-4V-yNbAl(MF)-COI. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb₂O₅, (□) à fase γ-Al₂O₃, (●) e (◇) respectivamente às estruturas de SrO e V₂O₅.

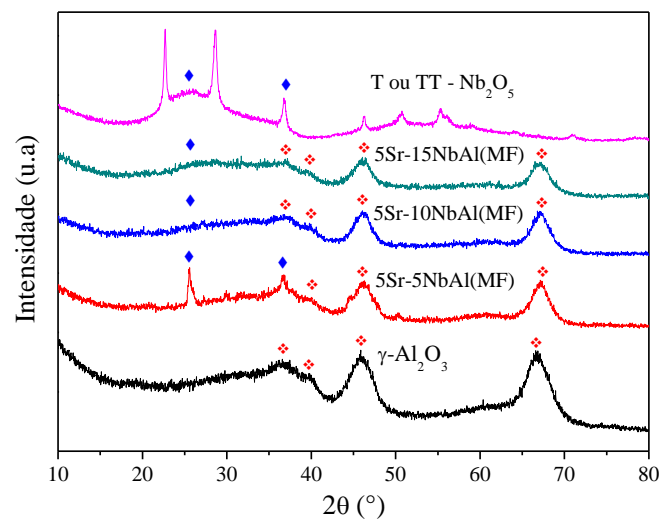


Fonte: Próprio autor

As Figuras 39 e 40 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X dos suportes yNbAl(MF) impregnados somente pelo estrôncio. Os resultados mostram uma boa dispersão das espécies de estrôncio sobre o suporte, revelando somente a fase γ-Al₂O₃ e

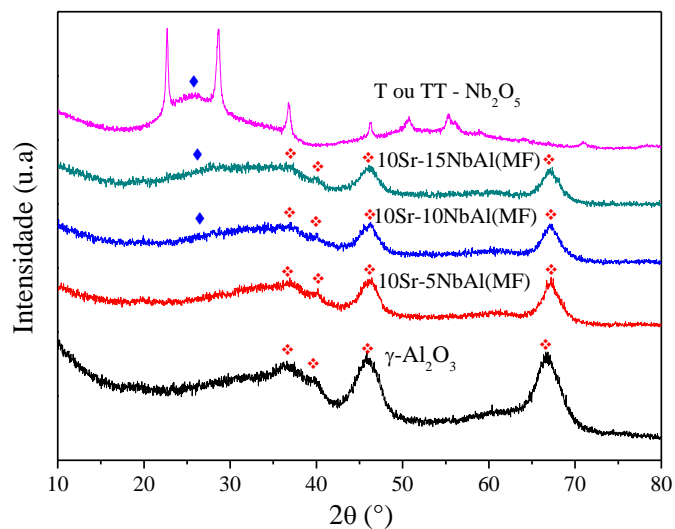
óxido de nióbio mássico. Contudo, o suporte 5Sr-5NbAl(MF) exibiu um pico em $28,5^\circ$, que pode estar associado à formação de agregados de Nb_2O_5 ou SrO, em função das condições de síntese, como a impregnação, secagem ou calcinação, que podem ocasionalmente ter levado à uma menor dispersão de espécies superficiais.

Figura 39-Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e suportes 5Sr-yNbAl (MF). Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 e (◇) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Próprio autor

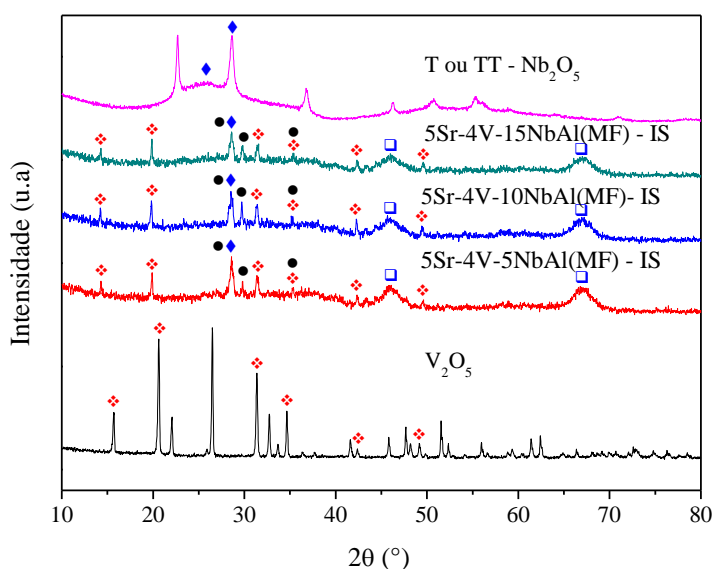
Figura 40 -Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e suportes 10Sr-yNbAl (MF). Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 e (◇) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Próprio autor

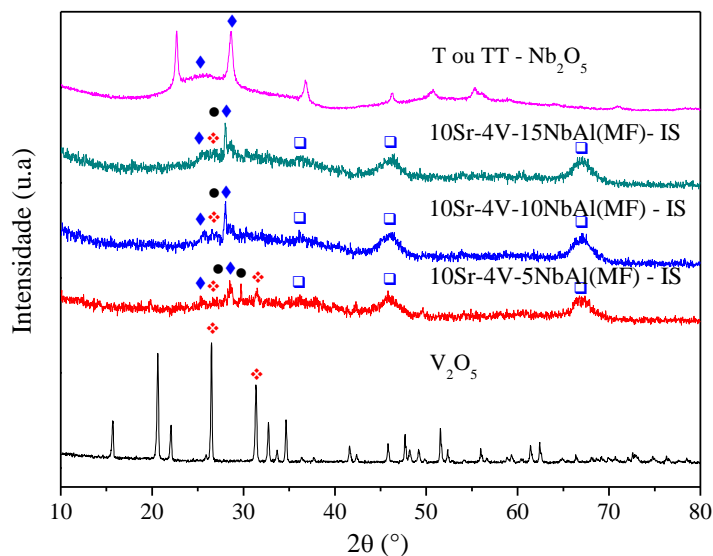
Os difratogramas de raios X dos catalisadores preparados a partir da impregnação sucessiva de estrôncio e vanádio sobre os suportes $x\text{Sr-}y\text{NbAl(MF)}$ e calcinados a 450°C estão representados nas Figuras 41 e 42. A impregnação inicial de Sr seguida pela impregnação de V também resultou em uma menor dispersão das espécies superficiais, levando à formação de agregados sólidos superficiais, porém com a presença menor de picos de DRX em relação aos catalisadores preparados pela metodologia de co-impregnação (ver Figuras 37 e 38). Portanto, os resultados indicaram uma maior distribuição da fase ativa sobre os suportes, ainda que fases cristalinas de V_2O_5 (ICDD PDF: 09-387: $14,3^\circ$, $19,74^\circ$, $31,45^\circ$, $35,26^\circ$, $42,2^\circ$, $49,43^\circ$), T ou TT- Nb_2O_5 (ICDD PDF: 07-0061: $28,46^\circ$) e SrO (ICDD PDF: 27-1304: $28,69^\circ$, $29,6^\circ$, $35,26^\circ$) tenham sido identificadas. Assim como em relação à série MF-COI, catalisadores da série MF-IS não revelaram picos situados em $25,7^\circ$, crescentes de acordo com teor mássico de nióbio em suportes $y\text{NbAl (MF)}$, devido à possível interferência na difração de raios X causada por espécies de V e Sr.

Figura 41-Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores $5\text{Sr-}4\text{V-}y\text{NbAl (MF)-IS}$. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (□) à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) e (◇) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5 .



Fonte: Próprio autor

Figura 42-Difratogramas de raios X de V_2O_5 , T ou TT – Nb_2O_5 e catalisadores 10%Sr-4V-yNbAl (MF)-IS. Picos (◆) referentes à fase T ou TT – Nb_2O_5 , (□) à fase $\gamma-Al_2O_3$, (●) e (◆) respectivamente às estruturas de SrO e V_2O_5 .



Fonte: Próprio autor

Para avaliar a interação de nióbio com vanádio, os autores Chary *et al.*(2003) prepararam catalisadores V_2O_5/Nb_2O_5 com teores mássicos de óxido de vanádio variando entre 2 e 12% por meio da impregnação úmida da solução de metavanadato de amônio e em seguida calcinados a $500^\circ C$ por 5h. Em baixos teores de vanádio, somente a fase do óxido de nióbio, na forma T ou TT, bem cristalizada, foi observada com as espécies de vanádio bem dispersas. Uma mistura dos óxidos de vanádio e nióbio tais como $\beta-(Nb,V)_2O_5$ foi formada para maiores teores de vanádio (<6%), aumentando a sua concentração para maiores quantidades de óxido de vanádio. Segundo os autores, na fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$, os átomos de vanádio substituem o nióbio presente nos sítios tetraédricos isolados na junção das estruturas NbO_6 octaédricas. Nesse presente trabalho, não se descarta a formação de componentes $\beta-(Nb,V)_2O_5$, inclusive com a presença de Nb_2O_5 mássico com alumina, causada pela menor dispersão do óxido de vanádio na presença de estrôncio.

Soares *et al.* (2017) prepararam suportes Nb_2O_5/Al_2O_3 por meio de mistura física entre os precursores gibsita e boemita como ligante na moldagem, e o óxido de nióbio hidratado (HY-340), para teores de 10, 20 e 30% m/m de Nb_2O_5 . A gibsita e o ácido

nióbico foram autoclavados separadamente por HNO_3 e ácido oxálico, respectivamente, e em seguida, o material misturado foi seco a 60°C , peptizado, moldado por extrusão, esferoidizado e calcinado a 600°C por 5h. Os óxidos suportes obtidos exibiram picos de baixa intensidade referentes ao óxido de nióbio, além de crescentes de acordo com teor mássico do mesmo, associados à estrutura amorfa de óxido de nióbio sobre a fase predominante da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparativamente, os resultados estiveram de acordo com as análises por DRX dos suportes $\gamma\text{NbAl(MF)}$ sintetizados para esse presente estudo, utilizando a fase boemita como precursor da alumina, ainda que não submetidos à tratamentos ácidos e peptização. Portanto, as fases de óxido de nióbio identificadas no difratogramas de raios X seguiram a mesma tendência, de acordo com a metodologia de síntese.

Os autores Botelho (2010) e Paulino *et al.* (2007) prepararam suportes nióbio-alumina a partir da mistura física entre os precursores boemita comercial (Catapal A) e ácido nióbico (HY-340), em que cada grupo de autores calcinaram respectivamente a 400°C e 600°C por 6h, e os materiais resultantes submetidos a tratamentos ácidos. Os resultados das análises por DRX de ambos os autores revelaram picos de óxido de nióbio de intensidade crescente de acordo com o teor de nióbio sobre a estrutura do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O comportamento da fase de óxido de nióbio do presente trabalho, portanto, também seguiu o mesmo padrão, ainda que os materiais nióbio-alumina preparados foram calcinados a 500°C , e assim as fases dos óxidos presentes nos difratogramas de raios X estiveram de acordo com a metodologia de síntese da mistura física.

A menor dispersão das espécies de V superficiais e a formação de compostos mássicos, possivelmente associados ao vanádio, nióbio e estrôncio, nos catalisadores preparados no presente trabalho, podem estar relacionadas ao método de impregnação, suporte nióbio-alumina preparado e a interação do vanádio com estrôncio. A formação da fase mássica foi observada pelos autores Putra *et al.* (2011), em que análises de DRX indicaram a presença de VO_2 , $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$, MoO_3 e Al_2O_3 em sistemas de $\text{Sr-V-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Sr}:\text{V}:\text{Mo} = 0,5:2:4$) sintetizados. Além disso, o catalisador dopado mostrou-se mais estável na reação de DOP a 500°C . O catalisador $\text{V-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sem a presença do estrôncio, indicou a presença de VO_2 , $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$, MoO_3 e Al_2O_3 , porém quando testado exibiu um pico adicional em 2θ entre $25\text{-}27^\circ$, devido à possível mudança de fase na superfície (VO_2 e $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ para V_2O_5 e MoO_3 para MoO_2). Os autores atribuíram essa mudança a um processo de sinterização resultante da migração de átomos de um cristalito

para outro entre as superfícies, aumentando a possibilidade da formação de uma nova fase. Por sua vez, o catalisador Sr-V-Mo/ γ -Al₂O₃, com o pico adicional ao redor de 28° relacionado ao estrôncio, quando utilizado, apresentou um padrão de difração de raios X similar ao catalisador não testado, indicando a estabilidade da superfície durante a reação de DOP proporcionada pelo estrôncio.

A presença do estrôncio pode aumentar a estabilidade no sistema de vanádio suportado em nióbio-alumina, estabilidade que pode ser reforçada na presença de nióbio em fase mássica.

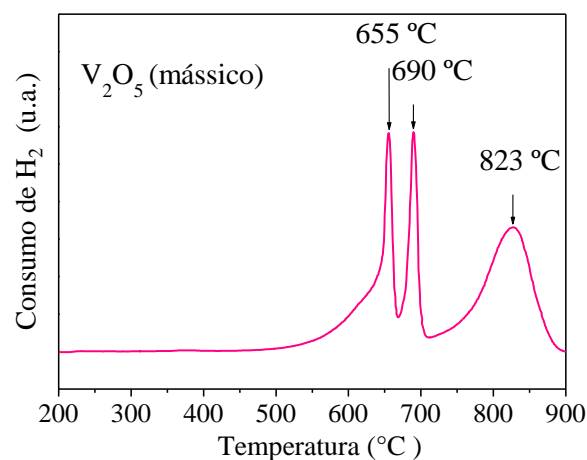
5.1.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

O teste de redução à temperatura programa (RTP) para a avaliação de propriedades redox de catalisadores modificados por estrôncio pode ser modelado de acordo com a seguinte equação (28):



O hidrogênio atômico, após a dissociação de H₂, interage com sítios O superficiais formando fortes ligações O-H. O elétron (e⁻) é transferido para sítios V superficiais, reduzindo-os, enquanto átomos de H são ancorados em diferentes sítios O superficiais (LEWANDOWSKA *et al.*, 2008).

O perfil de redução à temperatura programada do V₂O₅ mássico, representado na Figura 43, exibiu três picos de redução, que estão associados às seguintes etapas sequenciais de redução, de acordo com cada temperatura: V₂O₅ → V₆O₁₃ (655°C); V₆O₁₃ → V₂O₄ (690°C); V₂O₄ → V₂O₃ (823°C). Nessa sequência, o vanádio (V⁺⁵) é reduzido às espécies V^{+4,33}, V⁺⁴ e V⁺³. Os resultados de perfis de RTP de óxido de vanádio com três picos de redução foram reportados pelos autores Bosch *et al.* (1984), Koranne *et al.* (1994), Lewandowska e Bañares (2006), Chary *et al.* (2003), entre outros. Contudo, outros estudos mostraram resultados diferentes, como cinco picos obtidos por Reddy e Varma (2004) e somente um pico por Roozeboom *et al.* (1980). As diferenças reportadas na literatura podem estar relacionadas com as propriedades morfológicas do material (Ex.: área específica, porosidade), nível de impurezas e as condições de redução, como a pressão parcial de H₂ e taxas de aquecimento, tornando-se, portanto, a discussão das diferenças do resultados com dados da literatura mais difícil (REDDY; VARMA, 2004).

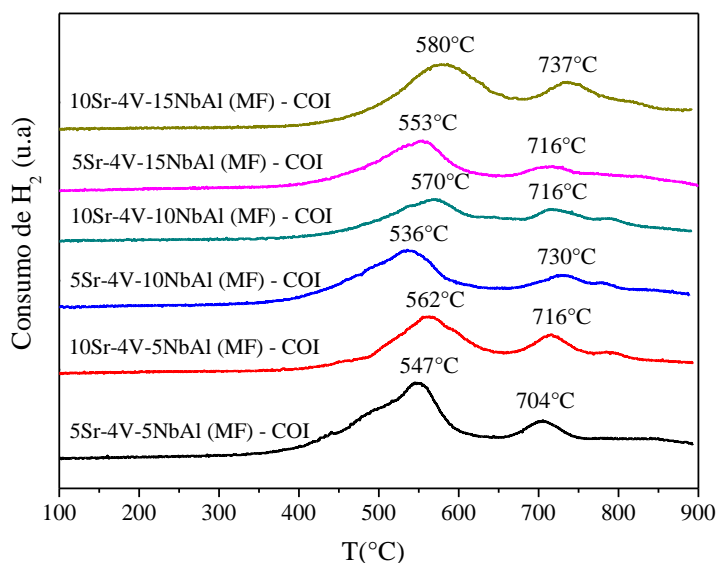
Figura 43- Perfil de RTP de V_2O_5 mássico.

Fonte: Próprio autor

A Figura 44 apresenta o perfil de redução à temperatura programada dos catalisadores da série MF-COI. Todos os catalisadores exibiram dois de picos de temperatura de máxima redução (T_{max}). O primeiro pico (536-580°C), de maior intensidade, está associado à provável redução de V_2O_5 a V_6O_{13} e o segundo pico (704-737°C), menos intenso, à redução de V_6O_{13} a V_2O_4 ou de cristalitas de V_2O_5 ou fase β - $(Nb,V)_2O_5$ (CHARY *et al.*, 2003), ou seja, estruturas mássicas que foram reveladas nas análises de DRX. Estruturas mássicas dos compostos apresentam uma maior limitação difusional em relação às espécies superficiais de vanádio bem dispersas e, portanto, a redução máxima ocorre em maiores temperaturas, quando submetidas nas mesmas condições de análise (REDDY; VARMA, 2004). O segundo pico pode também estar associado à redução de Nb_2O_5 (fase-T) para Nb_2O_4 , que ocorre em temperaturas maiores do que o óxido de vanádio (WACHS *et al.*, 2000).

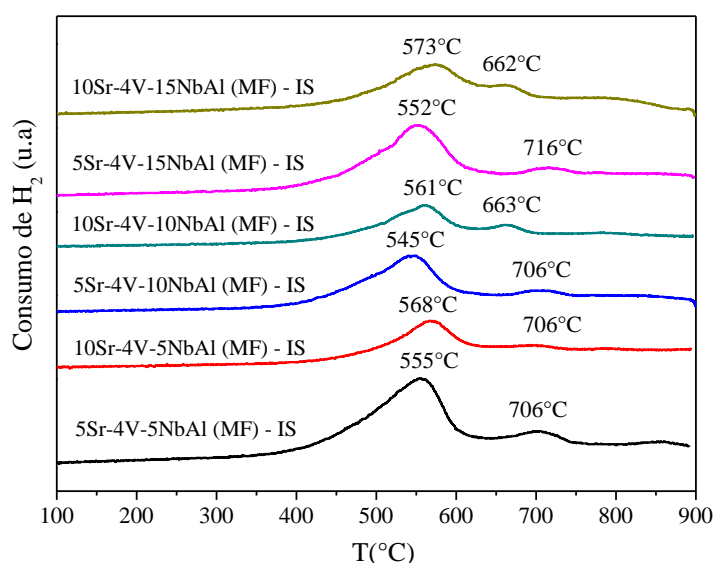
Os perfis RTP ainda mostraram o deslocamento de primeiros picos de máximo consumo de hidrogênio para maiores temperaturas de redução com o aumento do teor de estrôncio de 5 para 10% em cada suporte $yNbAl(MF)$. O resultado mostra, portanto, menores redutibilidades causados pelo estrôncio, que podem levar também a uma maior estabilização de atividade dos catalisadores (PUTRA *et al.*, 2012b).

Figura 44- Perfis de RTP dos catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-COI}$.



Fonte: Próprio autor

A Figura 45 mostra o perfil de RTP dos catalisadores da série MF-IS. Assim como para a série MF-COI, o aumento do teor de estrôncio de 5 para 10% resultou no deslocamento de primeiros picos de redução de V_2O_5 a V_6O_{13} , ($545\text{-}573^\circ\text{C}$) a maiores temperaturas, indicando, portanto, menores redutibilidades de espécies de vanádio na presença do metal alcalino terroso. O segundo pico ($662^\circ\text{C}\text{-}716^\circ\text{C}$) está possivelmente associado à redução de V_6O_{13} a V_2O_4 ou de cristalitos de V_2O_5 ou fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ (CHARY *et al.*, 2003). No entanto, catalisadores 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS e 10Sr-4V-15NbAl (MF)-IS apresentaram picos em torno de $662\text{-}663^\circ\text{C}$, diferentemente dos demais na faixa $706\text{-}716^\circ\text{C}$, e são os que indicam a menor presença da fase mássica nos difratogramas de raios X. O catalisador 10Sr-4V-15NbAl (MF)-IS, mostrou o caráter menos redutível, devido a maiores teores de estrôncio e nióbio, que promoveram uma maior interação com espécies de vanádio, inibindo a redução por H_2 .

Figura 45- Perfis de RTP dos catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$.

Fonte: Próprio autor

Catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com teores de V_2O_5 entre 2-12 %, foram preparados pelos autores Chary *et al.* (2003), a partir da impregnação úmida da solução aquosa de metavanato de amônio, e em seguida calcinados a 500°C por 5h. Nas condições das análises de RTP estabelecidas para a mistura de gases redutores de 5% de H_2/Ar num fluxo de 50 ml/min, dois picos de redução foram exibidos: o primeiro na faixa de $500\text{-}700^\circ\text{C}$, atribuído à redução de vanádio, e o segundo, em torno de 902°C , devido à redução de nióbio. Os autores ainda observaram o deslocamento de primeiros picos para maiores T_{max} com a formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ ou espécies V_2O_5 cristalinas, identificadas através das análises de raios X, devido à menor dispersão das espécies superficiais de vanádio para o teor mais elevado do mesmo (6% >). No presente trabalho, observou-se também dois picos de redução, que foram atribuídos à redução de espécies de vanádio e compostos mássicos formados, sendo esses últimos possivelmente relacionados ao segundo pico de redutibilidade menor, com a contribuição do ligante nióbio ou agregados cristalinos superficiais.

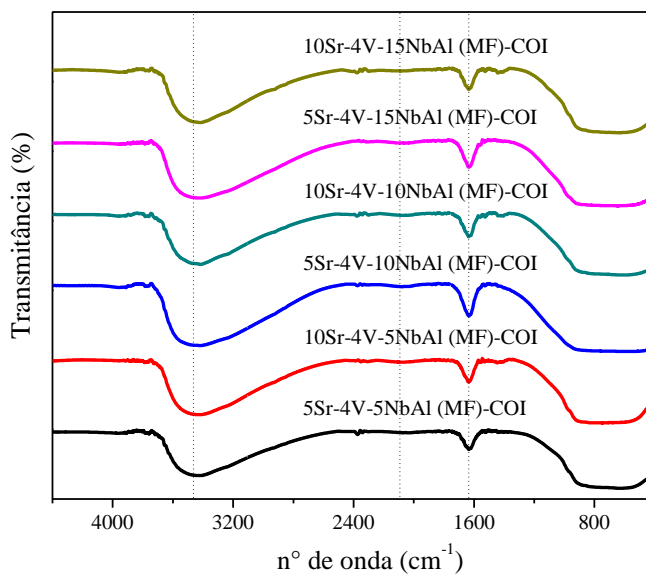
Para teores mais elevados de vanádio nos catalisadores de óxido de vanádio suportado em alumina, V_2O_5 na faixa entre 15-25%, preparados pelos autores Reddy e Varma (2004), o segundo ($550\text{-}575^\circ\text{C}$) e terceiro ($600\text{-}630^\circ\text{C}$) picos de redução foram relacionados à redução de V_2O_5 mássico respectivamente para V_2O_4 e V_2O_3 . Nesse

trabalho, não descarta-se a redução de possíveis agregados cristalinos V_2O_5 , porém como ocorreu em maiores temperaturas de redução (706-734°C), indica a possibilidade de ocorrer com compostos com uma maior limitação difusional para a redução.

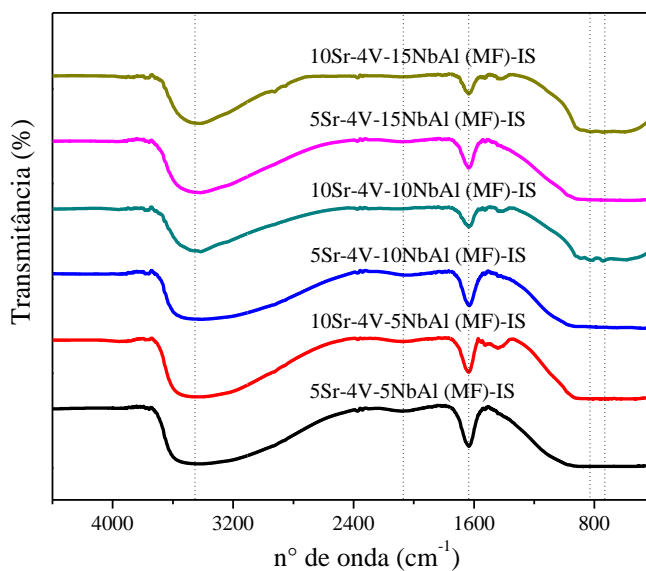
Assim como efeito dopante de outros aditivos alcalinos, como potássio, a forte interação entre V_2O_5 , de caráter predominantemente ácido, e estrôncio, essencialmente básico, levou a menores redutibilidades (LEMONIDOU *et al.*, 2000; CORTEZ *et al.*, 2003).

5.1.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As Figuras 46 e 47 apresentam, respectivamente, os espectros de FTIR, respectivamente, de catalisadores da série MF-COI e MF-IS. Em todos os catalisadores, foi observada uma banda mais alargada, em torno de 3450 cm^{-1} , relacionada aos grupos hidroxilas das ligações Al-OH (USHARANI; RAJENDRAN, 2018) e Nb-OH (CARDOSO *et al.*, 2012). A banda em 1635 cm^{-1} foi atribuída às moléculas de água adsorvidas na superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Nb_2O_5 em fase mássica (USHARANI; RAJENDRAN, 2018; CARDOSO *et al.*, 2012). Uma banda menos perceptível foi observada em 2073 cm^{-1} que pode estar relacionada ao estiramento de ligações V=O superficiais, indicando a presença de agregados de vanádio sobre os suportes $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (MF), embora outra banda característica V=O terminal (1018 cm^{-1}) não tem sido detectada (ABDELDAYEM, 2004). Nos catalisadores com maiores teores de estrôncio e nióbio ($x = 10\%$ m/m Sr; $y = 10$ e 15% m/m de Nb_2O_5) impregnados sucessivamente (IS) (Figura 47), modos de vibração de estiramento em V-O (817 cm^{-1}) e flexão em V-O-V (743 cm^{-1}) puderam ser detectados (MARGONI *et al.*, 2017). Observou-se ainda uma tendência à atenuação da região de estiramento de ligações -OH com teor crescente de estrôncio para 10% m/m, atribuindo-se a um maior recobrimento de íons Sr sobre a superfície da alumina e nióbia como matrix dos catalisadores.

Figura 46 – Espectros FTIR de catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-COI}$.

Fonte: Próprio autor

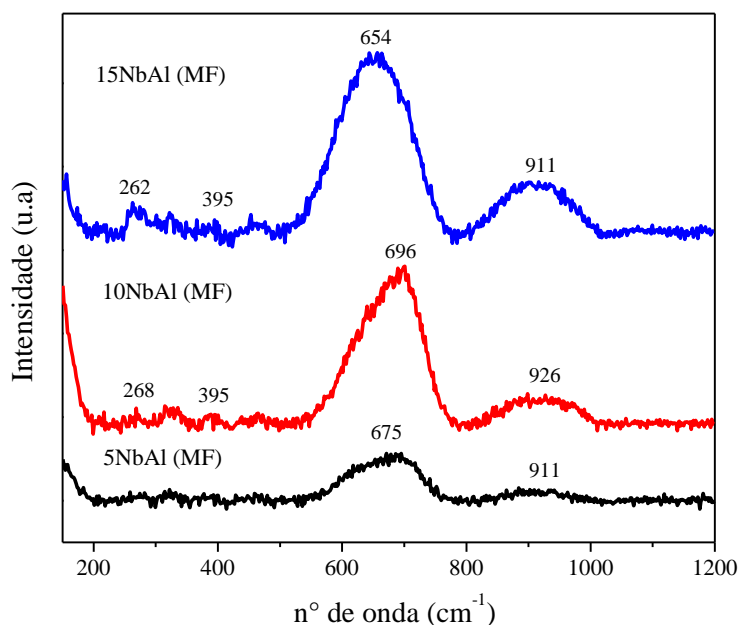
Figura 47 – Espectros FTIR de catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$.

Fonte: Próprio autor

5.1.6 ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN

A Figura 48 apresenta os espectros Raman para os suportes 5NbAl (MF), 10NbAl (MF) e 15NbAl (MF). Os espectros Raman revelaram a presença de óxido de nióbio mássico sobre a alumina, à medida que diferentes modos de vibração de componentes tipo T-Nb₂O₅ foram identificados. A presença das bandas mais intensas situadas entre ~650 e 675 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento Nb-O proveniente de uma pequena distorção de poliedros NbO₆, NbO₇ e NbO₈. O modo de vibração observado entre 200 e 300 cm⁻¹ caracteriza a fase TT-Nb₂O₅ (psedohexagonal), sendo referente ao estiramento O-Nb-O. A banda situada em maior número de onda, ~900 cm⁻¹, refere-se ao estiramento de Nb=O que corresponde ao NbO₆ com elevado grau de distorção (JEHNG; WACHS, 1990; VENTURA *et al.*, 2017). Além disso, observou-se o aumento da intensidade das bandas com o aumento da proporção mássica de nióbio sobre a alumina, indicando uma maior predominância da estrutura cristalina do óxido do nióbio mássico.

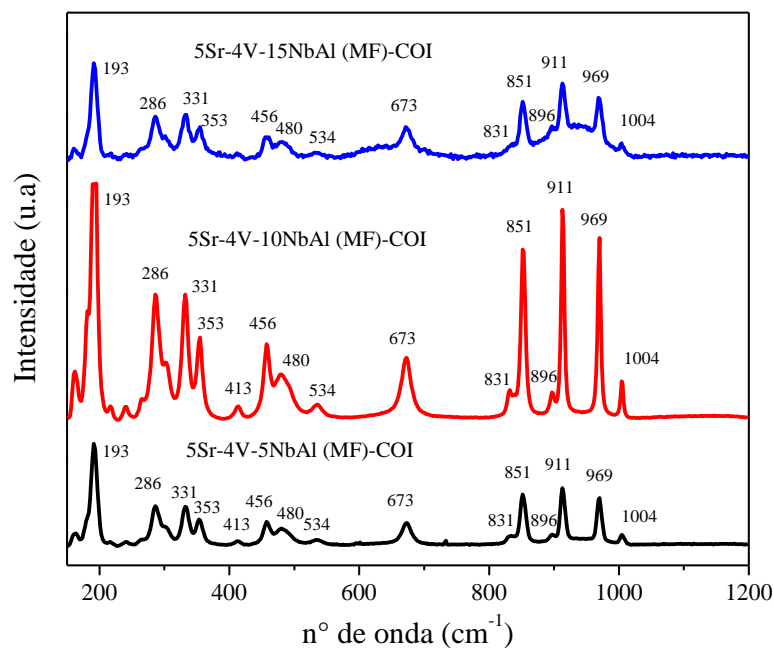
Figura 48 – Espectros Raman de suportes γ NbAl (MF).



Fonte: Próprio autor

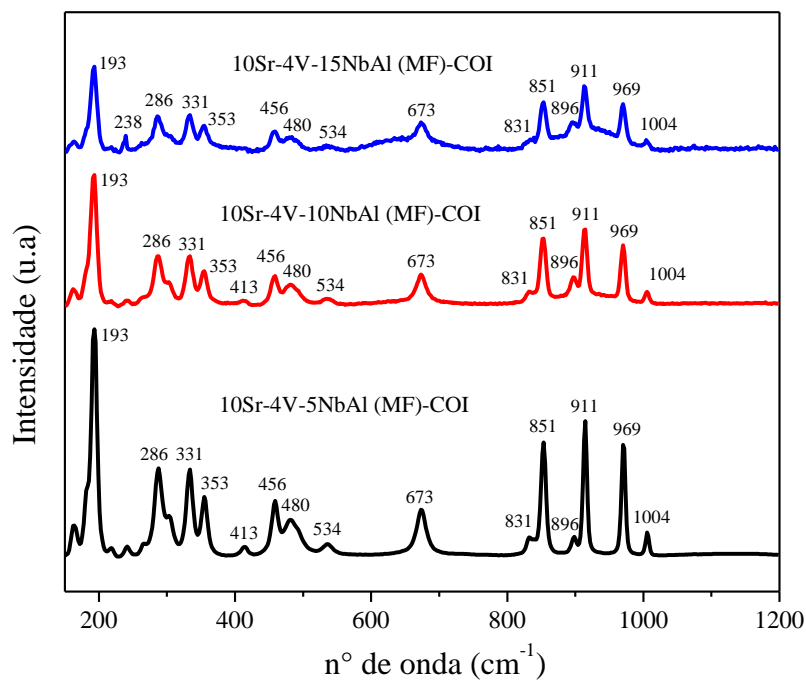
As Figuras 49 e 50 apresentam os espectros Raman dos catalisadores da série MF-COI. Os catalisadores exibiram bandas características à fase cristalina ortorrômbica de V_2O_5 (193, 286, 305, 413, 480, 534 e 1004 cm^{-1}) (SANCHEZ *et al.*, 1982; KODURU *et al.*, 2013; DHANANJAYA *et al.*, 2017), em que a presença desses cristalitos foram confirmados nas análises de DRX. As bandas Raman em 969 e 1004 cm^{-1} podem estar relacionadas ao estiramento de ligações $V=O$ superficiais de possíveis fases Nb-V-O amorfas, sendo $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ atribuída à fase $Nb_{18}V_4O_{55}$ (ZHAO *et al.*, 2003; MOGGI *et al.*, 2005). Além disso, as bandas em 331 , 353 , 456 cm^{-1} sugerem a formação de estruturas similares à fase $\beta\text{-}V_2O_5$ (BADDOUR-HADJEAN *et al.*, 2012; SHVETS *et al.*, 2018). A estrutura cristalina da fase T ou TT- Nb_2O_5 se revelou em bandas Raman (673 e 911 cm^{-1}) mais definidas em relação às mesmas bandas espectrais dos suportes $\gamma\text{-}Nb_2O_5$ (MF) (JEHNG; WACHS, 1990). Com as bandas menos intensas situadas em 831 e 896 cm^{-1} pode ser o indicativo da formação de óxidos mistos, tais como $\beta\text{-}(Nb,V)_2O_5$ e VNb_9O_{25} , com as estruturas similares à fase $H\text{-}Nb_2O_5$ (MCCONNEL *et al.*, 1975; CHARY *et al.*, 2003). Tais nanopartículas associadas ao vanádio e nióbio, no entanto, podem não ter sido detectadas nas análises de DRX. Ainda, a banda definida em 851 cm^{-1} pode indicar a presença do estrôncio (WAAL *et al.*, 1998). Além disso, o espectro Raman do óxido de nióbio tornou-se mais evidente para o teor mais elevado de nióbio ($y = 15\%$ m/m de Nb_2O_5), atenuando a intensidade dos espectros de estruturas cristalinas; o que pode estar em função da dificuldade no espalhamento da radiação causada pelo maior presença de óxido de nióbio.

Figura 49 – Espectros Raman de catalisadores 5Sr-4V-yNbAl (MF)-COI.



Fonte: Próprio autor

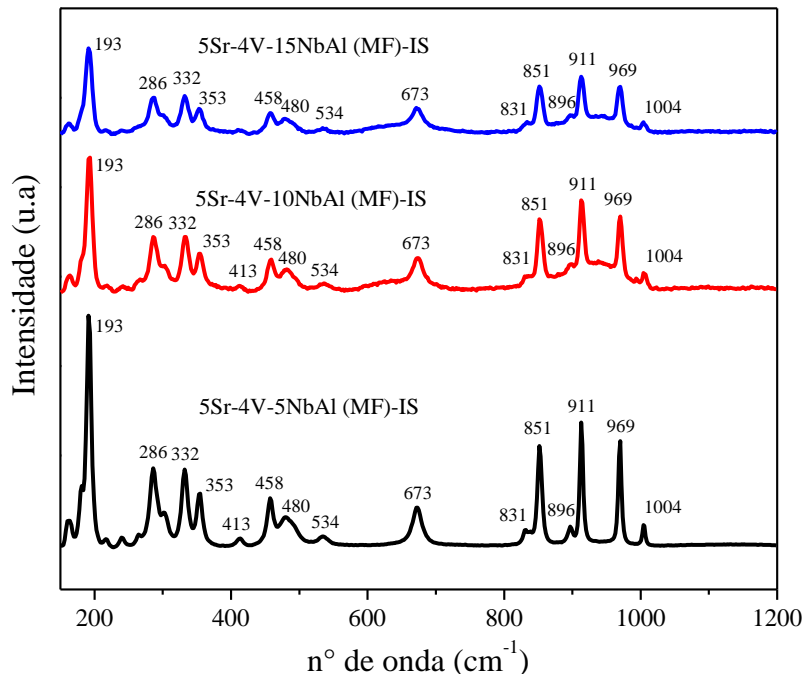
Figura 50 – Espectros Raman de catalisadores 10Sr-4V-yNbAl (MF)-COI.



Fonte: Próprio autor

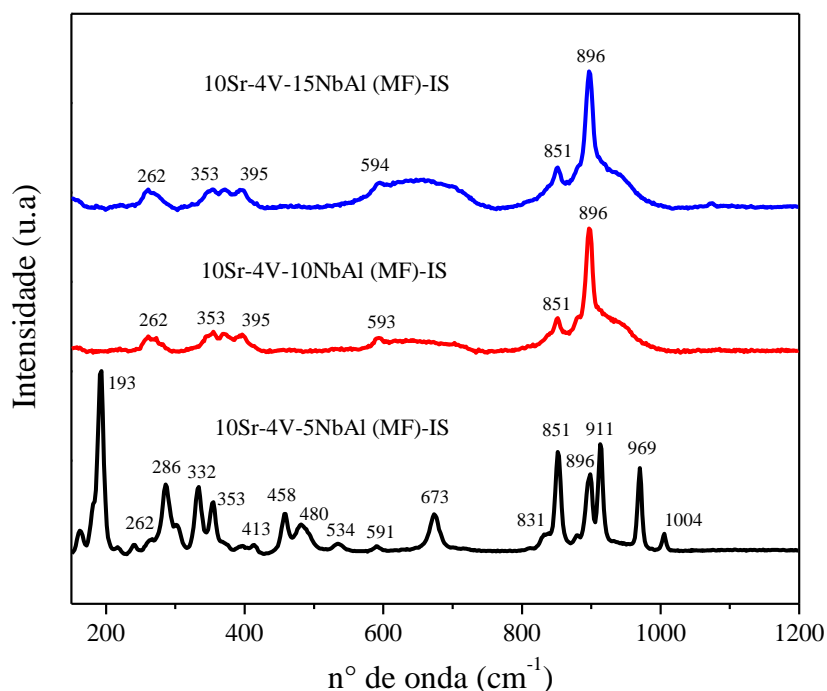
Os espectros Raman dos catalisadores da série MF-IS estão mostrados nas Figuras 51 e 52. De uma maneira análoga em relação à série MF-COI, os catalisadores exibiram também bandas correspondentes às estruturas de V_2O_5 (193, 286, 305, 413, 480, 534 e 1004 cm^{-1}), β - V_2O_5 (332, 353 e 458 cm^{-1}), T ou TT- Nb_2O_5 (673 e 911 cm^{-1}) e SrO (851 cm^{-1}), além de possíveis nanopartículas de óxidos formados entre vanádio e nióbio, como $Nb_{18}V_4O_{55}$ (969 cm^{-1}) e β - $(Nb,V)_2O_5$ ou VNb_9O_{25} (831 e 896 cm^{-1}). Na Figura 52, as proporções mássicas de nióbio ($y = 10$ e 15% m/m de Nb_2O_5) e estrôncio ($x = 10\%$ m/m Sr) mais elevadas levaram a quase ausência dos espectros referentes a agregados sólidos superficiais, o que pode indicar uma maior interferência no espalhamento da radiação; assim como a presença de menores agregados sólidos superficiais e uma solução sólida entre nióbio e vanádio (β - $(Nb,V)_2O_5$ e/ou VNb_9O_2) mais evidente nos espectros situados em 831 e 896 cm^{-1} . Em análises de DRX para tais composições nestes catalisadores, também poucos picos referentes às fases cristalinas foram revelados.

Figura 51 – Espectros Raman de catalisadores 5Sr-4V-yNbAl (MF)-IS.



Fonte: Próprio autor

Figura 52 – Espectros Raman de catalisadores 10Sr-4V-yNbAl (MF)-IS.

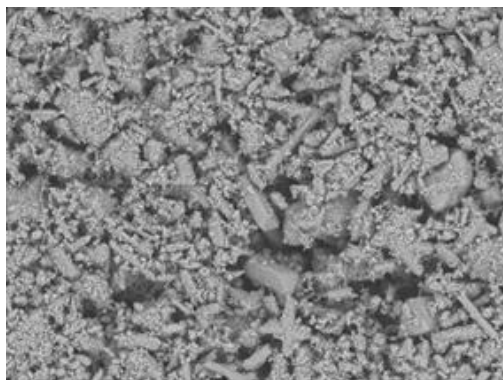
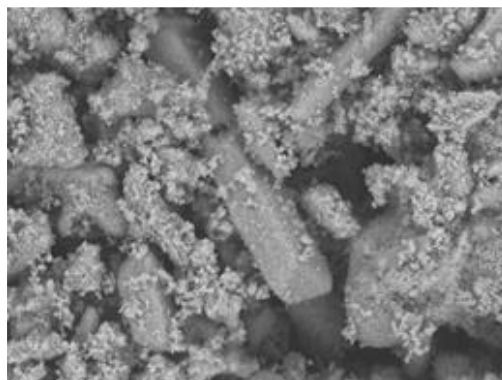


Fonte: Próprio autor

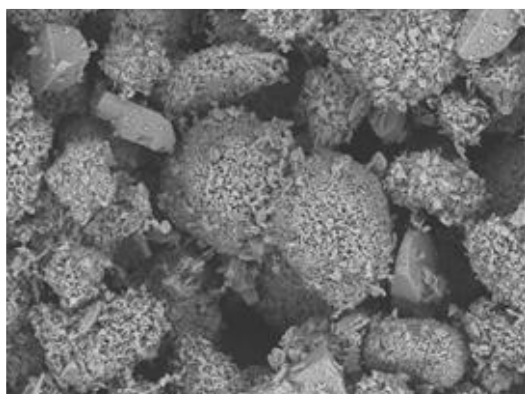
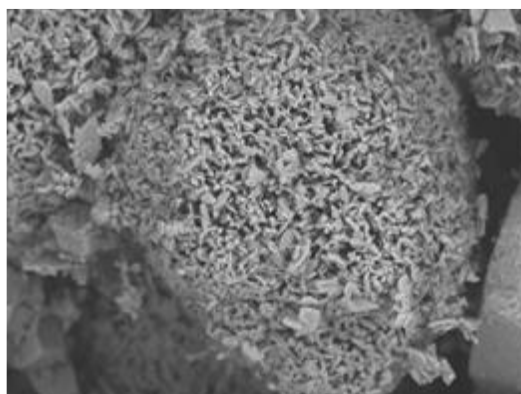
5.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por MEV de Nb_2O_5 mássico, calcinado a 500 °C, são apresentadas na Figura 53. Com ampliações de 500 e 1500 vezes, foi constatado que o material é constituído por pequenos aglomerados juntamente com bastonetes com estruturas pseudo-hexagonais correspondentes à fase TT- Nb_2O_5 . Esta fase é considerada uma fase metaestável da estrutura ortorrômbica (T) de menor cristalinidade, estabilizada por impurezas tais como OH^- , Cl^- ou vacâncias (MORAES *et al.*, 2018).

A Figura 54 revela a micrografia de V_2O_5 mássico com formação de maiores agregados sólidos, cujo aspecto é similar a um “buquê de flores”.

Figura 53 – Micrografias de Nb_2O_5 mássico.**Nb₂O₅ com ampliação de 500 vezes****Nb₂O₅ com ampliação de 1500 vezes**

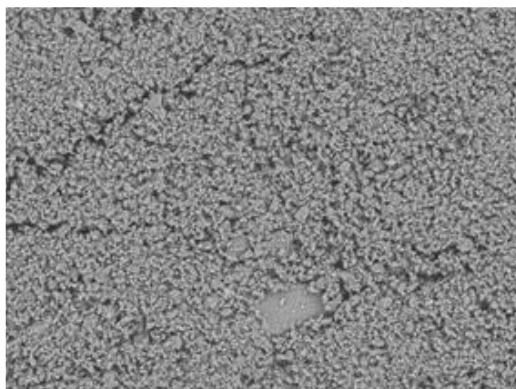
Fonte: Próprio autor

Figura 54 - Micrografias de V_2O_5 mássico.**V₂O₅ com ampliação de 500 vezes****V₂O₅ com ampliação de 1500 vezes**

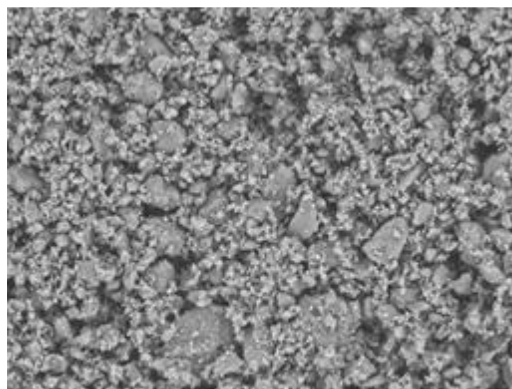
Fonte: Próprio autor

As micrografias obtidas por MEV para os suportes $yNbAl$ (MF), apresentadas na Figura 55, mostram que a mistura física entre óxido de nióbio e alumina, calcinados conjuntamente a 500°C, levaram ao desaparecimento de estruturas hexagonais da fase TT- Nb_2O_5 . O suporte 15NbAl (MF) por sua vez, apresentou uma maior proporção de agregados irregulares. O resultado, portanto, sugere a forte interação de Nb_2O_5 como ligante com Al_2O_3 (SOARES *et al.*, 2017).

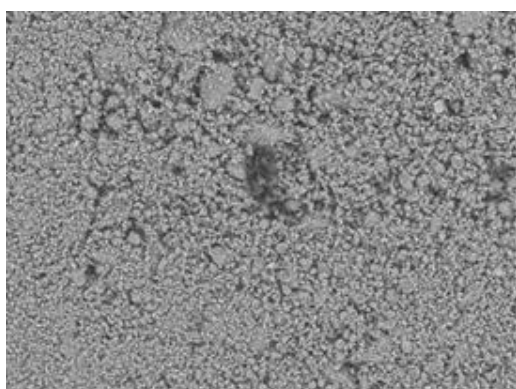
Figura 55 - Micrografias dos suportes γ NbAl (MF).



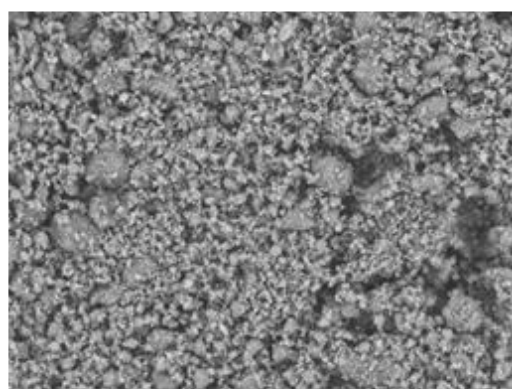
5NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes



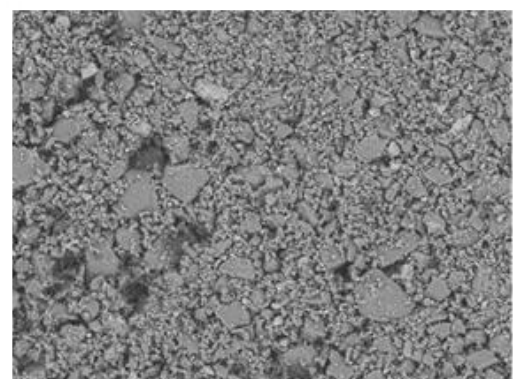
5NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes



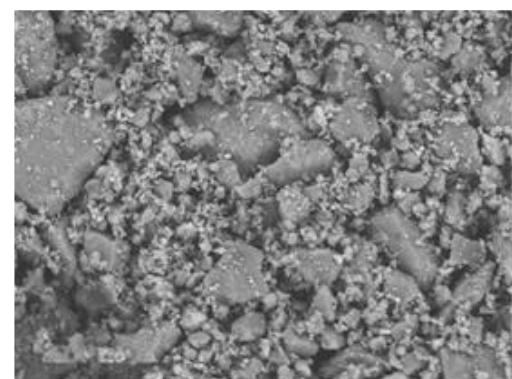
10NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes



10NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes



15NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes

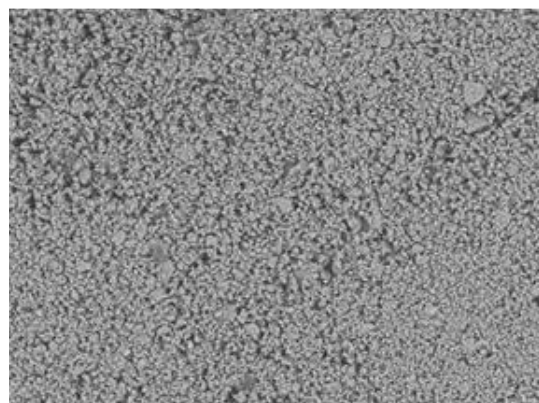


15NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes

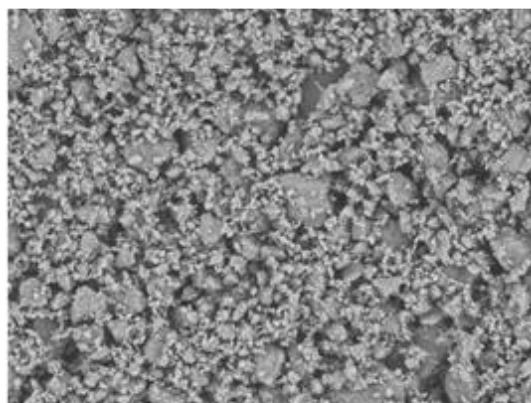
Fonte: Próprio autor

Os catalisadores 4V-yNbAl (MF), apresentados pela Figura 56, evidenciaram a presença de partículas menores e mais uniformes, indicando ausência de cristais, e, portanto, materiais de menor cristalinidade.

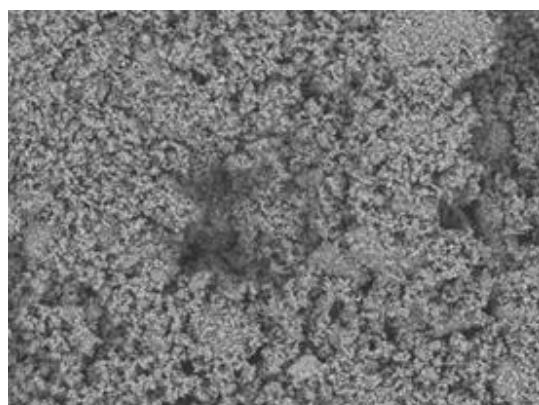
Figura 56 - Micrografias dos catalisadores 4V-yNbAl (MF).



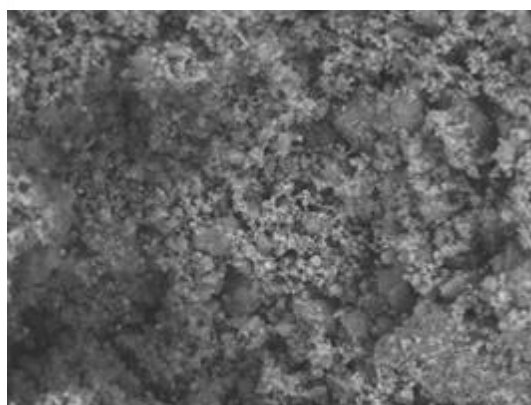
4V-5NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes



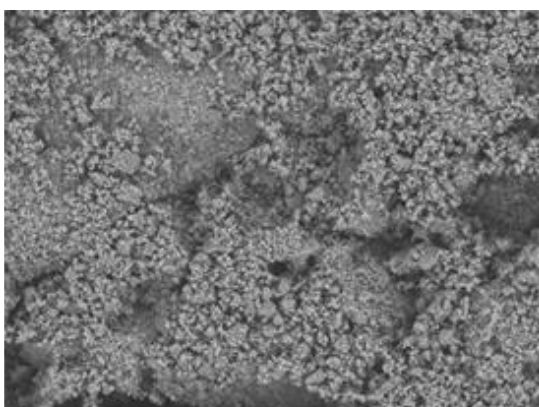
4V-5NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes



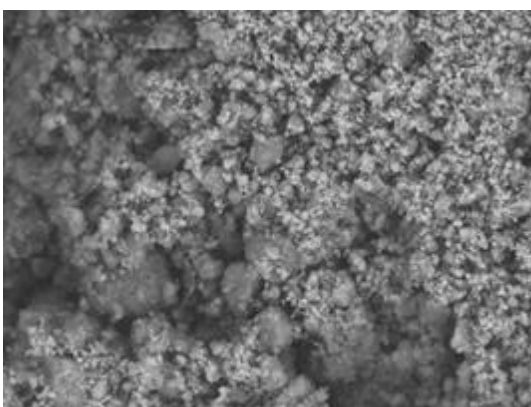
4V-10NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes



4V-10NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes



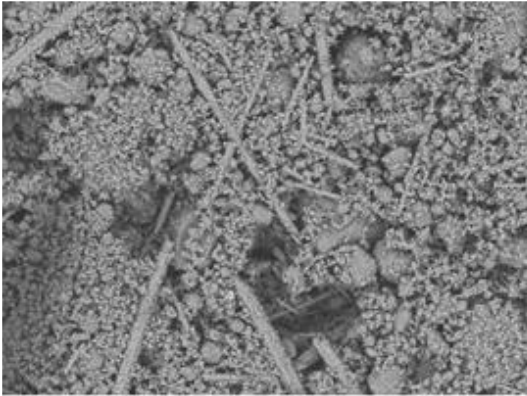
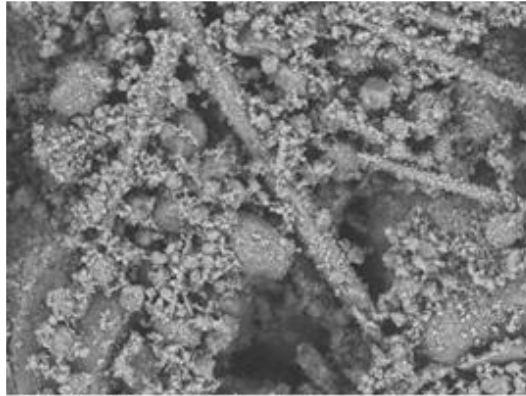
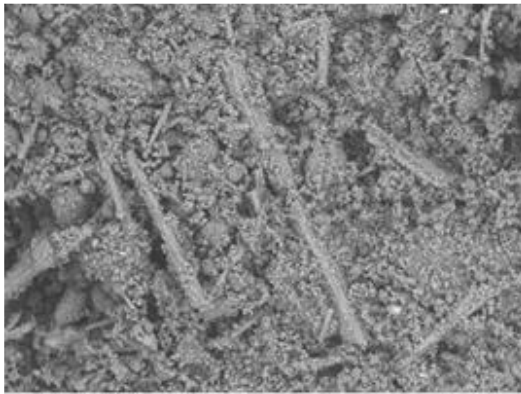
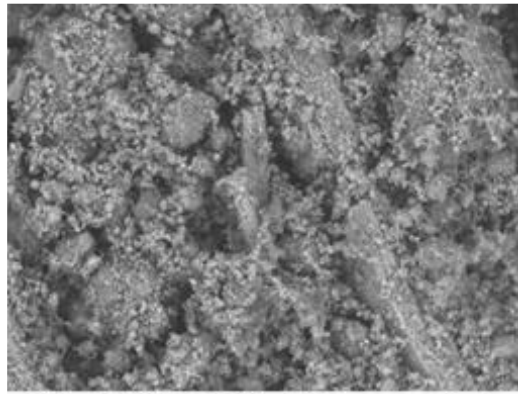
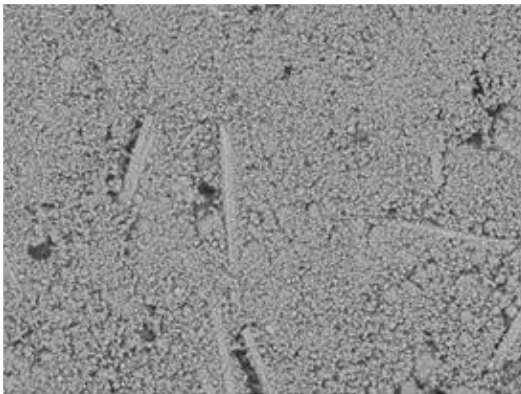
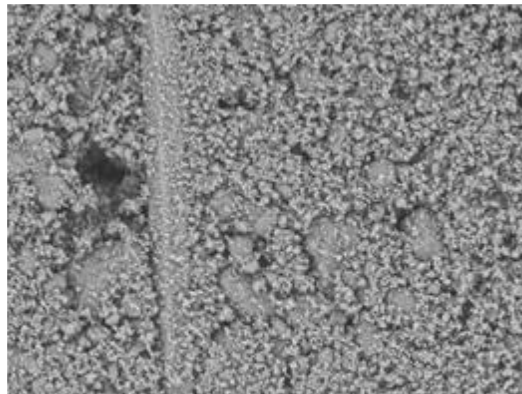
4V-15NbAl (MF) com ampliação de 500 vezes



4V-15NbAl (MF) com ampliação de 1500 vezes

Fonte: Próprio autor

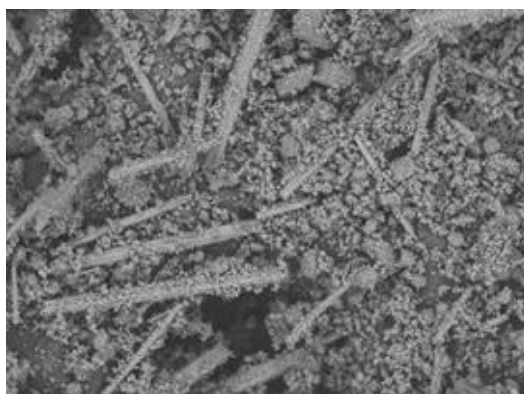
As micrografias por MEV dos catalisadores das séries MF-COI e MF-IS, apresentadas, respectivamente, pelas Figuras 57 e 58, indicaram que adição de Sr e V aos suportes γ NbAl (MF) propiciou a formação de estruturas cristalinas em forma de “tiras” e bastonetes. Tais estruturas são possivelmente relacionadas ao V_2O_5 mássico (MU *et al.*, 2015), evidenciado pelas análises de DRX e espectroscopia Raman, em função da menor dispersão de espécies V superficiais. Além disso, a formação de aglomerados de maior dimensão foi observada. Por outro lado, o catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS revelou ausência de cristais, com a distribuição mais uniforme de partículas diminutas. O catalisador 10Sr-4V-15NbAl (MF)-IS também não indicou formação de cristais, porém mostrou a coalescência importante para a formação de aglomerados maiores. Assim, os resultados de tais catalisadores com maiores teores de estrôncio e nióbio, através da impregnação sucessiva de Sr e V, estão de acordo com os resultados de DRX e espectroscopia Raman, que não indicaram a formação significativa de cristais. O recobrimento maior de Sr e Nb pode sugerir uma maior incorporação e estabilização de espécies V superficiais sobre a matriz alumina.

Figura 57 - Micrografias dos catalisadores $x\text{Sr-}4\text{V-}y\text{NbAl}$ (MF)-COI.**5Sr-4V-5NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes****5Sr-4V-5NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes****10Sr-4V-5NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes****10Sr-4V-5NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes****5Sr-4V-10NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes****5Sr-4V-10NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes**

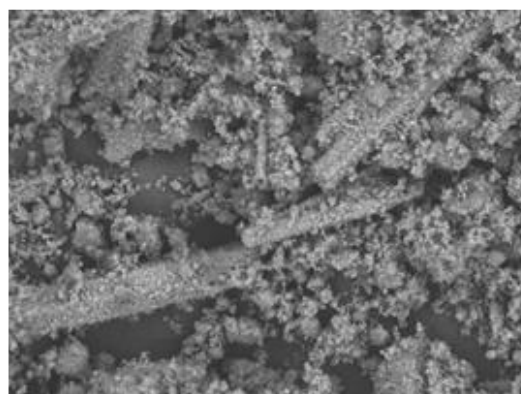
(contínua)

(conclusão)

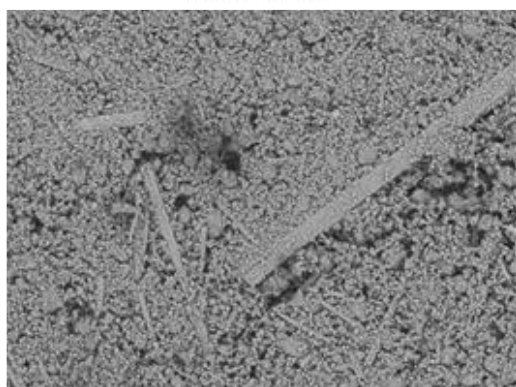
Figura 57 - Micrografias dos catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI.



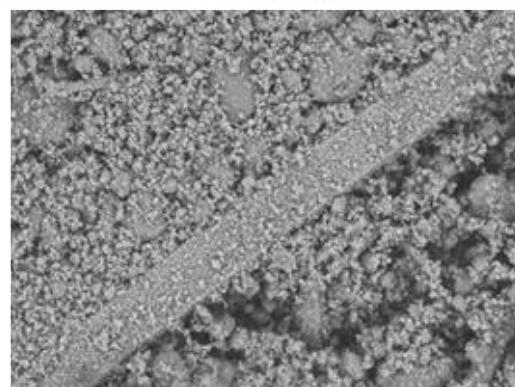
10Sr-4V-10NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes



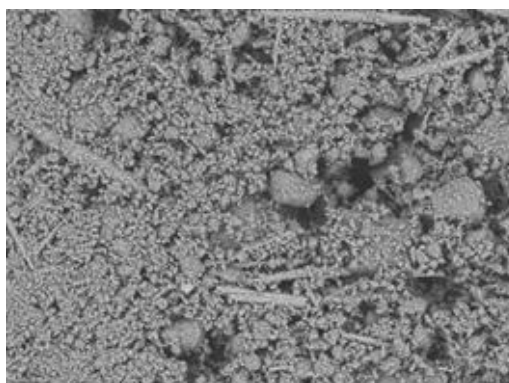
10Sr-4V-10NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes



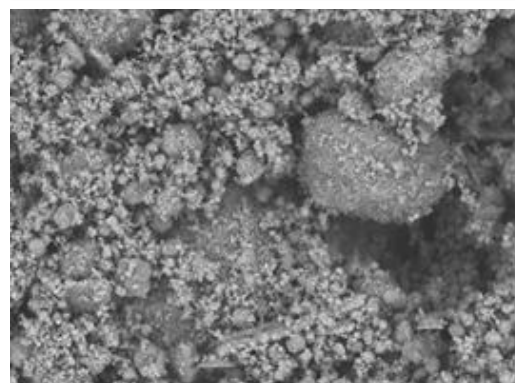
5Sr-4V-15NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes



5Sr-4V-15NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes

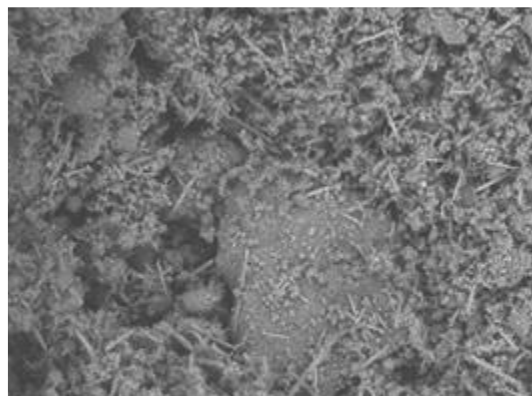
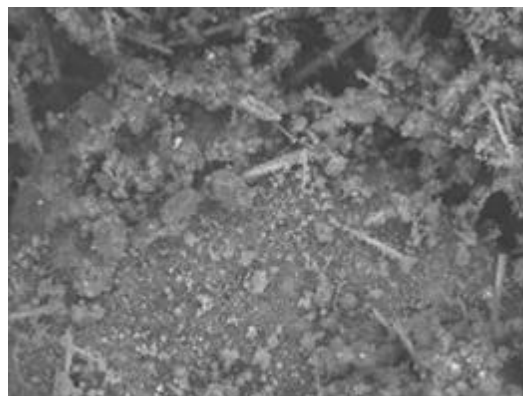
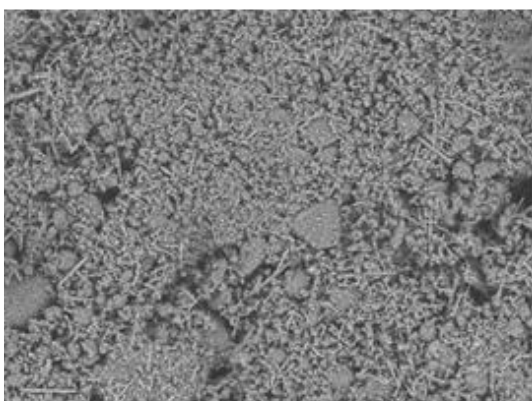
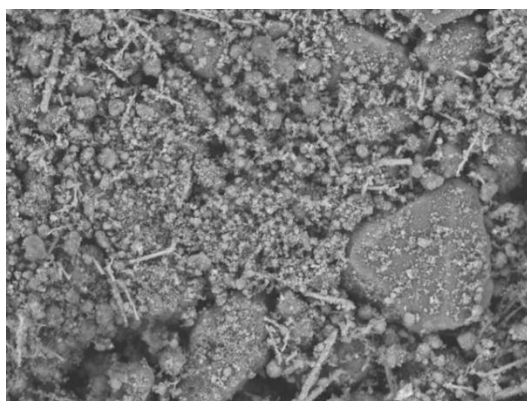
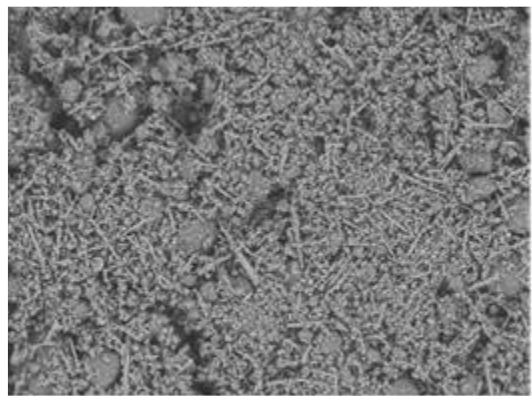
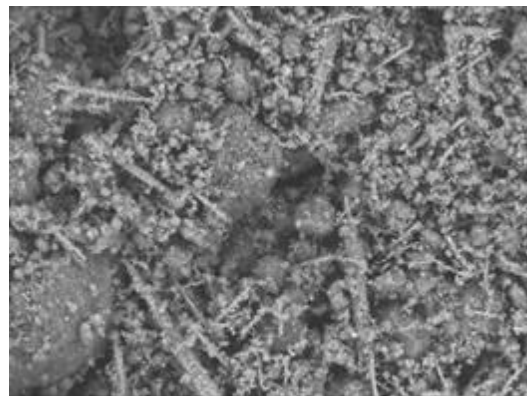


10Sr-4V-15NbAl (MF) - COI com ampliação de 500 vezes



10Sr-4V-15NbAl (MF) - COI com ampliação de 1500 vezes

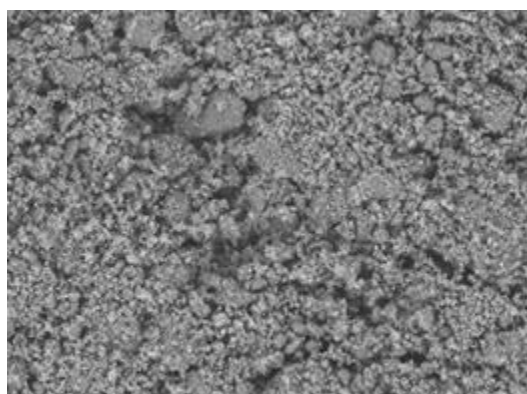
Fonte: Próprio autor

Figura 58 - Micrografias dos catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS.**5Sr-4V-5NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes****5Sr-4V-5NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes****10Sr-4V-5NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes****10Sr-4V-5NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes****5Sr-4V-10NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes****5Sr-4V-10NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes**

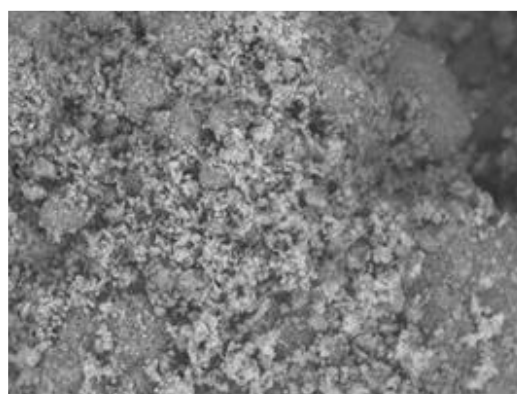
(contínua)

(conclusão)

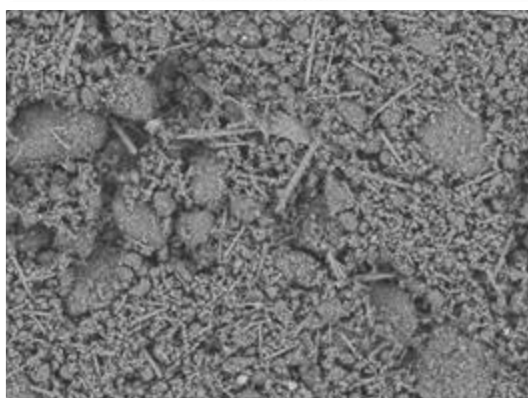
Figura 58 - Micrografias dos catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$.



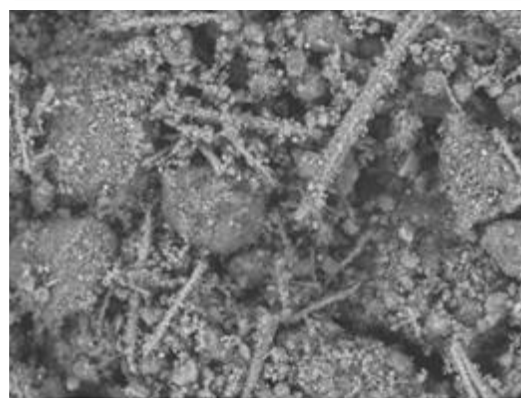
10Sr-4V-10NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes



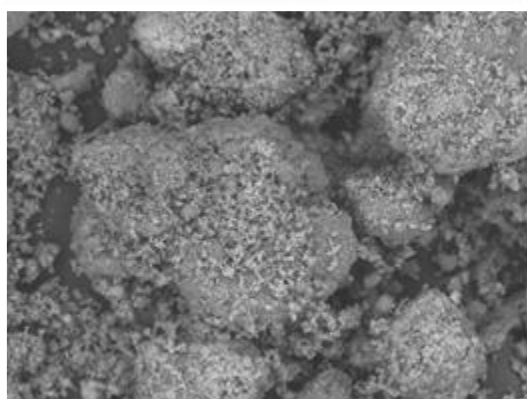
10Sr-4V-10NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes



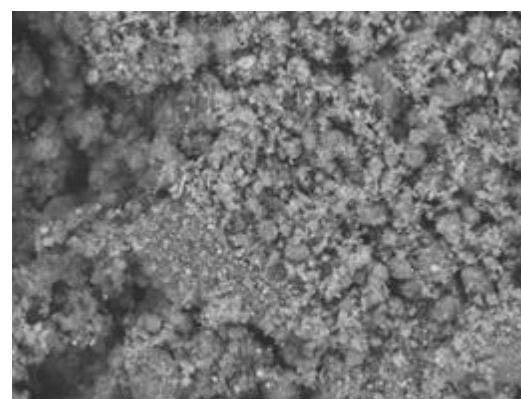
5Sr-4V-15NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes



5Sr-4V-15NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes



10Sr-4V-15NbAl (MF) – IS com ampliação de 500 vezes



10Sr-4V-15NbAl (MF) – IS com ampliação de 1500 vezes

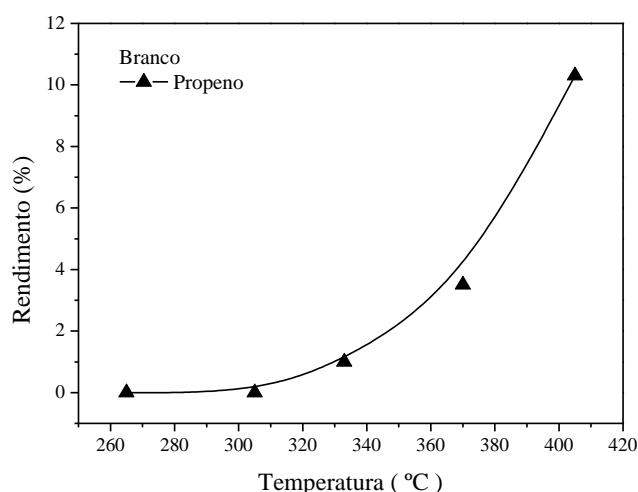
Fonte: Próprio autor

5.2 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

5.2.1 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

A Figura 59 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 59 - Teste em branco em função da temperatura para a reação de decomposição do isopropanol.



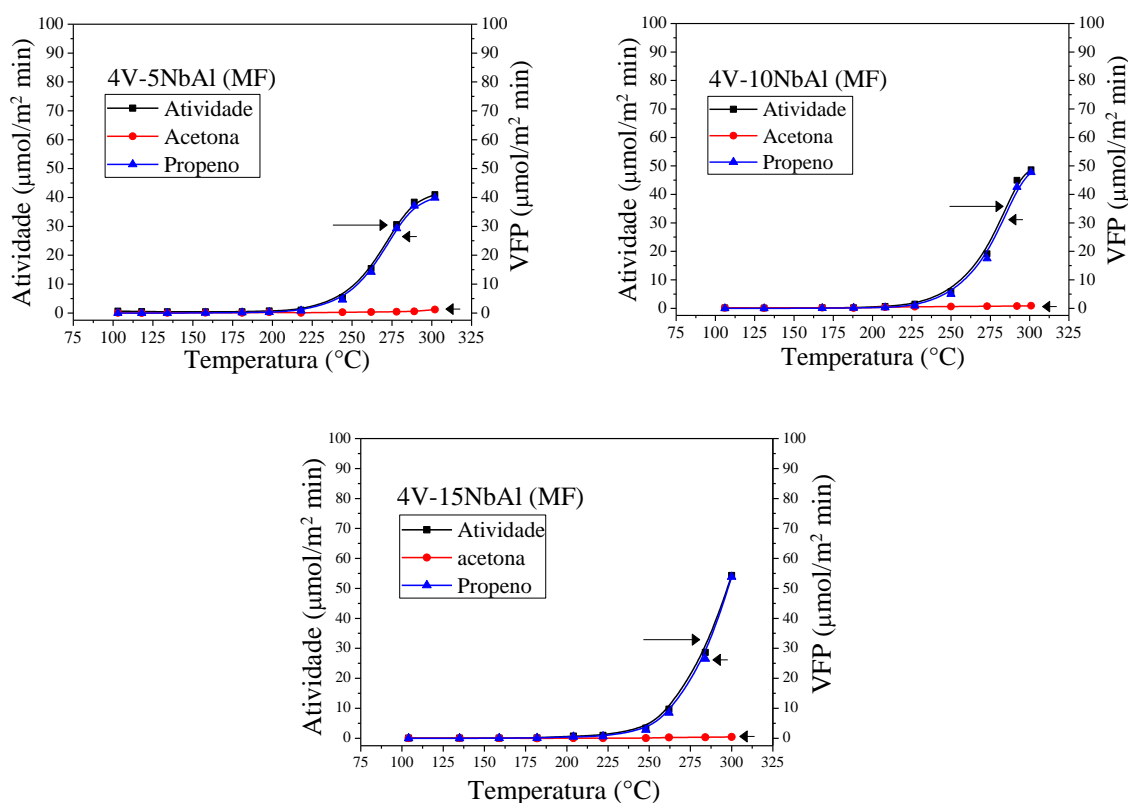
Fonte: Próprio autor

O teste de decomposição de isopropanol tem sido empregado como uma reação modelo para a avaliação das propriedades ácido-base superficiais de diferentes sólidos baseados em óxidos metálicos (BEDIA *et al.*, 2010; BENYOUNES *et al.*, 2014). A análise da distribuição dos produtos a partir deste teste permite a diferenciação entre os sítios ácidos e básicos, porém não estabelece a diferenciação entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Para as comparações entre a formação dos produtos dos materiais preparados nesse trabalho, a diferença entre as taxas de formação dos produtos ficou mais evidente a 300°C.

A Figura 60 e Tabela 8 apresentam a atividade catalítica de 4V-yNbAl (MF) na reação de decomposição de isopropanol. O aumento gradual do teor de nióbio levou ao aumento da taxa de reação e produção de propeno, devido ao caráter ácido crescente do

nióbio. Além disso, a produção de acetona também aumentou de acordo com o teor de nióbio. O mesmo resultado foi observado por Paulino *et al.* (2007), a partir dos catalisadores 4V-yNbAl ($y = 5, 10$ e 20% m/m de Nb_2O_5) sobre os suportes resultantes da mistura física entre boemita e ácido nióbio. Segundo os autores, os resultados evidenciaram a geração de sítios básicos a partir de grupos V-OH das espécies VOH_4^{-2} e $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{-2}$ na superfície do suporte com a adição crescente de nióbio.

Figura 60 - Atividade catalítica dos catalisadores 4V-yNbAl (MF) na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor

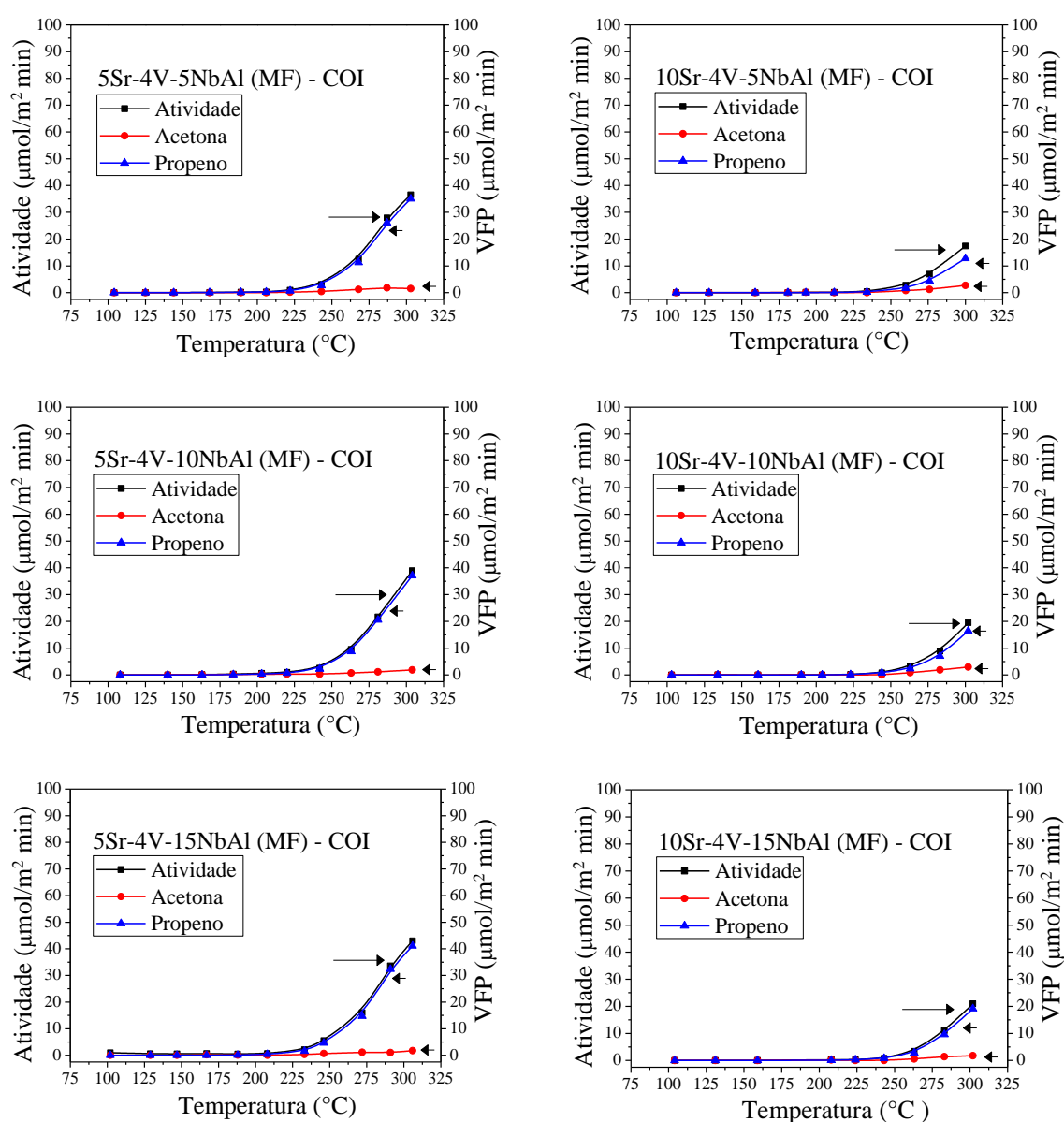
Tabela 8- Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) de suportes yNbAl (MF)

Suportes/ Catalisadores	TER ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) 300 °C	
		Propeno	Acetona
4V-5NbAl (MF)	41	39,8	0,7
4V-10NbAl (MF)	48,8	47,7	1,0
4V-15NbAl (MF)	54,4	53,1	1,2

Fonte: Próprio autor

A Figura 61 e Tabela 9 apresentam as atividades catalíticas de $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI. O aumento do teor de estrôncio resultou na diminuição da atividade catalítica e produção de propeno, indicando o caráter menos ácido dos catalisadores. A produção de acetona, relacionada aos sítios básicos, aumentou de acordo com o teor estrôncio, porém não significativo ao suporte 15NbAl , que apresentou uma acidez mais acentuada em relação aos demais suportes para o mesmo teor de estrôncio, o aumento da proporção mássica de nióbio em suportes $y\text{NbAl}$ (MF) levou ao aumento da produção de propeno.

Figura 61 - Atividade catalítica dos catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor

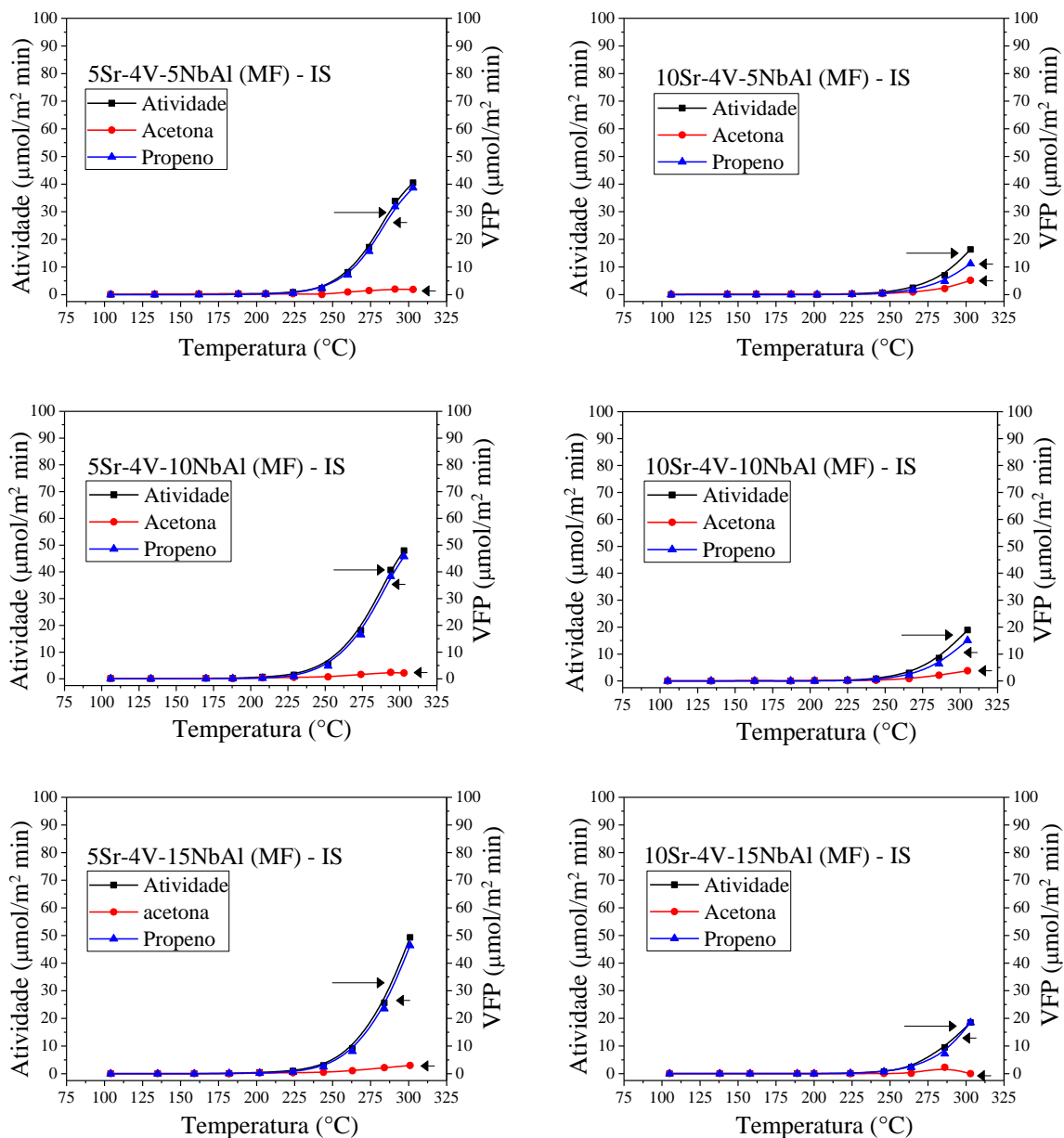
Tabela 9- Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) da série MF-COI

Catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) 300 °C	
		Propeno	Acetona
5Sr-4V-5NbAl (MF) - COI	35	33,4	1,6
10Sr-4V-5NbAl (MF) - COI	17,4	12,8	2,7
5Sr-4V-10NbAl (MF) - COI	36	34,2	1,5
10Sr-4V-10NbAl (MF) - COI	18,4	15,5	2,9
5Sr-4V-15NbAl (MF) - COI	39,2	37,7	1,5
10Sr-4V-15NbAl (MF) - COI	20	18,2	1,8

Fonte: Próprio autor

Os resultados das atividades dos catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$ estão representados pelas Figuras 62 e Tabela 10. Catalisadores com teor mais elevado de estrôncio apresentaram quedas na taxa de reação e produção de propeno, devido à maior inibição de sítios ácidos. Por outro lado, aumentou a taxa de produção de acetona, relacionada aos sítios básicos, com aumento de estrôncio, exceto ao catalisador 10Sr-4V-15NbAl(MF)-IS, que apresentou a queda muita acentuada. Para este catalisador pode atribuir-se a uma desativação na reação de desidrogenação do isopropanol a 300°C para um suporte 15NbAl (MF) mais ácido, com a máxima produção de acetona a uma taxa de $2,3 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a 286°C. Por sua vez, os teores mais elevados de nióbio para uma mesma proporção de estrôncio levaram à maior acidez dos catalisadores.

Figura 62 - Atividade catalítica dos catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS na reação de decomposição do isopropanol.



Fonte: Próprio autor

Tabela 10 - Resultados da taxa específica de reação (TER) e da taxa específica de formação dos produtos (TEP) da série MF-IS

Catalisadores	TER ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	TEP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) 300 °C	
		Propeno	Acetona
5Sr-4V-5NbAl (MF) - IS	38,9	36,9	2,0
10Sr-4V-5NbAl (MF) - IS	14,9	10,0	4,4
5Sr-4V-10NbAl (MF) - IS	45,4	43	2,4
10Sr-4V-10NbAl (MF) - IS	16,2	12,7	3,4
5Sr-4V-15NbAl (MF) - IS	47,9	44,5	3,0
10Sr-4V-15NbAl (MF) - IS	16,7	16,7	0,5

Fonte: Próprio autor

A Tabela 11 mostra as temperaturas relacionadas ao início do aumento da formação dos produtos na reação de decomposição de isopropanol. Desde o início foram observados traços de acetona, porém o crescimento das taxas ocorreu somente em temperaturas mais elevadas. Comparativamente, os catalisadores apresentaram o início do crescimento da taxa de produção de acetona em temperaturas mais elevadas do que a taxa de produção de propeno. De acordo com Campelo *et al.* (1995), em função a uma maior energia de ativação do mecanismo de desidrogenação do isopropanol, a produção de acetona ocorreu em maiores temperaturas em relação à desidrogenação de isopropanol para a formação propeno. Além disso, o início de ambas as reações ocorreu a maiores temperaturas para o teor mais elevado de estrôncio, atribuindo-se ao efeito de maior inibição do metal alcalino terroso aos sítios ativos superficiais dos catalisadores.

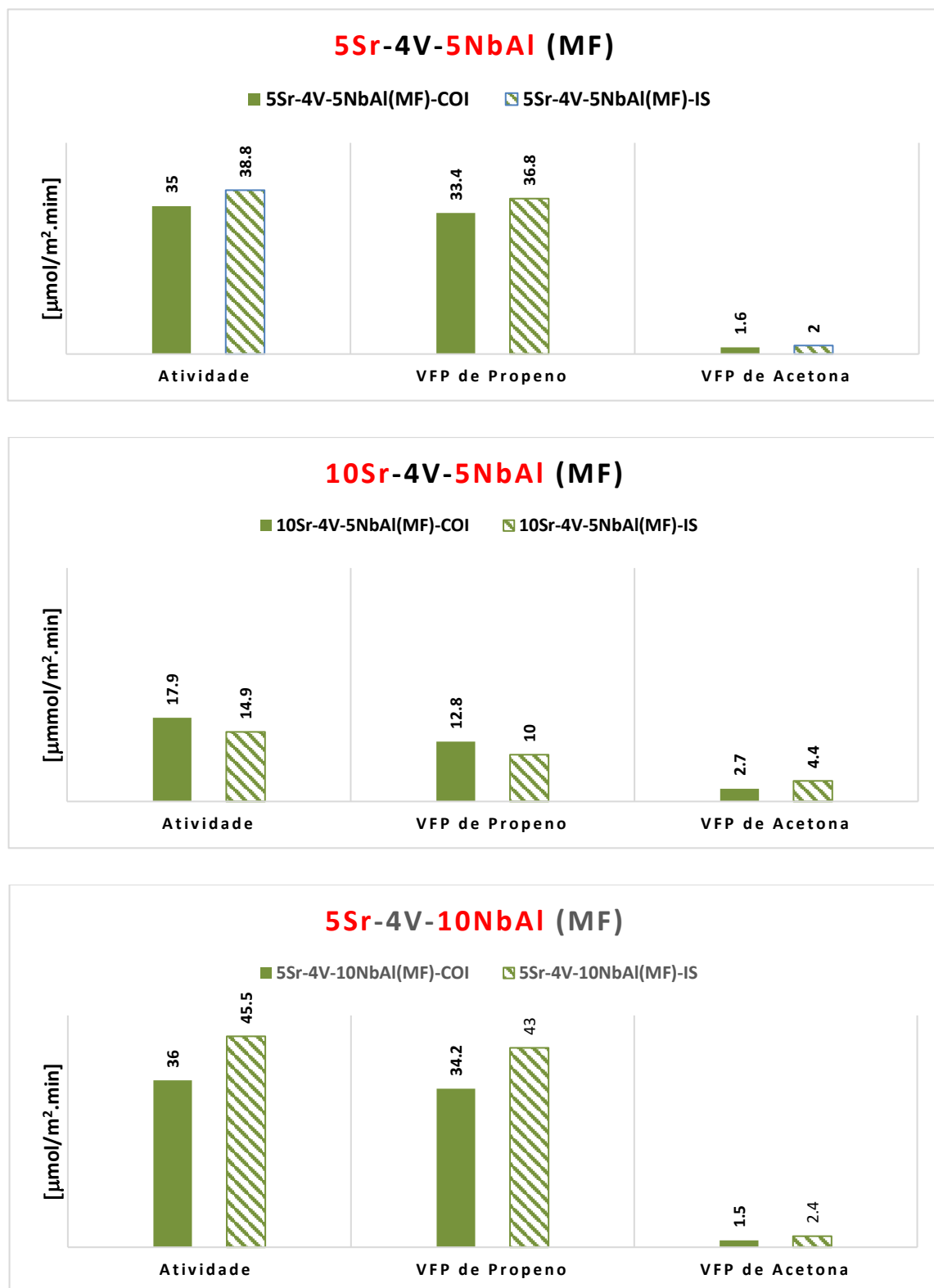
Tabela 11 – Início da formação dos produtos na reação de decomposição de isopropanol

Catalisadores	Início de formação dos produtos (°C)	
	propeno	acetona
4V-5NbAl (MF)	158	181
4V-10NbAl (MF)	168	180
4V-15NbAl (MF)	159	179
5Sr-4V-5NbAl (MF) – COI	168	190
10Sr-4V-5NbAl (MF) – COI	193	219
5Sr-4V-10NbAl (MF) – COI	163	190
10Sr-4V-10NbAl (MF) – COI	204	223
5Sr-4V-15NbAl (MF) – COI	167	208
10Sr-4V-15NbAl (MF) – COI	208	224
5Sr-4V-5NbAl (MF) – IS	188	206
10Sr-4V-5NbAl (MF) – IS	225	225
5Sr-4V-10NbAl (MF) – IS	188	208
10Sr-4V-10NbAl (MF) – IS	225	244
5Sr-4V-15NbAl (MF) – IS	200	221
10Sr-4V-15NbAl (MF) – IS	224	286

Fonte: Próprio autor

A Figura 63 mostra a comparação das atividades e velocidades de formação dos produtos (VFP) do propeno e acetona entre os catalisadores preparados por co-impregnação (COI) e impregnação sucessiva (IS) com os mesmos teores de estrôncio e nióbio fixos. Os resultados mostram maiores atividades e produção de propeno aos catalisadores impregnados por estrôncio e em seguida pelo vanádio, indicados por uma maior distribuição superficial de sítios ácidos para a reação. Uma maior dispersão de espécies superficiais de V pode ser confirmada nas análises por DRX e espectroscopia Raman, que indicaram menores agregados sólidos superficiais em relação à metodologia de co-impregnação. No entanto, os catalisadores 10Sr-4V-5NbAl (MF)-IS e 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS exibiram menor produção de propeno em relação à série MF-COI, o que pode ser em função a uma maior obstrução de poros, já que os referidos catalisadores foram submetidos à dois estágios de calcinação.

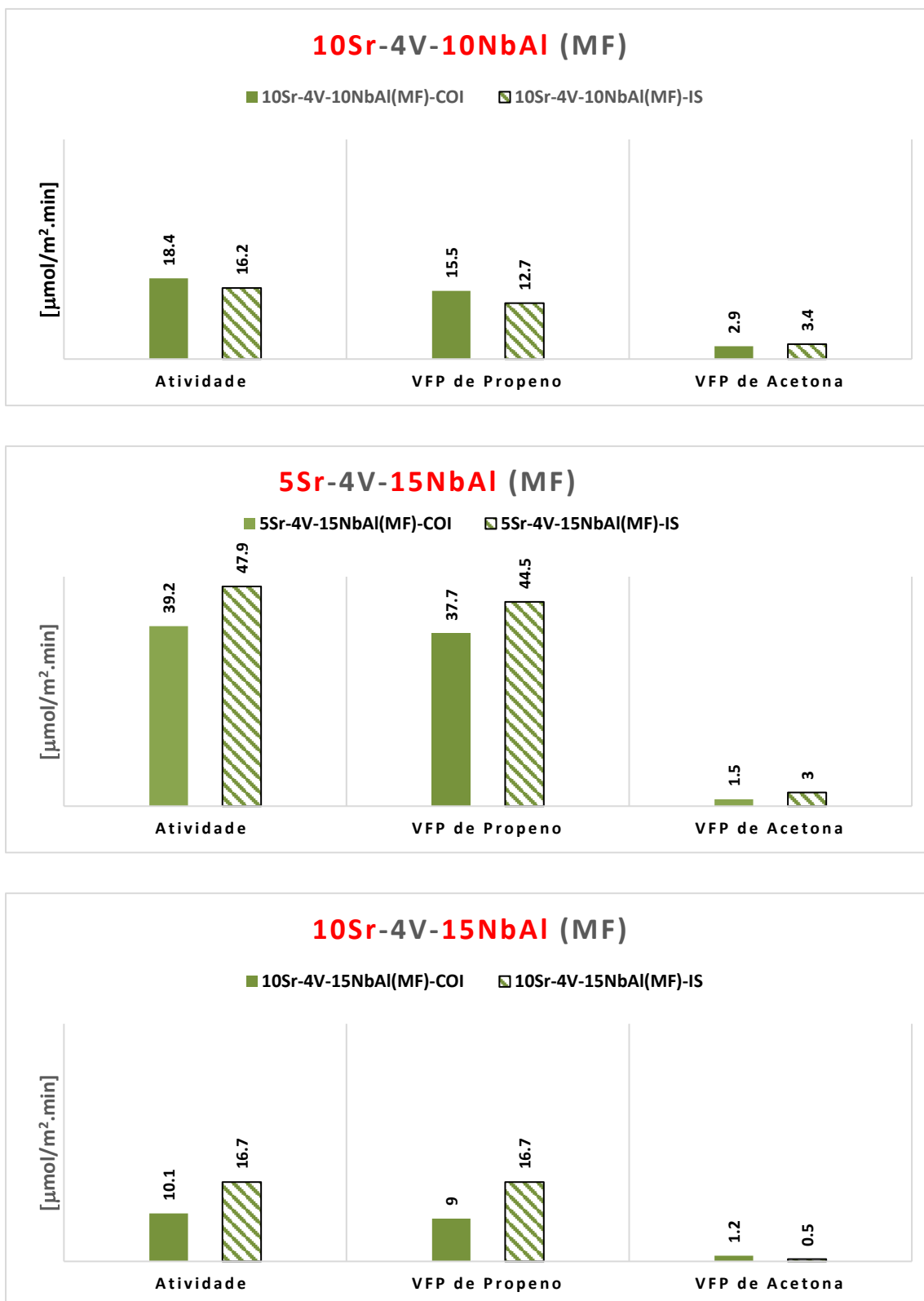
Figura 63- Comparação entre as atividades catalíticas de $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI e $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS nas reações de decomposição de isopropanol a 300°C.



(continua)

(conclusão)

Figura 63 - Comparação entre as atividades catalíticas de $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-COI e $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)-IS nas reações de decomposição de isopropanol a 300°C.

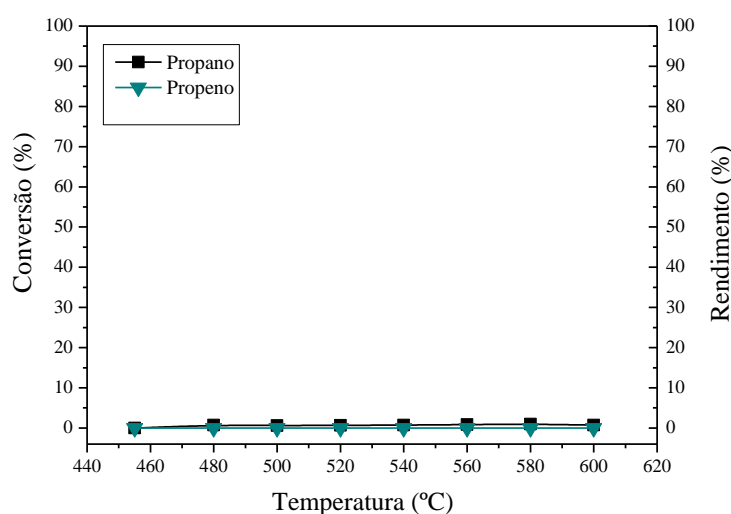


Fonte: Próprio autor

5.2.2 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

A Figura 64 apresenta o resultado do teste em branco, realizado através da passagem da mistura reacional (propano + oxigênio + hélio) no reator sem a presença do catalisador. Não foi observada a formação de propeno até a temperatura de 600°C, indicando que dentro da faixa de temperatura entre 300°C e 500°C, utilizada nos testes catalíticos, a atividade catalítica não foi influenciada pela reação homogênea.

Figura 64 - Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.

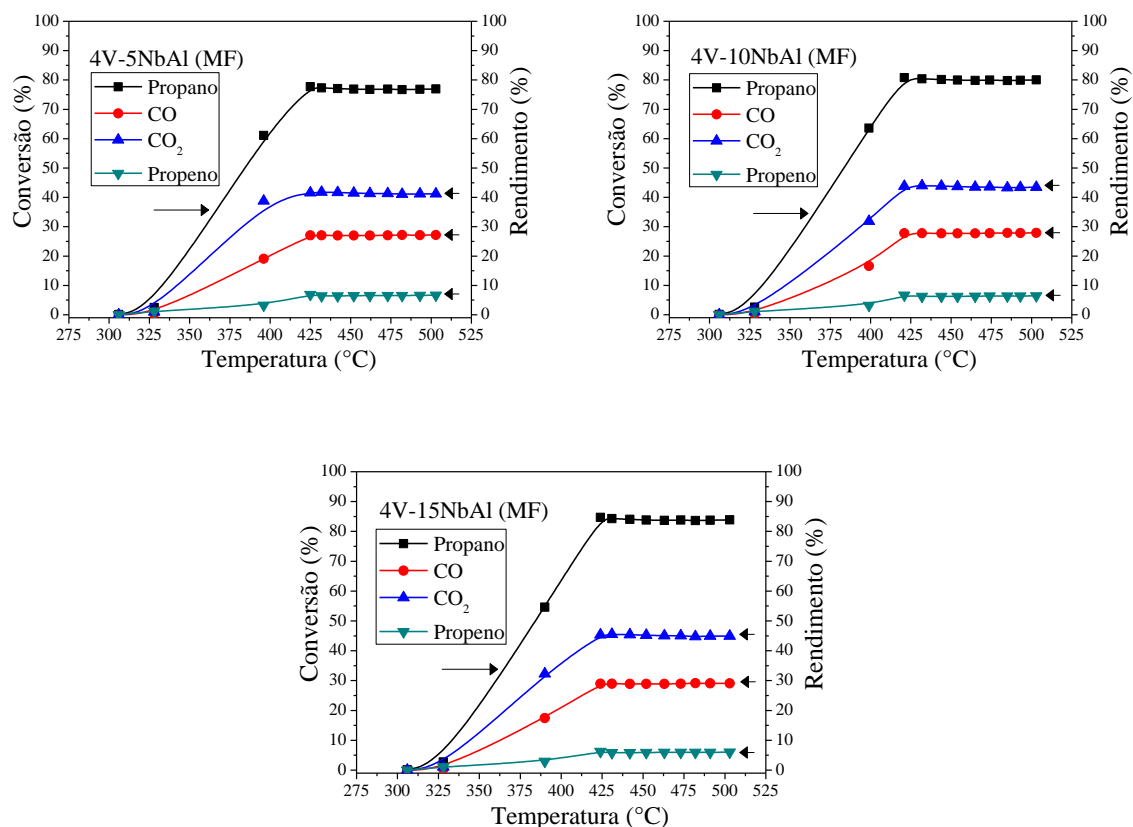


Fonte: Próprio autor

Os resultados da atividade catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) em função das temperaturas de reação para os catalisadores 4V-yNbAl (MF) estão representados na Figura 65 e Tabela 12. O comportamento catalítico entre os catalisadores foi semelhante. Traços de formação de propeno foram observados desde o início da reação (300 °C), e a formação de subprodutos CO e CO₂ a partir de 325 °C, quando as curvas de atividade começaram a se ascender consideravelmente. A estabilização das curvas em relação à formação dos produtos se iniciou por volta da temperatura de 420 °C. A combustão para a formação de CO₂ foi mais proeminente do que a produção de CO desde o início das reações de decomposição em subprodutos. Comparativamente, o aumento crescente do teor de nióbio elevou a conversão do propano em função do aumento de rendimentos de CO e CO₂, que acarretaram a uma diminuição gradual nos valores de rendimento e seletividade ao propeno. O resultado catalítico pode ser confirmado com o teste em decomposição de isopropanol, que indicou catalisadores

mais ácidos com mais nióbio, e, portanto, mais ativos e menos seletivos, favorecendo a formação de subprodutos CO_x (LEMONIDOU *et al.*, 2000).

Figura 65 – Atividade dos catalisadores 4V- yNbAl (MF) na reação de DOP.



Fonte: Próprio autor

Tabela 12 - Resultados da atividade de catalisadores 4V-yNbAl (MF) na reação DOP a 500°C

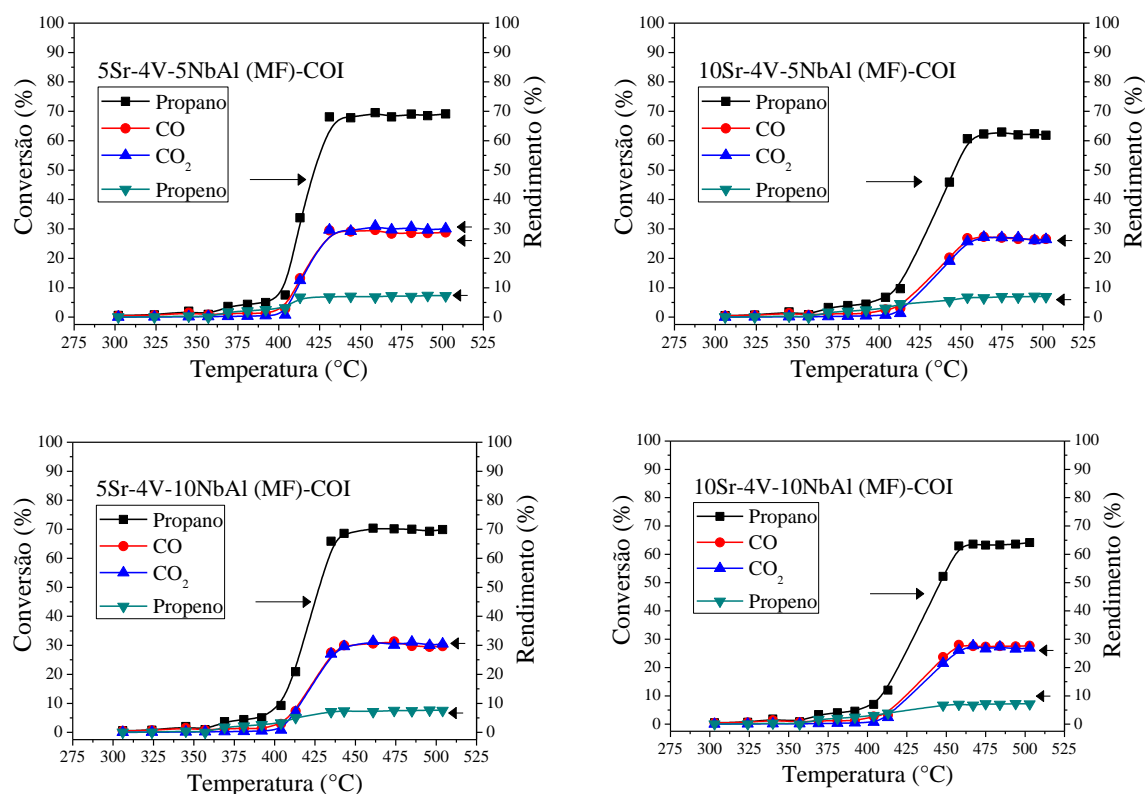
Catalisadores	Conversão (%)	Rendimento (%)			Seletividade (%)
	C_3H_8	CO	CO_2	C_3H_6	C_3H_6
4V-5NbAl (MF)	77,0	27,1	41,3	6,5	8,4
4V-10NbAl (MF)	80,0	27,8	43,5	6,3	7,9
4V-15NbAl (MF)	83,8	29	45,0	5,9	7,1

Fonte: Próprio autor

O comportamento catalítico de catalisadores da série MF-COI na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) está representado pela Figura 66 e Tabela 13. Em todos os catalisadores, foram observados traços de propeno, CO e CO_2 desde o início dos testes, porém o crescimento da produção de propeno iniciou-se por volta de 370 °C e o

crescimento da produção de CO e CO₂, semelhantes entre si ao longo da extensão das reações, somente a partir de 400-415°C. Portanto, a adição de Sr, em conjunto com V, inibiu parcialmente as reações DOP e combustão para iniciarem a produção crescente dos produtos em temperaturas mais elevadas, se comparados com catalisadores não dopados. Além disso, o teor mais elevado de Sr (10% m/m) levou as curvas de atividade e rendimentos de CO e CO₂ às inclinações menos acentuadas, indicando menores velocidades de formação dos produtos. O aumento do teor de Sr também resultou em menores valores de conversão de propano em função principalmente de menores rendimentos de CO e CO₂, conforme as curvas estáveis na formação dos produtos, que levaram a maiores valores de seletividade ao propeno. Os catalisadores 10Sr-4V-5NbAl (MF)-COI e 10Sr-4V-10NbAl (MF)-COI foram os mais seletivos. Portanto, a maior inibição de sítios ácidos e maior basicidade para uma quantidade maior de estrôncio, corroboradas nas análises por decomposição de isopropanol, proporcionaram uma maior seletividade ao propeno. Em contrapartida, catalisadores suportados em 15NbAl (MF) foram os menos seletivos, em função ao provável predomínio da acidez para um teor mais elevado de nióbio.

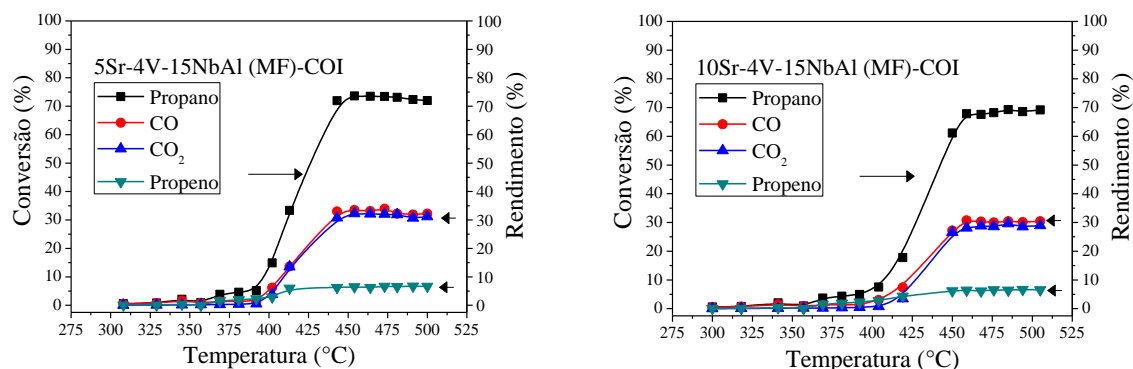
Figura 66 - Atividade dos catalisadores xSr-4V- yNbAl (MF)-COI na reação de DOP.



(continua)

(conclusão)

Figura 66 - Atividade dos catalisadores $x\text{Sr-4V-}y\text{NbAl (MF)-COI}$ na reação de DOP.



Fonte: Próprio autor

Tabela 13 - Resultados da atividade de catalisadores $x\text{Sr-4V-}y\text{NbAl (MF)-COI}$ na reação DOP a 500 °C

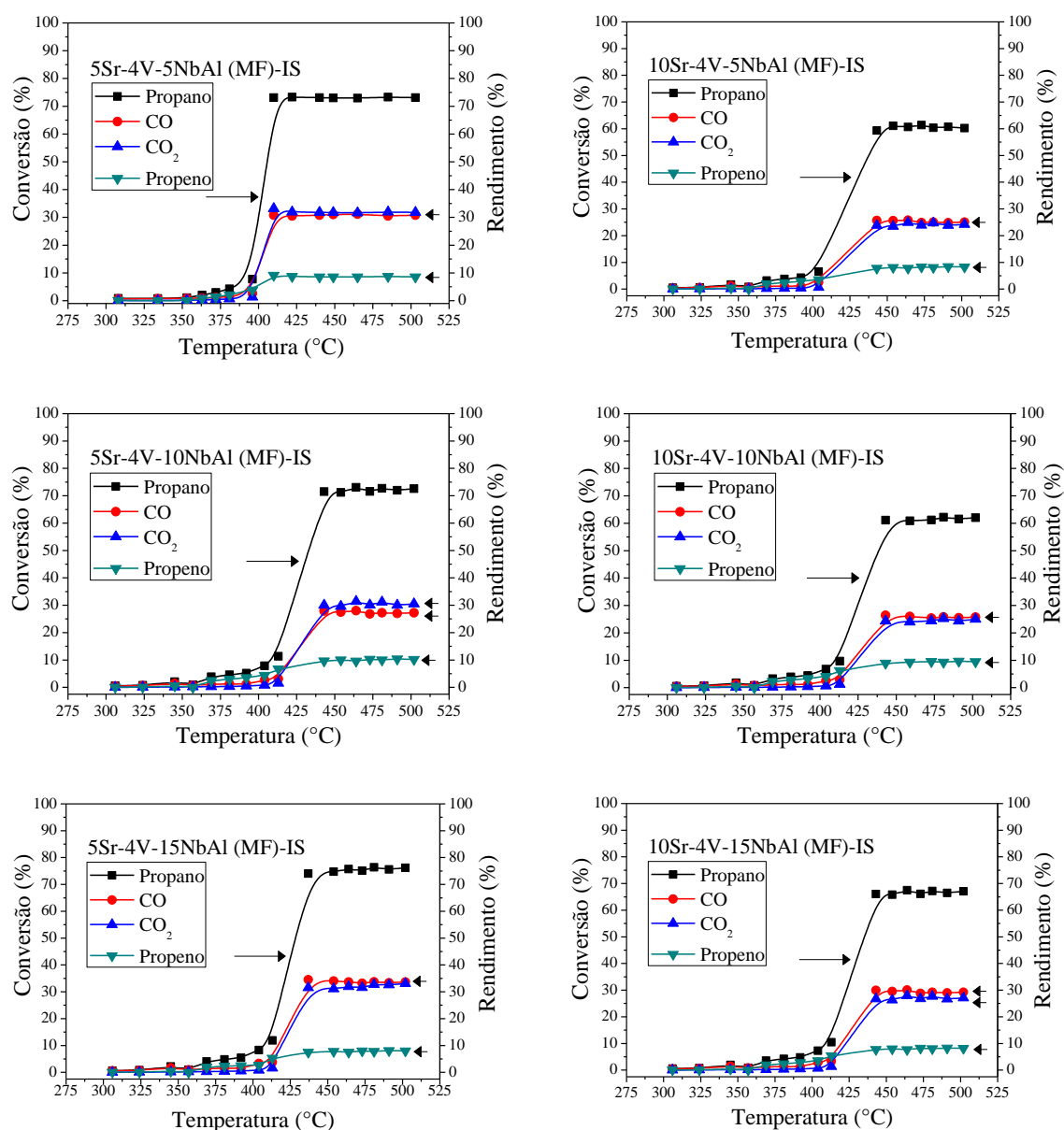
Catalisadores	Conversão (%)	Rendimento (%)			Seletividade (%)
	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆
5Sr-4V-5NbAl (MF)-COI	69,0	31,1	29,1	7,1	10,3
10Sr-4V-5NbAl (MF)-COI	61,8	27,3	26,8	6,8	11,0
5Sr-4V-10NbAl (MF)-COI	69,8	31,5	30,0	7,4	10,6
10Sr-4V-10NbAl (MF)-COI	64,1	27,8	28,0	7,0	10,9
5Sr-4V-15NbAl (MF)-COI	72,9	32,2	32,5	6,5	8,9
10Sr-4V-15NbAl (MF)-COI	66,1	28,9	30,7	6,1	9,2

Fonte: Próprio autor

O desempenho catalítico de catalisadores da série MF-IS na reação de DOP está representado pela Figura 67 e Tabela 14. De uma maneira análoga em relação à série MF-COI, foram observadas as produções crescentes dos produtos em temperaturas mais altas, se comparada com a série de catalisadores não dopados (propeno e CO_x a partir respectivamente das faixas de 370-380 °C e 405-415 °C). A inibição dos sítios ativos com a adição sucessiva de Sr e V portanto retardaram a formação dos produtos. O aumento gradual do teor de estrôncio diminuiu a conversão do propano com menores rendimentos de CO e CO₂, elevando as seletividades ao propeno. Catalisadores com teores de 5 e 10% de Sr suportados em 10NbAl (MF) apresentaram desempenho catalítico ótimo, sendo o sistema 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS o mais seletivo. Em concordância com as análises de decomposição de isopropanol, a menor acidez e o caráter mais básico para teores mais

elevados de Sr, resultaram em maiores seletividades ao propeno. Por outro lado, catalisadores suportados em 15NbAl (MF) foram os menos seletivos com maiores rendimentos aos subprodutos se comparado com os demais catalisadores suportados em 5NbAl (MF) e 10NbAl (MF), devido à acidez mais pronunciada para um maior teor de nióbio.

Figura 67- Atividade dos catalisadores $x\text{Sr}-4\text{V}-y\text{NbAl}$ (MF)- IS na reação de DOP.



Fonte: Próprio autor

Tabela 14 - Resultados da atividade de catalisadores $x\text{Sr-4V-yNbAl}$ (MF)- IS na reação DOP a 500°C

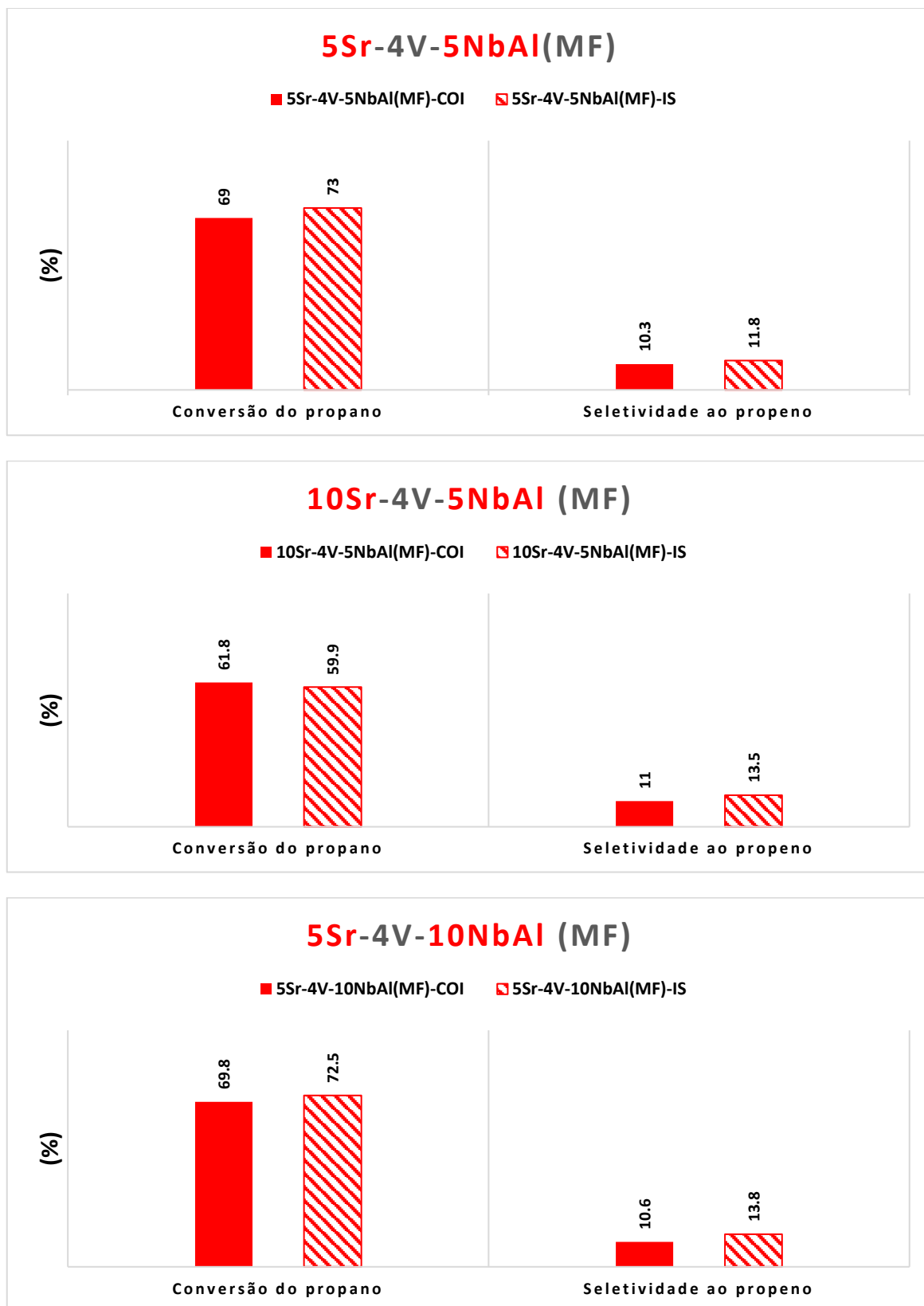
Catalisadores	Conversão (%)	Rendimento (%)			Seletividade (%)
	C_3H_8	CO	CO_2	C_3H_6	C_3H_6
5Sr-4V-5NbAl (MF)-IS	73,0	31,7	31,0	8,6	11,8
10Sr-4V-5NbAl (MF)- IS	59,9	24,2	25,3	8,1	13,5
5Sr-4V-10NbAl (MF)-IS	72,5	31,5	27,5	10,0	13,8
10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS	62,0	25,5	26,0	9,3	15,0
5Sr-4V-15NbAl (MF)-IS	76,1	33	34,4	7,8	10,2
10Sr-4V-15NbAl (MF)-IS	67,0	27,7	28,5	8,0	11,9

Fonte: Próprio autor

A Figura 68 apresenta a comparação dos valores de conversão do propano e seletividade ao propeno nas reações de DOP entre os catalisadores preparados por co-impregnação (COI) e impregnação sucessiva (IS), utilizando a relação molar de reagentes $\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{He} = 5:2:4$. Para a comparação, foram utilizadas as mesmas proporções de Sr, V e Nb, visando buscar a metodologia de preparação de catalisadores mais eficaz no desempenho catalítico. Os catalisadores impregnados primeiramente por Sr e em seguida por V revelaram maiores conversões de propano em função a maiores distribuições superficiais de sítios ácidos, confirmados nas análises por decomposição de isopropanol quando comparados com catalisadores co-impregnados por V e Sr. Catalisadores 10Sr-4V-5NbAl (MF)-IS e 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS, por sua vez, mostraram menores conversões de propano, devido a provável maior obstrução de poros aos sítios ácidos. Ainda, os catalisadores da série (MF)-IS exibiram maiores seletividades ao propeno, devido a maior presença de sítios básicos, revelados nas análises por decomposição de isopropanol, que permitiram uma dessorção do propeno mais fácil na reação de DOP (CORTEZ *et al.*, 2003).

O catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS foi o mais seletivo com a sinergia entre as propriedades ácidas e básicas favoráveis à seletividade ao propeno, além das análises por espectroscopia laser Raman, DRX e MEV indicarem a presença menor de cristais sobre uma superfície mais amorfa e favorável à dispersão de espécies V superficiais. Tais espécies isoladas são mais seletivas ao propeno em reação de DOP (ROSSETTI *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2003).

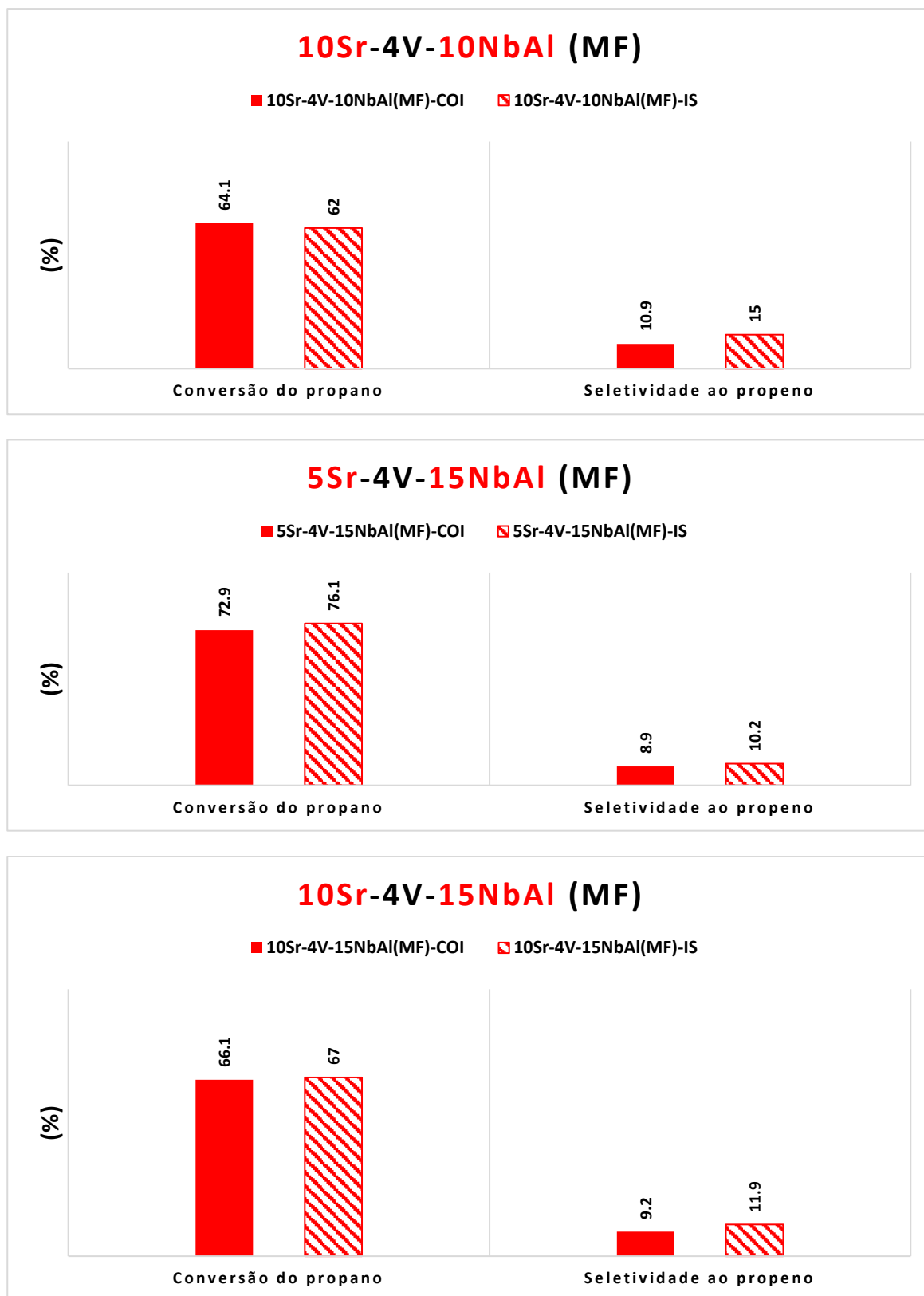
Figura 68 - Comparação entre as atividades catalíticas de $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-COI}$ e $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$ nas reações de DOP a 500°C .



(continua)

(conclusão)

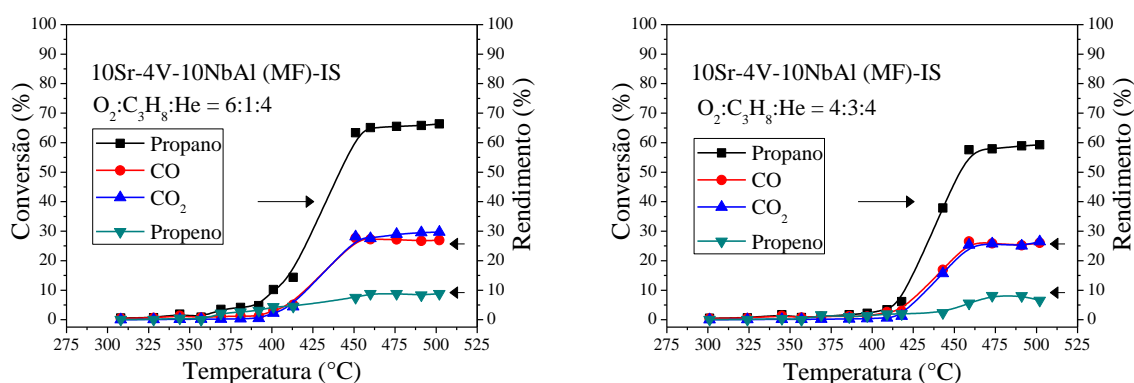
Figura 68 - Comparação entre as atividades catalíticas de $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-COI}$ e $x\text{Sr-4V-yNbAl (MF)-IS}$ nas reações de DOP a 500°C .



Fonte: Próprio autor

O desempenho catalítico do catalisador mais seletivo na reação de DOP, 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS, em diferentes relações molares entre oxigênio e propeno na mistura reacional está representado pela Figura 69 e Tabela 15. Os resultados mostram que o aumento na fração molar de O₂ para a razão molar O₂:C₃H₆:He = 6:1:4, aumentou a conversão do propano, porém diminuiu o rendimento ao propeno, levando a sua menor seletividade. O excesso de oxigênio, com a conversão total de O₂ em torno de 93% a 500 °C, pode ter originado espécies O fracamente adsorvidas sobre a superfície do catalisador, levando à formação de espécies eletrofílicas (O₂, O₂⁻ e O⁻) que contribuem para a combustão completa, e portanto, maior de produção de CO e CO₂. (AL-GHAMDI; LASA, 2014). Já as demais frações molares, O₂:C₃H₆:He = 5:2:4 e 4:3:4, apresentaram a conversão total de O₂ de > 99%. Porém, a diminuição da fração de O₂ na relação molar O₂:C₃H₆:He = 4:3:4 diminuiu a conversão do propano, assim como rendimento ao propeno, diminuindo portanto a sua seletividade. O resultado pode ser em função a uma menor reposição de O₂ à estrutura catalítica, levando consequentemente a maior desativação catalítica, promovendo a combustão completa do propano e/ou propeno em temperaturas mais elevadas. Salienta-se que a reação de DOP seguiu o ciclo redox, no qual o vanádio em maior estado de valência oxidou o propano para a formação de propeno e água, e o então vanádio reduzido foi re-oxidado pelo O₂ da mistura reacional. Além disso, a menor presença de O₂ impediu a queima do coque sobre o catalisador de modo satisfatório, prejudicando ainda mais a atividade catalítica. O oxigênio, portanto, exerceu um papel importante na eliminação dos carbonáceos por meio da sua queima, preservando a atividade dos catalisadores durante a reação de DOP (MAMEDOV; CORBERÁN, 1995).

Figura 69 - Atividade do catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)- IS na reação de DOP nas relações molares de O₂:C₃H₆:He = 6:1:4 e 4:3:4.



Fonte: Próprio autor

Tabela 15 - Resultados da atividade do catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)- IS na reação DOP a 500°C em diferentes relações molares de O₂:C₃H₆:He

O ₂ :C ₃ H ₆ :He	Conversão (%)	Rendimento (%)			Seletividade (%)
	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆
6:1:4	66,3	26,7	29,9	8,8	13,2
5:2:4	62,0	25,5	26,0	9,3	15,0
4:3:4	59,3	26,0	26,4	6,6	11,1

Fonte: Próprio autor

As análises por espectroscopia Raman revelaram a possível inserção de V ao óxido de nióbio para a formação de cristalitos, tais como β -(Nb,V)₂O₅ e VNb₉O₂₅. O modelo catalítico de óxidos mistos V-Nb-O para a reação de DOP foi proposto por Zhao *et al.* (2003) e os autores observaram a relação de maiores valores de conversão do propano e seletividade ao propeno com a cobertura bidimensional de óxidos metálicos superficiais, levando a concluir que as espécies V superficiais são os sítios ativos. Por sua vez, Börrnert *et al.* (2011) notaram diferentes fases metaestáveis (V,Nb)₂O₅ capazes de promover a reação de DOP, enquanto as fases estáveis VNb₉O₂₅ não exibirem medidas de sua atividade catalítica. Nesse trabalho, pouco é atribuído o desempenho catalítico a tais cristalitos formados.

A interação entre Nb e V pode levar à formação de sítios ativos de V com propriedades catalíticas diferenciadas na reação de DOP. Porém uma condição para um bom desempenho catalítico é a dispersão de sítios V sobre a matriz da nióbia. Dessa forma, pode levar a um efeito de co-operação entre a acidez de Nb e as propriedades redox de sítios V, efeito este que pode ser perdido com uma elevada razão V/Nb (BALLARINI *et al.*, 2003). A distribuição da nióbia como ligante sobre a alumina nesse trabalho pode ter proporcionado uma superfície mais favorável à interação entre V e Nb, embora a presença de Sr e V em conjunto pode ter contribuído a uma menor dispersão das espécies superficiais.

O estrôncio como um aditivo aos sistemas de vanádio suportado em γ -NbAl (MF) agiu como dopante na diminuição das atividades catalíticas, porém aumentou a seletividade ao propeno em função à maior basicidade e à redução na acidez dos catalisadores. Por outro lado, os autores Putra *et al.* (2011) reportaram o aumento tanto na conversão do propano quanto na seletividade ao propeno na reação de DOP, com a adição de Sr ao sistema V-Mo / γ -Al₂O₃ para obter a razão molar Sr:V:Mo = 0.5:2:4. A presença

do Sr ainda permitiu uma maior estabilidade à composição dos catalisadores durante a reação de DOP, relacionada à diminuição da redutibilidade do vanádio, efeito esse esperado com Sr + Nb na formulação dos catalisadores de V preparados nesse trabalho.

Ternero-Hidalgo *et al.* (2021) conduziram as análises espectroscópicas Raman e FTIR simultâneas para estudar a relação estrutura-atividade de catalisadores V-Zr-O durante a reação de ODH do propano. Os resultados indicaram a reação ocorrer *via* mecanismo redox de Mars-van-Krevelin. O mecanismo proposto foi a ativação do propano, etapa determinante da reação, ocorrer *via* formação irreversível de espécies de isopropóxido, que podem desorver como propileno ou ainda oxidar para a acetona quimissorvida. Esta última espécie poderia ser convertida em espécies de acetato (CH_3CHOO^-) e formiato (CHOO^-), que seriam por sua vez os precursores de CO_x . O propeno formado durante a reação pode ser adsorvido novamente sobre a superfície e oxidado para espécies isopropóxido por meio da reação com os grupos V-OH vizinhos como sítios ácidos de Brønsted e então seguir as etapas subsequentes para a formação de CO_x . A diminuição da acidez com o teor crescente de estrôncio, portanto, pode ser compreendida pela coordenação de íons Sr com sítios ácidos de V-OH, assim como ligações de Al-OH e Nb-OH, em que os efeitos de inibição dificultaram o acesso do propeno formado a tais sítios para a sua oxidação que resulta em uma menor seletividade à olefina.

6 CONCLUSÃO

O método de precipitação para a preparação da boemita, como precursor da alumina, mostrou-se um método eficiente para a obtenção do suporte com propriedades texturais requeridas para posterior preparação de catalisadores suportados.

A mistura física entre a boemita e ácido nióbio (HY-340), calcinados juntamente a 500°C por 5h, para teores mássicos de 5, 10 e 15% de Nb₂O₅, resultou na formação de um material com poros bimodais de menores raios médios possivelmente relacionados às propriedades texturais do óxido de nióbio. A co-impregnação ou impregnação sucessiva de vanádio (4 átomos de V/ nm²) e estrôncio (5 e 10% m/m de Sr) sobre os suportes nióbio-alumina levou à redução das áreas específicas e volumes de poros, em função do preenchimento de poros pelas espécies superficiais de vanádio e íons Sr e/ou cristalitos formados.

As análises de DRX revelaram picos menos intensos e crescentes para teores mais elevados de óxido de nióbio, relacionados à sua estrutura amorfa sobre a alumina. A adição de vanádio e estrôncio sobre o suporte nióbio-alumina resultou na menor dispersão das espécies superficiais, com a presença de planos cristalográficos identificados pelos difratogramas de raios X como os óxidos de vanádio, nióbio e estrôncio.

As análises por espectroscopia Raman e MEV também indicaram a formação de cristalitos com o recobrimento superficial de Sr + V sobre a nióbia-alumina, associados principalmente à presença de óxido de vanádio mássico, além de outros óxidos mistos sugeridos nos espectros Raman, tais como V-O-Nb-O-V ou formados a partir da inserção de V na fase mássica do óxido de nióbio. Além disso, os espectros de FTIR ainda revelaram a atenuação da região referente às ligações Al-OH e Nb-OH com o teor crescente de estrôncio, indicando a interação de íons Sr com a superfície da alumina e nióbia.

Os perfis de RTP dos catalisadores sugeriram a presença de espécies de vanádio e compostos mássicos formados de acordo com primeiro e segundo picos de redução, respectivamente. O aumento do teor de estrôncio ainda diminuiu a redutibilidade, com o deslocamento dos primeiros picos para maiores temperaturas de redução, o que pode indicar catalisadores mais estáveis e menos redutíveis.

Nos testes de decomposição de isopropanol, a diminuição na produção de propeno e o aumento da produção de acetona com a elevação do teor de Sr para a maioria dos

catalisadores preparados por diferentes técnicas indicaram respectivamente menor acidez e maior basicidade. Portanto, concluiu-se que a presença maior de sítios básicos pode contribuir para uma maior seletividade ao propeno na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP).

Comparativamente, a adição sucessiva de Sr e V aos suportes γ NbAl (MF) proporcionaram maiores valores de seletividade à olefina em relação ao método de co-impregnação de V e Sr na reação de DOP, em função da maior presença de sítios básicos da primeira série em relação à última série. Além disso, o catalisador 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS foi o mais seletivo, em que as propriedades ácido-base e a formação de menores agregados sólidos superficiais, revelados nas análises de espectroscopia Raman, DRX e MEV, foram favoráveis à produção seletiva do propeno.

A avaliação da influência das razões molares $C_3H_8:O_2$ na atividade catalítica dos catalisadores modificados com Sr na reação de DOP revelou a importância da disponibilidade de O_2 na reposição de O à estrutura catalítica e na prevenção da formação do coque, preservando, portanto, a atividade dos catalisadores. A relação molar $O_2:C_3H_8:He = 5:2:4$ indicou ainda ser a mais adequada para o catalisador mais seletivo, 10Sr-4V-10NbAl (MF)-IS, com a seletividade ao propeno em torno de 15% e rendimento ao propeno de 9,3% a 500°C.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises complementares para um ganho maior na informação da relação atividade/seletividade catalítica com propriedades dos catalisadores modificados por estrôncio. Ex: XPS, FTIR, DFT entre outros.
- Propor estudos cinéticos detalhados, com diferentes modelos cinéticos e o seu melhor ajuste para catalisadores modificados por estrôncio;
- Empregar e avaliar outros métodos de síntese, como a impregnação sucessiva com a adição subsequente de Sr sobre o sistema V-NbAl (MF); co-precipitação e impregnação seca na preparação dos suportes nióbio-alumina.

REFERÊNCIAS

ABDELDAYEM H.M. Structure and reactivity of a V_2O_5/Al_2O_3 catalyst modified with cerium in the oxidative dehydrogenation of cyclohexane. **Adsorption Science & Technology**, v. 22, n. 9, p. 755-772, 2004.

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

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

AL-GHAMDI, S.A.; LASA, H.I. Propylene production via propane oxidative deshydrogenation over $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. **Fuel**, v. 128, p. 120-140, 2014.

ALOTAIBI, F.M.; GONZÁLEZ-CORTÉS, S.; ALOTIBI, M.F.; XIAO, T.; AL-MEGREN, H., YANG, G.; EDWARDS, P.P. Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities. **Catalysis Today**, v. 317, p. 86-98, 2018.

AMGHIZAR, I.; VANDEWALLE, L.A.; VAN GEEM, K.M.; MARIN, G.B. New Trends in Olefin Production. **Engineering**, v.3, p. 171-178, 2017.

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

ARGYLE, M.D.; CHEN, K.; INGLESIA, E; BELL, A.T. In situ UV-Visible spectroscopic measurements of kinetic parameters and active sites for catalytic oxidation of alkanes on vanadium oxides. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 2414-2420, 2005.

AYANDIRAN, A.A; BAKARE, I.A.; BINOUS, H.; AL-GHAMDI, S.; RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over $VO_x/CaO-\gamma-Al_2O_3$ using lattice oxygen. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5154-5167, 2016.

BADDOUR-HADJEAN, R.; SMIRNOV, M.B; SMIRNOV, K.S; YU KAZIMIROV, V.; GALLARDO-AMORES, J.M; AMADOR, U.; ARROYO-DE DOMPABLO, M.E.; PEREIRA-RAMOS, J.P. Lattice dynamics of $\beta-V_2O_5$: Raman spectroscopic insight into the atomistic structure of a high-pressure vanadium pentoxide polymorph. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 3194-3201, 2012.

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

BALLARINI, N.; CAVANI, F.; CORTELLI, C.; GIUNCHI, C.; NOBILI, P.; TRIFIRÓ, F.; CATANI, R.; CORNARO, U. Reactivity of V/Nb mixed oxides in the oxidehydrogenation of propane under co-feed and under redox-decoupling conditions. **Catalysis Today**, v. 78, p. 353-364, 2003.

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

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

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

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

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

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

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

BÖRRNERT, C.; ZOSEL, J.; POLTE, A.; WENZEL, R.; GUTH, U.; LANGBEIN, H. Temperature-dependent oxygen release, intercalation behaviour and catalytic properties of $V_2O_5 \cdot xNb_2O_5$ compounds. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1955–1962, 2011.

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

BOTELHO DA SILVA, J. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo**. 2010. 173 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Cachoeira Paulista, 2010.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A. Catalytic membrane reactors for the oxidehydrogenation of propane: experimental and modelling study. **Journal of Membrane Science**, v.197, p.75–88, 2002.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; STORACE S.; FELICE, R. Kinetic investigations on the oxydehydrogenation of propane over vanadium supported on γ -Al₂O₃. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, p. 11-18, 2003.

BRUNAUER, S; EMMETT, P.H; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

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

BYE, G.C.; ROBINSON, J.G. Crystallization processes in aluminium hydroxide gels. **Colloid and Polymer Science**, v. 198, n. 1-2, p. 53-60, 1964.

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 AlPO₄ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 151, n. 2, p. 307-314, 1995.

CARDOSO F.P.; NOGUEIRA, A.E.; PATRÍCIO, P.S.O.; OLIVEIRA, L.C.A. Effect of Tungsten Doping on Catalytic Properties of Niobium Oxide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 702-709, 2012.

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

CARTER, J.H.; BERE, T.; PITCHERS, J.R.; HEWES, D.G.; VANDEGEHUCHTE, B.D.; KIELY, C.J.; TAYLOR, S.H; HUTCHINGS, G.J. Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application. **Green Chemistry**, v. 23, p. 9747-9799, 2021.

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

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

CHARY, K.V.R.; KISHAN, G.; KUMAR, C.P.; SAGAR, G.V.; NIEMANTSVERDRIET; J.W. Characterization and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on niobia. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, p.303-316, 2003.

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

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

CHERIAN, M.; RAO, M.S. ; YANG, W.; JEHNG, J.; HIRT, A.M.; DEO, G. Oxidative dehydration of propane over $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 catalysts: effects of loading, precursor and surface area. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, p. 21-33, 2002.

CHU, W.; LUO, J.; PAUL, S.; LIU, Y.; KHODAKOV, A.; BORDES, E. Synthesis and performance of vanadium-based catalysts for the selective oxidation of light alkanes. **Catalysis Today**, v. 298, p. 145-157, 2017.

CONCEPCIÓN, P.; HERNÁNDEZ, S.; LÓPEZ NIETO, J.M. On the nature of active sites in MoVTeO and MoVTeNbO catalysts: The influence of catalyst activation temperature. **Applied Catalysis A: General**, v.391, p. 92-101, 2011.

CONCEPCIÓN, P.; KUBA,S.; KNOZINGER, H.; SOLSONA,B.; LÓPEZ NIETO, J.M. Effect of potassium on the structure and reativity of vanadium species in $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 767-772, 2000.

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

CORTEZ, G.G.; 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, 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, p. 219-228, 2003.

DARVISHI, A.; DAVAND, R.; KHORASHEH, F.; FATTAHI, M. Modeling-based optimization of a fixed-bed industrial reactor for oxidative dehydrogenation of propane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 612-622, 2016.

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

DHANANJAYA, M; GURU PRAKASH, N.; LAKSHMI SANDHYA, G.; LAKSHMI NARAYANA, A.; HUSSAIN, O.M. Microstructure and supercapacitor properties of V_2O_5 thin film prepared by thermal evaporation method. **Mechanics, Materials Science & Engineering**, v. 11, 2017.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 226, p. 54-68, 2004.

DONG, Y.; XU, Y.; ZHANG, Y.; LIAN, X.; YIA, X.; ZHOUB, Y.; FANG, W. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization. **Applied Catalysis A**, v. 559, p. 30-99, 2018.

ELBADAWI, A.H.; OSMAN, M.S.; RAZZAK, S.A.; HOSSAIN, M.M. VO_x -Nb/La- γ - Al_2O_3 catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 106-116, 2016.

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

FERREIRA A.R.; MARTINS M.J.F.; KONSTANTINOVA E.; CAPAZ R.B.; SOUZA W.F.; CHIARO S.S.X.; LEITÃO, A.A. Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 1105- 1111, 2011.

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

GALLI, A.; LÓPEZ NIETO, J.M.; DEJOZ, A.; VAZQUEZ, M.I. The effect of potassium on the selective oxidation of *n*-butane and ethane over Al₂O₃-supported vanadia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 34, p. 51-58, 1995.

GAO-FENG, F.; JING, W.; BING, X.; HONG, G.; XIU-LIN, X.; HAO, C. Influence of hydrothermal temperature on structure and microstructure of boehmite. **Transactions Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 221-225, 2010.

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.

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

GUERRERO-PÉREZ, M.O. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: A short review with an historical perspective. **Catalysis Today**, v. 285, p. 226-233, 2017.

GUERRERO-PÉREZ, M.O. The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent. **Catalysis Today**, v.354, p.19–25, 2020.

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

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.

HE, Y.; JI, H.; XU, J.; WAN, L. Deep oxidation in propane oxidative dehydrogenation to propene over V₂O₅/ γ -Al₂O₃ studied by in-situ DRIFTS. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.18, n. 3, p. 359-364, 2009.

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.

IGGLAND, M.; MAZZOTTI, M. Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening. **Crystal Growth & Design**, v. 12, p. 1489-1500, 2012.

IHS CHEMICAL. **Chemical economics handbooks**: propylene. Report. Feb. 2015. p.176.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 100-107, 1990.

JIAO, W.Q.; YUE, M.B.; WANG, Y.M; HE, M. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 167-177, 2012.

KELLER, E. K.; KONINGSBERGER, C.; WECKHUYSEN, B.M. Elucidation of the molecular structure of hydrated vanadium oxide species by X-ray absorption spectroscopy: correlation between the V...V coordination number and distance and the point of zero charge of the support oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 4814- 4824, 2006.

KIM, K.; VOORHEES, P.W. Ostwald ripening of spheroidal particles in multicomponent alloys. **Acta Materialia**, v. 152, p. 327-337, 2018.

KLISIŃSKA, A.; SAMSON, K.; GRESSEL, I; GRZYBOWSKA, B. Effect of additives on properties of V₂O₅/SiO₂ and V₂O₅/MgO catalysts I. Oxidative dehydrogenation of propane and ethane. **Applied Catalysis A: General**, v. 309, p. 10-16, 2006.

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

KODURU, H.K.; OBILI, H.M.; CECILIA, G. Spectroscopic and electrochromic properties of activated reactive evaporated nano-crystalline V₂O₅ thin films grown on flexible substrates. **International Nano Letters**, v. 3, n. 24, p. 1-8, 2013.

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, p. 133-143, 2001.

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

KOTANJAC, Ž.S.; VAN SINT ANNALAND, M; KUIPERS; J.A.M. Demonstration of a packed bed membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of propane. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 6029-6035, 2010.

LACERDA, L.C.T.; PIRES, M.S.; CORRÊA, S.; OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHOA, T.C. Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 651, p.161–167, 2016.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192, p. 123-129, 2012.

LEE, J.; JANG, E.J; KWAK, J.H. Acid-base properties of Al₂O₃: Effects of morphology, crystalline phase, and additives. **Journal of Catalysis**, v. 345, p. 135-148, 2017.

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

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**, v. 118, p. 323-331, 2006.

LEWANDOWSKA, A.E.; CALATAYUD M.; LOZANO-DIZ E.; MINOT C.; BAÑARES, M.A. Combining theoretical description with experimental in situ studies on the effect of alkali additives on the structure and reactivity of vanadium oxide supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 139, p. 209-213, 2008.

MAMEDOV, E.A; CORBERÁN, V.C. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks. **Applied Catalysis A: General**, v. 127, p. 1-40, 1995.

MARGONI M.M.; MATHURI, S.; RAMAMURTHI, K.; RAMESH BABUB, R.; SETHURAMAN, K. Sprayed vanadium pentoxide thin films: influence of substrate temperature and role of HNO₃ on the structural, optical, morphological and electrical properties. **Applied Surface Science**, v.418, p.280–290, 2017.

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

MCCONNELL, A.A.; ANDERSON, J.S.; RAO, C.N.R. Raman spectra of Niobium oxides. **Spectrochimica Acta**, v. 32A, p. 1067-1076, 1975.

MOGGI, P.; MORSELLI, S.; LUCARELLI C.; SARZI-AMADÈ, M.; DEVILLERSB, M. Vanadium and niobium mixed-oxide catalysts obtained via sol-gel: preparation and catalytic behaviour in oxidative dehydrogenation of propane. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 155, p. 427-439, 2005.

MORAES, N.P.; SILVA, F.N.; SILVA, M.L.C.P.; CAMPOS, T.M.B.; THIM, G.P.; RODRIGUES, L.A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism- shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v.214, p.95-106, 2018.

MORE, P.V. Effect of active component addition and support modification on catalytic activity of Ag/Al₂O₃ for the selective catalytic reduction of NO_x by hydrocarbon - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 43-48, 2017.

MU, J.; WANG, J.; HAO, J.; CAO, P.; ZHAO, S.; ZENG, W.; MIAO, B.; XU, S. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of V₂O₅ nanomaterials with different dimensions. **Ceramics International**, v. 41, p. 12626–12632, 2015.

MURGIA, V.; SHAM E.; GOTTIFREDI, J. C.; FARFAN TORRES, E. M. Oxidative dehydrogenation of propane and n-butane over alumina supported vanadium catalysts. **Latin American Applied Research**, v. 34, p. 75-82, 2004.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous. **Catalysis. Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OKADA, K.; NAGASHIMA, T.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; TSUKADA, T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 308-314, 2002.

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

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. **Anais**. p. 110.

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

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

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

PLOTKIN, J.S. **The Propylene Quandary** 2016. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-quandary.html>. Acesso em: 22 nov. 2018.

POPA, A.F.; ROSSIGNOL, S.; KAPPENSTEIN; C. Ordered structure and preferred orientation of boehmite films prepared by the sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, p. 169-174, 2002.

PRODROMOU, K.P.; PAVLATOU-VE, A.S. Formation of aluminum hydroxides as influenced by aluminum salts and bases. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, p. 111-115, 1995.

PUTRA, M. D.; AL-ZAHRANI, S. M.; ABASAEED, A. E. Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al₂O₃ -supported Sr-V-Mo catalysts. **Catalysis Communications**, v. 14, n. 1, p. 107-110, 2011.

PUTRA, M. D.; AL-ZAHRANI, S. M.; ABASAEED, A. E. Kinetics of oxidehydrogenation of propane over alumina-supported Sr-V-Mo catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 98-102, 2012a.

PUTRA, M. D.; AL-ZAHRANI, S. M.; ABASAEED, A. E. Oxidehydrogenation of propane to propylene over Sr–V–Mo catalysts: Effects of reaction temperature and space-time. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 1153-1156, 2012b.

QIAO, A.; KALEVARU V.N.; RADNIK J.; SRIHARI KUMAR A.; LINGAIAH N; SAI PRASAD P.S.; MARTIN, A. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Communications**, v.30, p.45–50, 2013.

RAMÍREZ, A.M.; IVARS-BARCELÓ, F.; LÓPEZ NIETO, J.M. Optimizing Reflux Synthesis Method of Mo-V-Te-Nb mixed oxide catalysts for Light Alkane Selective Oxidation. **Catalysis Today**, v.356, p.322–329, 2020.

REDDY, E.P.; VARMA, R.S. Preparation, characterization, and activity of Al₂O₃-supported V₂O₅ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 93-101, 2004.

REDFERN, P.C.; ZAPOL, P.; STERNBERG, M.; ADIGA, S.P.; ZYGMUNT, S.A.; CURTISS, L.A. Quantum Chemical Study of Mechanisms for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Oxide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 8363-8371, 2006.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. **Energy**, v. 31, p. 425-451, 2006.

ROOZEBOOM, F.; MITTELMEIJERHAZELEGER, M.C.; MOULIJN, J.A.; MEDEMA, J.; DEBBER, 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.

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

ROUSSEAU, J. M.; WEISBECKER, P.; MUHR, H.; PLASARI, E. Aging of Precipitated Amorphous Alumina Gel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 6059-6069, 2002.

ROUTRAY, K.; REDDY, K.R.S.K.; DEO, G. Oxidative dehydrogenation of propane on V_2O_5/Al_2O_3 and V_2O_5/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.

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

SAMAIN L.; JAWORSKI A.; EDÉN M.; LADD D.M.; SEO D.K.; GARCIA-GARCIA F.J.; HÄUSSERMANN U. Structural analysis of highly porous $\gamma-Al_2O_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1-8, 2014.

SANCHEZ, C.; LIVAGE, J.; LUCAZEAU, G. Infrared and Raman Study of Amorphous V_2O_5 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 12, p. 68-72, 1982.

SANDUPATLA, A.S.; NAYAK, S.C.; SIVANANDA, C.; DEO, G. DFT investigation into the experimentally observed influence of oxide support in the ODH of propane over supported vanadia catalysts. **Catalysis Today**, v. 325, p. 18-24, 2019.

SANFILIPPO D.; MIRACCA, I. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. **Catalysis Today**, v. 111, p. 133-139, 2006.

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

SANTOS, P.S.; COELHO, A.C.V.; SANTOS, H.S.; KIYOHARA, P.K. Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 135-144, 2009.

SARZI-AMADÈ, M.; MORSELLI, S.; MOGGI, P.; MAIONE, A.; RUIZ, P.; DEVILLERS, M. The effect of sol-gel promoters on the characteristics of mixed V-Nb oxides and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 284, p.11-20, 2005.

SATTLER, J.J.H.B.; RUIZ-MARTINEZ, J.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; WECKHUYSSEN, B. M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10613–10653, 2014.

SAVOVA, B.; FILKOVA, D.; CRIȘAN, D.; RĂILEANU, M.; DRĂGAN, N.; GALTAYRIES, A.; VÉDRINE, J. C. Neodymium doped alkaline-earth oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. Part I. Catalyst characterization. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 47-54, 2009.

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

SHVETS, P.; DIKAYA, O.; MAKSIMOVA, K.; ALEXANDER GOIKHMAN, A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. **Journal Raman Spectroscopy**, v. 50, p. 1226–1244, 2018.

SOARES M.S.; BARBOSA R.D.; CRUZ G.M.; RODRIGUES J.A.J.; RIBEIRO, S. Effect of niobium addition in support catalysts applied in satellite propulsion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, p. 153-161, 2017.

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

TERNERO-HIDALGO, J.J.; DATURI, M.; CLET, G.; BAZIN, P.; BAÑARES, M.A.; PORTELA, R.; GUERRERO-PÉREZ, M.O.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. A simultaneous *operando* FTIR & Raman study of propane ODH mechanism over V-Zr-O catalysts. **Catalysis Today**. In press.

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

TSUKADA, T.; SEGAWA, H.; YASUMORI, A.; OKADA, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. **Journal Materials Chemistry**, v. 9, p. 549-553, 1999.

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

USHARANI, S.; RAJENDRAN, V. Size controlled synthesis and characterization of V_2O_5/Al_2O_3 nanocomposites. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 24, p. 7–12, 2018.

VÉDRINI, J.C. Heterogeneous catalytic partial oxidation of lower alkanes ($C_1 - C_6$) on mixed metal oxides. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, p. 936-946, 2016.

VÉDRINI, J.C.; FECHETE, I. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. **Comptes Rendus Chimie**, v. 19, p. 1203-1225, 2016.

VENTURA, W.M.; BATALHA, D.C.; FAJARDO, H.V.; TAYLOR, J.G.; MARINS, N.H.; NOREMBERG, B.S.; TAÑSKIC, T; CARREÑO, N.L.V. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. **Catalysis Communications**, v. 99, p. 135–140, 2017.

VETTER, T.; IGGLAND, M.; OCHSENBEIN, D.R.; HÄNSELER, F.S.; MAZZOTTI, M. Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes: A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation. **Crystal Growth & Design**, v. 13, p. 4890-4905, 2013.

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.

WAAL, D.; RANGE, K.J.; KONIGSTEIN, M.; KIEFER, W. Raman spectra of the barium oxide peroxide and strontium oxide peroxide series. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, p. 109-113, 1998.

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

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

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

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

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.

WACHS, I. E.; BRIAND, L. E.; JEHNG, J. M.; BURCHAM, L.; GAO, X. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 57, p. 323-330, 2000.

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

XU, G.; MA J.; HE, G.; YUA,Y.; HE, H. An alumina-supported silver catalyst with high water tolerance for H₂ assisted C₃H₆-SCR of NO_x. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 207, p. 60-71, 2017.

XU, S.; HOU, Z.; CHUAI, X.; WANG, Y. Overview of Secondary Nucleation: From Fundamentals to Application. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, p. 18335 – 18356, 2020.

ZHAO, Z.; GAO, X.; WACHS, I.E. Comparative study of bulk and supported V–Mo–Te–Nb–O mixed metal oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propylene. **Journal Physical Chemistry B**, v. 107, p. 6333-6342, 2003.

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