

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

JOSÉ BENEDITO DE PAIVA JÚNIOR

Um estudo das propriedades superficiais de
 $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mediante a reação de
decomposição do isopropanol

Lorena – SP
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

JOSÉ BENEDITO DE PAIVA JÚNIOR

Um estudo das propriedades superficiais de
 $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mediante a reação de
decomposição do isopropanol

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos
catalíticos e biocatalíticos.
Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia
Cortez.

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.

Catálogo na Publicação

Biblioteca Universitária

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Paiva Júnior, José Benedito de

Um estudo das propriedades superficiais de $MoO_3/VO_x/Nb_2O_5$ mediante a reação de decomposição do isopropanol / José Benedito de Paiva Júnior ; orientador Gilberto Garcia Cortez. -- 2006

123 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2006

1. Catalisadores de $MoO_3/VO_x/Nb_2O_5$ 2. Decomposição do isopropanol 3. DTP-NH₃ 4. RTP. I. Título.

66.097.3 - CDU

FOLHA DE APROVAÇÃO

JOSÉ BENEDITO DE PAIVA JÚNIOR

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos.
Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez.

Aprovado em: 16 de agosto de 2006

Banca Examinadora

Dr. Gilberto Garcia Cortez – Presidente da Banca/EEL

Dr. Gilberto Marques da Cruz – EEL

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues – LCP/INPE

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, à Deus, por estar presente em todos os momentos de minha vida, guiando-me e amparando-me.

À minha família, pois sem eles não seria possível chegar à essa vitória, não medindo esforços para incentivar-me a não desistir por quaisquer que fossem as dificuldades.

À minha noiva, por me incentivar, ouvir e aconselhar nas horas de trabalho árduo e compreender minhas ausências.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela oportunidade e toda a orientação necessária na realização desse mestrado.

Ao Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz e ao Msc. Cramer Vieira Gomes, por dar todo o suporte e orientação necessários para o uso do equipamento nas análises de RTP e DTP-NH₃.

Ao Dr. José Augusto, Dr^a Marisa e Valdinei do INPE, pela colaboração nas análises de volumetria de nitrogênio e apoio financeiro durante toda a realização da pesquisa.

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

Ao Prof. Dr. Hélcio J. Izario Filho, pela colaboração nas análises de espectroscopia de absorção atômica.

Às amigas Débora, Lúcia e Priscilla pelo companheirismo e agradável ambiente de trabalho.

Às secretárias Fátima, Helena e Evenilce pelo atendimento às solicitações e atenção com que sempre me atenderam.

A todos os bibliotecários Nelson, Joel, Lilian, Regina e aos demais funcionários pela atenção dada às minhas solicitações.

RESUMO

PAIVA Jr., José Benedito de. **Um estudo das propriedades superficiais de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mediante a reação de decomposição do isopropanol.** 2006. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2006.

O projeto proposto teve como objetivo principal a síntese de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Para tanto, foi utilizado o precursor ácido nióbio calcinado a 500 e 600 graus Celsius para a obtenção dos suportes. As três séries de catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram preparadas pela impregnação úmida do suporte com excesso de solvente (água) usando uma solução aquosa de vanadato de amônio e heptamolibdato de amônio como precursores dos referidos metais das fases ativas. As variações de óxido de vanádio foram 6 e 21 por cento enquanto molibdênio foram 0,5; 1,0 e 3,0 por cento. Após as etapas de impregnação, os sólidos foram secos a 110 graus Celsius por 24 horas e calcinados a 500 graus Celsius por 4 horas. Os catalisadores foram caracterizados por análise química (espectroscopia de absorção atômica), volumetria de nitrogênio (área específica e volume de poros), difratometria de raios-X (DRX), redução à temperatura programada (RTP), dessorção à temperatura programada (DTP) de amônia e avaliados na reação de decomposição do isopropanol. Os resultados de volumetria de nitrogênio mostraram que a área específica de Nb_2O_5 diminuiu significativamente com o aumento da temperatura de calcinação. A formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ presente nos catalisadores da primeira e terceira série é favorecida pelo estado amorfo de Nb_2O_5 e pela elevada concentração de MoO_3 , respectivamente. Os resultados de redução à temperatura programada mostraram que a redutibilidade do vanádio é modificada pela adição de MoO_3 e pela formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$. Nióbio também apresentou mudança em sua redutibilidade. Por dessorção à temperatura programada de amônia foi observado que o suporte Nb_2O_5 calcinado a 500 graus Celsius apresentou maior acidez que o mesmo calcinado a 600 graus Celsius. Para todas as séries, a adição de pentóxido de vanádio sobre o suporte Nb_2O_5 , aumentou a acidez total dos catalisadores e a acidez por área, enquanto que a adição de óxido de molibdênio sobre o sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ levou a uma diminuição da acidez total e ao aumento na acidez por área. O aumento na atividade catalítica dos catalisadores de Mo/V/Nb na decomposição do isopropanol deve-se à presença de sítios ácidos de força fraca e moderada que podem ser do tipo Brønsted gerados pelo MoO_3 .

PALAVRAS-CHAVE: Decomposição do isopropanol, DTP- NH_3 , catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$, RTP.

ABSTRACT

PAIVA Jr., José Benedito de. **A study of the surface properties of MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ through the isopropanol decomposition reaction.** 2006. 123f. Dissertation (Master Degree in Chemical Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2006.

The considered project had as major objective the synthesis of new catalysts to be used in petrochemical processes for the production of light olefins. For in such a way, it was used niobic acid precursor calcined at 500 and 600 Celsius degrees in the attainment of the supports. The three groups of MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ catalysts were prepared by the wet impregnation of the support with excess of solvent (water) using an aqueous solution of vanadate of ammonium and heptamolibdate of ammonium as precursors of related metals of the active phase. The vanadium oxide contents were 6 and 21 percent while molybdenum were 0,5; 1,0 and 3 percent. After the stages of impregnation, the solids were dried at 110 Celsius degrees for 24 hours and calcined at 500 Celsius degrees for 4 hours. The catalysts were characterized by chemical analysis (atomic absorption spectroscopy), nitrogen volumetry (specific area and pore volume), X-ray diffractometry (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia and tested in the isopropanol decomposition reaction. The results of nitrogen volumetry showed that the specific area of Nb₂O₅ decreased significantly with the increase of the calcination temperature. The formation of the β-(Nb,V)₂O₅ phase that appears on the catalysts of the first and third groups is favored by the amorphous phase of Nb₂O₅ and the for high MoO₃ loading, respectively. The results of temperature-programmed reduction showed that the reducibility of vanadium is modified by the addition of MoO₃ and for the formation of the β-(Nb,V)₂O₅ phase. Niobium also presented change in its reducibility. Through temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia, it was observed that calcined the Nb₂O₅ support at 500 Celsius degrees presented greater acidity than the same calcined at 600 Celsius degrees. For all the groups, the addition of vanadium oxide on the Nb₂O₅ support increased the total acidity of the catalysts and the acidity for area, whereas the oxide addition of molybdenum on the system V₂O₅/Nb₂O₅ caused a decreasing of the total acidity and an increasing in the acidity for area. The increase for the catalytic activity of the Mo/V/Nb catalyst in the isopropanol decomposition is caused by the presence of acid sites of weak and moderate strength that can be of the Brønsted type generated by the MoO₃.

KEY WORDS: Isopropanol decomposition, TPD-NH₃, MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ catalysts, TPR.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Natureza química e espécies de nióbio na catálise heterogênea	18
FIGURA 2	Formas cristalinas do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de calcinação	20
FIGURA 3	Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO ₄ monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V ₂ O ₅ na forma cristalina	22
FIGURA 4	Etapas necessárias na preparação dos catalisadores Mo/V/Nb	41
FIGURA 5	Roto-evaporador utilizado nas impregnações	42
FIGURA 6	Condição de “reflexão” de Bragg	47
FIGURA 7	Diagrama esquemático do fluxo gasoso do CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção das curvas de TPR e de TPD de amônia	50
FIGURA 8	Esquema do equipamento de reação utilizado na decomposição de isopropanol	53
FIGURA 9	Difratogramas de raios-X: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 500°C, (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1,0Mo/21V/Nb500, (f) 3,0Mo/21V/Nb500 e (g) MoO ₃ . Picos devido as fases (●) V ₂ O ₅ , (◆) TT ou T de Nb ₂ O ₅ , (□) β-(Nb,V) ₂ O ₅ e (○) MoO ₃	61
FIGURA 10	Difratogramas de raios-X: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) 6V/Nb600, (d) 0,5Mo/6V/Nb600, (e) 1,0Mo/6V/Nb600, (f) 3,0Mo/6V/Nb600 e (g) MoO ₃ . Picos devido as fases (●) V ₂ O ₅ , (◆) TT de Nb ₂ O ₅ , (□) β-(Nb,V) ₂ O ₅ e (○) MoO ₃	62
FIGURA 11	Difratogramas de raios-X: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Nb ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1,0Mo/21V/Nb600, (f) 3,0Mo/21V/Nb600 e (g) MoO ₃ . Picos devido as fases (●) V ₂ O ₅ , (◆) TT de Nb ₂ O ₅ , (□) β-(Nb,V) ₂ O ₅ e (○) MoO ₃	63
FIGURA 12	Difratogramas de amostras de óxido de nióbio calcinadas a diferentes temperaturas: 400, 500, 700 e 900°C. (◆) Hexagonal; (⊛) Ortorrômbico; (*) Monocíclico	67
FIGURA 13	Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Nb500, (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1,0Mo/21V/Nb500 e (f) 3,0Mo/21V/Nb500	68
FIGURA 14	Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Nb600, (c) 6V/Nb600, (d) 0,5Mo/6V/Nb600, (e) 1,0Mo/6V/Nb600 e (f) 3,0Mo/6V/Nb600	69

FIGURA 15	Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1,0Mo/21V/Nb600 e (f) 3,0Mo/21V/Nb600	71
FIGURA 16	Perfil de RTP ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) de MoO_3 , em $10\%H_2/N_2$ para uma amostra de 30mg	73
FIGURA 17	Perfis de DTP- NH_3 : (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb500, (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1,0Mo/21V/Nb500 e (f) 3,0Mo/21V/Nb500	74
FIGURA 18	Perfis de DTP- NH_3 : (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 6V/Nb600, (d) 0,5Mo/6V/Nb600, (e) 1,0Mo/6V/Nb600 e (f) 3,0Mo/6V/Nb600	76
FIGURA 19	Perfis de DTP- NH_3 Nb600 calcinado a 600°C	76
FIGURA 20	Perfis de DTP- NH_3 : (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1Mo/21V/Nb600 e (f) 3Mo/21V/Nb600	77
FIGURA 21	Teste em Branco em função da temperatura. Acetona(■)	82
FIGURA 22	Atividade catalítica e seletividade do suporte Nb_2O_5 calcinado a 500°C , em função da temperatura de reação. Propileno(●)	83
FIGURA 23	Atividade catalítica e seletividade do V_2O_5 em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (■), Propileno (O)	84
FIGURA 24	Atividade catalítica e seletividade do catalisador 21V/Nb500 em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (□), Propileno (O), Éter di-isopropílico (▼)	85
FIGURA 25	Atividade catalítica e seletividade do catalisador 1,0Mo/21V/Nb500 em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (□), Propileno (O), Éter di- isopropílico (▼)	86
FIGURA 26	Atividade catalítica e seletividade do catalisador 3,0Mo/21V/Nb500, em função da temperatura. Isopropanol (▲), Acetona (□), Propileno (O), Éter di-isopropílico (▼)	87
FIGURA 27	Atividade catalítica dos catalisadores 21V/Nb500 com 1 e 3% de MoO_3	87
FIGURA 28	Produção de Propileno na ausência de O_2 no meio reacional da primeira série de catalisadores	89
FIGURA 29	Produção de Éter-di-isopropílico na ausência de O_2 no meio reacional da primeira série de catalisadores	90
FIGURA 30	Produção de Propileno na ausência de O_2 no meio reacional da segunda série de catalisadores	91

FIGURA 31	Produção de Éter-di-isopropílico na ausência de O ₂ no meio reacional da segunda série de catalisadores	92
FIGURA 32	Produção de Propileno na ausência de O ₂ no meio reacional da terceira série de catalisadores	93
FIGURA 33	Produção de Éter-di-isopropílico na ausência de O ₂ no meio reacional da terceira série de catalisadores	94
FIGURA 34	Atividade de Nb500 com e sem a presença de oxigênio	100
FIGURA 35	Atividade de 21V/Nb500 com e sem a presença de oxigênio	100
FIGURA 36	Mecanismo de transformação do isopropanol sobre um sítio ácido de Brønsted	103
FIGURA 37	Mecanismo de formação do éter di-isopropílico e do propeno	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Especificações dos gases utilizados	38
TABELA 2	Composição química do óxido de nióbio	40
TABELA 3	Resultados da análise de absorção atômica das amostras	57
TABELA 4	Área superficial total e volume de Poros do suporte e catalisadores	59
TABELA 5	DTP-NH ₃ para os suportes e catalisadores das três séries	79
TABELA 6	Consumo de isopropanol e velocidade de formação de propileno e acetona na reação de decomposição do isopropanol sobre o suporte Nb500 e catalisadores a diferentes temperaturas	88
TABELA 7	Decomposição do isopropanol dos suportes e catalisadores na ausência de oxigênio	95
TABELA 8	Decomposição do isopropanol do suporte Nb500 e catalisadores da primeira série, com e sem oxigênio	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	APLICAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS DE NIÓBIO	16
2.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE NIÓBIO E DO ÓXIDO E VANÁDIO	17
2.3	ÓXIDO DE NIÓBIO COMO SUPORTE	22
2.4	CATALISADORES DE ÓXIDO DE NIÓBIO SUPORTADO	24
2.5	CATALISADORES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO	25
2.6	CATALISADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO	29
2.7	CATALISADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO E VANÁDIO SUPORTADOS	36
3	OBJETIVO	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	38
4.1.1	Gases	38
4.1.2	Líquidos	39
4.1.3	Sais precursores	39
4.1.4	Suporte	39
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	40
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES	42
4.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica	42
4.3.2	Volumetria de nitrogênio (Área Superficial Específica e Volume de Poros)	43
4.3.3	Difratometria de Raios-X (DRX)	47
4.3.4	Redução em Temperatura Programada (RTP)	48
4.3.5	Dessorção em Temperatura Programada (DTP) de Amônia	51
4.4	ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA POR DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	52
4.4.1	Alimentação dos reagentes	53
4.4.2	Reator catalítico	54
4.4.3	Sistema de injeção e análises	54

4.4.4	Metodologia	55
4.4.5	Definições	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	57
5.2	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO (ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E VOLUME DE POROS)	58
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	60
5.4	REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	67
5.5	DESSORÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP-NH ₃)	73
5.6	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA ATRAVÉS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL	81
6	CONCLUSÕES	106
	REFERÊNCIAS	108
	ANEXOS	119
	ANEXO A – Distâncias interplanares da fase β -(Nb,V) ₂ O ₅ do trabalho e da ficha JCPDS	119
	ANEXO B – Distâncias interplanares e intensidades relativas da fase V ₂ O ₅ do trabalho e da ficha JCPDS	120
	ANEXO C – Distâncias interplanares e intensidades relativas da fase MoO ₃ do trabalho e da ficha JCPDS	121
	ANEXO D – Resultado de Difractometria de raios-X do catalisador 21V/Nb600	122
	ANEXO E – Resultado de Difractometria de raios-X do catalisador 3Mo/21V/Nb600	123

1 INTRODUÇÃO

Olefinas leves são produzidas industrialmente através do craqueio a vapor de nafta e/ou de etano (EISELE; KILLPACK, 1993; GRANTOM; ROYER, 1987). A desidrogenação catalítica de alcanos leves (SANFILIPPO; BUONOMO; FUSCO, 1998) é um caminho alternativo para produzir olefinas. Em ambos os processos, a reação é endotérmica (com um conseqüente consumo de combustível para fornecer o calor de reação) e limitada pela termodinâmica. Por esta razão, outras vias alternativas para produzir propileno ou uma mistura rica em propileno podem ser vantajosas.

A desidrogenação oxidativa de propano, o qual tem sido objeto de intensas pesquisas recentes (BETTAHAR et al., 1996) representa uma outra via alternativa para suprir a demanda mundial de propileno. Esta reação não tem limitações termodinâmicas e é exotérmica. Catalisadores de vanádio e magnésio, tais como vanadato de magnésio (CHAAR et al., 1987; KUNG, H. H.; KUNG, M. C., 1997) e vanádio suportado e dopado por um metal alcalino, têm sido utilizados nos últimos anos como catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa de alcanos para olefinas leves (EON; OLIE; VOLTA, 1994; GRZYBOWSKA; SWIERKOSZ, 1997). Porém, os rendimentos ainda não são suficientemente bons para permitir uma aplicação industrial. Atualmente, os melhores catalisadores para a desidrogenação oxidativa apresentam uma baixa atividade catalítica a baixas temperaturas, enquanto que para altas temperaturas a seletividade a propeno não é suficientemente alta devido à formação de subprodutos tais como CO e CO₂.

Catalisadores de óxidos metálicos suportados foram testados em reações de desidrogenação oxidativa (CAVANI; TRIFIRO, 1997) e constituem-se de um componente de óxido metálico ativo (V₂O₅, Nb₂O₅, MoO₃, etc.) depositado sobre um suporte óxido metálico (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Nb₂O₅, etc.). Os óxidos metálicos ativos (M) se unem ao suporte (S) mediante ligações do tipo M-O-S, através da reação do óxido metálico com os grupos hidróxidos existentes na superfície do suporte (WACHS; WECKHUYSEN, 1997; JEHNG; WACHS, 1990; HABER; LALIK, 1997).

Óxidos de vanádio suportado constituem um grupo importante de catalisadores dentro da catálise, de forma que nos últimos anos vem sendo utilizados industrialmente num grande número de reações de oxidação seletiva, tais como na obtenção de anidrido ftálico a partir de o-xileno (V₂O₅/TiO₂) (MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998), na amoxidação de alquil aromáticos a nitrilos aromáticos (VO_x/TiO₂)(SANATI; ANDERSSON, 1990) e na redução

seletiva catalítica (SCR) de emissores de NO_x com NH_3 ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$) (LIETTI et al., 1999).

Atualmente, estes catalisadores estão sendo investigados em muitas outras reações, incluindo a desidrogenação oxidativa de alcanos a olefinas, especialmente com alcanos de baixo peso molecular, a oxidação seletiva de metanol, a amoxidação de hidrocarbonos e a oxidação de butano a anidrido maléico (BLASCO et al., 1997).

O comportamento catalítico dos óxidos de vanádio suportados na desidrogenação oxidativa de alcanos depende do alcano de partida, da natureza do óxido suporte e do recobrimento de vanádio. Porém, apesar de ter sido estudada em numerosos sistemas catalíticos, a natureza dos sítios ativos não é completamente conhecida (GULIANTS et al., 2000). As diferentes propriedades catalíticas da massa do catalisador e do óxido de vanádio suportado estão geralmente relacionada com a modificação na coordenação e na natureza das espécies de vanádio, as quais podem modificar suas propriedades redox. As coordenações ortovanadato (CHAAR et al., 1987; CHAAR; PATEL; KUNG, 1988), pirovanadato (SIEW HEW SAM; SOENEM; VOLTA, 1990; GAO et al., 1994) e VO_4 tetraédrico isolados (CORMA; NIETO; PAREDES, 1993) estão reportadas na literatura como sendo cataliticamente ativas e seletivas para a desidrogenação oxidativa de propano para propileno.

Catalisadores de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ têm sido largamente usados num grande número de reações de oxidação seletiva (SATSUMA et al., 1991). A atividade e a seletividade destes catalisadores variam significativamente com o teor de MoO_3 . A presença de MoO_3 na estrutura do catalisador promove mudanças na composição da fase nas camadas superficiais (BEILENSKI; CAMRA; NAZBAR, 1979).

Recentemente, vem crescendo o interesse no estudo de materiais contendo nióbio como catalisadores em várias transformações catalíticas (TANABE, 1990; ROSS; SMITS; SESHAN, 1993). O pentóxido de nióbio apresenta várias estruturas cristalinas, começando em uma fase amorfa que cristaliza aproximadamente a 500°C (forma TT ou T), próximo a 800°C , passando a forma M ou B; em temperaturas elevadas (1000°C) cristaliza como fase H (KO; WEISSMAN, 1990). O comportamento cristalino se vê influenciado pelos materiais de partida, impurezas e interações com outros componentes. Estas interações afetam as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (reduzibilidade e acidez) dos sistemas catalíticos, contendo pentóxido de nióbio. O uso de Nb_2O_5 como suporte em catalisadores de óxido de vanádio apresenta numerosas vantagens, dentre as quais o fato do nióbio e o vanádio pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica e, conseqüentemente apresentarem propriedades semelhantes (SMITS et al., 1995). Estudos recentes (SMITS; SESHAN; ROSS,

1991) mostram que a alta seletividade para propileno foi possível usando nióbio puro, porém a baixas conversões. Por outro lado, a atividade do nióbio pode ser melhorada consideravelmente, adicionando outros elementos, tais como vanádio, cromo e molibdênio, enquanto mantida a alta seletividade. (SMITS; SESHAN; ROSS, 1992).

Dentre as reações utilizadas no estudo das propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos óxidos metálicos suportados, a transformação do isopropanol é muito usada como uma reação modelo na caracterização de sítios ácidos e/ou básicos superficiais dos sólidos e suas respectivas forças (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997). 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 propeno e água, éter di-isopropílico e água, acetona e hidrogênio, respectivamente.

Dentro deste contexto, o projeto proposto apresenta interesse estratégico para o país no desenvolvimento de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir é apresentada uma revisão da literatura sobre aplicação catalítica de compostos de nióbio, propriedades físico-químicas do óxido de nióbio e do óxido de vanádio, óxido de nióbio como suporte, catalisadores de vanádio suportados, catalisadores de molibdênio suportados, catalisadores de molibdênio e vanádio suportados, bem como uma avaliação catalítica destes sistemas.

2.1 APLICAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS DE NIÓBIO

A década passada trouxe um interesse crescente em materiais contendo nióbio, que podem ser aplicados dentro de muitos campos (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

A nióbia estequiométrica suportada tem sido utilizada como catalisador e como modificadora de propriedades metálicas (KO et al., 1985). Vários estudos tem sido feitos visando aumentar a aplicação da nióbia em catálise (TANABE, 1993; TANABE, 1996). Pentóxido de nióbio hidratado, $Nb_2O_5 \cdot H_2O$, também chamado de ácido nióbico possui fortes propriedades ácidas sobre as superfícies e é usado como catalisadores sólidos ácidos (TANABE; OKAZAKI, 1995).

As características de compostos de nióbio são o efeito promotor e o efeito suporte. Óxidos de nióbio aumentam notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida dos catalisadores quando adicionados em pequenas quantidades como promotores. Acima de tudo, óxidos de nióbio apresentam um pronunciado efeito como suportes de metais e de óxidos de metais de transição. Óxidos mistos contendo nióbio e óxido de nióbio suportado sobre outros óxidos metálicos também são utilizados como aditivos em catalisadores industriais.

O efeito promotor de Nb_2O_5 como um aditivo para um catalisador de $MoO_3-V_2O_5$ foi reportado por Burch e Swarnaka (1991) e investigado na reação de desidrogenação oxidativa de etano. $MoO_3-V_2O_5-Nb_2O_5$ (razão atômica = 6:3:1) mostra uma atividade catalítica maior que $MoO_3-V_2O_5$ (razão atômica=6:3) a $390^\circ C$, com seletividade para etileno de 81% para o sistema Mo-V-Nb e 61% para o sistema sem o nióbio.

De acordo com (DESPONTS; KEISKI; SOMORJAI, 1993) a presença dos três óxidos (MoO_3 , V_2O_5 , e Nb_2O_5) juntos é necessária para se ter um catalisador seletivo e ativo, sendo que para uma seletividade de 93%, a razão de Mo:V:Nb é 19:5:1. A fase ativa é baseada em MoO_3 e V_2O_5 . O papel de Nb_2O_5 é aumentar a atividade intrínseca da combinação de Mo-V e melhorar a seletividade inibindo a oxidação total de etano a dióxido de carbono.

Ross, Smits e Seshan (1993) estudaram o acoplamento oxidativo do metano, que é uma importante reação para utilizar gás natural e descobriram que a adição de nióbio no sistema Li/Mg melhora significativamente a atividade catalítica nesta reação.

Mitsubishi Chemical (1998) reportou o efeito promotor do nióbio no desempenho catalítico do óxido misto de Mo-V-Te na reação de oxidação e amoxidação de propano para formar ácido acrílico e acrilonitrila, sendo um composto bastante utilizado na síntese de várias resinas sintéticas.

A adição de nióbio em catalisadores V_2O_5/TiO_2 melhora a atividade a baixas temperaturas na reação de decomposição de compostos NO_x , sendo importante no controle da emissão de gases poluentes nas indústrias químicas. (UTSUNOMIYA et al., 1977).

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE NIÓBIO E DO ÓXIDO DE VANÁDIO

O desenvolvimento de estudos relativos à síntese, caracterização e aplicação de catalisadores contendo nióbio foi possível graças ao grande progresso de técnicas físicas as quais permitem a análise do estado do nióbio nos sólidos.

Compostos de nióbio exibem propriedades especiais não mostradas pelos compostos dos elementos vizinhos na tabela periódica. Alguns deles, como estabilidade ou forte interação do metal com o suporte (SMSI) são muito importantes para um catalisador de boa qualidade.

Na catálise heterogênea, a principal característica desfavorável dos óxidos de nióbio é a baixa mobilidade e redutibilidade das espécies de nióbio. O ponto de fusão do Nb_2O_5 é muito alto ($1512^{\circ}C$). Porém, para os catalisadores é muito importante a temperatura de *Tamman* na qual os átomos superficiais começam a se difundir. A temperatura de *Tamman* do Nb_2O_5 é $620^{\circ}C$, que é mais alta que as temperaturas das reações catalíticas típicas (200 a $600^{\circ}C$) (WACHS et al., 2000). Ao comparar a temperatura de *Tamman* do Nb_2O_5 com a do V_2O_5 ($209^{\circ}C$), entende-se que o óxido de vanádio apresenta uma aplicação maior que o óxido de nióbio. A baixa temperatura de *Tamman* do V_2O_5 faz com que as espécies de V^{+5} superficiais tornem-se muito móveis e dispostamente espalhadas sobre outras superfícies de óxidos. Essa é claro, uma característica favorável para os catalisadores e para a catálise. Porém, em alguns casos, se os catalisadores são aplicados em reações na fase líquida ou têm que trabalhar em temperaturas muito elevadas durante a reação ou regeneração, vanádio pode

ser também facilmente removido da superfície do catalisador. Dependendo do processo catalítico, catalisadores contendo nióbio parecem ser mais atrativos.

A redutibilidade do Nb_2O_5 é mais difícil que a do óxido de vanádio. A redução do Nb_2O_5 com hidrogênio é iniciada a aproximadamente 800°C . Porém, para a redução do Nb_2O_5 para Nb_2O_4 mássico, é necessária uma temperatura de 1300°C . (WACHS et al., 2000). Levando-se em consideração a natureza química dos materiais, catalisadores contendo nióbio podem ser classificados como mostrado no diagrama da Figura 1. Não há dúvida de que o maior grupo de catalisadores baseia-se nas espécies de óxidos de nióbio. Neste grupo, a extensa variação da ligação, estrutura e combinação de Nb-O com os outros óxidos, está amplamente descrita na literatura. Como um resultado destas diferentes estruturas e propriedades, compostos de nióbio exibem atividade única, seletividade e estabilidade para muitas reações catalíticas diferentes (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

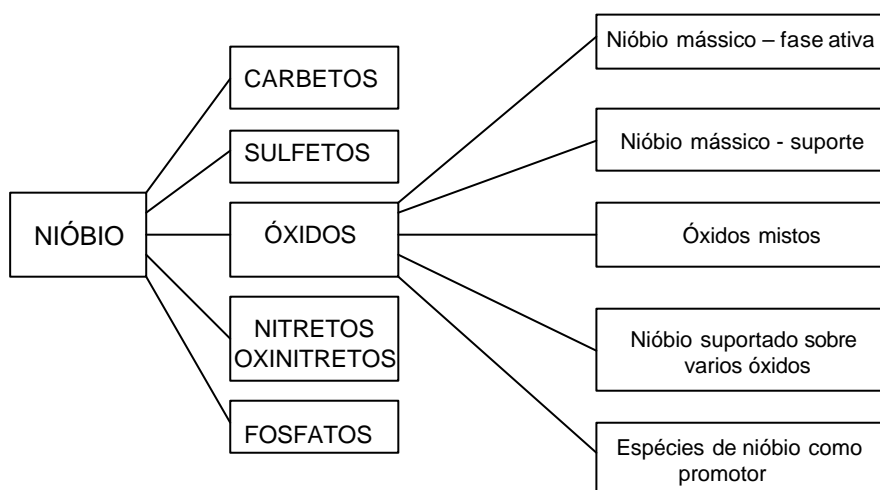


Figura 1 – Natureza química e espécies de nióbio na catálise heterogênea

O caráter ácido do óxido de nióbio hidratado ou ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é bem conhecido ($H_0 \approx -5,6$) (TANABE, 1987) e foi recentemente descrito por (USHIKUBO, 2000). Jehng e Wachs (1990) estudaram a acidez de Nb_2O_5 mássico e suportado por Raman e IR de piridina adsorvida e concluíram que a superfície dos sítios octaédricos NbO_6 superficiais altamente distorcidos correspondem aos sítios ácidos de Lewis (bandas Raman entre 850 e 1000 cm^{-1}). Além disso, os sítios de NbO_6 superficiais altamente distorcidos, bem como os sítios de NbO_7 e NbO_8 estão associados com os centros ácidos de Brønsted (bandas Raman em $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$).

Óxido de nióbio (V) hidratado pode ser preparado de várias maneiras. O material de partida usado para a síntese, bem como as impurezas e a influência do método de preparação influenciam não apenas as propriedades texturais, mas também a estrutura (fase cristalina) e, portanto, as propriedades ácidas do Nb_2O_5 (Ko; WEISSMAN, 1990). A força dos sítios ácidos depende dos métodos de preparação, conduzindo à formação de várias estruturas.

As diferentes energias de ligação do nióbio em vários óxidos de nióbio determinam suas propriedades (entre outras o estado de oxidação e sua estabilidade). A estabilização do nióbio influencia as propriedades catalíticas dos óxidos de nióbio. Para alcançar um material ativo na catálise redox, a estabilidade elevada do nióbio é desfavorável, porque diminui sua redutibilidade. Por outro lado, na aplicação de óxidos de nióbio numa reação conduzida em fase líquida, a alta estabilidade das espécies do nióbio protege os catalisadores da lixiviação da fase ativa. Além disso, o nível de estabilidade do nióbio determina a força dos centros ativos.

A estrutura do pentóxido de nióbio e suas implicações sobre o comportamento químico foram estudadas por Ko e Weissman (1990). Eles prepararam fases de nióbio mássico e adicionaram monocamadas de nióbio sobre sílica. As diferentes formas cristalinas TT, T, M e H do nióbio foram preparadas usando etóxido de nióbio como um precursor. O pentóxido de nióbio apresenta várias estruturas cristalinas (Figura 2), começando por uma fase amorfa do nióbio na temperatura de 200°C , que se cristaliza-se na temperatura de 500°C , formando a fase TT ou T. A 800°C ocorre a formação da fase M ou B, e a elevadas temperaturas (1000°C) dá-se a formação da fase H. Os resultados das caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que, basicamente, a forma TT tem uma estrutura bem cristalina parecida com a fase T- Nb_2O_5 , sendo que as diferenças principais estão em alguns átomos de oxigênio que são substituídos por espécies monovalentes, tais como OH^- e Cl^- , que são “impurezas” ocupando vacâncias provocadas pelos defeitos na rede cristalina. As fases de Nb_2O_5 (H, M e B) formadas a altas temperaturas também apresentaram difratogramas de DRX similares. As micrografias de alta resolução das fases M e H do Nb_2O_5 mostram que a natureza da fase M do Nb_2O_5 pode ser explicada, assumindo que esta fase é simplesmente a fase H desordenada. Várias estruturas do pentóxido de nióbio mássico podem ser agrupadas em fases de baixa temperatura e de altas temperaturas, com a última sendo mais relevante. O comportamento cristalino é influenciado pelos materiais de partida, impurezas, e interações com outros componentes. Estas interações afetam as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (redutibilidade e acidez) dos sistemas catalíticos contendo pentóxido

de nióbio. Para Nb_2O_5 sobre sílica, a forte interação é estabelecida via ligação Nb-O-Si por reação superficial da hidroxila (OH) com o etóxido de nióbio, sendo que a Nb_2O_5 superficial (para uma monocamada de cobertura) mostrou-se amorfa após um tratamento térmico a 500°C por 2 horas. Após um tratamento térmico a 1000°C por 48 horas, alguns picos fracos correspondentes à fase $\text{TT-Nb}_2(\text{O},\text{Y})_{5+n}$ foram observados em DRX. Porém, quando a interação niobia-sílica ocorre pelo depósito físico da nióbia sobre uma camada fina de sílica, a fase $\text{TT-Nb}_2(\text{O},\text{Y})_{5+n}$ (Y são as vacâncias de oxigênio que podem ser substituídas por espécies monovalentes citadas anteriormente) é formada após um tratamento térmico a 600°C por 2 horas. A forte interação da nióbia-sílica inibe a cristalização da fase Nb_2O_5 superficial, fazendo com que a monocamada de Nb_2O_5 se reduza com mais dificuldade sobre a sílica (BURKE et al., 1987), onde o pico de redução da amostra do Nb_2O_5 mássico a 880°C se desloca para uma temperatura ao redor de 1000°C , quando uma monocamada de Nb_2O_5 foi depositada sobre SiO_2 .

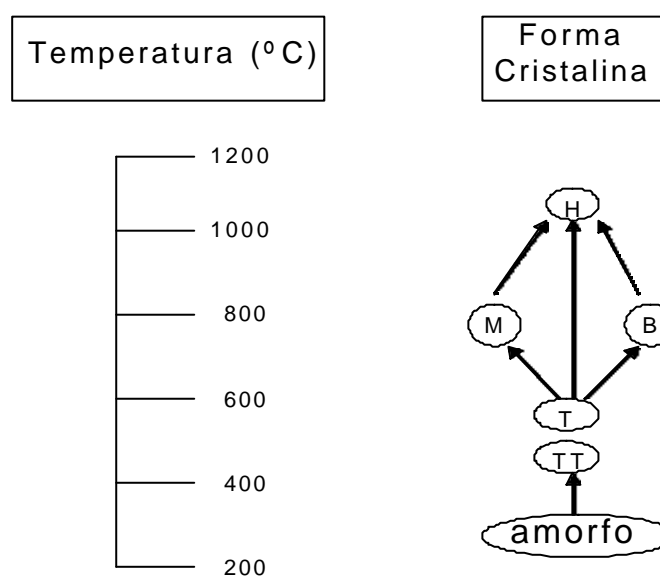


Figura 2 – Formas cristalinas do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação (KO; WEISSMAN, 1990)

O efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades do Nb_2O_5 foi estudado por (PAULIS et al., 1999). Óxido de nióbio foi preparado a partir de uma solução do precursor NbCl_5 em etanol. A solução foi hidrolizada em meio neutro utilizando água como solvente, em meio básico com hidróxido de amônio e em meio ácido utilizando ácido nítrico. Além disso, diferentes relações molares entre H_2O e Nb foram estudadas a fim de se verificar sua influência sobre as propriedades estruturais do Nb_2O_5 . Neste estudo, as caracterizações

mostraram que o pH na preparação não influenciou nas propriedades texturais de Nb_2O_5 . Conseqüentemente, apenas as amostras preparadas pela hidrólise neutra foram usadas nesse estudo. Para investigar o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades da nióbia, a amostra com área superficial mais elevada foi calcinada a diferentes temperaturas. O aumento da temperatura de calcinação produziu um decréscimo na área superficial devido ao aumento da cristalinidade do Nb_2O_5 . Os resultados da análise de difratometria de raios-X (DRX) das amostras nas respectivas temperaturas de calcinação apresentam diferentes fases cristalinas, tais como hexagonal (500°C), ortorrômbica (700°C) e monoclinica (900°C).

As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxido de vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais. Primeiramente, a vanádia tem os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas (HABER et al., 1997b).

O átomo de vanádio se apresenta em estados de oxidação que podem variar de +2 a +5. Essa habilidade, em possuir múltiplos estados de oxidação, facilita a conversão para óxidos de diferentes estequiometrias, devida aos processos de oxidação e redução. Acredita-se que essa seja o fator fundamental para sua atividade e seletividade. Pentóxido de vanádio mássico possui ainda características superficiais redox (>90%), enquanto que Nb_2O_5 mássico possui exclusivamente características superficiais ácidas (>100%) (HABER et al., 1997; WACHS et al., 2000).

A estrutura cristalina do pentóxido de vanádio consiste de unidades VO_4 , que podem estar presentes na forma de cadeias isoladas, dimerizadas ou polimerizadas, como ortovanadatos, pirovanadatos ou metavanadatos, respectivamente. Também pode estar na forma de unidades VO_6 altamente distorcidas e isoladas, como “clusters”, ou seja, agrupamentos ou camadas (WACHS et al., 2000).

Os íons oxigênio são facilmente removidos da rede cristalina do V_2O_5 , levando à formação de vacâncias na estrutura do cristal e a um rearranjo na esfera de coordenação do metal. Acredita-se ser esse o fator que permite a inserção de oxigênio nas moléculas orgânicas durante o processo de oxidação seletiva de hidrocarbonetos (HABER et al., 1997b).

Estudos sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada têm sido realizados por espectroscopia Raman, Infravermelho, EXAFS/XANES e EPR entre outras técnicas de caracterização estrutural (KANTCHEVA; HADJIIVANOV; KLISSURSKI, 1992; COURTINE; BORDES, 1997; DEO; WACHS, 1991). Essas técnicas têm demonstrado que o vanádio superficial possui ligações terminais $\text{V}=\text{O}$ e três pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$, onde M pode ser

outro átomo de vanádio ou o cátion do suporte. A Figura 3 mostra uma representação esquemática das espécies superficiais de vanádio (WENT; LEU; BELL, 1992). Em baixas concentrações da fase ativa, as espécies superficiais estão na forma isolada como grupos de VO_4 monoméricos, possuindo uma única ligação terminal $\text{V}=\text{O}$ e três pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$. Nessas espécies, o vanádio se encontra no estado de oxidação IV e numa coordenação tetraédrica distorcida. Com o aumento do teor de vanádio, os grupos VO_4 tornam-se cada vez mais próximos e tendem a formar espécies poliméricas, os chamados grupos vanadatos poliméricos, os quais possuem ligações terminais e internas $\text{V}=\text{O}$, pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ e $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. O vanádio se encontra no estado de oxidação V numa coordenação piramidal de base quadrada distorcida. O aumento da concentração de vanádio leva a uma menor dispersão destas espécies superficiais, ocorrendo a formação de “clusters”, ou seja, agrupamentos de átomos de vanádio e de V_2O_5 na forma cristalina em coordenação octaédrica.

O tipo de suporte empregado contribui de forma marcante para a dispersão da fase ativa. Além disso, a interação fase ativa/suporte pode promover um realce da atividade catalítica e tornar o catalisador mais seletivo.

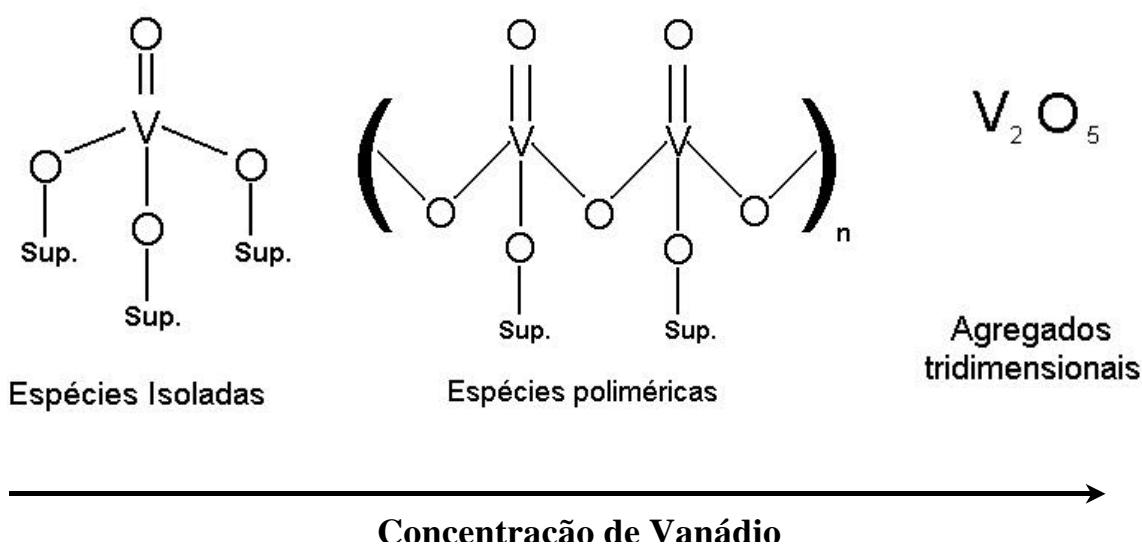


Figura 3 – Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO_4 monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina

2.3 ÓXIDO DE NIÓBIO COMO SUPORTE

A preparação de óxidos de nióbio, exibindo altas áreas superficiais, abriram novas possibilidades em sua aplicação como suporte para várias fases ativas. Niobia é um típico

óxido que apresenta forte interação metal-suporte (SMSI). Já foi usado como um suporte óxido com muitos metais. A lista de artigos dedicados à aplicação de óxido de nióbio como suporte é grande. As seguintes aplicações de metais suportados sobre niobia já foram descritas na literatura: Pt-Sn (PASSOS; ARANDA; SCHMAL, 2000), Cr (KIM; WACHS, 1993), Mo (MEUNIER; YASMEEN; ROSS, 1997), Ce (BRAYNER, 2000). As propriedades da niobia melhoram com a adição desses elementos. Esses tipos de niobia que apresentam altas áreas superficiais propiciam um aumento na dispersão dos metais, promovendo um aumento na atividade catalítica e uma alta seletividade nas reações estudadas. Um exemplo significativo são catalisadores de vanádio suportado sobre niobia. V_2O_5 podem ser depositados sobre uma grande área superficial de um suporte de niobia pela reação com as hidroxilas superficiais, por exemplo, no caso de tri-isopropóxido de vanádio. A comparação da reatividade das espécies de vanádio superficiais em vários suportes de óxidos metálicos na reação de oxidação de metanol revela que as espécies de vanádio sobre niobia estão entre os sistemas catalíticos mais ativos para essa reação (DEO; WACHS, 1994). Essa alta reatividade está associada com a facilidade da redução da ligação ponte V-O-Nb e reflete o potencial redox favorável do suporte niobia comparado com a baixa redutibilidade dos suportes como sílica e alumina. O potencial redox do suporte niobia também aumenta as propriedades redox de outras espécies de óxidos de metais.

A forte interação entre a niobia superficial e o metal suportado nem sempre é favorável para o processo catalítico. Para algumas reações, tal como oxidação de etileno, catalisadores de vanádio suportado sobre niobia não apresentam atividade suficiente quando comparada com a de outros suportes, tais como, alumina, zirconia e titania, devido à reação no estado sólido entre as espécies de vanádio superficiais e o suporte óxido de nióbio (BAÑARES et al., 2000). Esta reação afeta a natureza dos sítios ativos, que estão associados com a ligação V-O-suporte.

Cherian, Rao e Deo (2003) estudaram a atividade catalítica de Cr_2O_3/Nb_2O_5 na reação de desidrogenação oxidativa de propano (ODH). Os catalisadores foram preparados com quantidades de Cr_2O_3 variando desde 1 a 10% em peso sobre Nb_2O_5 . Os resultados da redução a temperatura programada (RTP) mostraram que o aumento da concentração de óxido de cromo sobre o suporte aumenta muito pouco a temperatura máxima de redução, desde 315°C para 1% em peso de Cr_2O_3 a 326°C para 2% em peso de Cr_2O_3 , e o perfil de redução não se modifica a partir de 5% em peso de Cr_2O_3 . A desidrogenação oxidativa do propano foi realizada sobre as amostras de Cr_2O_3/Nb_2O_5 nas temperaturas de 400 a 450°C. Os resultados

da ODH de propano revelaram que a conversão aumenta para concentrações com até 3% em peso de Cr_2O_3 e, para concentrações mais elevadas, a conversão permanece constante, devido à formação de cristais de Cr_2O_3 . Observações similares foram obtidas para catalisadores de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ZHAO; WACHS, 2001). Entretanto, a seletividade para propileno manteve-se relativamente constante numa faixa de 82-88%, não sendo significativamente afetada pela concentração de Cr_2O_3 sobre o suporte.

2.4 CATALISADORES DE ÓXIDO DE NIÓBIO SUPORTADO

As propriedades físico-químicas do óxido de nióbio superficial podem ser pouco diferentes daquelas encontradas em fases de Nb_2O_5 mássico, e também podem influenciar consideravelmente as propriedades dos óxidos suportes (WACHS, 1989). No caso de fases de óxido de nióbio superficiais, estes dão estabilidade térmica aos óxidos suportes a elevadas temperaturas (MURRELL; GRENOBLE, 1983; WACHS e JEHNG, 1989), formando sítios ácidos fortes sobre os óxidos suportes (BURKE; KO, 1989), e são ativos em numerosas reações catalíticas na indústria petroquímica (isomerização e dimerização de olefinas), do petróleo (craqueio, isomerização e alquilações) e do controle de poluentes (redução de NO_x de emissões estacionárias) (MURRELL; GRENOBLE, 1983).

Jehng e Wachs (1990) estudaram as propriedades estruturais em condições ambientais e *in situ* das fases do óxido de nióbio superficiais sobre suportes de Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO e SiO_2 . Nesse estudo, os dados de Raman disponíveis sob condições ambientais mostraram que o pH superficial dos sistemas controla as estruturas moleculares das fases do óxido de nióbio superficiais (BURKE et al., 1987). Superfícies básicas resultam na formação de grupos de NbO_6 altamente deformados, que possuem ligações $\text{Nb}=\text{O}$, e estão associados com os sítios ácidos de Lewis. Enquanto que superfícies ácidas resultam na formação de grupos de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 , que possuem apenas ligações $\text{Nb}-\text{O}$, e estão associados aos sítios ácidos de Brönsted. Os sítios superficiais ácidos estão presentes em todos os sistemas dos óxidos de nióbio suportados, mas os sítios superficiais de Brönsted foram identificados apenas para os sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, que comportam-se como sítios ácidos e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, como sítios redox durante as reações de oxidação parcial.

2.5 CATALISADORES DE ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO

Chary et al. (2003c) prepararam catalisadores com 2,5 a 12,5% em peso de V_2O_5 suportado sobre ZrO_2 obtido pela calcinação de hidróxido de zircônia a 773K por 5 horas. Resultados por difratometria de raios-X (DRX) mostraram a presença de zircônia monoclinica em todas as amostras contendo vanádio. Para amostras com até 7,5% p/p de V_2O_5 , o óxido de vanádio encontra-se no estado amorfo e disperso sobre ZrO_2 . Todavia, picos característicos de V_2O_5 cristalinos foram observados nas amostras com mais de 7,5% p/p de V_2O_5 . Os resultados de redução por temperatura programada mostraram apenas um único pico de redução em todas as amostras, atribuído à mesma espécie de vanádio. Os perfis de V_2O_5 mássico revelaram que as espécies de vanádio são reduzidas a temperaturas mais elevadas quando comparadas com os catalisadores V_2O_5/ZrO_2 , o que está consistente com o trabalho de Koranne, Goodwin e Marcelin (1994). Eles mostraram que os catalisadores de vanádio suportado sobre ZrO_2 reduzem a temperaturas bem menores que V_2O_5 mássico e que a redutibilidade de vanádio é fortemente influenciada pelo tipo de suporte empregado. Os valores de acidez medidos por dessorção a temperatura programada (DTP) de amônia, mostraram que a acidez aumenta para concentrações de V_2O_5 desde 2,5 a 7,5% em peso. Para concentrações mais elevadas a acidez diminui. Este resultado se deve à formação de V_2O_5 cristalino identificado por DRX e pela diminuição da área superficial do catalisador para altas concentrações de óxido de vanádio.

Khader (1995) estudaram a acidez superficial de catalisadores de V_2O_5 sobre Al_2O_3 através das técnicas de espectroscopia no IV com Transformada de Fourier (FTIV) com amônia adsorvida e dessorção à temperatura programada (DTP) de amônia. Nesse estudo, a concentração de vanádio variou de 0,5 a 6,0 mmol de vanadato de amônio por grama de Al_2O_3 , sendo a concentração de 1,31 mmol de vanadato de amônio correspondente a uma camada teórica de vanádio sobre Al_2O_3 . Nos resultados de DTP de amônia para Al_2O_3 , observou-se dois picos, um a 440K e outro a 810K, sendo ambos correspondentes à acidez de Lewis identificados através de FTIV (banda a 1253 cm^{-1}). Os perfis de DTP de amônia dos catalisadores de vanádio, contendo uma cobertura abaixo da monocamada (0,5 e 0,8 mmol), apresentaram uma diminuição dos picos a 440K e o desaparecimento daquele existente 810K, correspondentes a acidez de Lewis de Al_2O_3 . Ao mesmo tempo, houve a formação de um outro pico a 640K atribuído a dessorção de NH_3 a partir dos sítios ácidos de Brønsted do óxido de vanádio sobre alumina, identificados por FTIV (banda a 1450 cm^{-1}). Para a

concentração acima da monocamada (4,65 e 5,21 mmol) os sítios ácidos de Lewis e os de Brønsted (bandas a 1253 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}), representados pelos picos a 440K e 640K, respectivamente, tendem a desaparecer. Ao mesmo tempo, um novo pico a 503K foi observado nos resultados de DTP de amônia e identificados por FTIV como sítios ácidos de Brønsted (banda a 1450 cm^{-1}) e atribuídos à formação de precipitados de V_2O_5 sobre Al_2O_3 .

Pieck, Banares e Fierro (2004) trabalharam recentemente no sistema óxido $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ para avaliar as propriedades catalíticas, utilizando a desidrogenação oxidativa de propano. Os teores de óxido de vanádio foram de 0,2 a 2,0 camadas sobre o suporte e calcinação, variando desde 500 a 650°C . Os resultados de volumetria de N_2 mostraram que as áreas superficiais específicas das amostras calcinadas a 500°C tiveram um bloqueio progressivo dos poros do suporte causado pelas espécies de óxido de vanádio superficiais. Já para as amostras calcinadas a altas temperaturas (650°C), tanto as espécies de óxido de vanádio sobre ZrO_2 , como também as fases cristalinas da zircônia afetaram os valores dessas áreas específicas. Através da espectroscopia de fotoemissão pelos raios-X, os autores observaram que a proporção de íons V^{IV} diminui, à medida que o teor de vanádio aumenta nos catalisadores calcinados desde 500 a 650°C . Esta técnica mostrou ainda que houve uma maior dispersão do óxido de vanádio sobre o suporte de zircônia para a série calcinada a 500°C . Nos perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores calcinados a 500°C , o único pico de redução atribuído às espécies de vanádio superficiais deslocou-se para temperaturas mais elevadas, indicando a formação da fase V_2O_5 . Para a série calcinada a 650°C , observou-se a presença de ZrV_2O_7 para o catalisador com duas camadas de vanádio e a presença de V_2O_5 e ZrV_2O_7 para o catalisador com uma camada de vanádio. A seletividade para propeno manteve-se constante para a série calcinada a 650°C e diminuiu à medida que a concentração de vanádio aumentou para a série calcinada a 500°C . Esse comportamento deve-se a diminuição das espécies de óxido de vanádio superficiais devido a presença de uma fase cristalina de óxido de vanádio.

Chary et al. (2003b) prepararam catalisadores com 2 a 12% em peso de V_2O_5 suportado sobre Nb_2O_5 obtido por calcinação da nióbia hidratada. Nos resultados de atividade catalítica na reação de amoxidação de 3-picolina para nicolinanitrila, os autores observaram que a conversão foi crescente nos catalisadores com até 6% em peso de V_2O_5 e manteve-se constante para concentrações acima de 6% em peso de V_2O_5 . Por sua vez, a seletividade manteve-se constante para todos os catalisadores. Os resultados da redução a temperatura programada mostraram que o picos relacionados com a redução do vanádio formam um único

pico à medida que a concentração de vanádio aumenta, favorecendo o aparecimento de espécies poliméricas de vanádio. Em adição, houve um aumento da temperatura necessária para a redução do óxido de vanádio nos catalisadores com concentrações acima de 6% (p/p) de V_2O_5 , atribuído à formação da fase β - $(Nb,V)_2O_5$ e cristais de V_2O_5 . Resultados obtidos por difratometria de raios-X (DRX) mostraram que todas as amostras possuíam picos correspondentes à fase TT de Nb_2O_5 com picos intensos a $2\theta = 22,5^0$ (100%) e $28,5^0$ (90%). Para amostras a partir de 6% em peso de V_2O_5 , picos correspondentes a V_2O_5 a $2\theta = 20,2^0$ puderam ser vistos, sendo que suas intensidades foram crescentes com a concentração de V_2O_5 nos catalisadores. Para concentrações abaixo de 6% (p/p), V_2O_5 encontra-se no estado amorfo disperso sobre Nb_2O_5 . Para as amostras com 10 e 12% em peso foi observado um óxido misto de vanádio e nióbio fase β - $(Nb,V)_2O_5$ com $d = 3,77$; $3,56$ e $3,40$ Å ($2\theta = 23,6^0$; 25^0 e $26,19^0$).

O efeito da concentração de V_2O_5 (2 a 12% p/p) sobre Nb_2O_5 e as propriedades catalíticas destes catalisadores na reação de amoxidação do tolueno a benzonitrila na fase vapor foram estudados (CHARY et al., 2004). O suporte foi preparado pela calcinação da nióbia hidratada a $500^{\circ}C$ por 5 horas. As caracterizações por difratometria de raios-X (DRX) mostraram a presença de compostos como a fase β - $(Nb,V)_2O_5$ em concentrações de 10 e 12% (p/p) de V_2O_5 com picos nas posições $2\theta = 23,6$; $25,0$ e $26,19$ (JCPDS ficha nº: 16-132), e ainda a formação de cristais de V_2O_5 para concentrações acima de 6% em peso, ocorrendo o aumento de seu pico característico para concentrações mais elevadas. Em adição, as fases TT de Nb_2O_5 aparecem em todas as amostras com picos intensos a $2\theta = 22,5$ (100%) e $28,5$ (90%). Pelo método de quimissorção estática de oxigênio a $367^{\circ}C$, a dispersão do vanádio foi determinada sobre as amostras pré-reduzidas na mesma temperatura. Os valores de dispersão a altas concentrações de V_2O_5 não mudaram muito, o que pode ser devido à formação da fase β - $(Nb,V)_2O_5$, que foi evidenciada pelos resultados de DRX. Os resultados de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) obtido sob condições ambientais para os catalisadores mostraram a presença do íon V^{4+} em uma simetria tetraédrica distorcida. Na dessorção por temperatura programada (DTP) de amônia, a acidez aumenta para concentrações de vanádio com até 6% (p/p) devido ao aumento dos sítios ativos de vanádio. Para concentrações mais elevadas a acidez diminui. Isso se deve à formação da fase β - $(Nb,V)_2O_5$. A atividade na amoxidação do tolueno também aumenta para concentrações com até 6% (p/p) de V_2O_5 , porém permanece constante para concentrações mais elevadas. Já a seletividade para a

formação de benzonitrila foi independente das concentrações de vanádio no catalisador. As propriedades catalíticas durante a amoxidação do tolueno estão correlacionadas com sítios de quimissorção do oxigênio e com os sítios ácidos do catalisador. Os números de moléculas de tolueno convertidas por segundo por sítio (FR) dos catalisadores de V_2O_5/Nb_2O_5 foram comparáveis, ou melhores que os outros catalisadores que tiveram como suportes outros óxidos mais tradicionais.

SMITS et al. (1995b) estudaram catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5$ preparados por co-impregnação, utilizando nióbia hidratada dissolvida em ácido oxálico e solução de metavanadato de amônio, com teores de vanádio variando entre 0,25 a 20% em mol sobre a massa total. O suporte utilizado foi obtido através da calcinação do nióbio hidratado. Os materiais foram avaliados na reação de desidrogenação oxidativa de propano. Por difratometria de raios-X (DRX), foi observado que no óxido misto de nióbio e vanádio a fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$ aparece com uma maior intensidade nas amostras com 10 e 15% em mol de vanádio, cuja temperatura de calcinação das amostras foram 390 e 384°C, respectivamente. Wadsley e Andersson (1970) sugeriram que, nesta fase, o vanádio substitua o nióbio presente nos sítios isolados tetraédricos na interfase dos blocos de NbO_6 octaédrico. Nos testes catalíticos, a atividade dos catalisadores aumenta linearmente com até 5% de vanádio. A atividade da amostra com 7,5% de vanádio teve aumento desprezível se comparada com a amostra com 5% do mesmo. Esse fato é atribuído à formação de pequenas quantidades de $\beta-(Nb,V)_2O_5$. Porém, a seletividade mostrou ser independente da concentração do vanádio. Nas amostras contendo menos de 7% em mol de vanádio, apenas as fases TT e T do nióbio foram encontradas. Nos resultados obtidos por redução a temperatura programada, os autores observaram que a incorporação do vanádio sobre o suporte melhora a redutibilidade do Nb_2O_5 . No entanto, nenhuma conclusão clara pode ser obtida (a partir das posições e intensidades dos picos), relativa às mudanças estruturais dos átomos de vanádio sobre o suporte. As técnicas de análise superficial mostraram a existência de dois ou três sítios ativos diferentes na superfície dos catalisadores: átomos de vanádio isolados, pares de átomos de vanádio ou conjuntos de três átomos de vanádio, sendo que o primeiro é menos ativo do que as espécies de vanádios agrupados e que foram encontrados nos catalisadores com concentrações iguais ou menores que 0,75% em mol de vanádio. Em adição, a baixa atividade apresentada nos catalisadores contendo a fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$ foi atribuída à ocorrência de sítios de vanádio isolados.

2.6 CATALISADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Samaranch et al. (2006) estudaram recentemente catalisadores compostos de óxidos mistos de $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$, avaliados na reação de decomposição do isopropanol. As amostras foram preparadas pela mistura de duas soluções: a primeira solução o sal precursor heptamolibdato de amônio foi dissolvido numa solução aquosa de amônia/propanol e a outra contendo propóxido de zircônia em 1-propanol. A concentração de MoO_3 variou de 1 a 68% p/p sobre ZrO_2 . As amostras foram calcinadas em ar a 600°C por 4 horas. As medidas de volumetria de nitrogênio mostraram que a área superficial do ZrO_2 ($26 \text{ m}^2/\text{g}$) aumentou com o aumento da concentração de MoO_3 , passando para $137 \text{ m}^2/\text{g}$ com 15 p/p a $143 \text{ m}^2/\text{g}$ com 17% p/p. Para concentrações mais elevadas de MoO_3 , a área diminuiu significativamente, atingindo $1 \text{ m}^2/\text{g}$ para o catalisador com 68% p/p de MoO_3 em ZrO_2 . Nos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia no IV com Transformada de Fourier (FTIV), com 2,6-dimetilpiridina adsorvida, observou-se que a presença de sítios ácidos de Lewis é baixa para os catalisadores com até 6% p/p de MoO_3 . Para concentrações mais elevadas de molibdênio, observaram um aumento significativo na densidade dos sítios ácidos de Brønsted para concentrações com até 23% p/p de MoO_3 e uma diminuição para concentrações mais elevadas. A atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol mostrou somente produtos da desidratação, tais como propileno e éter di-isopropílico. Com o aumento na concentração de molibdênio entre 20 a 25% p/p de MoO_3 , a produção do propileno e éter di-isopropílico foi máxima. Para o MoO_3 mássico e os catalisadores 58MoZr e 68MoZr, a atividade catalítica foi praticamente nula.

Chary et al. (2004) investigaram a influência do teor de molibdênio (2-12% p/p de MoO_3) depositado por impregnação sobre o suporte ZrO_2 na reação de amoxidação do tolueno. Os resultados de difratometria de raios-X (DRX) revelaram que a zircônia usada no presente estudo é 100% monoclinica. Nenhuma nova fase composta de MoO_3 e ZrO_2 foi identificada. Para concentrações de MoO_3 até 6% p/p, o molibdênio encontra-se altamente disperso sobre ZrO_2 . Porém, reflexões correspondentes ao MoO_3 cristalino aparecem nas amostras contendo 9 e 12% p/p de MoO_3 . Os perfis de redução à temperatura programada (RTP) mostraram dois picos bem definidos relacionados à redução do molibdênio, sendo um deles aproximadamente entre $400\text{-}420^\circ\text{C}$, que pode estar atribuído à redução das espécies octaédricas, e outro aproximadamente entre $800\text{-}940^\circ\text{C}$, que pode atribuído à redução das espécies tetraédricas, que são mais difíceis de serem reduzidas. O valor da $T_{\text{máx}}$ do primeiro

pico de redução desloca-se para temperaturas menores com o aumento até 6,6% p/p de MoO₃. Para as concentrações de 9 e 12% p/p de MoO₃ esse pico desloca-se para temperaturas maiores. O segundo pico apresenta o mesmo comportamento para todos os teores de Mo. De acordo com os autores, esses resultados indicam claramente que a dispersão de molibdênio é máxima até 6,6% p/p de MoO₃ e que a formação de MoO₃ cristalino aumenta a temperatura de redução destes picos. Na dessorção à temperatura programada (DTP) de amônia, os sítios ácidos fortes, que interagem com a amônia, predominantes nos catalisadores com até 4% p/p de MoO₃. Para concentrações de 6,6 a 12% p/p de MoO₃, a faixa de temperatura de dessorção da amônia inicia a temperaturas menores, o que evidencia sítios de força mais fraca e moderada. A acidez apresenta um aumento expressivo até 6,6% p/p de MoO₃ sobre ZrO₂. Acima de 6,6 até 12% p/p de MoO₃ o aumento da acidez é pouco significativo. Durante a reação de amoxidação do tolueno para benzonitrila, observou-se que a conversão aumenta até 6% p/p de MoO₃ e permanece constante até a concentração de 12% p/p de MoO₃. Estes resultados indicam que os sítios ácidos fortes podem ser responsáveis pelo aumento da atividade durante a reação de amoxidação de tolueno.

Heracleous, Lemonidou e Lercher (2004) estudaram o efeito da concentração de MoO₃ com 20% p/p sobre Al₂O₃ na reação de desidrogenação oxidativa do etano. O catalisador foi preparado pela impregnação úmida de uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio sobre o suporte Al₂O₃. O sólido resultante foi seco a 120°C e calcinado a 650°C por 6h. As caracterizações por difratometria de raios-X (DRX), para ambas amostras, exibiram picos característicos da γ -Al₂O₃. Através dos resultados de dessorção em temperatura programada DTP-NH₃, observou-se que os sítios fortes da alumina são totalmente eliminados pela incorporação de molibdênio, que gera novos sítios ácidos de força fraca e moderada sobre a superfície do catalisador. Em adição, a acidez total da alumina é aumentada de 312 μ mol NH₃/g para 906 μ mol NH₃/g para o catalisador 20Mo/Al. Os resultados de atividade catalítica na desidrogenação oxidativa do etano mostraram que os principais produtos da reação foram C₂H₄, CO₂, CO e H₂O. O catalisador 20Mo/Al apresentou uma conversão de 48% a 600°C. Já a alumina alcançou uma conversão de 28% na mesma temperatura. A baixas conversões, o principal produto da reação para 20Mo/Al foi etileno com seletividade de 90%. Enquanto que para Al₂O₃, a seletividade para a olefina não excedeu 12% a baixas conversões, dando lugar a elevada seletividade de 34 e 54% para CO₂ e CO, respectivamente. Baseados nesses resultados, os autores concluíram que os sítios com forças ácidas mais fracas (comparados

com os da alumina), geradas pelo Mo, facilitam a dessorção de etileno, aumentando assim sua seletividade na reação de desidrogenação do etano.

Sohn et al. (2003) realizaram estudos espectroscópicos com ZrO_2 modificado com MoO_3 (2-30% p/p), e a atividade catalítica foi avaliada através das reações de desalquilação do cumeno e desidratação do isopropanol. Os catalisadores contendo molibdênio foram preparados adicionando-se uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio $[(NH_4)_6(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O]$ ao $Zr(OH)_4$, seguidos por secagem e calcinação a $500^\circ C$ por 3 horas em ar. As medidas de volumetria de nitrogênio mostraram que os valores das áreas superficiais dos catalisadores de MoO_3/ZrO_2 são bem maiores que o ZrO_2 mássico calcinado na mesma temperatura. A acidez aumentou com a adição de 1% p/p de MoO_3 , e atingiu um máximo a 3% p/p de MoO_3 ($167,1 \text{ i molNH}_3/\text{g}$) e diminuiu com o aumento crescente de MoO_3 até 30% p/p ($89,9 \text{ i molNH}_3/\text{g}$). Porém, o catalisador $30MoO_3/ZrO_2$ apresentou uma maior acidez que o ZrO_2 ($45 \text{ i molNH}_3/\text{g}$). Através da técnica de espectroscopia no IV com Transformada de Fourier (FTIV) com amônia adsorvida, observou-se para o catalisador $5MoO_3/ZrO_2$ as bandas a 1448 cm^{-1} , (NH^+), que é formado sobre os sítios ácidos de Brønsted, e outro pico de adsorção a 1609 cm^{-1} , atribuído à ligação coordenada da amônia sobre os sítios ácidos de Lewis. As amostras contendo diferentes teores de MoO_3 também mostraram a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. A atividade catalítica para a desidratação do isopropanol e desalquilação do cumeno foi medida em função da concentração de MoO_3 . Para a desidratação do isopropanol, a atividade mostrou-se mínima com até 3% p/p de MoO_3 . Porém, para concentrações mais elevadas (25% p/p de MoO_3), o aumento na atividade é bastante significativo. Na reação de desalquilação do cumeno, a atividade aumentou para concentrações de até 3%p/p de MoO_3 e diminuiu significativamente com até 30% p/p de MoO_3 . De acordo com os autores, as diferenças nas atividades catalíticas, para ambas reações, devem-se às diferenças de forças ácidas para que as reações ocorressem. Eles concluíram que os sítios ácidos de forças fracas foram responsáveis pelo aumento da atividade na desidratação do isopropanol, enquanto que os sítios ácidos fortes governam o aumento da desalquilação de cumeno para os catalisadores com até 3% p/p de MoO_3 .

ABELLO et al. (2003) investigaram o efeito promotor do Li com teores de 0,3 a 1,2% em peso sobre catalisadores de $Mo/\gamma-Al_2O_3$. O molibdênio (13% p/p de MoO_3) foi adicionado sobre o suporte dopado com Lítio. Os autores observaram uma considerável diminuição da área superficial específica nos catalisadores. Os resultados de difratometria de raios-X (DRX) mostraram apenas a presença de picos característicos de $\gamma-Al_2O_3$, com exceção da amostra

com 1,2% de Li em peso. Nessa amostra aparecem três picos não definidos a baixos ângulos de varredura (2θ). Esses picos não foram relacionados a qualquer composto de lítio, tais como aluminato (LiAlO_2 , LiAl_5O_8), óxidos molibdatos ou carbonatos, e também não correspondem a $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Em microscopia eletrônica de varredura (MEV), as espécies de óxido de molibdênio estavam altamente dispersas e homogêneas sobre o suporte. Entretanto, a presença de lítio nas amostras favoreceu a formação de compostos homogêneos sobre a superfície do catalisador alterando também sua textura. Já em espectroscopia UV por refletância difusiva (ERD-UV), as espécies octaédricas de Mo são predominantes na ausência de Li. No entanto, quando estes catalisadores são dopados com 1,2% em peso de Li, ocorre um decréscimo na intensidade da banda de absorção para altos comprimentos de onda atribuída às espécies de Mo em coordenação octaédrica. Através das caracterizações por espectrometria Raman, observou-se que as espécies poliméricas de molibdênio (correspondentes às ligações ponte Mo-O-Mo) diminuíram com o aumento de Li. Já a banda característica da ligação terminal Mo=O foi enfraquecida devido ao seu alargamento, por conta da interação entre as espécies de molibdênio e as espécies de óxido de Li superficiais para concentrações com até 1,2% de Li em peso. A reação teste do isopropanol foi utilizada para se obter as propriedades ácidas e básicas dos catalisadores. Os resultados mostraram que a reação de desidratação para formar propileno prevaleceu em todas as amostras, o que indicou a predominância do caráter ácido nos catalisadores. A adição de Li diminuiu a quantidade dos sítios ácidos de Brønsted, deslocando a distribuição dos produtos para a rota da desidrogenação, fazendo com que a taxa relativa da desidratação versus desidrogenação diminuísse. Em RTP, a presença de Li fez com que a redutibilidade das espécies Mo^{6+} diminuísse, deslocando o pico ($T_{\text{máx}}$) para temperaturas mais elevadas, bem como seu aumento de intensidade com uma concentração de até 0,6% de Li. Este comportamento poderia ser explicado, assumindo que a estrutura das espécies de molibdênio mudam, e alguns molibdatos de lítio são formados, quando elevados teores de Li estão presentes nos catalisadores. Para a reação de desidrogenação oxidativa do propano, propileno e óxido de carbono foram os principais produtos. Etano foi detectado nas amostras sem o lítio. Por outro lado, com 0,3 e 0,6% deste elemento e ainda a altas temperaturas, observou-se com elevados níveis de conversão do propano. Em adição, a presença de Li nos catalisadores trouxe uma diminuição marcante na atividade catalítica.

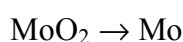
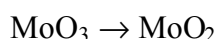
Abello, Gomes e Ferreti (2001) estudaram a influência do teor do molibdênio (3 a 13% em peso de MoO_3) sobre o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidrogenação oxidativa do propano (ODH). Os resultados de difratometria de raios-X (DRX) revelaram a presença de

picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Picos referentes ao MoO_3 e $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ não foram detectados em nenhuma das amostras. A alta área superficial do suporte ($184,6 \text{ m}^2/\text{g}$) e a impregnação com uma solução altamente diluída contribuíram para que todo o Mo ficasse depositado na forma de espécies adsorvidas e não como um precipitado mássico sobre o suporte. Em DTP de amônia, o número de sítios que interagem com NH_3 aumenta com a adição de Mo e a força dos sítios ácidos é modificada. A presença de Mo sobre o suporte diminui o número de sítios ácidos fortes de Lewis e promove a formação de novos sítios ácidos com forças fracas e moderadas, provavelmente sítios ácidos de Brønsted (RAJAGOPAL; MARZARI; MIRANDA, 1995). As propriedades ácidas e básicas dos diferentes catalisadores foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol. A desidratação a propileno foi a principal reação em todos os testes, indicando que o aumento na acidez das amostras foi devido ao aumento da concentração do Mo. A formação de acetona foi pouco significativa. Os perfis de redução a temperatura programada mostraram picos de redução bem definidos, com exceção ao $3\%\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O aumento da concentração de Mo modifica o perfil de redução e desloca a temperatura máxima de redução ($T_{\text{máx}}$) para valores menores, indicando uma menor interação das espécies de Mo com o suporte. Há pelo menos duas espécies de Mo^{+4} presentes sobre a superfície da alumina: Mo tetraédrica e Mo octaédrica. Essas estruturas exibem diferentes comportamentos de redução, sendo que a redução de uma grande fração das espécies com coordenação octaédrica seriam de espécies Mo^{+6} a Mo^{+5} em baixa temperatura de redução. Um segundo pico de redução sugere que uma fração das espécies de Mo é reduzido a temperaturas mais elevadas, provavelmente devido ao baixo estado de oxidação do Mo, e também pela alta dispersão das espécies tetraédricas sobre o suporte, que são mais difíceis de reduzir. A caracterização das espécies de Mo nos catalisadores por espectroscopia UV por refletância difusa (ERD-UV) mostrou espectros de compostos de Mo em coordenação tetraédrica, em bandas de absorção a 220 e 260 nm, e coordenação octaédrica ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), com banda próxima a 220 nm, e também com altos comprimentos de ondas em 270-290 e 310-350 nm. Dados da literatura mostram que as ligações $\text{Mo}=\text{O}$ das espécies de molibdato com coordenação tetraédrica, e as ligações ponte $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ das espécies com coordenação octaédrica possuem bandas de absorção a 220-250 e 320 nm, respectivamente (XIONG et al., 1999). Os resultados sugerem que uma mistura de espécies octaédricas e tetraédricas de Mo estão presentes sobre a superfície do suporte. Os resultados catalíticos na ODH do propano, mostraram que a conversão aumentou com a presença de Mo, o que indica que os sítios ativos estão relacionados com as espécies de

molibdênio na superfície do suporte. Ao contrário, a seletividade a propileno diminui em consequência do aumento da seletividade a CO. A formação de CO₂ foi pouco afetada com a presença de Mo. Dados sobre a formação de propileno na desidrogenação oxidativa (ODH) do propano e na decomposição do isopropanol, sugerem que o rompimento da ligação C-H do metileno no propano é devido à presença de sítios ácidos no catalisador. A retirada do hidrogênio do alceno pode ser atribuída ao ataque de sítios ácidos de Brønsted de força moderada. A acidez Brønsted estaria associada às espécies octaédricas nas amostras frescas e poderia ser criada a partir da formação da água durante a reação de ODH do propano. O estado de oxidação do molibdênio poderia também ser importante nas propriedades catalíticas, se for levado em conta que o propano reduz as espécies de Mo sobre a superfície. A extensão da redução depende da temperatura, da pressão parcial de oxigênio e da concentração dos produtos da reação. Rajagopal, Marzari e Miranda (1995) mostraram que os sítios ácidos de Brønsted, gerados com o aumento da concentração de Mo, podem ser parcialmente ou totalmente destruídos com a redução das espécies de Mo. Suarez, Dumesic e Hill (1985) também reportaram que sobre catalisadores de Mo/Al₂O₃, através de espectros de infravermelho, as bandas de absorção de piridina adsorvidas sobre os sítios ácidos de Brønsted, em amostras reduzidas, tendem a zero com a extensão da redução do molibdênio.

As propriedades catalíticas do MoO₃ sobre ZrO₂, na reação de amoxidação de 3-picolina a nicotinanitrila, foram investigadas por Bhaskar et al. (2001). Nesse estudo, uma série de catalisadores com concentrações de molibdênio, variando desde 1 a 12 % em peso de Mo, foram preparados sobre ZrO₂. Nos resultados de difratometria de raios-X (DRX), nenhum pico correspondente às fases novas entre MoO₃ e ZrO₂ foi observado. As linhas de difração de raios-X devidas ao MoO₃ aparecem somente em altas concentrações de Mo (> 7%). Para concentrações abaixo de 7%, a formação de uma fase amorfa foi detectada por DRX; porém, para concentrações acima de 7 %, foi observada a presença de uma fase cristalina de MoO₃. O aumento da concentração de Mo sobre o suporte zircônia diminui a área superficial do catalisador, e esse efeito é devido ao bloqueio dos poros pelo óxido de molibdênio. A capacidade máxima de oxigênio quimissorvido sobre o catalisador foi atingida para concentração de 9% de molibdênio sobre o suporte. Esse valor máximo de oxigênio consumido foi atribuído à formação de uma monocamada de molibdênio sobre o suporte, que se manteve praticamente na mesma para a concentração de 12% de Mo. Esse nível de saturação indica a cobertura com uma monocamada sobre os sítios ativos superficiais da zircônia pelo óxido de molibdênio. Conforme dados da literatura (VAN HENGSTUM et al.,

1983), para a formação de uma monocamada sobre a superfície de um óxido é requerido 0,16% em peso de MoO_3/m^2 . Nesse estudo, para a formação da monocamada, foi necessário 13,44% de MoO_3 . O consumo máximo de oxigênio foi observado em 9% de Mo, que corresponde praticamente à da monocamada requerida por Van Hengstum et al. (1983). Nos resultados de redução a temperatura programada, o MoO_3 puro apresenta dois picos de redução maiores, a 767 e 997^oC, e um pico de redução menor a 797^oC. A partir de dados obtidos na literatura (ARNOLDY; JONGE; MOUJIN., 1985) a redução do molibdênio pode ocorrerem em duas etapas:



O pico a 767^oC corresponde à redução do MoO_3 (primeira etapa), e o pico a 997^oC está associado com a redução da segunda etapa. O menor pico a 797^oC corresponde ao Mo_4O_{11} , formado pela redução de MoO_3 .

O perfil de redução do (1 a 12%p/p) $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ apresenta dois picos de redução, sendo o primeiro na região entre 400 e 450^oC e o segundo na região entre 700 e 830^oC. Em baixas concentrações (até 4%p/p), o óxido de molibdênio está presente principalmente como espécies tetraédricas, que são difíceis de serem reduzidas devido à forte interação com o suporte (MAITY et al., 2000). No catalisador % $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, a redução a baixas temperaturas poderia ser devida à redução das espécies octaédricas, enquanto que para altas temperaturas o pico pode ser devido à redução das espécies tetraédricas. Ambas espécies cristalinas podem estar presentes em concentrações mais elevadas de molibdênio. Na dessorção a temperatura programada (DTP) de amônia, o número de sítios ácidos fortes aumentou com o aumento da concentração de molibdênio. Para a reação de amoxidação de 3-picolina, tanto a conversão, quanto a seletividade, aumentaram para concentrações de até 7% em peso de molibdênio. Entretanto, para concentrações acima de 7% de Mo, a conversão diminuiu devido à formação de microcristais de óxido de molibdênio sobre a superfície do suporte zircônia. O aparecimento de picos em DRX devidos ao óxido de molibdênio ocorre a partir de um teor de 7% de Mo sobre o suporte de ZrO_2 .

Rajagopal, Marzari e Miranda (1995) investigaram a influência da concentração de MoO_3 (2, 4, 8 e 12% p/p) sobre o suporte sílica-alumina, com teores de SiO_2 entre 0 e 100% p/p, através da técnica de espectroscopia no IV com Transformada de Fourier (FTIV) com piridina adsorvida. Os resultados apresentados pela técnica mostraram que a razão entre a acidez de Brønsted e a acidez de Lewis aumenta com o aumento de MoO_3 até 12% p/p sílica-

alumina e mostra um máximo para 75% p/p de SiO_2 . Para % SiO_2 de 90 e 100% a razão acidez Brönsted/acidez Lewis diminui para todas as concentrações de MoO_3 . Para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a acidez de Brönsted é formada somente para a concentração acima de 4% p/p de MoO_3 , onde a proporção de multicamadas das espécies de Mo aumentam rapidamente diminuindo a acidez de Lewis do suporte.

2.7 CATALISADORES DE ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO E VANÁDIO SUPORTADOS

A influência da concentração de MoO_3 (1 a 5% em peso) na dispersão do V_2O_5 sobre Nb_2O_5 , e as propriedades catalíticas destes catalisadores, na reação de amoxidação de 3-picolina a nicotinanitrila, foram estudadas por Chary et al. (2002). Eles observaram, por difratometria de raios-X (DRX), a presença de picos característicos da fase-T de Nb_2O_5 nos catalisadores 5VNb e 5MoVNb. A adição de molibdênio sobre os catalisadores 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ modifica a fase T para a fase TT, e a intensidade da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ cresce para baixas concentrações de MoO_3 (1% em peso) e diminui para valores a partir de 2% em peso de MoO_3 . Porém, em RPT, a presença de MoO_3 proporcionou uma maior interação do vanádio, com o suporte, aumentando a redutibilidade das espécies V^{5+} , através da formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$. Um pico, localizado a baixa temperatura na região de 583-593^oC, foi devido à redução de V^{5+} para baixas concentrações de MoO_3 . As propriedades ácidas, através de DTP de amônia apresentaram modificações significativas com a presença de molibdênio. Os autores observaram que a presença da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$, identificada por DRX para as amostras com 1 a 4 % de MoO_3 , provocou uma redução significativa na acidez do catalisador, quando comparado com a amostra com 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Porém, os resultados de atividade catalítica apresentaram variações significativas com a presença do molibdênio, sendo que para 1% em peso de molibdênio, a conversão diminuiu significativamente devido à formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$, mas aumentou novamente para concentrações com 3% em peso. Para concentrações de 4 e 5% em peso houve uma diminuição pouco significativa. Já a seletividade para a formação de nicotinanitrila diminuiu a baixas concentrações de MoO_3 , e permaneceu constante para altas concentrações de MoO_3 .

3 OBJETIVOS

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

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

- Preparar diferentes óxidos de nióbio para serem utilizados como suporte de catalisadores;
- Estudar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos diferentes suportes e de catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$, utilizando-se a reação de decomposição do isopropanol;
- Avaliar o efeito promotor de MoO_3 sobre $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na atividade catalítica da reação modelo;
- Caracterizar os suportes e catalisadores através de espectroscopia de absorção atômica, com atomizador de chama, medidas de volumetria de nitrogênio (área superficial específica e distribuição de volume de poros), difração de raios-X e redução em temperatura programada;
- Determinar a força ácida dos suportes e catalisadores através da técnica de quimissorção e dessorção em temperatura programada de amônia (DTP- NH_3);
- Alcançar um entendimento a nível molecular da relação estrutura-atividade/seletividade dos catalisadores Mo-V-Nb, para o desenvolvimento industrial de um catalisador seletivo na ODH de alcanos leves.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores preparados neste trabalho tiveram como variáveis de estudo:

- o óxido de molibdênio;
- o óxido de vanádio;
- o óxido de nióbio utilizado como suporte do catalisador.

Além dos detalhes do procedimento de preparação, que será descrito a seguir, apresentar-se-á ainda o processo geral para a obtenção dos catalisadores, equipamento utilizado nas impregnações e composição química do óxido de nióbio utilizado como suporte.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Gases

Os gases usados tanto nas medidas de atividade catalítica, como em tratamentos em atmosfera controlada, foram fornecidos pela empresa Air Liquide e White Martins. Os tipos, características e usos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações dos gases utilizados

Gás	Qualidade (pureza %)	Utilização
Oxigênio	> 99,99	Medidas de atividade
Hélio	> 99,99	Medidas de atividade
Ar sintético	> 99,99	Medidas de atividade
Hidrogênio/Nitrogênio	Mistura 10% H ₂ / 90%N ₂	RTP
Amônia	N-25 (99,5%)	DTP

4.1.2 Líquidos

Na preparação dos catalisadores mediante impregnação do suporte com sais solúveis, utilizou-se água destilada e desmineralizada, ambas obtidas em um equipamento da Fisatom, sendo o destilador tipo pilsen, modelo 522 e o desmineralizador de água, modelo 670D. No processo de obtenção da água desmineralizada, a água bruta é primeiramente filtrada num filtro com cartucho constituído de celulose polidora de algodão e com resina melamínica para a remoção de areia, barro, ferrugem e sedimentos. A água filtrada é destilada e posteriormente guardada em um reservatório próprio. Em seguida, a água destilada é filtrada com cartucho de carvão ativado, a fim de retirar a maioria dos corpos orgânicos, cloro e odores. A água desmineralizada é obtida através de processo físico/químico, pela passagem de água destilada por resinas trocadoras de íons. A troca iônica se faz quando a água destilada entra em contato com as resinas e essas retiram as impurezas dissolvidas, tornando-a quimicamente pura e própria para uso na preparação dos catalisadores.

Para as medidas de atividade catalítica, o reagente utilizado foi o isopropanol (Merck, 99,7%).

4.1.3 Sais precursores

Para a preparação dos catalisadores foram utilizados como precursores dos referidos metais: vanadato de amônio (NH_4VO_3) (Merck, 99%) e heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Mallinckrodt, >98%).

4.1.4 Suporte

As séries de catalisadores foram preparadas, utilizando-se como suporte o óxido de nióbio (Nb_2O_5), ou nióbia, preparado a partir do ácido nióbico HY-340, que foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Para a obtenção do óxido de nióbio na primeira série de catalisadores, o ácido nióbico foi submetido a um tratamento térmico a 500°C por 6h. Para a segunda e terceira série de catalisadores, o ácido nióbico foi submetido a um tratamento térmico a 600°C por 5h. Ambos óxidos foram preparados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas

Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP. A Tabela 2 apresenta a composição química do óxido de nióbio utilizado neste trabalho.

Tabela 2 – Composição química do óxido de nióbio

Nióbio	(Nb ₂ O ₅)
Nb ₂ O ₅	99,800%
Fe	0,005%
K	0,0025%
Na	0,0013%
Cl	0,15%

Fonte: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores baseados em óxidos de vanádio e molibdênio, suportados sobre nióbia submetida a tratamento térmico à 500°C, foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP. Já os catalisadores de óxidos de vanádio e molibdênio suportados sobre nióbia submetida a tratamento térmico a 600°C, foram sintetizados no Laboratório de Catálise II do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

O processo geral para a obtenção dos catalisadores e o equipamento utilizado na impregnação são representados pelas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Para a impregnação dos catalisadores foi utilizado o método de impregnação úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores V₂O₅/Nb₂O₅, utilizou-se uma solução aquosa de NH₄VO₃ aquecida a 70°C para garantir a completa dissolução do sal. A massa desse sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subseqüentes, fosse fixada em 21% em massa de V₂O₅ sobre o suporte óxido de nióbio calcinado a 500°C e, 6% e 21% em massa de V₂O₅, sobre o suporte óxido de nióbio calcinado a 600°C. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do roto-evaporador, foi adicionada a massa do óxido de nióbio previamente calculada para a impregnação. Após 60 minutos de impregnação em roto-evaporador, o solvente foi evaporado

na temperatura de 70°C sob vácuo. Após a etapa de impregnação, o óxido foi seco a 110°C por 24h em estufa, e depois calcinado a 500°C por 4h em mufla. Em seguida, foi adicionado o molibdênio sobre V_2O_5/Nb_2O_5 , utilizando-se uma solução aquosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ como fonte do referido metal. As concentrações desejadas de MoO_3 no catalisador foram de 0,5, 1 e 3% em massa. Novamente, em roto-evaporador, o solvente foi evaporado na temperatura de 70°C sob vácuo. O sólido final foi submetido a um novo tratado térmico a 500°C por 4h, obtendo-se assim o catalisador.

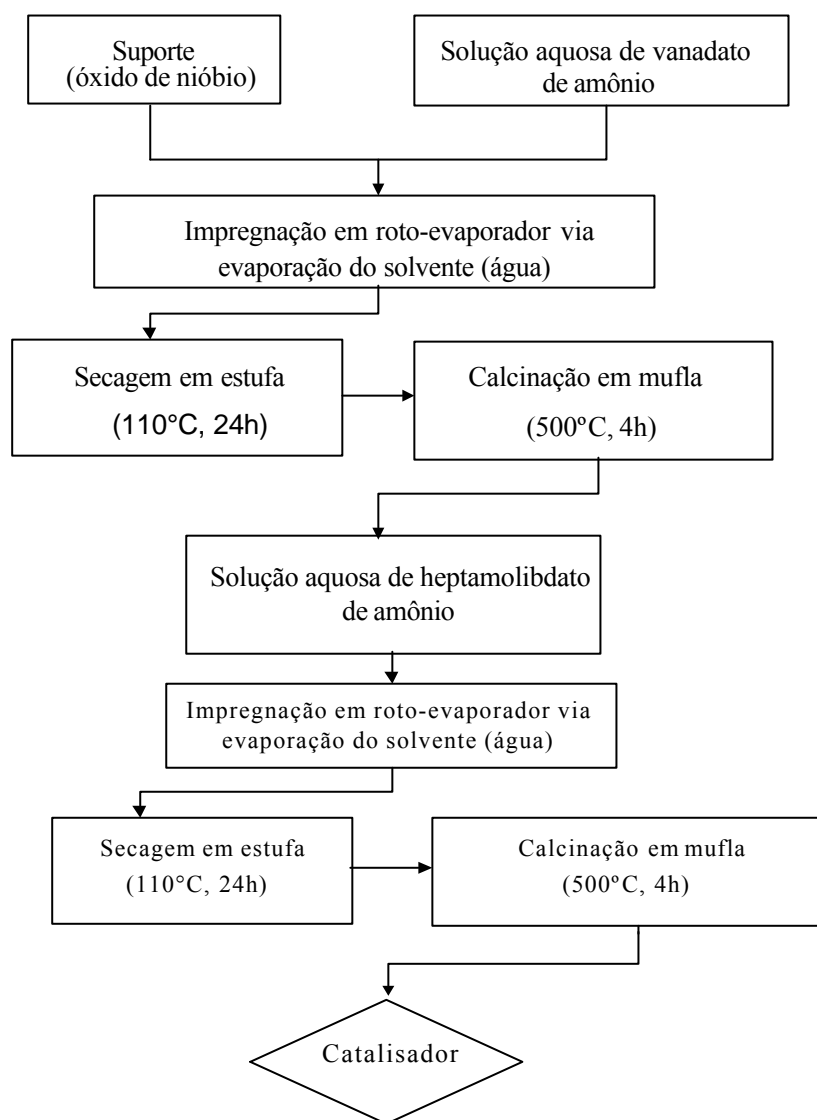


Figura 4 – Etapas necessárias na preparação dos catalisadores Mo/V/Nb.

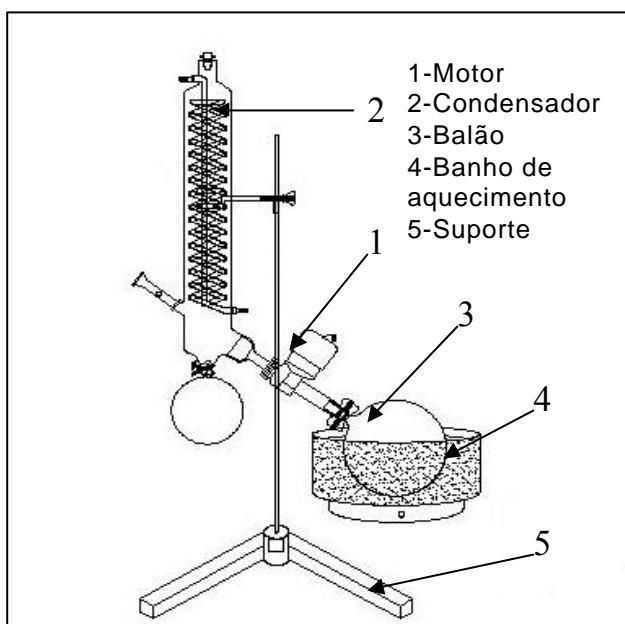


Figura 5 – Roto-evaporador utilizado nas impregnações

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

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

4.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Os catalisadores foram submetidos à análise química, com o objetivo de conhecer quantitativamente os teores de vanádio e molibdênio, presentes nas diversas amostras.

A análise quantitativa foi feita utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Analyst, controlado por um software AA Winlab, para ajustar e processar os dados experimentais. Nesta técnica, a amostra é aspirada por um nebulizador para posterior atomização em forma líquida. Para a determinação da composição química, as amostras de 0,1g dos catalisadores foram digeridas a quente em banho de areia com 2 mL de HF e 0,5 mL de HNO₃. Depois da completa digestão, avolumou-se a amostra para 50 mL com água deionizada num frasco de balão volumétrico de polipropileno. A partir de curvas de calibração dos padrões dos metais, foi possível obter os valores dos teores metálicos existentes em cada amostra.

4.3.2 Volumetria de nitrogênio (Área Superficial Específica e Volume de Poros)

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

A adsorção gasosa de N_2 a $-196^\circ C$ é rotineiramente usada na catálise heterogênea, para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporos (FLORY, 1953).

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extraem-se informações como: a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros (GREGG; SING, 1982).

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m), requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), sendo P_0 a pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$V = f(P/P_0)_T \quad (1)$$

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

$$S_{BET} = \frac{V_m a N_0}{V^* M} \quad (2)$$

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

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa, como descrito pela equação (1). O de maior destaque é o tratamento apresentado por Braunauer, Emmet e Teller (BET), para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

Segundo o modelo BET, a equação (1) pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (3)$$

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

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (4)$$

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

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna a equação (1) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$, em função de (P/P_0) , permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (5)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (6)$$

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

$$S_{\text{BET}} = 4,35 \cdot V_m \quad (7)$$

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

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (8)$$

onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, f é um fator que depende da forma de menisco formado pelo líquido, θ representa o ângulo sólido, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

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

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + Ee^{-Ft} \quad (9)$$

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

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin (8) de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \rho \cdot \cos \theta)}{R.T. \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (10)$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente, e dos diâmetros de poros correspondentes, calculados pela equação acima (10), pode-se construir as curvas de distribuição de tamanhos de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (método BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como às de dessorção (GREGG; SING, 1982).

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

As medidas de área superficial e volume de poros das amostras dos óxidos e catalisadores foram realizadas em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, empregando-se a técnica de adsorção física de nitrogênio a -196°C . Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200°C por 2 horas, com a finalidade de retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. Na análise, é adicionada uma quantidade de N_2 gasoso no tubo, 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. Calculou-se a área superficial específica através do gás adsorvido fisicamente pela amostra. Para o cálculo de volume de poros, aplicou-se o método BJH a partir das isotermas de dessorção.

4.3.3 Difratomia de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios-X, segundo um ângulo θ (Figura 6), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg). Assim, para as ondas “refletidas” em um ponto qualquer no cristal e, fazendo com que a separação entre sucessivos planos atômicos seja igual a d , verifica-se que a diferença de caminho entre os dois raios incidentes 1 e 2 será dada por $AB + BC = n\lambda$. Por simetria $AB = BC$ e $n\lambda = 2*AB$ resultando $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, sendo d a separação entre os planos consecutivos (espaçamento da rede cristalina). A condição de “reflexão”, elaborada por William Lawrence Bragg, indica que a diferença de caminhos percorrida é múltipla inteira do comprimento de onda.

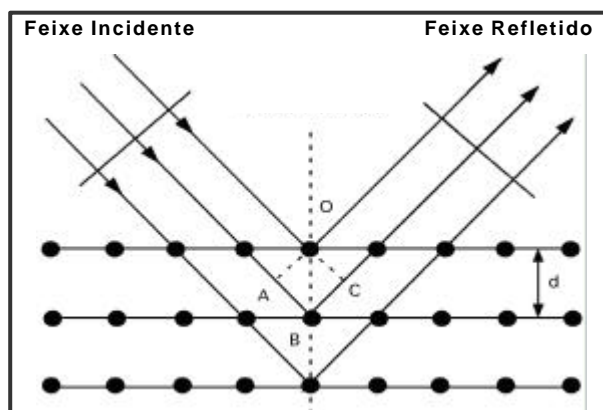


Figura 6 – Condição de “reflexão” de Bragg

Na difração de raios-X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó muito fino e colocada num feixe de raios-X monocromático. Se a amostra for um composto cristalino, cada partícula de pó é um pequeno cristal, ou um conjunto de pequenos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, todo o conjunto de planos cristalográficos será capaz de reflexão, ou em outras palavras, fará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações ao redor do eixo do feixe

incidente. A massa de pó é equivalente, então, a um cristal simples rodado, não ao redor de um eixo, mas ao redor de todos os eixos possíveis.

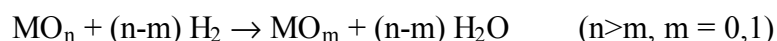
A reflexão cristalográfica de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de radiação refletida, e um cone separado é formado por cada conjunto de planos cristalográficos igualmente espaçados. A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma. Nele, um diagrama intensidade da reflexão (CPS) versus ângulo de Bragg (2θ), aparecem uma série de picos, que constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando identificá-la.

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

Os estudos por difração de raios-X dos catalisadores foram realizados em um difratômetro de marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178\text{\AA}$). O tubo de raios-X foi operado a 40kV e 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos, aplicando-se para 2θ um passo de $0,05^\circ$, no intervalo de 10 a 70° . A identificação dos compostos foi feita por comparação com os padrões de DRX de compostos conhecidos (POWDER DIFFRACTION FILE, 1983).

4.3.4 Redução em Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução em temperatura programada baseia-se em uma reação química do tipo sólido-gás controlada em função do aumento da temperatura. O gás redutor mais usado é o H_2 , diluído em um gás inerte (Ar ou He), apesar de que podem ser utilizados outros gases redutores como CO e CH_4 . A redução de um óxido metálico MO_n com H_2 é mostrada pela seguinte equação:



O perfil de RTP mostra o consumo de H_2 em função da temperatura, o qual proporciona parâmetros como a temperatura máxima de redução (T_m), largura e forma dos picos e consumo total de H_2 .

Diferentes perfis de redução estão associados a diferentes fases de óxidos metálicos que possuem, portanto, diferentes propriedades redox. Assim, a técnica RTP é amplamente

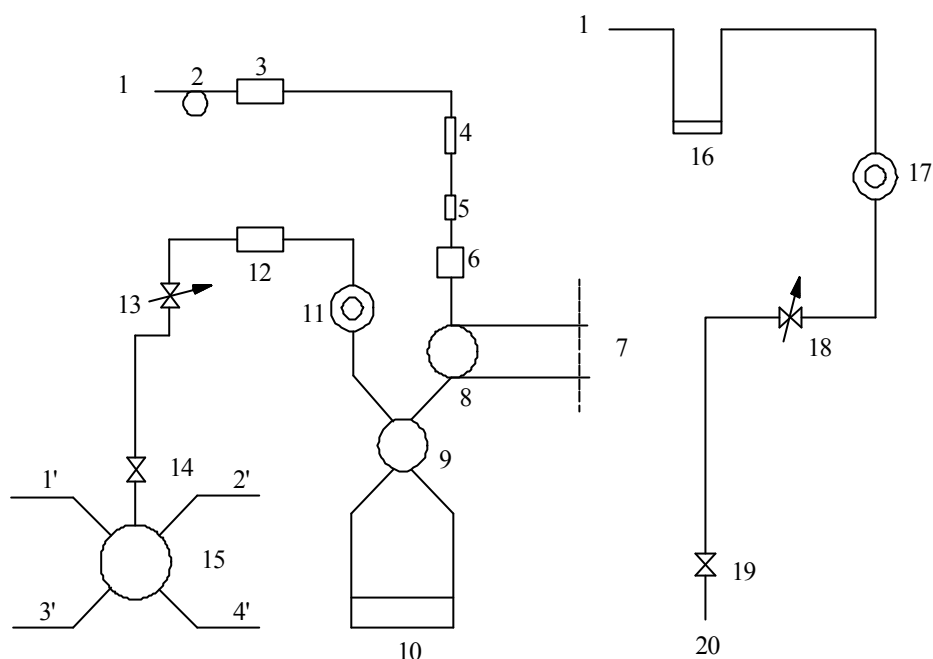
utilizada para o estudo da redutibilidade ou disponibilidade do oxigênio do óxido metálico, assim como o grau de redução do catalisador.

Os parâmetros de RTP, temperatura máxima de redução (T_m), largura e forma dos picos e consumo total de H_2 podem ser sensíveis a muitas variáveis de operação, incluindo velocidade de aquecimento, tamanho de partícula, concentração do componente ativo, temperatura inicial, concentração do gás redutor e velocidade de fluxo. Quando se examina a redução de vários catalisadores, é importante encontrar as condições ótimas experimentais para limitar a influência dessas variáveis e poder comparar a redução intrínseca e o grau de redução das espécies ativas de óxidos metálicos em diferentes catalisadores.

A medida de redução em temperatura programada foi realizada em um equipamento com detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. A Figura 7 representa esquematicamente o equipamento utilizado nesta análise.

Para a análise por RTP, foi utilizada uma mistura redutora contendo 10% H_2/N_2 (v/v) com um fluxo total de 30mL/min. O catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de quartzo em forma de U, ficando suportado no interior deste por um leito de lã de rocha. Este reator se encontra no interior de um forno, cuja temperatura é controlada por um programador linear que usa um termopar tipo K situado na parede do forno. A temperatura da amostra é medida com um termopar tipo K de haste flexível localizada no interior do reator. Antes da análise, as amostras foram submetidas à secagem, sob fluxo de He a 120°C por 1,5 h. A água gerada pela secagem foi condensada numa outra célula dentro de um “trap”, contendo nitrogênio líquido.

Durante a análise, a corrente de gás (H_2/N_2) de saída do trap, proveniente da redução da amostra, chega ao detector de condutividade térmica (DCT), que trabalha com uma corrente de 150mA. O detector compara a diferença de condutividades térmicas entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição dos dados foi realizada por um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento. As medidas foram realizadas com quantidades de catalisador entre 25-30 mg, com um tamanho de partícula entre 0,125-0,250 mm. A velocidade de aquecimento foi de 10°C.min⁻¹ numa faixa de temperatura entre 200 e 900°C.



1- Saída	11- Septum interno
2- Tubo de equilíbrio	12- Detector de referência
3- Detetor de medida	13- Controle de fluxo de gás
4- Medidor de fluxo	14- Válvula liga/desliga de entrada de gás
5- Tubo de equalibração	15- Válvula seletora de entrada de gás
6- Filtro	16- Estação de saída de gás
7- Caminho longo ou trap	17- Septum externo
8- Caminho longo ou curto/válvula seletiva	18- Calibração do controle de fluxo
9- Célula de amostragem/válvula de desvio	19- Válvula liga/desliga de calibração
10- Célula de amostragem ou reator	20- Entrada de gás "A"

Figura 7 – Diagrama esquemático do fluxo gasoso do CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção das curvas de TPR e de TPD de amônia.

4.3.5 Dessorção em Temperatura Programada (DTP) de Amônia

A dessorção em temperatura programada de moléculas sonda como amônia é um método usado para a determinação da acidez de catalisadores sólidos, e a força ácida, devido à facilidade e reprodutibilidade do método. A amônia é usada, frequentemente, como uma molécula sonda por ser de pequeno tamanho, estável e possuir uma força básica forte (SATSUMA et al., 2000).

A medida de dessorção em temperatura programada de amônia foi realizada em um equipamento dotado de detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. O catalisador foi introduzido em um reator tubular de quartzo em forma de U, ficando suportado no interior deste por um leito de lã de rocha. Este reator se encontra no interior de um forno cuja temperatura é controlada por um programador linear que usa um termopar tipo K situado na parede do forno. A temperatura da amostra é medida com um termopar de haste flexível localizada no interior do reator. Antes da análise, as amostras foram submetidas à secagem, sob fluxo de He a 120°C por 1,5 h. A água gerada pela secagem foi condensada numa outra célula dentro de um “trap” contendo nitrogênio líquido. Após o tratamento térmico, as amostras foram saturadas pela passagem (30ml/min) com amônia anidra durante 1 hora na temperatura ambiente e pressão atmosférica. Após esta etapa, passou-se hélio (30mL/min), durante 3 horas, para remover toda amônia fisissorvida. Em seguida, foi realizada a dessorção da amônia sob fluxo de hélio desde a temperatura ambiente até 500°C, sob uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. A amônia liberada durante o aquecimento das amostras foi absorvida por uma solução de H₂SO₄ (50mL e 0,01N). A acidez total (meq NH₃/g) nas amostras foi determinada através da titulação da solução ácida com uma solução de NaOH (0,01N), utilizando-se vermelho de metila como indicador. A quantidade de amônia dessorvida para cada amostra foi calculada segundo a seguinte expressão:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{M_1 - M_2}{W} \left[\frac{\text{mmol de NH}_3}{\text{g de CAT}} \right]$$

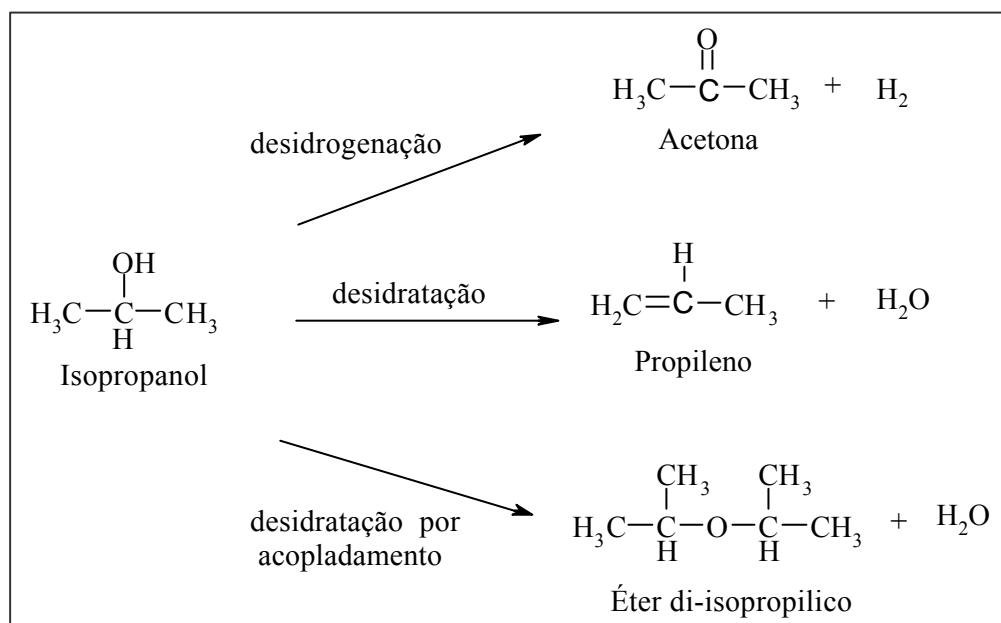
onde: M_1 = mmol de H⁺ na solução de 50 mL de H₂SO₄ antes da absorção da amônia.

M_2 = mmol de H⁺ na solução de 50 mL de H₂SO₄ depois da absorção da amônia.

W = peso da amostra de catalisador.

4.4 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, sendo esta muito usada como uma reação modelo na caracterização de sítios ácidos e/ou básicos superficiais dos sólidos e de suas respectivas forças (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997). 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: acetona e hidrogênio, propileno e água, éter di-isopropílico e água respectivamente.



A atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição de isopropanol foi analisada em um equipamento mostrado na Figura 8. Este sistema consta de uma bomba de alimentação dos reagentes, um reator catalítico de leito fixo e de um cromatógrafo gasoso em linha para análise dos produtos de reação.

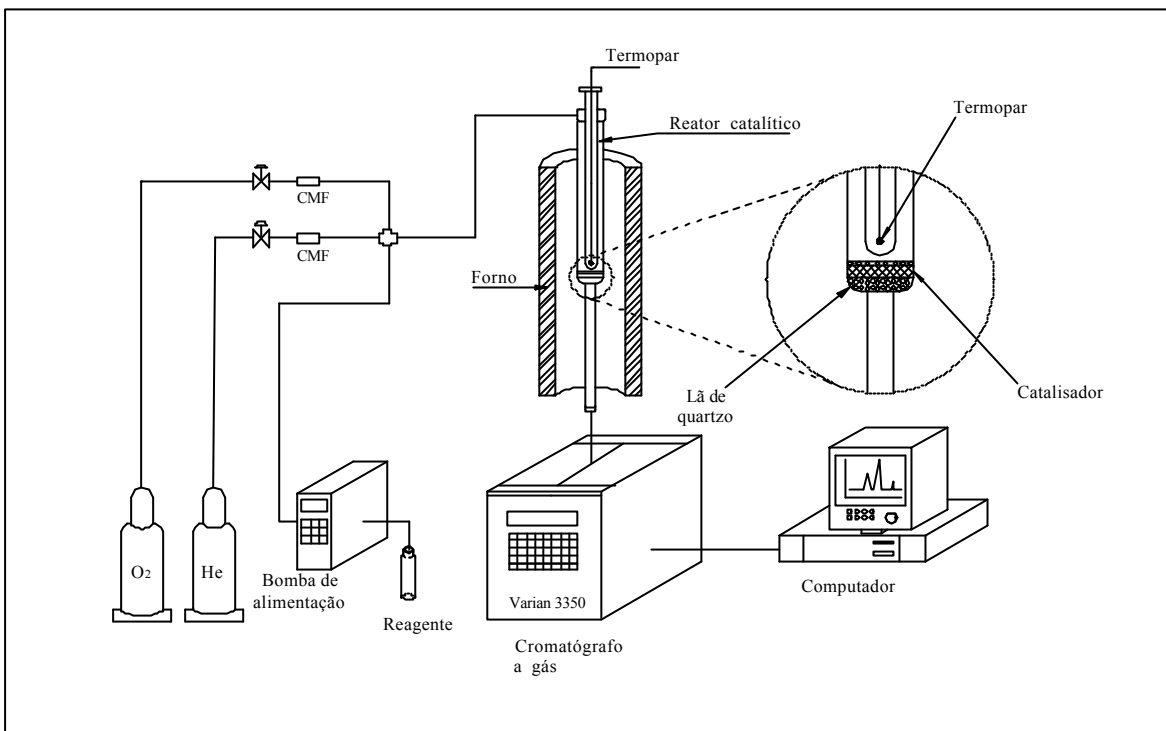


Figura 8 – Esquema do equipamento de reação utilizado na decomposição de isopropanol

4.4.1 Alimentação dos reagentes

O sistema reacional trabalha em uma pressão próxima da atmosférica e consta de uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases. O isopropanol é injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spetra P100, na vazão de 0,05mL/min e diluído em uma mistura de He e O₂ (razão molar de 3:1), na vazão de 74mL/min. O sistema possui duas válvulas de três vias, o que possibilita realizar um “by-pass” pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão dos gases He e O₂, a ativação do catalisador com O₂ e o ajuste das condições operacionais, sem o contato com o isopropanol, ou deste com o catalisador.

Um manômetro de mercúrio conectado na entrada do reator mede a pressão manométrica no leito do catalisador. A tubulação do sistema catalítico é revestida por uma resistência elétrica para manter o reagente e os produtos condensáveis na fase vapor.

4.4.2 Reator catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro borosilicato de 10 mm de diâmetro interno até o leito catalítico, com um estreitamento no centro sobre o qual se deposita uma camada de lã de vidro, que suporta o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm. Este estreitamento no reator é para diminuir o volume morto depois do leito catalítico e evitar uma decomposição dos produtos da reação na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto (volume da mistura isopropanol + O₂ + He) antes do leito catalítico tem por objetivo evitar reações em fase gasosa e assim assegurar que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro borosilicato de 6 mm, que contenha um termopar tipo K conectado a um regulador Gefran 3300 e que ajusta a temperatura do forno, como se observa na Figura 4.5. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo são construídas em tubo inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.4.3 Sistema de injeção e análises

A análise dos produtos realizou-se em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a uma "work station" para processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Os efluentes do reator passam por uma válvula automática de seis vias a qual permite sua injeção à coluna do cromatógrafo.

Para a separação dos componentes contidos no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5m de comprimento, 3,175mm de diâmetro externo e 2mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Carbowax 20M com 20% de Cromosorb-W depositado (80/100 mesh). As condições de análise do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: 130°C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 150°C;
- Temperatura do injetor: 150°C;
- Temperatura da válvula de amostragem: 130°C;

- Volume da válvula de amostragem: 0,25 mL; e
- Vazão do gás de arraste (He): 40 mL/min.

4.4.4 Metodologia

Para a reação de decomposição do isopropanol foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Pesagem de 100mg da amostra do catalisador, previamente secado e armazenado em dessecador.
2. Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de vidro.
3. Tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo de inox.
4. Aquecimento do microreator até 200°C por 2 horas, sob fluxo de O₂ na vazão de 40mL/min, para a ativação “in situ” do catalisador.
5. Passagem da mistura de O₂, He e isopropanol, na vazão de 74mL/min pelo *bypass*, até atingir o regime estacionário.
6. Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator, na temperatura de 120°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.
7. Análises subseqüentes espaçadas de 20 em 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.
8. Fim do teste catalítico, ao se atingir a máxima conversão do isopropanol.
9. Para assegurar a reprodutibilidade dos dados, são realizados no mínimo três testes catalíticos para cada catalisador. Dependendo da qualidade dos pontos no gráfico gerados pela análise, realiza-se um quarto teste.

4.4.5 Definições

- Conversão do isopropanol:

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

- Atividade do catalisador (r_j):

$$r_j = \frac{F_{\text{Isop.}}(\text{entrada}) \cdot X_{\text{Isop.}}}{M \cdot 100} \quad (\text{mol/min.g})$$

onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j

$$F_{\text{Isop.}}(\text{entrada}) = 0,00065652 \text{ mol/min}$$

M = massa do catalisador (g)

- Velocidade de formação dos produtos i:

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

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

onde: S_i = seletividade ao produto i

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

- Rendimento dos produtos i:

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

onde: R_i = rendimento dos produtos i

X_{iso} = conversão do isopropanol

S_i = seletividade ao produto i

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os teores de V e Mo nos catalisadores foram determinados pela técnica de espectrometria de absorção atômica. As amostras da primeira série de catalisadores foram preparadas de modo a apresentarem um valor teórico de aproximadamente 21% (p/p) de V_2O_5 . Já as amostras da segunda e terceira série de catalisadores foram preparadas de modo a apresentarem um valor teórico de aproximadamente 6 e 21% em peso de V_2O_5 e a quantidade de MoO_3 para as três séries foi de 0,5; 1,0 e 3,0% (p/p). Os resultados da análise de absorção atômica são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da análise de absorção atômica das amostras

Catalisadores	%V (p/p)	% V_2O_5 (p/p)	%Mo(p/p)	% MoO_3 (p/p)
Nb500	0	0	0	0
21V/Nb500	6,77	24,17	0	0
0,5Mo/21V/Nb500	6,54	23,35	0,36	0,54
1Mo/21V/Nb500	5,89	21,03	0,75	1,12
3Mo/21V/Nb500	5,59	19,95	1,93	2,89
Nb600	0	0	0	0
6V/Nb600	1,67	5,96	0	0
0,5Mo/6V/Nb600	1,49	5,31	0,35	0,52
1Mo/6V/Nb600	1,49	5,31	0,71	1,07
3Mo/6V/Nb600	1,54	5,49	2,20	3,30
21V/Nb600	7,12	25,42	0	0
0,5Mo/21V/Nb600	6,46	23,06	0,38	0,57
1Mo/21V/Nb600	6,49	23,17	0,73	1,09
3Mo/21V/Nb600	5,86	20,92	2,05	3,07

De maneira geral, pode-se observar que os valores reais dos teores de V e Mo estão razoavelmente próximos do teor nominal calculado de 21% de V_2O_5 , 0,5, 1 e 3% de MoO_3 para as três séries de catalisadores, sendo as amostras 21V/Nb500 e 21V/Nb600 as que apresentaram maiores desvios em relação ao teor nominal de V_2O_5 . Para os demais resultados,

esses desvios foram aproximadamente de 11%. Os valores reais dos teores de MoO_3 apresentaram desvios máximos de 12% comparados com os valores nominais estabelecidos.

Os resultados da análise química são satisfatórios e os desvios apresentados não prejudica o objetivo do trabalho, bem como o desempenho dos catalisadores no teste catalítico, e ainda sugere que o pentóxido de nióbio é um ótimo suporte para o emprego deste método. Além disso, o método de impregnação mostrou-se eficaz pela facilidade de preparação das amostras.

5.2 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO (ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET) E VOLUME DE POROS)

Na Tabela 4, estão apresentados os valores da área superficial específica medida pelo método BET estático e o volume de poros medido pelo método BJH, para os suportes calcinados a 500 e 600°C e, para os catalisadores das três séries.

O suporte óxido de nióbio (Nb500), obtido a partir do tratamento térmico do ácido nióbico a 500°C por 6 horas, apresenta uma área superficial total de 97,60 m^2/g e um volume de poros de 0,136 cm^3/g . O valor de área superficial concorda aproximadamente com os valores encontrados por Maurer e Ko (1992) que obtiveram um valor de área de Nb_2O_5 calcinado à temperatura de 500°C por 2 horas a partir do ácido nióbico (CBMM HY-340) de 100 m^2/g , enquanto que o calcinado a 600°C foi de 25 m^2/g . Já o suporte Nb600 apresenta uma área superficial de 14,61 m^2/g . PAULIS et al. (1999) estudaram o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades da nióbia. As amostras com elevadas áreas superficiais foram calcinadas em diferentes temperaturas. Eles observaram que o aumento da temperatura de calcinação produziu um decréscimo na área superficial das amostras calcinadas a 400, 500, 700 e 900°C, e apresentaram uma área superficial de 144, 79, 16 e 4 m^2/g , respectivamente. Estes resultados mostraram que o tempo de calcinação e a temperatura, diminuem a quantidade de água presente no ácido nióbico e o método de preparação pode também influenciar na área superficial, sendo que estas observações são muito discutidas na literatura. Isso pode estar relacionado à possibilidade do Nb_2O_5 adquirir diversas estruturas cristalinas, que podem gerar óxidos de natureza diferenciada, desde um estado amorfo até um estado com diferentes graus de cristalinidade.

Tabela 4 – Área superficial total e volume de poros do suporte e catalisadores

Catalisadores	S _{gBET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
Nb500	97,60	0,136
21V/Nb500	25,39	0,045
0.5Mo/21V/Nb500	14,93	0,033
1Mo/21V/Nb500	10,09	0,021
3Mo/21V/Nb500	5,91	0,009
Nb600	14,61	0,023
6V/Nb600	12,02	0,020
0.5Mo/6V/Nb600	9,88	0,016
1Mo/6V/Nb600	9,31	0,015
3Mo/6V/Nb600	9,73	0,014
21V/Nb600	11,48	0,017
0.5Mo/21V/Nb600	10,52	0,016
1Mo/21V/Nb600	8,57	0,011
3Mo/21V/Nb600	6,98	0,009

A impregnação da fase ativa de V₂O₅ (21% em peso) sobre o suporte Nb500 e com 6 e 21% em peso sobre o suporte Nb600 causou uma diminuição na área específica total dos catalisadores, comparado com seus respectivos suportes. Para a primeira série, essa diminuição foi mais acentuada. O suporte Nb500 com área de 97,60 m²/g diminuiu para 25,39 m²/g, enquanto que o volume de poros caiu quase que pela metade. Este fenômeno foi atribuído ao recobrimento da superfície do suporte e ao preenchimento parcial dos poros pelo óxido de vanádio. Essa quantidade da fase ativa adicionada ao suporte corresponde à formação teórica de uma monocamada, ou a uma dispersão monomolecular do óxido de vanádio sobre o óxido de nióbio, que corresponde a 7-8 átomos de vanádio/nm² (WACHS, 1996). Quando o óxido de vanádio foi impregnado em 6% (1,8 monocamada) e 21% (6,4 monocamada) em peso de V₂O₅ sobre o suporte Nb600, houve um recobrimento superficial visto às ligeiras diminuições das áreas, porém baixa penetração do vanádio dentro dos poros, como mostram os resultados. Esses resultados mostram que houve uma maior dificuldade do V₂O₅ em introduzir-se nos poros quando são comparados com aqueles resultados apresentados pelo suporte Nb500. De acordo com Bond e Tahir (1991), acima de uma

monocamada, grupos superficiais de vanádio tendem a se polimerizar, formando “clusters”, ou seja, vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina. Conseqüentemente, ocorre uma diminuição da área superficial e da porosidade.

A diminuição da área específica e do volume de poros é ampliada mais ainda quando óxido de molibdênio é adicionado sobre 21V/Nb500, 21V/Nb600 e 6V/Nb600, sendo que para o último essa diminuição é menor.

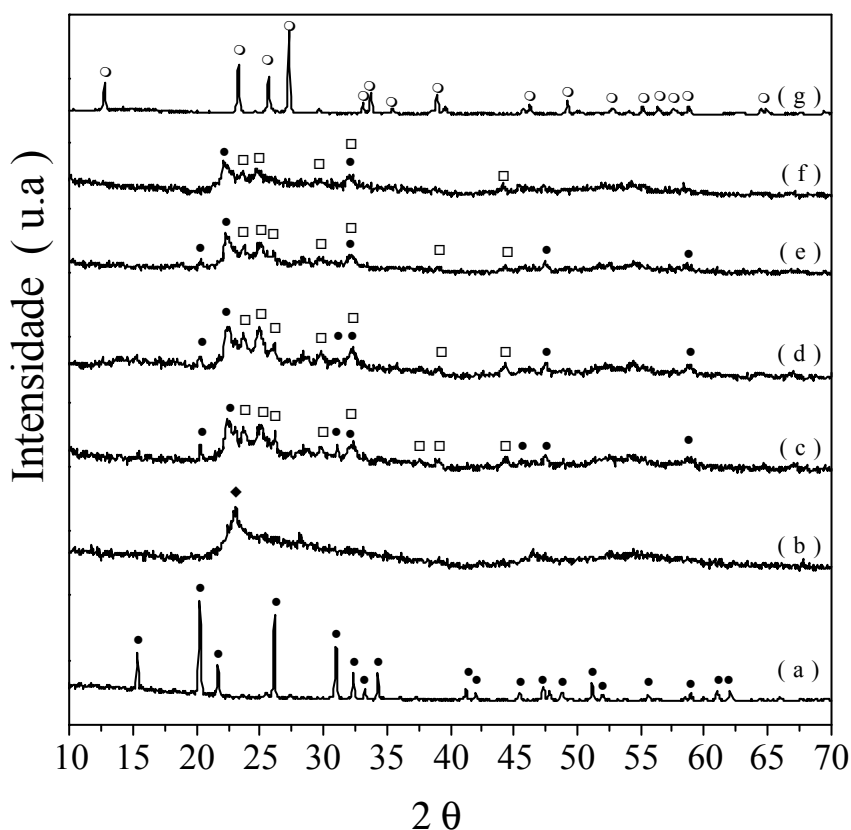
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios-X do V_2O_5 mássico, MoO_3 mássico, do suporte Nb_2O_5 calcinado a $500^\circ C$ e dos catalisadores Mo/21V/Nb500 calcinados a $500^\circ C$.

O perfil de DRX do V_2O_5 mássico é representado pela Figura 9-a, onde a forma estreita dos picos caracteriza um material de grande cristalinidade, sendo os mais intensos correspondentes a 2θ iguais a $20,3^\circ$ (100%), $26,1^\circ$ (90%) e $30,95^\circ$ (85%). A Figura 9-b apresenta o perfil de DRX do Nb_2O_5 calcinado a $500^\circ C$. Como pode ser observado, nessa temperatura, o Nb_2O_5 se encontra praticamente no estado amorfo tendo início um processo de formação de planos cristalográficos ordenados no pico mais intenso em $2\theta = 23,14^\circ$ que é característico da fase TT ou T do óxido de nióbio.

O difratograma do material, após a adição de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 (Figura 9-c), apresenta a formação de uma fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$ evidenciada principalmente pelos picos de DRX em 2θ iguais a $23,67^\circ$, $24,97^\circ$ e $26,19^\circ$, já que estes possuem intensidades mais elevadas e são mais facilmente identificados. Os demais picos em 2θ iguais a $29,72^\circ$, $37,52^\circ$, $39,01^\circ$ e $44,31^\circ$ também correspondem a esta fase, sendo que o pico em 2θ igual a $32,22^\circ$ pode ser correspondente a fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$, ou a fase de V_2O_5 mássico, pois estes possuem distâncias interplanares equivalentes. A comparação das distâncias interplanares calculadas e suas intensidades relativas a partir do difratograma da Figura 9-c com a ficha JCPDS nº 16-132, confirma a existência da fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$. Um pico mais intenso situado em $2\theta = 20,23^\circ$, assim como outros menos intensos em 2θ iguais a $31,02^\circ$, $45,61^\circ$, $47,41^\circ$ e $58,80^\circ$, são característicos do V_2O_5 disperso sobre o suporte, sendo que a baixa cristalinidade é devida à grande largura dos picos, quando comparados com V_2O_5 mássico que possuem picos estreitos e definidos. Os mesmos picos encontrados correspondentes às fases V_2O_5 e $\beta-(Nb,V)_2O_5$ no catalisador 21V/Nb500, estão presentes no catalisador com MoO_3 na concentração de 0,5%

(p/p) sobre 21V/Nb500 (Figura 9-d), exceto o pico em 2θ igual a $47,41^\circ$. A ausência de picos da fase cristalina de MoO_3 nas concentrações de 0,5, 1,0 e 3,0% (p/p) sobre 21V/Nb500, representadas respectivamente pelas Figuras 9-d, 9-e e 9-f, indica que o óxido de molibdênio está presente num estado amorfo, ou altamente disperso sobre o V_2O_5 . Porém, não se descarta a possibilidade de haver cristalitos de MoO_3 com dimensões inferiores a 4nm, uma vez que esse é o limite inferior de detecção de estruturas cristalinas pela técnica de DRX (CHARY et al., 2003b). Em adição, na concentração de 1,0% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb500, observa-se um pequeno deslocamento dos picos da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ para a esquerda, o que é bastante considerável quando se trata de distâncias interatômicas. Isto significa que os parâmetros de rede desta fase foram modificados pela presença de MoO_3 , tendendo a valores maiores. Já na concentração de 3% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb500, pode ser observado o desaparecimento de alguns picos característicos tanto de V_2O_5 como da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$. O perfil de DRX do MoO_3 mássico é representado pela Figura 9-g. Uma comparação das distâncias interplanares calculadas e suas intensidades relativas a partir do difratograma com a ficha JCPDS nº 5-



0508, confirma a presença da fase MoO_3 e sua estrutura ortorrômbica.

Figura 9 – Difratogramas de raios-X: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb_2O_5 , (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1Mo/21V/Nb500, (f) 3Mo/21V/Nb500 e (g) MoO_3 . Picos devido às fases (●) V_2O_5 , (◆) TT ou T de Nb_2O_5 , (□) $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ e (○) MoO_3 .

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios-X do V_2O_5 mássico, MoO_3 mássico, do suporte Nb_2O_5 calcinado a $600^\circ C$ e dos catalisadores $Mo/6V/Nb600$ calcinados a $500^\circ C$.

O perfil de DRX do V_2O_5 mássico, representado pela Figura 10-a, é referente a mesma amostra representada pela Figura 9-a. A comparação das distâncias interplanares calculadas e suas intensidades relativas a partir do difratograma com a ficha JCPDS nº 9-387 confirma a fase V_2O_5 e sua estrutura ortorrômbica, bem como sua cristalinidade. A Figura 10-b apresenta o perfil de DRX do Nb_2O_5 calcinado a $600^\circ C$. Como se observa, essa temperatura o Nb_2O_5 apresenta picos bem definidos e estreitos em 2θ iguais $22,51^\circ$, $28,45^\circ$, $36,63^\circ$, $46,18^\circ$, $50,70^\circ$, $55,19^\circ$, o que caracteriza um perfil de material cristalino, sendo que os dois primeiros deles são atribuídos às fases TT ou T do óxido de nióbio.

Não foram observados picos associados ao V_2O_5 cristalino, nem a presença da formação da fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$, quando o pentóxido de vanádio foi adicionado em 6,0% (p/p) sobre o suporte Nb_2O_5 , apesar de essa porcentagem corresponder a 1,8 da monocamada do metal. Isso é uma indicação da eficiente dispersão do óxido de vanádio sobre a matriz do nióbio calcinado a $600^\circ C$.

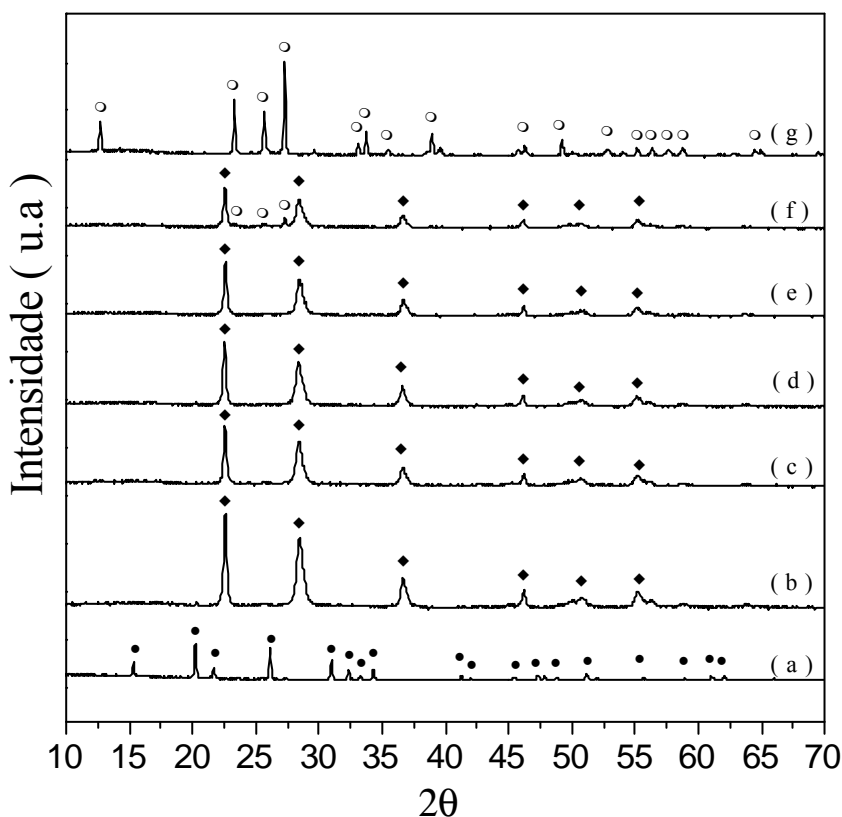


Figura 10 – Difratogramas de raios-X: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb_2O_5 calcinado a $600^\circ C$, (c) $6V/Nb600$, (d) $0,5Mo/5,90V/Nb600$, (e) $1,0Mo/6V/Nb600$, (f) $3Mo/6V/Nb600$ e (g) MoO_3 . Picos devido às fases (●) V_2O_5 , (◆) TT ou T de Nb_2O_5 , (□) $\beta-(Nb,V)_2O_5$ e (○) MoO_3 .

Quando MoO_3 foi adicionado na concentração de 0,5 e 1,0% (p/p) sobre 6V/Nb600, representado pelas Figuras 10-d e 10-e, nenhuma mudança significativa ocorreu no resultado do difratograma de raios-X, não sendo observado qualquer pico associado ao MoO_3 cristalino, indicando que o óxido de molibdênio está presente num estado amorfo, ou altamente disperso sobre 6V/Nb600. Já para o MoO_3 na concentração de 3% (p/p) sobre 6V/Nb600 (Figura 10-f) pode-se observar a formação de pequenos picos, correspondentes ao MoO_3 cristalino, em 2θ iguais a $23,33^\circ$, $25,62^\circ$ e $27,31^\circ$, sendo o último mais intenso. Isso indica que há cristais de óxido de molibdênio dispersos sobre 6V/Nb600.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-X do V_2O_5 mássico, MoO_3 mássico, do suporte Nb_2O_5 calcinado a 600°C e dos catalisadores Mo/21V/Nb600 calcinados a 500°C .

O perfil de DRX do V_2O_5 mássico, representado pela Figura 11-a, é referente à mesma amostra representada pela Figura 9-a e 10-a. A Figura 11-b é referente à mesma amostra representada pela Figura 10-b.

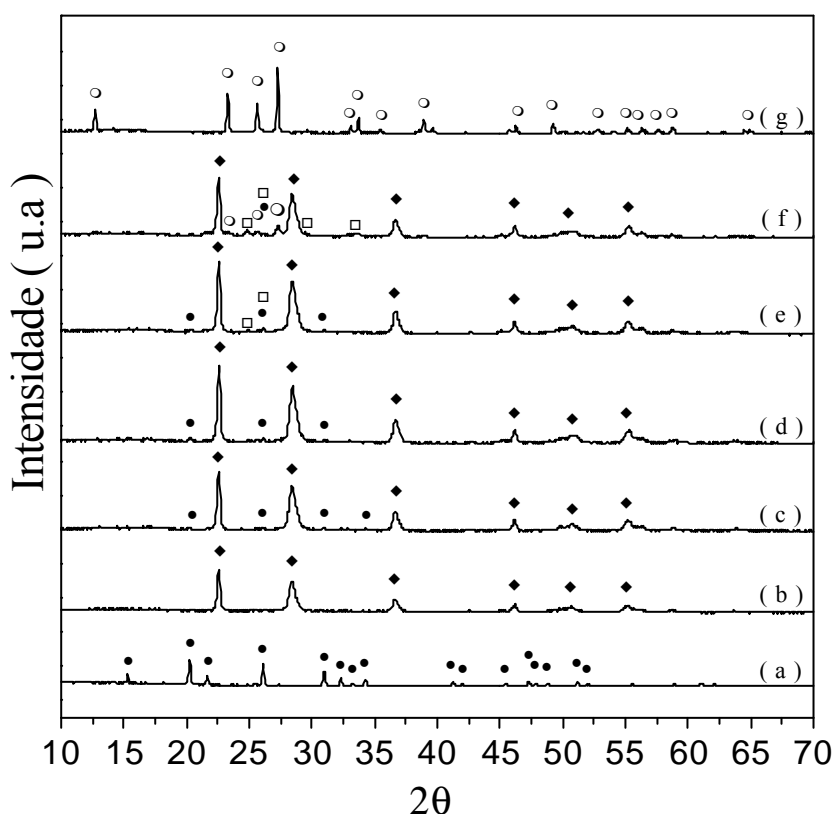


Figura 11 – Difratogramas de raios-X: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb_2O_5 calcinado a 600°C , (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1,0Mo/21V/Nb600, (f) 3Mo/21V/Nb600 e (g) MoO_3 . Picos devido às fases (●) V_2O_5 , (◆) TT ou T de Nb_2O_5 , (□) $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ e (○) MoO_3 .

A presença de V_2O_5 em 21% (p/p) sobre Nb_2O_5 calcinado a $600^\circ C$ (Figura 11-c e ANEXO D) leva a formação de aglomerados de cristais de V_2O_5 , evidenciados pelos pequenos picos de DRX em 2θ iguais a $20,22^\circ$, $26,08^\circ$, $31,00^\circ$ e $34,29^\circ$.

Quando o MoO_3 foi adicionado em 0,5% (p/p) sobre 21V/Nb600 (Figura 11-d), nenhum pico característico de MoO_3 cristalino foi identificado. Estes resultados indicam que o óxido de molibdênio se encontra totalmente disperso e amorfo sobre V_2O_5 . Houve, ainda, o desaparecimento do pico em 2θ igual a $34,29^\circ$, por conta do recobrimento parcial dos cristais de V_2O_5 pelo MoO_3 . O difratograma da Figura 11-e, representa o catalisador 21V/Nb600 com 1% (p/p) de MoO_3 . Nesse caso, o óxido de molibdênio, favoreceu a formação da fase β - $(Nb,V)_2O_5$ evidenciada pelo pico em 2θ igual a $24,89^\circ$, sendo que o pico em 2θ igual a $26,08^\circ$ pode ser atribuído à fase β - $(Nb,V)_2O_5$, ou por V_2O_5 cristalino, já que ambas as fases possuem picos nesta mesma posição. Para o MoO_3 na concentração de 3% (p/p) sobre 21V/Nb600 (Figura 11-f e ANEXO E), pode-se observar a formação de pequenos picos, correspondentes ao MoO_3 , em 2θ iguais a $23,32^\circ$, $25,65^\circ$ e $27,30^\circ$, sendo o último mais intenso. Isso indica que há cristais de óxido de molibdênio dispersos sobre 21V/Nb600. Os picos atribuídos ao V_2O_5 cristalino, identificados nas amostras com teores de 0,5 e 1,0% de MoO_3 , praticamente são recobertos quanto este se encontra em 3% (p/p) (Figura 11-f e ANEXO E), restando apenas o pico em 2θ igual a $26,10^\circ$, que pode ser ainda, atribuído à fase β - $(Nb,V)_2O_5$, que, por sua vez, teve a intensidade de seu pico em 2θ igual a $24,89^\circ$ aumentada, bem como o aparecimento de novos picos em 2θ iguais a $29,41^\circ$ e $33,55^\circ$.

Os resultados obtidos para o suporte Nb_2O_5 , preparado a partir da calcinação do ácido nióbio, estão de acordo com os obtidos por Ko e Weissman (1990). O suporte calcinado a $500^\circ C$ (Figura 9-b) apresenta a mesma estrutura amorfa do nióbio obtida por Ko e Weissman (1990), quando calcinado a $500^\circ C$. Ainda de acordo com estes autores, a fase TT tem uma estrutura bem cristalina parecida com a fase T- Nb_2O_5 , as duas apresentando um perfil de difração de raios-X similares, sendo que as diferenças principais estão em alguns átomos de oxigênio que são substituídos por espécies monovalentes, tais como OH e Cl, que são “impurezas” ou “vacâncias” provocadas pelos defeitos na rede cristalina. Em adição, em amostras calcinadas entre 500 e $600^\circ C$ forma-se a fase TT de Nb_2O_5 e entre 600 e $700^\circ C$, é favorecida a formação da fase T. Paulis et al (1999) prepararam o suporte Nb_2O_5 a partir de $NbCl_5$ em etanol. Para a temperatura de calcinação de $400^\circ C$, o suporte Nb_2O_5 apresentou-se num estado amorfo. A diferença de resultados entre os autores é atribuída provavelmente ao

método de preparação, condições experimentais estabelecidas, bem como os materiais de partida. Já os resultados para o suporte Nb_2O_5 calcinado a 600°C (Figura 10-b ou Figura 11-b) apresentam uma estrutura cristalográfica próxima do nióbio obtido por Paulis et al. (1999), quando calcinado a 600°C e identificada como sendo uma estrutura cristalina hexagonal, mostrada na Figura 12. A diferença entre os perfis de DRX está nas intensidades dos dois primeiros picos. Nos resultados obtidos neste trabalho, os picos em 2θ iguais a $22,51^\circ$ e $28,45^\circ$ possuem intensidades relativas de 100 e 72% respectivamente, enquanto que para o resultado de Paulis et al. (1999), os mesmos picos possuem intensidades relativas de 66 e 100% respectivamente. Efeitos semelhantes foram encontrados por Smits et al. (1993), que atribuíram as intensidades 100 e 84% à fase TT e as intensidades 90 e 100% à formação da fase T. Conseqüentemente, no presente estudo, observa-se a fase TT de Nb_2O_5 calcinado a 600°C . Estes resultados de DRX também estão de acordo com os resultados obtidos por Chary et al. (2003b).

As presenças do óxido misto de vanádio e nióbio fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ e de V_2O_5 constatadas no presente trabalho, também foram observadas por Chary et al. (2004) para teores de 10 e 12% de V_2O_5 sobre o suporte Nb_2O_5 com área superficial de $55\text{m}^2/\text{g}$ obtida pela calcinação a 500°C por 4 h. Watling et al. (1996) também observaram a presença da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ para concentrações de 7% em mol de vanádio sobre nióbio, em catalisadores preparados pela técnica de coprecipitação. Smits et al. (1995a), em seus estudos de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido, acoplada a um Espectrômetro de Massas, constataram que, mesmo no caso de amostras com baixa porcentagem de vanádio (até 7% em mol), vanádio existe em três diferentes coordenações: tetraédrica isolada, dímeros tetraédricos e octaédrica distorcida. Assim, no presente estudo de DRX para as amostras 21V/Nb500 e 21V/Nb600 pode-se afirmar que a fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ contém unidades tetraédricas de vanádio isoladas. Essas conclusões são confirmadas por Wadsley e Andersson (1970) sugerindo que, nesta fase, vanádio substitui o nióbio presente nos sítios tetraédricos isolados na junção dos blocos de NbO_6 octaédrico, diminuindo o número das espécies de vanádio superficiais quando a fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ está presente no catalisador.

A ausência da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$ para o catalisador com 6% (p/p) de V_2O_5 , o que corresponde à $\sim 1,8$ monocamadas de vanádio sobre Nb_2O_5 , calcinado a 600°C , pode ser atribuída às propriedades texturais do suporte, já que para a primeira série, o catalisador com 21% (p/p) de V_2O_5 , correspondente a 1 monocamada de vanádio sobre Nb_2O_5 , calcinado a

500°C, apresenta a formação da fase β -(Nb,V)₂O₅. Provavelmente, a baixa entropia do suporte Nb₂O₅ calcinado a 600°C desfavoreceu a formação desta fase, dificultando os átomos de vanádio de interagir com os de nióbio. Nesse caso, para que houvesse a formação da fase β -(Nb,V)₂O₅, seria necessária uma temperatura de calcinação mais elevada. Smits et al. (1995b) estudaram amostras de β -(Nb,V)₂O₅ como medida de referência para suas análises. Eles prepararam, por aquecimento, amostras de 10%V/Nb em fluxo de ar por 15 horas nas temperaturas de 700, 800, 1000 e 1100°C e encontraram nas duas últimas temperaturas de calcinação um perfil de DRX monofásico β -(Nb,V)₂O₅. Estes resultados permitem concluir que a temperatura de calcinação foi o fator determinante para tal fenômeno.

Os resultados obtidos para os catalisadores Mo/21V/Nb500 da primeira série com óxido de molibdênio, variando desde 0,5 a 3% (p/p), são próximos aos obtidos por Chary et al. (2002). Estes autores encontraram a fase β -(Nb,V)₂O₅ mais intensa, quando adicionou-se MoO₃ na concentração de 1% (p/p) sobre V₂O₅/Nb₂O₅ e a fase-T do Nb₂O₅ transformou-se na fase-TT. No presente trabalho, estas mudanças não ocorreram, pois essas fases se encontravam num processo inicial de formação dos cristais, como evidenciado em $2\theta = 23,14^\circ$. Porém, quando o óxido de molibdênio foi adicionado entre 2 a 4% sobre V₂O₅/Nb₂O₅ ocorreu uma diminuição da fase β -(Nb,V)₂O₅, e este resultado foi semelhante ao catalisador com 3% (p/p) de MoO₃ sobre 21V/Nb500. Na terceira série de catalisadores, a presença de MoO₃ foi responsável pelo aparecimento da fase β -(Nb,V)₂O₅ (Figuras 11-e, 11-f), sendo esta intensidade intensificada para a concentração de 3% (p/p) de MoO₃. Chary et al. (2002) observaram resultados semelhantes. Em seus estudos, a fase β -(Nb,V)₂O₅ foi mais intensa nos catalisadores de V₂O₅/Nb₂O₅ com 1% (p/p) de MoO₃ e menos intensa para concentrações mais elevadas com até 5% (p/p) de MoO₃.

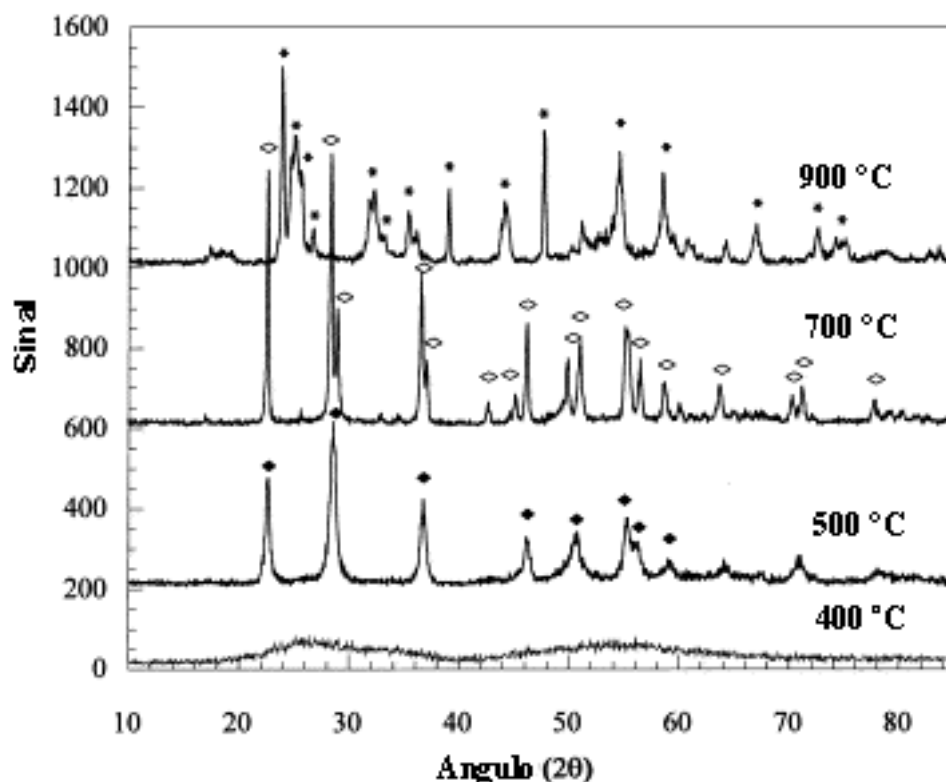
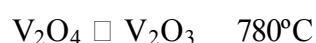
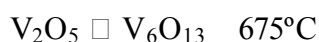


Figura 12 – Difratogramas de amostras de óxido de nióbio calcinadas a diferentes temperaturas: 400, 500, 700 e 900°C. (○) Hexagonal; (⊗) Ortorrômbico; (*) Monocíclico. (PAULIS et al., 1999).

5.4 REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Os perfis de redução em temperatura programada (RTP) do V_2O_5 mássico e do suporte da primeira série de catalisadores são mostrados na Figura 13. O perfil de redução do V_2O_5 mássico na Figura 13-a apresenta três regiões de redução com temperaturas máximas de redução em 663, 695 e 836°C. Koranne, Goodwin e Marcelin (1994) obtiveram o mesmo perfil, cujos picos foram atribuídos à seguinte seqüência de redução:



Nas três etapas de redução, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $V^{4,33}$, V^{+4} e V^{+3} , à medida que a temperatura aumenta. O perfil de redução do Nb_2O_5 , representado na Figura 13-b, apresenta um pico de redução característico a 781°C, que se deslocou a temperaturas

maiores, com o recobrimento do óxido de vanádio (Figura 13-c). O catalisador 21V/Nb500, representado pela Figura 13-c, exibe quatro regiões de redução: uma pouco definida em torno de 594°C e outras três situadas em 644°C, 678°C e 827°C, sendo as primeiras correspondentes à redução das espécies de vanádio e a última à do nióbio. Para o catalisador 0,5Mo/21V/Nb500, representado pela Figura 13-d, observa-se três picos de redução bem definidos situados em 574°C e 678°C, atribuídos à redução das espécies de vanádio, e um pico a 842°C atribuído ao nióbio. No perfil de redução do 1Mo/21V/Nb500, apresentado na Figura 13-e, constata-se regiões de redução a 607, 645, 692 e 850°C. A presença do óxido de molibdênio na concentração de 1% p/p sobre 21V/Nb500 modifica a redutibilidade do vanádio sobre o nióbio, acarretando um deslocamento significativo na temperatura de redução para valores mais elevados. Para concentração do MoO₃ superior a 1% p/p, o perfil de redução do catalisador 3Mo/21V/Nb500 apresenta temperatura máxima de redução a 630°C e 858°C, sendo que o pico a 630°C (Figura 13-f) pode ser atribuído ao Mo reduzido sobre 21V/Nb500.

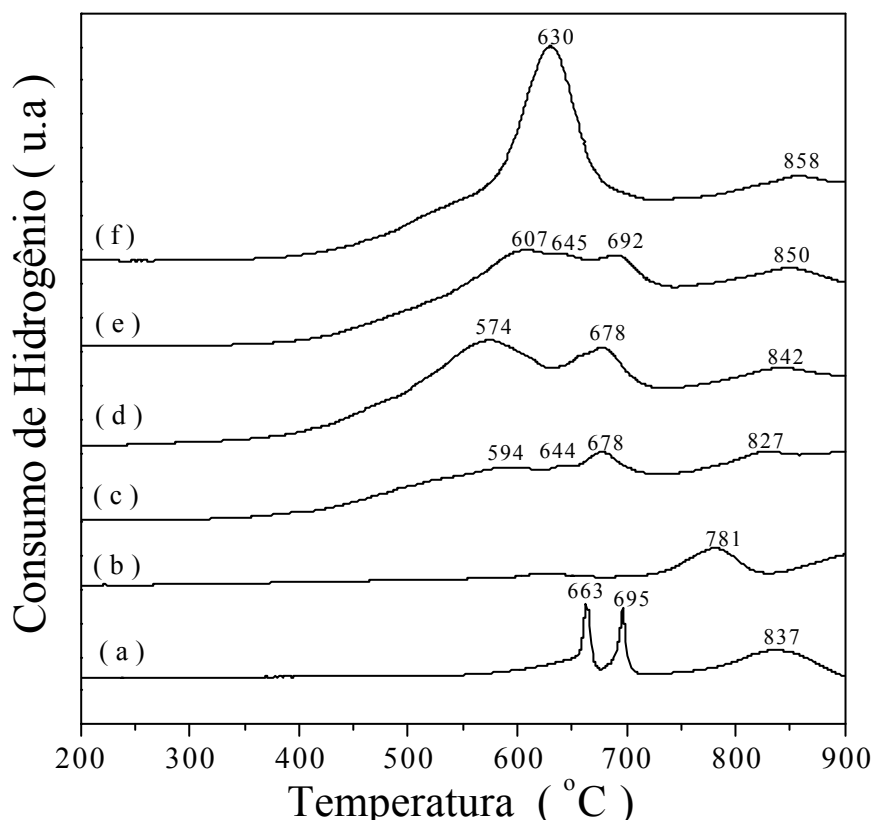


Figura 13 – Perfis de RTP: (a) V₂O₅ (mássico), (b) Nb500, (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1,0Mo/21V/Nb500 e (f) 3,0Mo/21V/Nb500.

Os perfis de redução em temperatura programada do suporte da segunda série de catalisadores são mostrados na Figura 14. O perfil de redução do V_2O_5 mássico na Figura 14-a é o mesmo da Figura 13-a.

O perfil de redução do Nb600, representado na Figura 14-b, apresenta uma região de redução a 872°C, sendo deslocado para temperaturas menores, quando o óxido de vanádio foi adicionado ao suporte (Figura 14-c). O catalisador 6V/Nb600, representado pela Figura 14-c, apresenta um pico pouco definido a 526°C e um mais intenso a 702°C. O pico na temperatura de 857°C corresponde à redução do suporte Nb600. A adição do óxido de molibdênio em 0,5% sobre 6V/Nb600 modifica o perfil de redução do catalisador, representado pela Figura 14-d, apresentando um pico intenso e definido a 562°C, que pode estar atribuído à redução do molibdênio, com dois ombros a 706°C e 764°C, sendo que o primeiro pode ser correspondente à redução do vanádio e um pico menos definido a 875°C relativo à redução do nióbio.

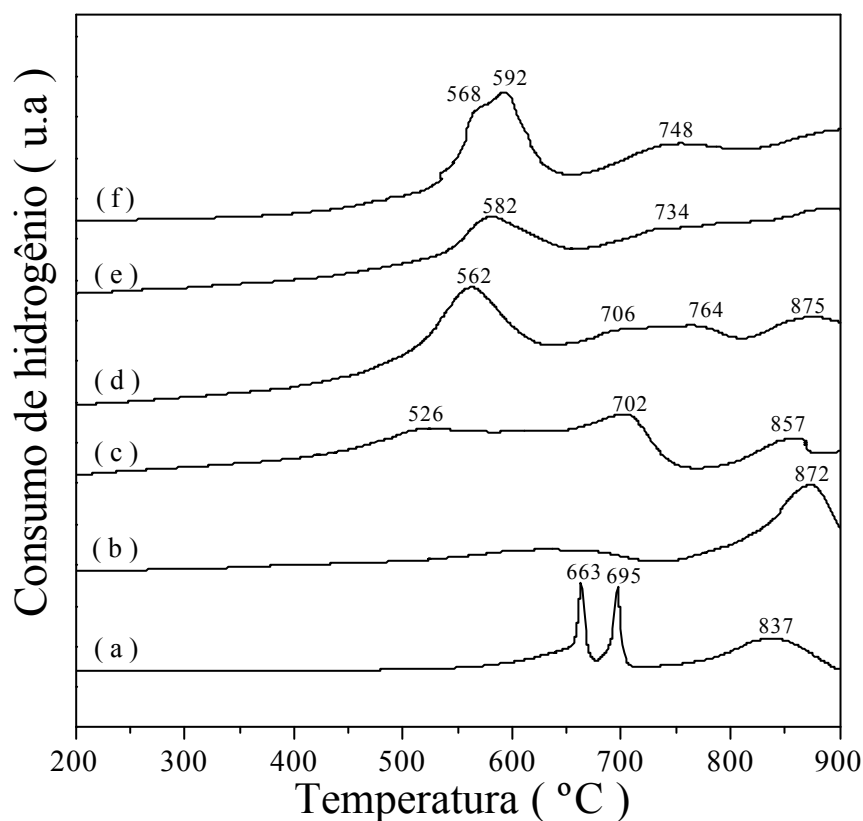


Figura 14 – Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 6V/Nb600, (d) 0,5Mo/6V/Nb600, (e) 1,0Mo/6V/Nb600 e (f) 3,0Mo/6V/Nb600.

A presença do MoO_3 com 1% p/p sobre 6V/Nb600 favorece o deslocamento do pico a 562°C , do catalisador 0,5Mo/6V/Nb600, para a uma temperatura mais elevada a 582°C , e um pequeno ombro a 734°C . Acima desta temperatura ocorre um aumento do consumo de hidrogênio, atribuído à redução do suporte Nb600, cuja temperatura não foi possível ser determinada, já que esta se encontra acima de 900°C . A adição do óxido de molibdênio na concentração de 3% p/p ao catalisador 6V/Nb600, promove a formação de picos de redução nas temperaturas de 568°C , 592°C , e um ombro a 748°C , sendo que os dois últimos podem estar relacionados à redução das espécies de molibdênio quando em comparação com o perfil do catalisador 1Mo/6V/Nb600, onde o pequeno pico a 734°C intensifica-se e desloca-se para a temperatura de 748°C , quando a concentração do MoO_3 está com 3% p/p sobre 6V/Nb600.

Os perfis de redução em temperatura programada do suporte da terceira série de catalisadores são mostrados na Figura 15. O perfil de redução do V_2O_5 mássico na Figura 15-a é o mesmo da Figura 14-a.

O perfil de redução do Nb600, representado pela Figura 15-b é o mesmo da Figura 14-b. A adição de V_2O_5 em 21% (p/p) sobre este suporte, representado pela Figura 15-c, desloca o pico do Nb_2O_5 para a temperatura de 852°C , bem como favorece a formação de um pico mais intenso e definido a 612°C , e um outro menos intenso a 672°C , sendo ambos atribuídos à redução das espécies de vanádio. O catalisador 0,5Mo/21V/Nb600, representado pela Figura 15-d, apresenta um pico de redução a 593°C , que pode estar associado à redução do molibdênio e três ombros nas temperaturas de 623°C , 696°C e 786°C , sendo que os dois primeiros podem estar relacionados à redução das espécies de vanádio, quando em comparação com o perfil do catalisador 21V/Nb600, já que seus valores máximos de temperatura a 612 e 672°C , bem como suas intensidades, são muito próximas das temperaturas de 623°C e 696°C . O pico na temperatura de 873°C corresponde à redução do suporte Nb600. A adição do óxido de molibdênio com 1% p/p sobre 21V/Nb600, representado pela Figura 15-e, favorece o deslocamento do pico associado ao molibdênio para a temperatura de 587°C , e modifica o perfil de redução da espécie atribuída ao vanádio na temperatura de 694°C . Para este catalisador o nióbio reduz-se a 879°C . O catalisador 3,0Mo/21V/Nb600, representado pela Figura 15-f, apresenta um pico bastante intenso a 601°C , e um ombro a 743°C , que pode corresponder à redução das molibdênio. Na temperatura de 875°C , observa-se novamente a redução de Nb600.

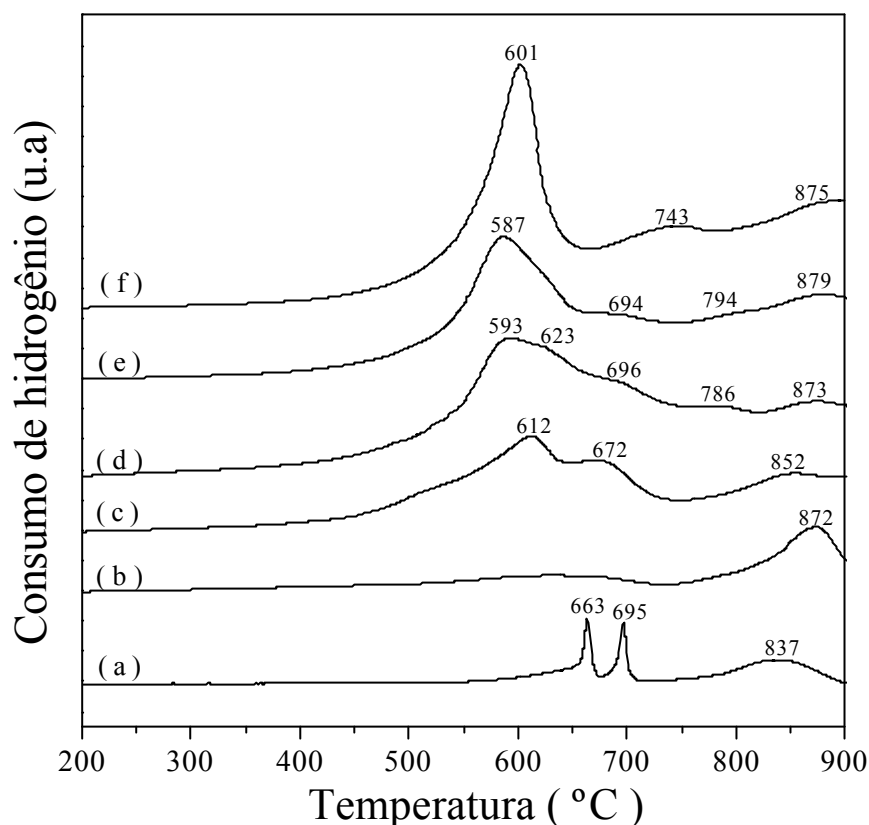


Figura 15 – Perfis de RTP: (a) V₂O₅ (mássico), (b) Nb600, (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1,0Mo/21V/Nb600 e (f) 3,0Mo/21V/Nb600.

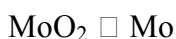
Pelas Figuras 13-b e 14-b, está claro que a temperatura de redução do Nb₂O₅ é afetada pelo tipo de estrutura química, já que o método de obtenção do suporte bem como os materiais de partida são os mesmos. Para o suporte Nb₂O₅ calcinado a 600°C, provavelmente, o hidrogênio teve maior dificuldade de reagir com o nióbio para formar espécies Nb⁺⁴, aumentando desta forma a temperatura de redução, quando comparado com o mesmo suporte calcinado a 500°C, que reduz para a mesma espécie Nb⁺⁴ com ~ 91°C a menos de diferença. De acordo com Wachs et al. (2000) a redução do Nb₂O₅ mássico se inicia a ~ 800°C e se completa a 1300°C, onde nióbio Nb⁺⁵ é reduzido à espécie Nb⁺⁴. Chary et al. (2003a) relataram resultados semelhantes, onde óxido de nióbio puro não apresentou qualquer redução até 800°C.

As interações de vanádio com o suporte calcinado a 500 e 600°C são diferentes, como mostrado nas Figuras 13-c, 14-c e 15-c. O vanádio interage mais fortemente com o suporte Nb₂O₅ calcinado a 500°C, como pode ser observado pelo deslocamento do pico de redução do nióbio para temperaturas mais elevadas, ao contrário do vanádio suportado sobre Nb₂O₅

calcinado a 600°C, que apresenta pouca interação com o suporte deslocando o pico de redução (atribuído ao nióbio) para temperaturas menores que no nióbio mássico (Nb600). Segundo Chary et al. (2002), os deslocamentos constatados nas temperaturas de redução das espécies de vanádio sobre o nióbio calcinado a 500°C, observados neste trabalho (Figuras 13-c e 13-d), são atribuídos à presença das fases β -(Nb,V)₂O₅ e V₂O₅ cristalino sobre o suporte Nb₂O₅. Nesse estudo, os resultados de difração de raios-X confirmaram essas fases presentes. Resultados similares foram encontrados por Chary et al. (2003b).

Os picos de redução nas temperaturas de 592°C e 748°C (Figura 14-f) e a 601°C (Figura 15-f), que podem estar associados à redução do Mo nos catalisadores 3Mo/6V/Nb600 e 3Mo/21V/Nb600, respectivamente, foram confirmados pelos resultados de raios-X que identificaram o MoO₃ cristalino sobre estas amostras. Resultados semelhantes foram encontrados por Niwa et al. (1995). Em seus estudos, estes autores suportaram molibdênio sobre vários óxidos. Os resultados mostraram que para cada suporte utilizado, o molibdênio apresenta uma temperatura de redução diferente, sendo todas elas abaixo da temperatura de redução do MoO₃ puro. Em adição, o pico a 593°C (Figura 15-d) deslocou-se para temperaturas menores até a concentração de 1% p/p de MoO₃ sobre 21V/Nb600, e para concentração de 3% p/p de MoO₃, o pico deslocou-se para uma temperatura mais elevada. Chary et al. (2004) encontraram resultados bastantes semelhantes e atribuem esse fato à máxima dispersão do Mo sobre 21V/Nb600, quando o pico de redução desloca-se para temperaturas menores. Enquanto que o deslocamento do pico de redução para temperaturas mais elevadas ocorre quando MoO₃ cristalino está presente na amostra. Essas atribuições são confirmadas pelos resultados de DRX das amostras do presente trabalho.

De acordo com Arnoldy, Jonge e Moujin (1985), a redução do molibdênio ocorre essencialmente em duas etapas, cujos picos foram atribuídos à seguinte seqüência de redução:



Na primeira etapa, a temperatura de 767°C corresponde à redução da espécie Mo⁺⁶ à espécie Mo⁺⁴, e na segunda o molibdênio é reduzido para o estado metálico (Mo) em temperatura de 997°C. Esses autores ainda estudaram o efeito da variação da massa e da taxa de aquecimento nos perfis de redução do MoO₃. Os resultados mostraram que os picos de redução deslocam-se para temperaturas mais elevadas, quando se aumenta a taxa de

aquecimento, sendo que o aumento da massa da amostra também modifica o perfil de redução.

O perfil de redução em temperatura programada (RTP) do MoO_3 mássico, mostrado na Figura 16, apresenta dois picos principais a 765°C , 894°C , e um pequeno ombro a 692°C . Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Arnoldy, Jonge e Moujin (1985). As diferenças entre as temperaturas de redução se devem provavelmente à variação das massas e da taxa de aquecimento utilizadas no presente trabalho.

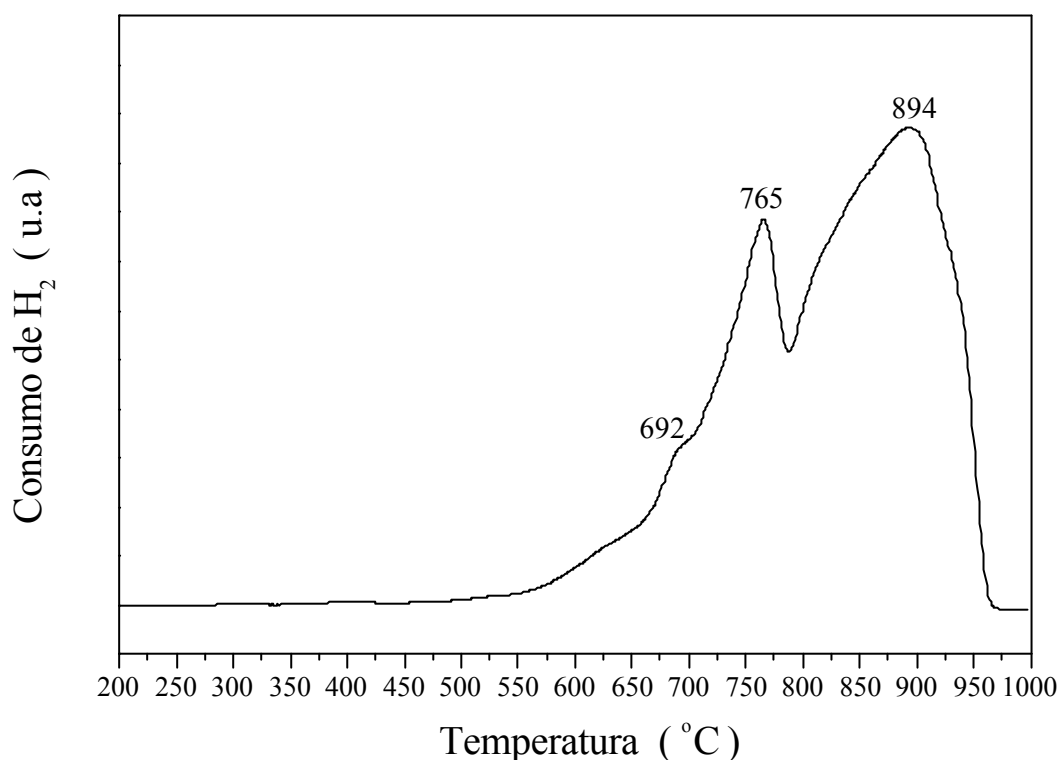


Figura 16 – Perfil de RTP ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) de MoO_3 , em $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ para uma amostra de 30 mg

5.5 DESSORÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP- NH_3)

Os perfis de dessorção em temperatura programada de amônia do V_2O_5 mássico, do Nb500 (calcinado a 500°C) e dos catalisadores da primeira série são mostrados na Figura 17. O perfil de DTP- NH_3 do V_2O_5 (Figura 17-a) é caracterizado por um elevado pico de dessorção de NH_3 a 189°C e um pico de menor intensidade a 240°C . Observa-se ainda um pequeno pico a 360°C de força ácida mais elevada.

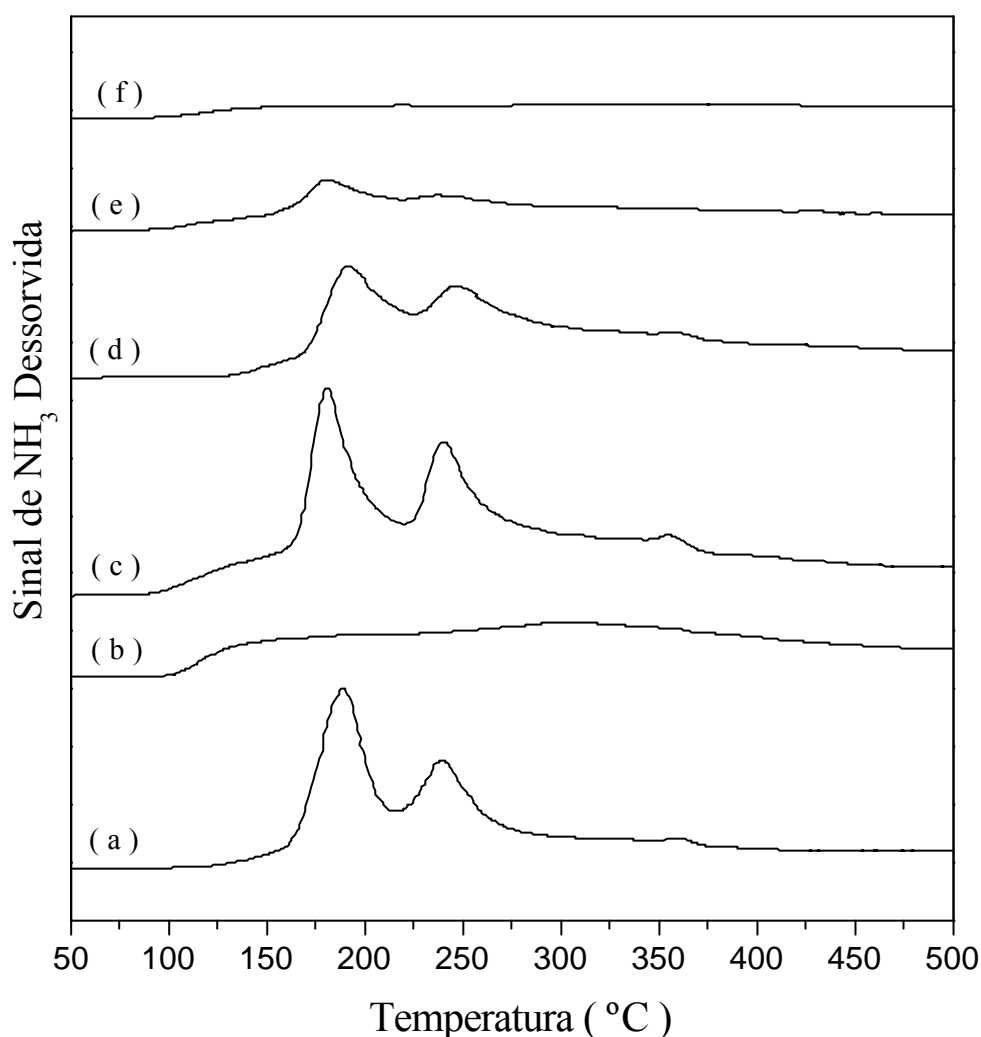


Figura 17 – Perfis de DTP-NH₃: (a) V₂O₅ (mássico), (b) Nb500, (c) 21V/Nb500, (d) 0,5Mo/21V/Nb500, (e) 1,0Mo/21V/Nb500 e (f) 3,0Mo/21V/Nb500

O perfil de DTP-NH₃ do Nb500 (Figura 17-b) é caracterizado pela presença de um ombro largo a partir de 100°C até 250°C e um pico mais intenso em torno de 308°C. Com o aumento da temperatura a dessorção de NH₃ tende a diminuir até 500°C. A presença de um ombro largo de dessorção de NH₃ no Nb₂O₅, nesta ampla faixa de temperatura, pode estar relacionado com a presença de sítios ácidos de diferentes forças. A adição de V₂O₅ em 21% p/p sobre Nb500 (Figura 17-c) modifica o perfil de dessorção de NH₃. A partir do perfil desse catalisador 21V/Nb500, observa-se que os sítios gerados são provenientes de ambos óxidos. A dessorção, que se inicia a 100°C, corresponde aos sítios ácidos gerados pelo suporte Nb500, enquanto que os dois picos bem definidos a 181°C e 240°C, bem como o pequeno pico de menor intensidade a 356°C correspondem aos sítios ácidos formados pela adição do V₂O₅ sobre Nb500. A incorporação de Mo na concentração de 0,5% p/p de MoO₃ sobre 21V/Nb500

(Figura 17-d) diminui as intensidades dos dois picos de dessorção máxima, bem como a dessorção que se iniciava a 100°C. À medida que a concentração de MoO₃ aumenta para 1% p/p no sistema 21V/Nb500 (Figura 17-e), observa-se uma diminuição significativa nos picos de dessorção máxima que desaparecem com a adição de 3% p/p de MoO₃ sobre 21V/Nb500 (Figura 17-f). Neste caso, a acidez resultante é atribuída aos sítios ácidos de força fraca e moderada gerada pela presença do Mo no catalisador.

Os perfis de dessorção em temperatura programada de amônia do V₂O₅ mássico, do suporte Nb600 (calcinado a 600°C) e dos catalisadores da segunda série são mostrados na Figura 18. O perfil de DTP-NH₃ do V₂O₅ (Figura 18-a) é referente à mesma amostra apresentada pela Figura 17-a.

O perfil de DTP-NH₃ do Nb600 (Figura 18-b) é caracterizado por uma baixa dessorção de NH₃, que se inicia em aproximadamente a 120°C, atingindo um máximo à 350°C, e mantém-se constante até 500°C. Como a intensidade do sinal de dessorção da amônia é baixa para este suporte a Figura 19 mostra separadamente este perfil. A presença de V₂O₅ em 6% p/p sobre Nb600 (Figura 18-c) proporciona uma modificação no perfil do catalisador em comparação com o suporte Nb600. Como se pode observar, o óxido de vanádio aumenta o número de sítios ácidos fracos, através da diminuição da temperatura de dessorção da amônia, evidenciada pelo aumento da área da curva até a temperatura de aproximadamente 350°C. A partir desta temperatura até 500°C, o perfil e a intensidade da dessorção do catalisador 6V/Nb600 assemelha-se ao do suporte Nb600. Quando o óxido de molibdênio foi adicionado na concentração 0,5% p/p de MoO₃ sobre 6V/Nb600 (Figura 18-d), o perfil do catalisador pouco mudou, quando comparado com 6V/Nb600. A presença do MoO₃ aumentou a intensidade da curva de dessorção de NH₃ na faixa de 88 a 185°C, aproximadamente, para as concentrações de 0,5, 1,0 e 3% (p/p) sobre 6V/Nb600, representadas pelas Figuras 18-d, 18-e e 18-f, respectivamente. Estes resultados sugerem um aumento da acidez de forças mais fracas para esses catalisadores. Em adição, o catalisador com 3% (p/p) de MoO₃ sobre 6V/Nb600 apresenta uma diminuição de acidez mais elevada a partir de, aproximadamente 325°C, visto o decaimento de dessorção de NH₃ para essa temperatura até 500°C.

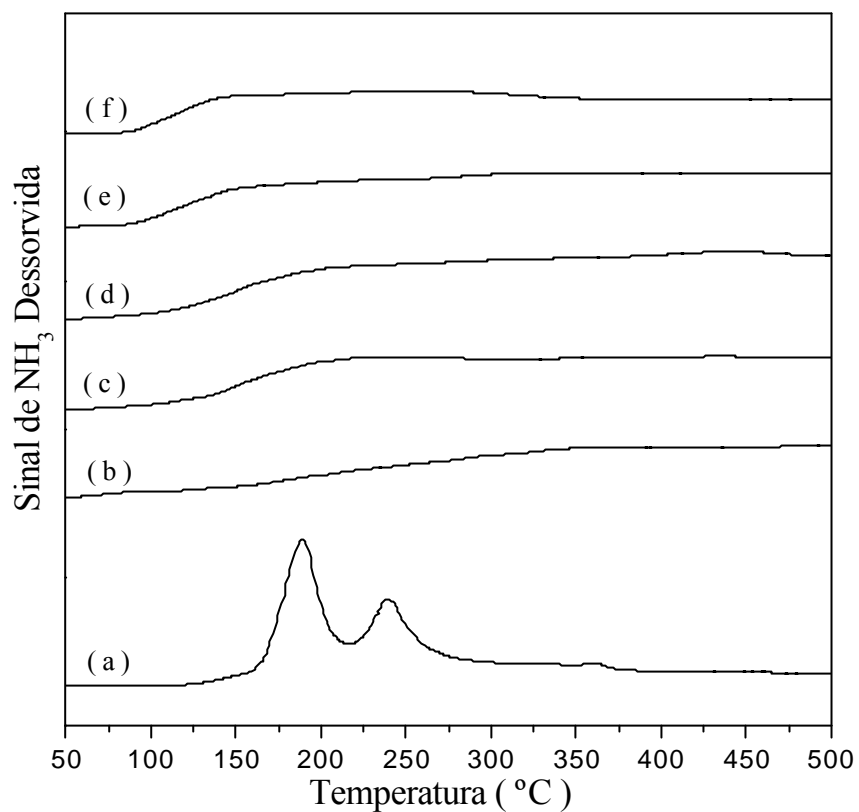


Figura 18 – Perfis de DTP- NH_3 : (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 6V/Nb600, (d) 0,5Mo/6V/Nb600, (e) 1,0Mo/6V/Nb600 e (f) 3,0Mo/6V/Nb600

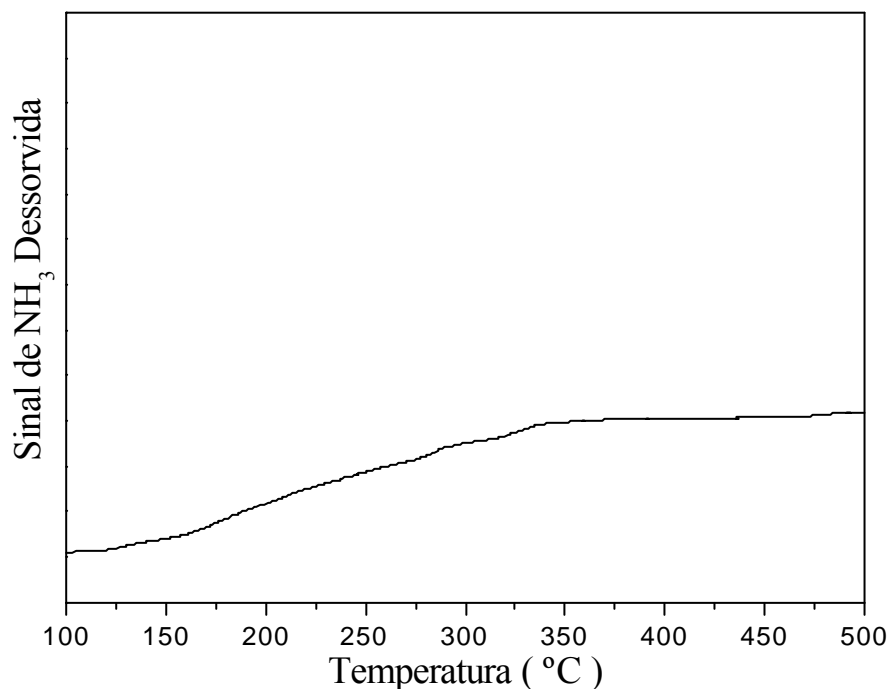


Figura 19 – Perfis de DTP- NH_3 Nb600 calcinado a 600 $^{\circ}\text{C}$

Os perfis de dessorção em temperatura programada de amônia do V_2O_5 (mássico), do suporte Nb600 (calcinado a 600°C) e dos catalisadores da terceira série são mostrados na Figura 20. O perfil de DTP- NH_3 do V_2O_5 (Figura 20-a) é referente à mesma amostra apresentada pela figura 18-a.

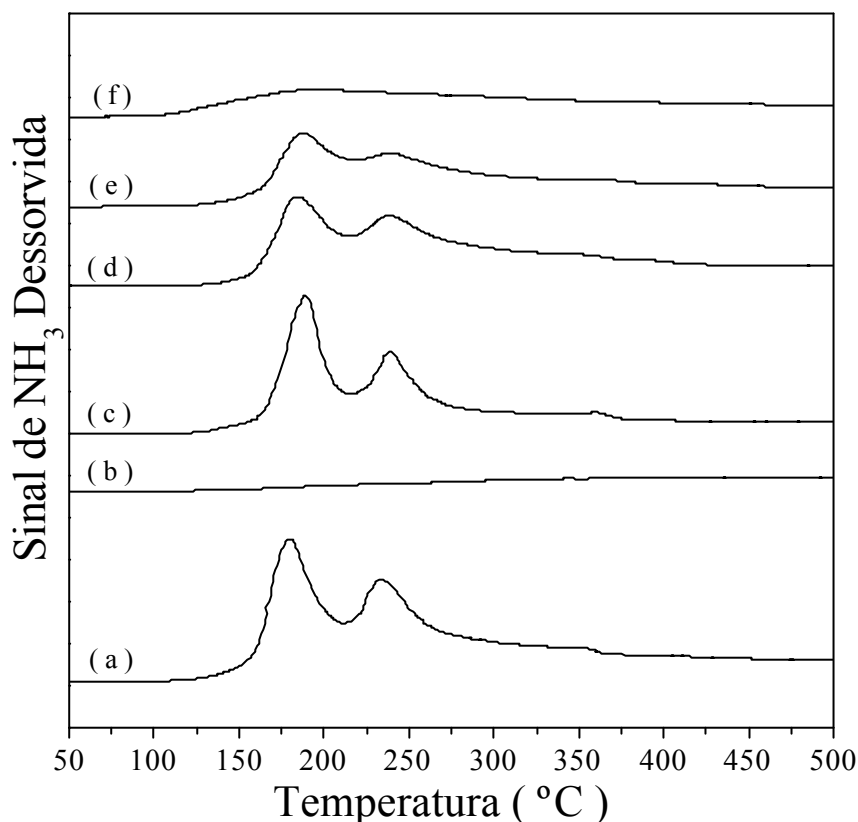


Figura 20 – Perfis de DTP- NH_3 : (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb600, (c) 21V/Nb600, (d) 0,5Mo/21V/Nb600, (e) 1,0Mo/21V/Nb600 e (f) 3,0Mo/21V/Nb600.

O perfil de DTP- NH_3 do Nb600 (Figura 20-b) é referente à mesma amostra apresentada pela figura 18-b. A adição de V_2O_5 em 21% (p/p) sobre Nb600 (Figura 20-c) favorece a formação de dois picos de desorção máxima de amônia, que se encontram na temperatura 190°C e 240°C , respectivamente, e que estão relacionados à presença do vanádio sobre Nb600, podendo ser atribuídos aos sítios ácidos fracos. A introdução do óxido de molibdênio na concentração de 1% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb600 (Figura 20-d e 20-e) diminui as intensidades dos dois picos de desorção máxima, inibindo gradativamente os sítios ácidos gerados pelo vanádio e pelo nióbio, como mostra os perfis dos catalisadores. Para o catalisador 3Mo/21V/Nb600 os picos máximos desaparecem completamente restando

apenas um ligeiro ombro a 190°C, caracterizando acidez fraca e moderada, gerados pela presença de Mo no sistema 21V/Nb600.

Na tabela 5 são mostrados os valores da acidez total por grama de catalisador e por área específica dos suportes calcinados a 500 e 600°C, e das três séries de catalisadores calcinados a 500°C.

O suporte Nb₂O₅ obtido a partir do ácido nióbio, pelo tratamento a 500°C, apresenta uma acidez total de 748 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ por grama de catalisador, enquanto que o mesmo material calcinado a 600°C apresenta uma acidez total menor e igual a 528 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Porém, a acidez por m^2 é maior para Nb600. A adição de V₂O₅ em 21% (p/p) sobre o suporte Nb500 (calcinado a 500°C), e em 6,0 e 21% (p/p) sobre o suporte Nb600 (calcinado a 600°C), favoreceu o aumento da acidez total por grama e apresentou também maior acidez total por m^2 , comparada com as dos seus respectivos suportes. A maior acidez total de 1029 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ para o catalisador 21V/Nb500, comparada com a do catalisador 21V/Nb600, que apresenta uma acidez total de 826 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$, deve-se à maior contribuição na acidez total do suporte calcinado a 500°C. Como esperado, o catalisador 6V/Nb600 apresenta uma menor acidez total por grama e por m^2 , comparado com 21V/Nb600, que apresenta uma maior concentração de óxido de vanádio. A incorporação de MoO₃ nas concentrações de 0,5 a 3% (p/p) na primeira e terceira série dos catalisadores V₂O₅(6 ou 21% p/p)/Nb₂O₅(calcinado a 500 ou 600°C) causou um decréscimo na acidez total por grama, enquanto que, para a segunda série, esse efeito foi menos significativo, o que está em acordo com os resultados das intensidades e dos perfis de TPD-NH₃. Por outro lado, a acidez por m^2 aumenta, à medida que o MoO₃ é adicionado de 0,5 a 3% (p/p) sobre os catalisadores de vanádio para todas as séries, sendo que para a primeira série esse aumento é mais expressivo como mostra os resultados. Porém, o catalisador 3Mo/6V/Nb600 apresentou uma queda na acidez por m^2 .

Comparando os valores de acidez dos suportes Nb₂O₅ calcinados a 500°C e a 600°C, observa-se que a quantidade de NH₃ adsorvida diminui com a temperatura de calcinação, que por sua vez, modifica as propriedades superficiais. Essas mudanças foram observadas nos resultados de DRX. Naturalmente, uma estrutura atômica menos organizada, ou seja, que possui um arranjo atômico não ordenado sobre longas distâncias, apresenta uma estrutura defeituosa, constituída de vacâncias de oxigênio, ou de metais insaturados, que estão intimamente ligados aos conceitos de acidez e basicidade através do desbalanço de cargas negativas e positivas (WANG et al., 1999).

Tabela 5 – DTP-NH₃ para os suportes e catalisadores das três séries

Catalisadores	Acidez total (̇ mol NH ₃ /g)	Acidez total (̇ mol NH ₃ /m ²)
Nb500	748	7,66
21V/Nb500	1029	40,53
0.5Mo/21V/Nb500	727	48,69
1Mo/21V/Nb500	638	63,23
3Mo/21V/Nb500	530	89,68
Nb600	528	36,14
6V/Nb600	633	52,66
0.5Mo/6V/Nb600	615	62,25
1Mo/6V/Nb600	598	64,23
3Mo/6V/Nb600	580	59,61
21V/Nb600	826	71,95
0.5Mo/21V/Nb600	788	74,90
1Mo/21V/Nb600	717	83,66
3Mo/21V/Nb600	593	84,95

Do ponto de vista termodinâmico, um cristal (com arranjo periódico perfeito de todos os elementos estruturais) pode existir apenas na temperatura do zero absoluto. Conseqüentemente, por mais que seja cristalino o material, esse apresenta vários tipos de defeitos de ponto. Como o suporte calcinado a 600°C recebeu uma maior temperatura no tratamento, os átomos nióbio e oxigênio adquiriram maior mobilidade e energia para se arranjam, e assim formar uma estrutura do Nb₂O₅ mais organizada, cristalina. Isso justifica sua menor acidez comparada com a do suporte calcinado a 500°C. Paulis et al. (1999) obtiveram resultados semelhantes. Através de DTP-NH₃ eles observaram valores de acidez do Nb₂O₅ cada vez menores para temperaturas de calcinação mais elevadas, e por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) com piridina adsorvida, eles identificaram bandas referentes às espécies NH₄⁺ e NH₃ correspondentes à banda 1663 cm⁻¹ para a espécie NH₄⁺ (acidez de Brønsted), e a banda 1608 cm⁻¹ para a espécie NH₃ (acidez de Lewis).

Para as três séries de catalisadores, pode-se observar que a adição de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 (calcinado a $500^\circ C$ ou a $600^\circ C$) causou um aumento na acidez total dos catalisadores devido ao aumento dos números de sítios ativos disponíveis para se ligarem à amônia. Chary et al. (2004) encontraram resultados semelhantes, trabalhando com catalisadores de V_2O_5/Nb_2O_5 . Eles observaram que a adição de vanádio até uma monocamada (6% p/p) sobre Nb_2O_5 aumentou a acidez dos catalisadores e que acima desta concentração a acidez diminuiu devido à formação da fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$. Anteriormente, Chary et al. (2003c) estudaram a variação da concentração de V_2O_5 entre 2,5 a 12,5% sobre ZrO_2 . Por dessorção em temperatura programada de amônia os autores observaram que ZrO_2 apresentou uma acidez de 4,6 mL/gcat, enquanto que o catalisador $2,5V_2O_5/ZrO_2$ apresentou uma acidez de 7,3 mL/gcat. À medida que a concentração de vanádio aumentou sobre o ZrO_2 , a acidez total atingiu um máxima na concentração de 7,5% (p/p) de vanádio. Acima desta concentração, a acidez total teve uma pequena queda, de 11,4 mL/gcat no $7,5V_2O_5/ZrO_2$, para 9,8 mL/gcat no catalisador $12,5V_2O_5/ZrO_2$ que pode ser atribuída à formação de V_2O_5 cristalino. Sohn et al. (1996) avaliaram a acidez dos catalisadores V_2O_5/ZrO_2 por DTP- NH_3 nas concentrações de 1,0 a 20% em mol de V_2O_5 sobre ZrO_2 e observaram um aumento significativo na acidez dos catalisadores até a concentração de 9% em mol de V_2O_5 sobre ZrO_2 . Khader et al. (1995) estudaram a acidez superficial de catalisadores de V_2O_5 sobre Al_2O_3 , através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) com amônia adsorvida, e encontraram acidez de Brønsted devido às espécies V-O-H para concentrações abaixo de uma monocamada de vanádio. Para uma monocamada atômica de vanádio, observou-se acidez de Lewis atribuído aos íons de vanádio insaturados, enquanto que em elevadas concentrações de vanádio, acima de uma monocamada até o aparecimento de V_2O_5 cristalino, os catalisadores exibiram dois tipos de acidez de Brønsted atribuído às espécies V-OH provenientes do vanádio adsorvido sobre o suporte Al_2O_3 (V-suporte) e V-OH provenientes de V_2O_5 cristalino. Toda et al. (2001) também observaram resultados semelhantes. Por FT-IR com piridina adsorvida encontraram acidez de Brønsted em catalisadores de V_2O_5/ZrO_2 para uma monocamada de vanádio correspondente a 2% (p/p) de V_2O_5 sobre o suporte. Para a concentração de 5% (p/p) de V_2O_5 as bandas a 1640 e 1538 cm^{-1} (acidez de Brønsted) aumentam de intensidade. Apesar do catalisador 21V/Nb500 apresentar agregados de V_2O_5 e a fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$, identificados em DRX, e que causam uma diminuição da acidez, este apresentou uma acidez mais elevada comparada com o suporte Nb_2O_5 calcinado a $500^\circ C$. Em adição, o catalisador 21V/Nb500 pode apresentar sítios ácidos de Lewis por possuir um perfil

de DRX de baixa cristalinidade, cujas imperfeições não permitem descartar, a possibilidade de existência de átomos de vanádio insaturados (vacâncias de oxigênio), e apresentar, ainda, sítios ácidos de Brønsted pela presença de V_2O_5 cristalino na amostra. O catalisador 21V/Nb600 também apresentou agregados de V_2O_5 cristalino e com perfil muito semelhantes ao do catalisador 21V/Nb500. Desta maneira, pode-se inferir que os sítios ácidos fracos, gerados pelo vanádio podem ser atribuídos à presença da acidez de Brønsted.

A presença de sítios ácidos fracos e moderados gerados pela incorporação de MoO_3 nos catalisadores de Mo/V/Nb, do presente estudo, foram encontrados em trabalhos realizados por Abello, Gomes e Ferreti (2001). Os autores observaram por DTP- NH_3 que o aumento na concentração de MoO_3 , variando desde 3,6 a 12,7% sobre $\gamma-Al_2O_3$, favoreceu o aumento de sítios ácidos de forças fracas e moderadas em proporções semelhantes em detrimento aos sítios ácidos fortes presentes nos catalisadores. Heracleous et al. (2004) também observaram, por DTP- NH_3 , que os sítios fortes gerados por $\gamma-Al_2O_3$ são inibidos pela presença de MoO_3 na concentração de 20% (p/p), e novos sítios ácidos de forças fracas e moderadas são gerados. Kiviat e Petrakis et al. (1973) sugerem que esses novos sítios gerados pela introdução de Mo são do tipo Brønsted. Martin et al. (1996) observaram acidez de Brønsted em catalisadores de MoO_3/TiO_2 , preparados com uma solução de molibdato de amônio com uma concentração de Mo de 5.8% p/p que correspondente a uma monocamada atômica sobre o suporte. Por FT-IR com piridina adsorvida, Rajagopal, Marzari e Miranda (1995) atribuíram que o aumento na razão entre acidez de Brønsted e a acidez de Lewis se deve ao aumento do MoO_3 entre 2 a 12% (p/p) sobre o suporte de sílica-alumina. Assim, no presente estudo de DTP- NH_3 para os catalisadores de Mo/V/Nb, à medida que os sítios ácidos de forças fracas geradas pelo vanádio são inibidos pelo Mo, simultaneamente, novos sítios ácidos de forças fracas e moderadas são formados e esses podem estar associados aos sítios ácidos de Brønsted.

5.6 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA ATRAVÉS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

A Figura 21 representa o teste em branco, ou seja, a passagem do reagente pelo reator sem a presença do catalisador. A finalidade deste teste foi verificar a influência da reação homogênea, em função da temperatura de reação, durante as medidas de atividade catalítica. Neste caso, observou-se somente a produção de acetona com um rendimento abaixo de 1%, o que comprova que a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea até 335°C.

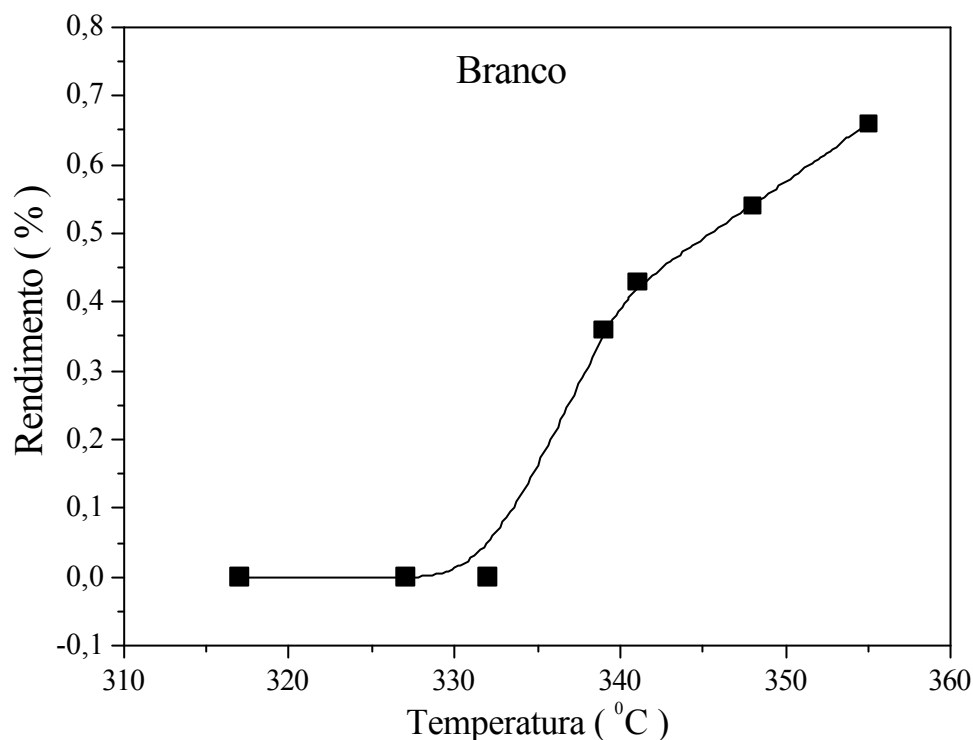


Figura 21 – Teste em branco em função da temperatura. Acetona (■)

A seguir, são mostrados os resultados do teste catalítico do suporte Nb_2O_5 calcinado a 500°C , do V_2O_5 mássico e dos catalisadores da primeira série. As análises foram realizadas com a presença de fluxo de gás O_2 na linha junto ao fluxo de He e do reagente isopropanol. Posteriormente, as mesmas análises foram conduzidas na ausência do O_2 , mantendo-se todas as demais condições de reação.

A Figura 22 representa o comportamento catalítico do suporte Nb_2O_5 calcinado a 500°C , na reação de decomposição do isopropanol, em diferentes temperaturas de reação. A atividade catalítica foi avaliada, tomando-se como base a velocidade de formação dos produtos ($\text{mol. g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$). Observa-se que, o suporte Nb_2O_5 é seletivo somente a propileno e que a reação se inicia a aproximadamente 230°C , passando por um máximo em 275°C .

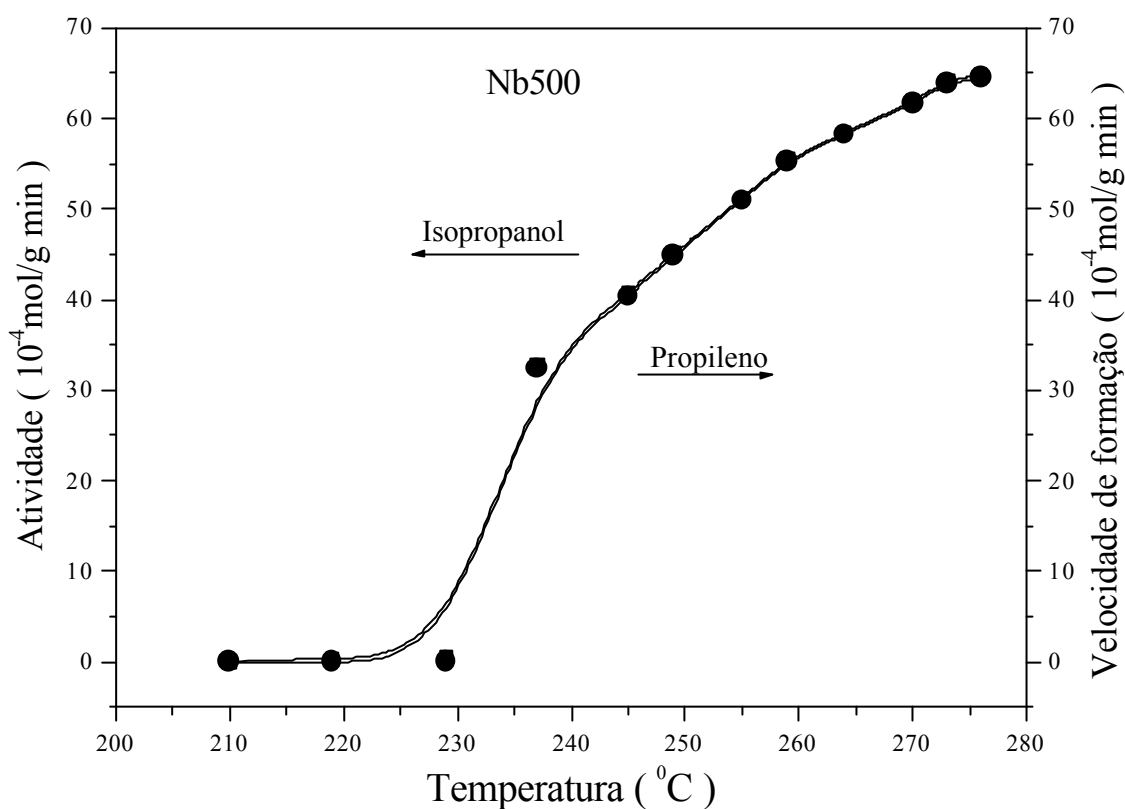


Figura 22 – Atividade catalítica e seletividade do suporte Nb₂O₅ calcinado a 500°C, em função da temperatura de reação. Propileno (●)

A Figura 23 representa a atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol, em função da temperatura de reação sobre V₂O₅. Observa-se que há formação de acetona e propileno, sendo que o primeiro produto atinge um máximo de formação na temperatura de 205°C e diminui para temperaturas mais elevadas até 250°C. Diferente da acetona, a produção de propileno aumenta a partir de 205°C, atingindo um máximo na velocidade de formação na temperatura de 250°C. Para baixas temperaturas até 205°C, pode-se observar que V₂O₅ é mais seletivo à acetona. No entanto, torna-se mais seletivo a propileno a partir de 210°C, tal comportamento, sendo acentuado com o aumento deste parâmetro.

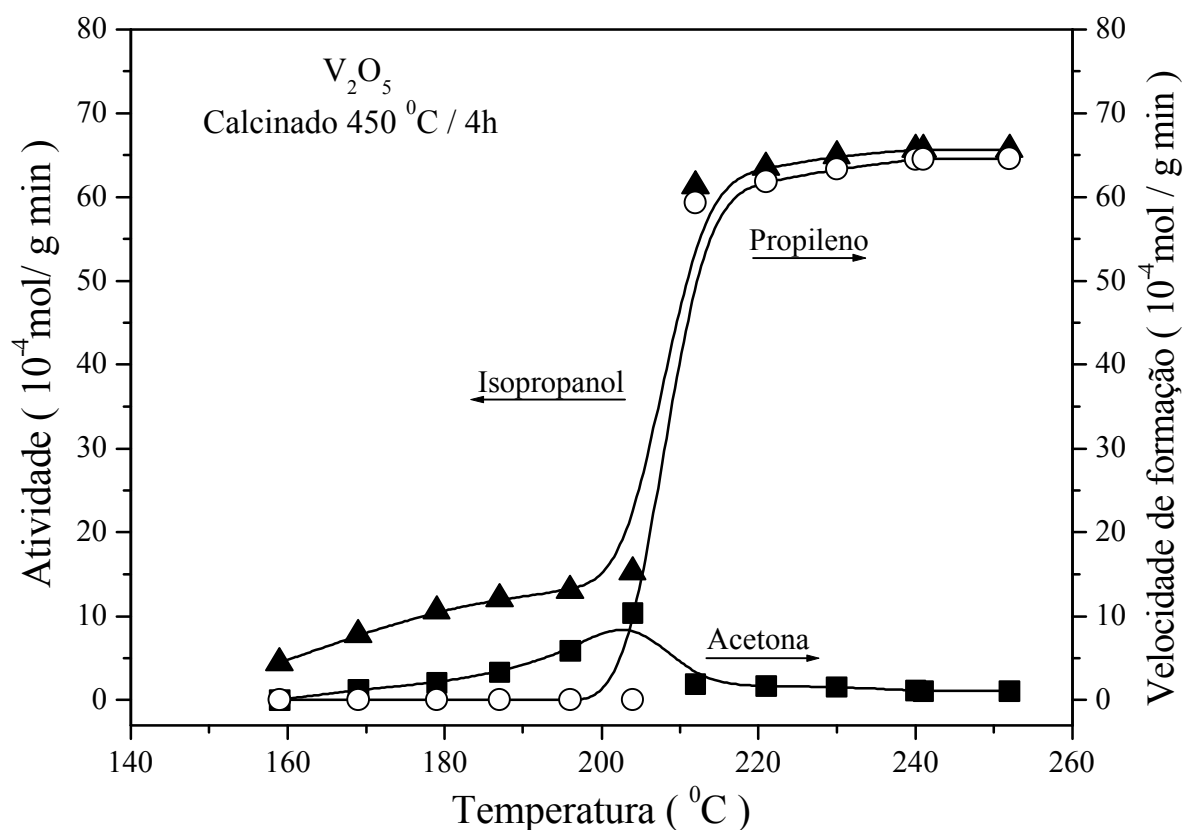


Figura 23 – Atividade catalítica e seletividade do V₂O₅ em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (■), Propileno (○).

A Figura 24 representa a atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol sobre 21V/Nb500. A adição de vanádio sobre o nióbio modifica a atividade do catalisador, favorecendo a formação de acetona. Nota-se que até a temperatura de reação próxima de 200°C, a formação de acetona atinge uma máxima atividade, se igualando-se à formação de propileno. Com o aumento da temperatura, a quantidade de acetona passa a diminuir e a de propileno a aumentar até 260°C, levando o catalisador a uma maior seletividade a olefina. Esse resultado também indica a boa seletividade ao propileno apresentada pelo catalisador acima de 200°C. Houve nessa avaliação catalítica traços de éter di-isopropílico.

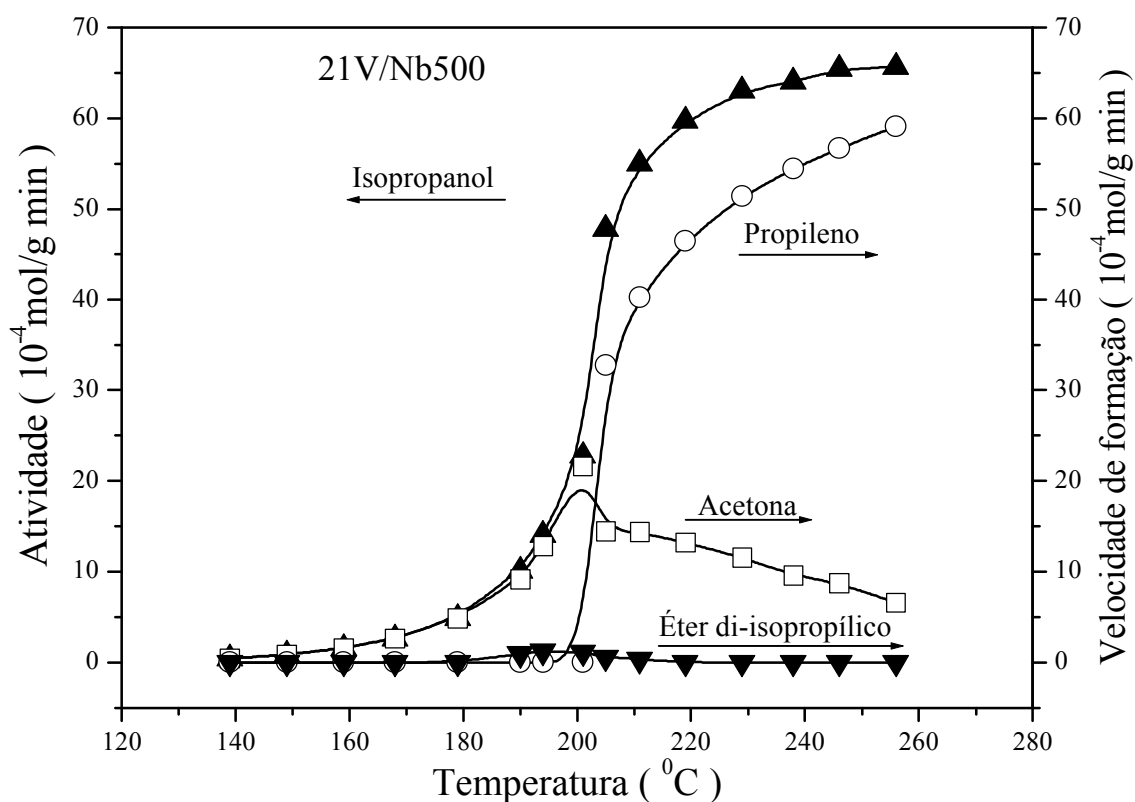


Figura 24 – Atividade catalítica e seletividade do catalisador 21V/Nb500 em função da temperatura de reação. Isopropanol (\blacktriangle), Acetona (\square), Propileno (\circ), Éter di-isopropílico (\blacktriangledown).

A Figura 25 mostra a atividade catalítica do catalisador Mo/21V/Nb500 com a adição de 1% (p/p) de MoO_3 . Nota-se que a presença de molibdênio no catalisador aumenta consideravelmente a seletividade para propileno. Nesse caso, a taxa de crescimento de formação de acetona teve uma grande diminuição, bem como um valor máximo de velocidade de formação menor com relação ao catalisador 21V/Nb500 sem a presença de molibdênio.. Houve também um pequeno aumento na formação de éter di-isopropílico, porém ainda em proporções menores que a acetona, tendendo a uma atividade praticamente nula a partir de 200°C .

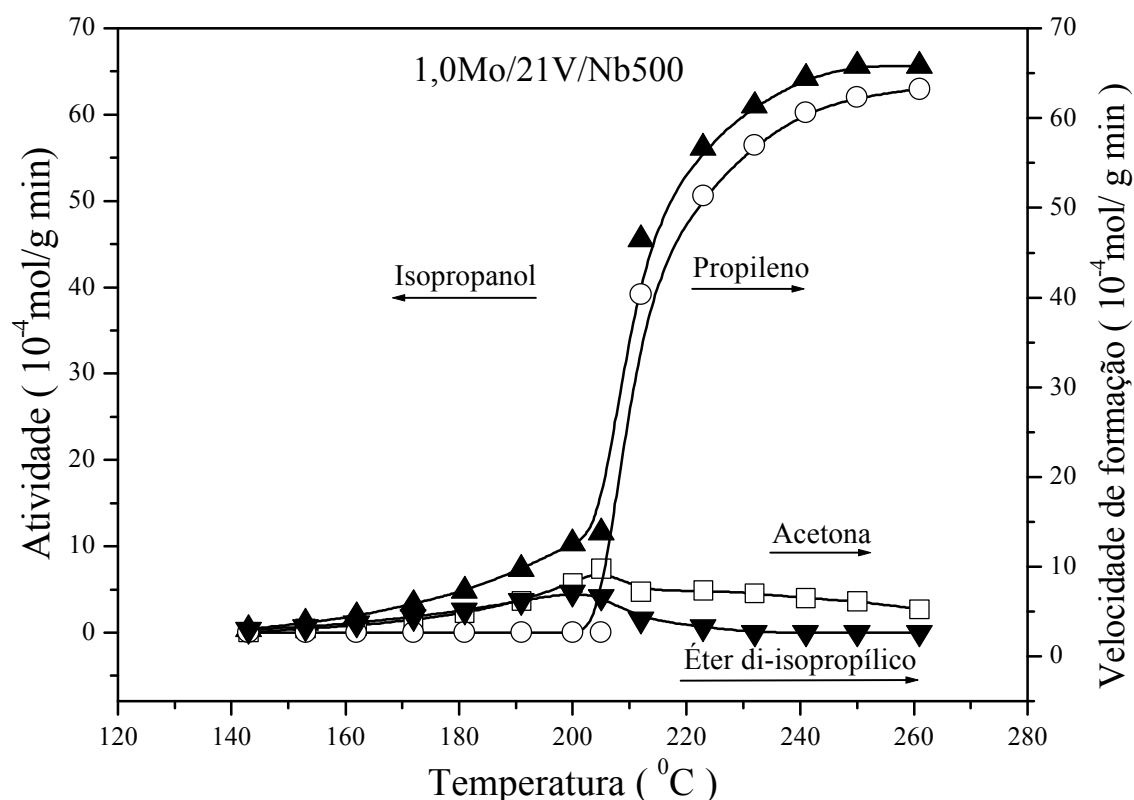


Figura 25 – Atividade catalítica e seletividade do catalisador 1,0Mo/21V/Nb500 em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (□), Propileno (○), Éter di-isopropílico (▼)

A Figura 26 mostra a atividade catalítica do catalisador Mo/21V/Nb500 com a adição de 3% (p/p) de MoO₃. A Figura 27 mostra a atividade catalítica dos catalisadores xMo/21V/Nb500 com a adição de 1 e 3% (p/p) de MoO₃. Através dos resultados, pode-se observar que a formação de propileno para o catalisador com 3% (p/p) de MoO₃ se dá a temperaturas mais elevadas, quando comparado com aquele que possui 1% (p/p) de MoO₃. Em adição, o catalisador com 3% (p/p) de MoO₃ possui uma menor atividade, a medida que a temperatura aumenta, alcançando um patamar máximo de velocidade de formação de propileno inferior ao catalisador com 1% (p/p) de MoO₃. A produção de acetona também diminui com a adição de 3% (p/p) de MoO₃.

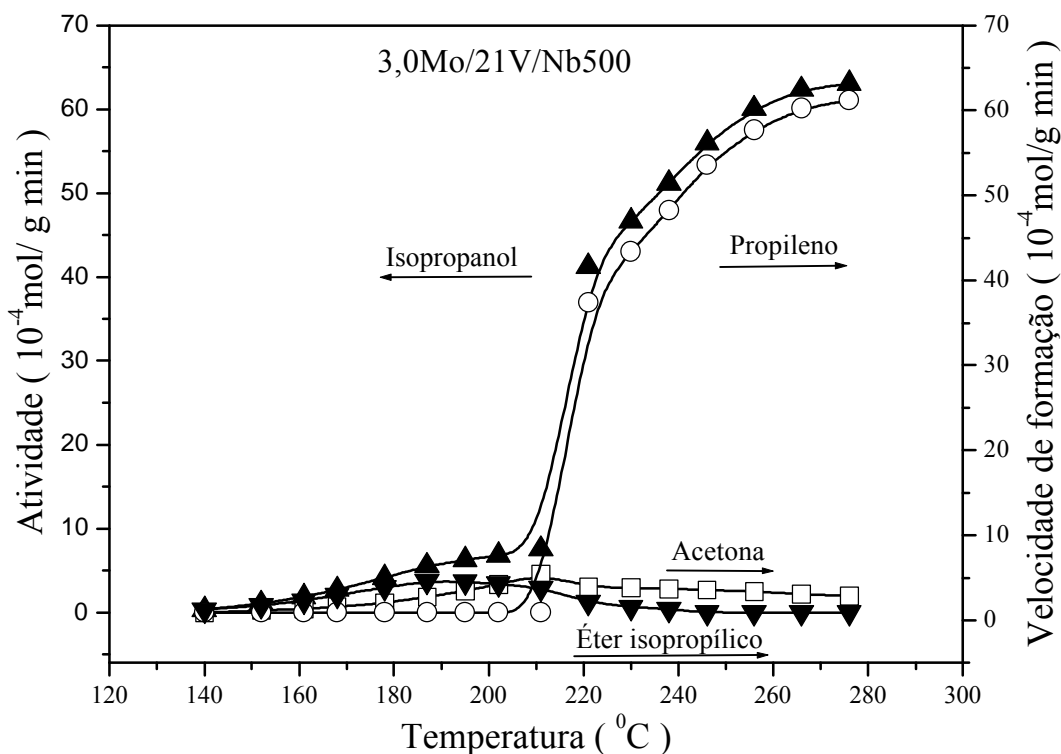


Figura 26 – Atividade catalítica e seletividade do catalisador 3,0Mo/21V/Nb500 em função da temperatura de reação. Isopropanol (▲), Acetona (□), Propileno (○), Éter di-isopropílico (▼).

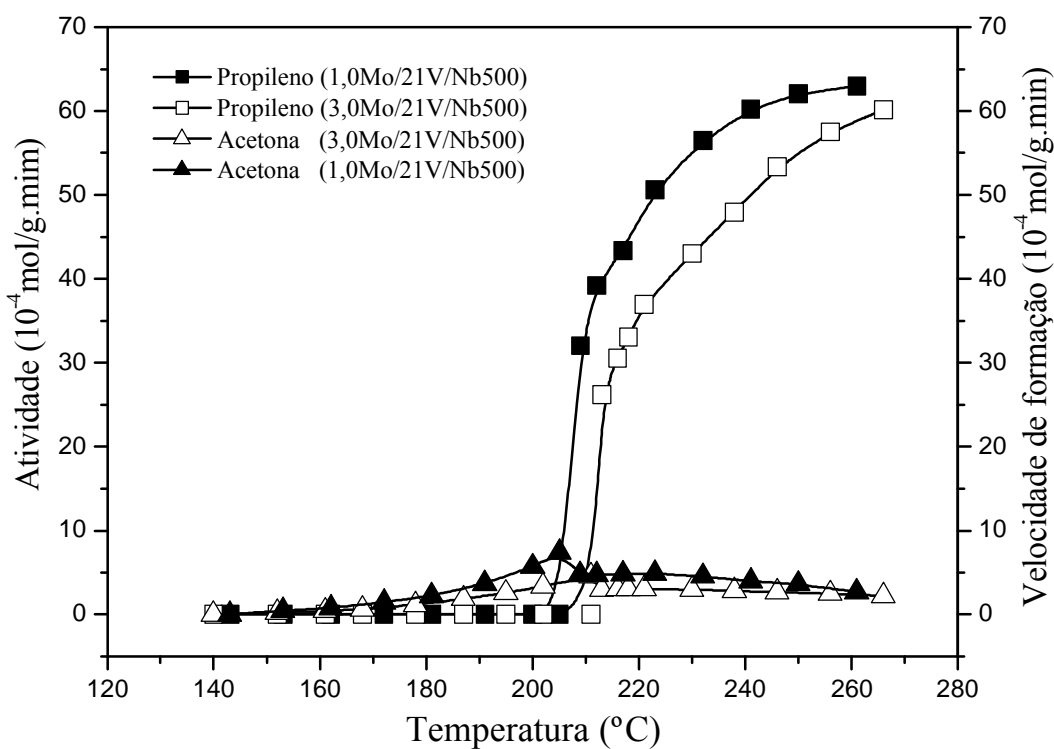


Figura 27 – Atividade catalítica dos catalisadores 21V/Nb500 com 1 e 3% (p/p) de MoO_3

A Tabela 6 mostra a os valores de atividade catalítica na decomposição do isopropanol nas temperaturas de 210, 220 e 230°C do suporte e dos catalisadores da primeira série. Pode-se observar que o suporte Nb₂O₅ (Nb500) apresenta baixa atividade além de ser 100% seletivo para a produção de propileno. A adição de vanádio ao suporte trouxe um aumento considerável na conversão do isopropanol em temperaturas variadas, conseqüentemente, houve uma maior velocidade de formação do propileno. Além disso, a presença de vanádio favoreceu a formação de acetona, porém em menores proporções quando comparada com a do propileno. Observa-se ainda que o aumento da temperatura de reação favorece a velocidade de formação do propileno e diminui para a acetona. Isto se deve a uma maior seletividade para propileno a temperaturas mais elevadas. A adição de 1% (p/p) de MoO₃ aumenta a produção de propileno e diminui significativamente a produção de acetona, aumentando ainda mais a seletividade a propileno quando comparado com 21V/Nb500. Já no catalisador contendo 3% (p/p) de MoO₃ a produção de propileno e de acetona diminui na mesma proporção, não alterando, portanto a seletividade, com exceção para a temperatura de 210°C onde os produtos tem seletividades próximas.

Tabela 6 – Consumo de isopropanol e velocidade de formação do propileno e acetona na reação de decomposição do isopropanol sobre o suporte Nb500 e catalisadores a diferentes temperaturas.

Catalisadores	Atividade (10 ⁻⁴ mol/g min)			Velocidade de formação (10 ⁻⁴ mol/g min)					
	Isopropanol			Propileno			Acetona		
	210 ⁰ C	220 ⁰ C	230 ⁰ C	210 ⁰ C	220 ⁰ C	230 ⁰ C	210 ⁰ C	220 ⁰ C	230 ⁰ C
Nb500	0	0	8,8	0	0	8,1	0	0	0
21V/Nb500	53,6	59,8	62,8	38,8	46,6	51,5	14,3	13,0	11,1
1Mo/21V/Nb500	40,1	52,9	59,9	33,4	46,9	55,1	4,7	4,8	4,5
3Mo/21V/Nb500	11,4	40,1	46,8	5,5	35,8	43,1	4,0	3,2	2,8

A seguir são mostrados os resultados do teste catalítico na ausência de O₂ para todas as séries de catalisadores.

A Figura 28 mostra a produção de propileno na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas para os catalisadores da primeira série. Observa-se que, para o suporte Nb₂O₅ calcinado a 500°C, a produção de propileno inicia-se a 170°C, passando por um máximo em 280°C. A ausência de O₂ no meio reacional para o catalisador 21V/Nb500 traz um efeito negativo, quando vanádio é adicionado em Nb500, diferentemente

dos resultados obtidos para o mesmo catalisador com a presença de O_2 , onde vanádio aumenta a produção de propileno e, conseqüentemente, a conversão. A incorporação de MoO_3 em 0,5% (p/p) sobre 21V/Nb500 apresenta praticamente o mesmo comportamento catalítico que o 21V/Nb500. A adição de 1% (p/p) sobre 21V/Nb500 diminui ainda mais a atividade observada a partir de $210^\circ C$. O catalisador 3Mo/21V/Nb500 apresenta uma queda na atividade comparada com 1Mo/21V/Nb500 a partir de $260^\circ C$.

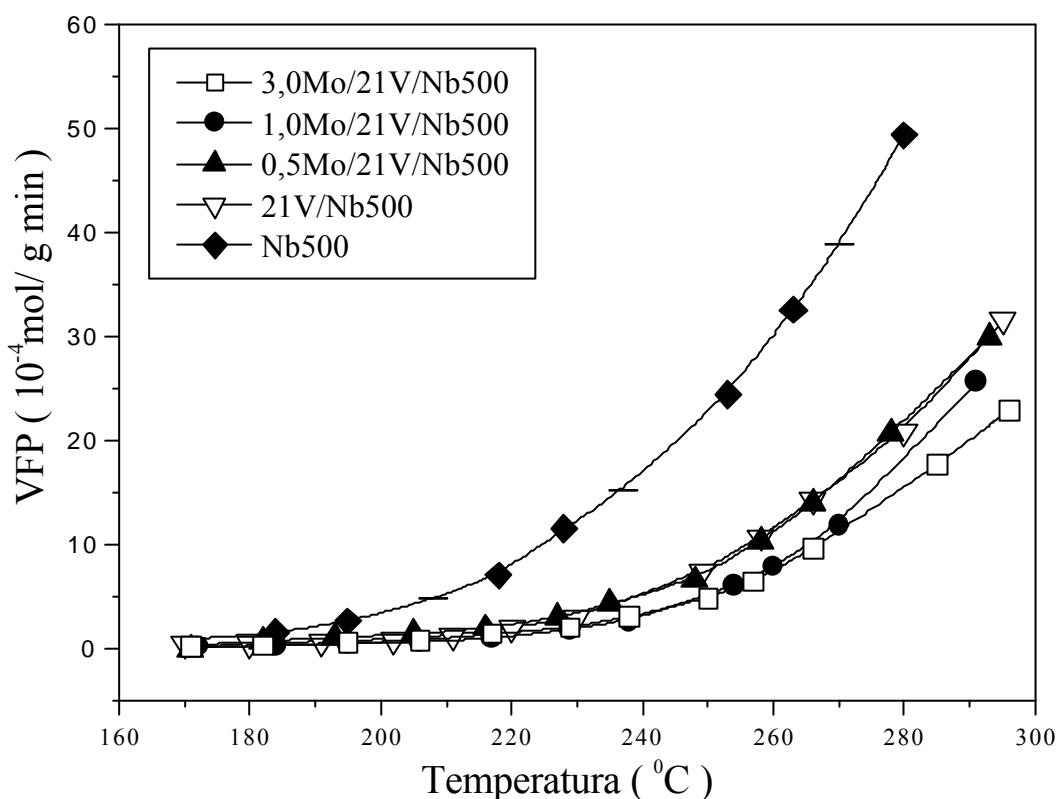


Figura 28 – Produção de propileno na ausência de O_2 no meio reacional da primeira série de catalisadores

A Figura 29 mostra a produção de éter di-isopropílico na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas de reação para os catalisadores da primeira série. Além de produzir propileno, observa-se ainda a formação de éter em menores proporções que atinge, aproximadamente, 18% da produção de propileno entre 260 e $280^\circ C$ para todos os catalisadores. Ou seja, nem vanádio, nem molibdênio influenciam na seletividade dos produtos para esta série. O suporte Nb_2O_5 calcinado a $500^\circ C$ apresenta maior produção de éter que se inicia junto à produção de propileno, a $170^\circ C$. Porém, o vanádio em 21% (p/p) sobre Nb500 retarda a produção de éter para a temperatura de aproximadamente $230^\circ C$, bem como

diminui a sua taxa de produção. A presença de MoO_3 em 0,5% (p/p) sobre 21V/Nb500 não modifica o comportamento catalítico do catalisador comparado com 21V/Nb500. Assim como ocorre com propileno, quando o molibdênio se encontra em 1% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb500, a produção de éter é diminuída ainda mais como mostra os resultados. O catalisador 3Mo/21V/Nb500 difere na produção de éter comparado com 1Mo/21V/Nb500 somente a partir de 260°C.

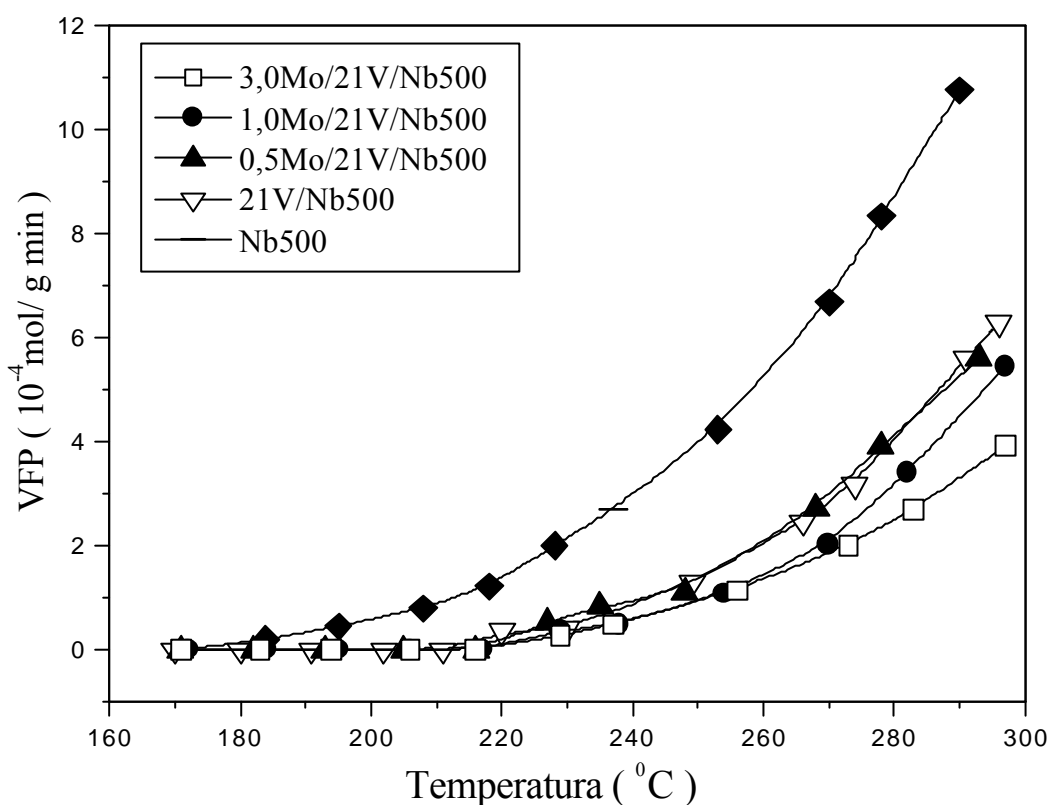


Figura 29 – Produção de éter di-isopropílico na ausência de O_2 no meio reacional da primeira série de catalisadores

A Figura 30 mostra a produção de propileno na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas de reação para os catalisadores da segunda série.

Em comparação com os resultados da primeira série, os catalisadores da segunda série têm sua atividade catalítica favorecida quando vanádio é adicionado sobre Nb600 e o molibdênio sobre o sistema 6V/Nb600. O suporte Nb600 começa a produzir propileno somente a partir de 230°C e em menores quantidades comparado com o suporte Nb500. Como se pode observar, a adição de vanádio em 6% (p/p) sobre Nb600 proporciona um pequeno aumento na produção de propileno. Porém, quando o molibdênio se encontra na concentração

de 0,5% (p/p) de MoO_3 sobre 6V/Nb600, o ganho na produção de propileno é mais significativo, sendo que este efeito é acentuado a partir de 220°C . Para 1% (p/p) de MoO_3 sobre 6V/Nb600, observa-se um aumento superior na produção de propileno, comparado com 0,5Mo/6V/Nb600. Já o catalisador 3Mo/6V/Nb600 apresenta uma pequena diferença na velocidade de formação deste produto quando comparado com o catalisador 1Mo/6V/Nb600.

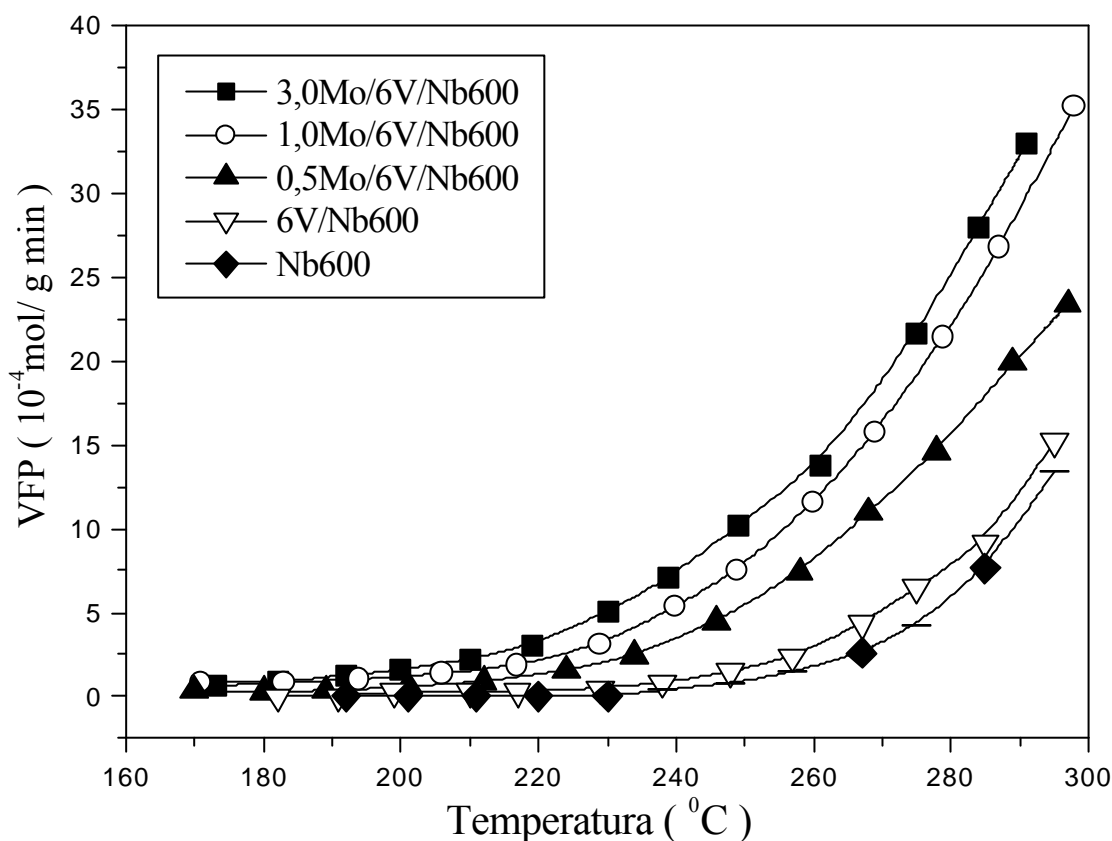


Figura 30 – Produção de propileno na ausência de O_2 no meio reacional da segunda série de catalisadores

A Figura 31 mostra a produção de éter na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas de reação para os catalisadores da segunda série.

Como se pode observar, para o suporte Nb600, o éter começa a ser produzido em temperaturas superiores a 255°C e em menores quantidades para o propileno. A presença de 6% (p/p) de V_2O_5 sobre Nb600 proporciona um pequeno aumento da velocidade de formação do éter. Quando se adiciona 0,5% (p/p) de MoO_3 sobre 6V/Nb600, a temperatura na qual o éter começa a se formar diminui para 230°C contra 255°C para o Nb600 e 6V/Nb600. À medida que a concentração de molibdênio cresce até 3% (p/p) de MoO_3 sobre 6V/Nb600 a temperatura inicial de formação deste produto diminui para 200°C e sua produção aumenta.

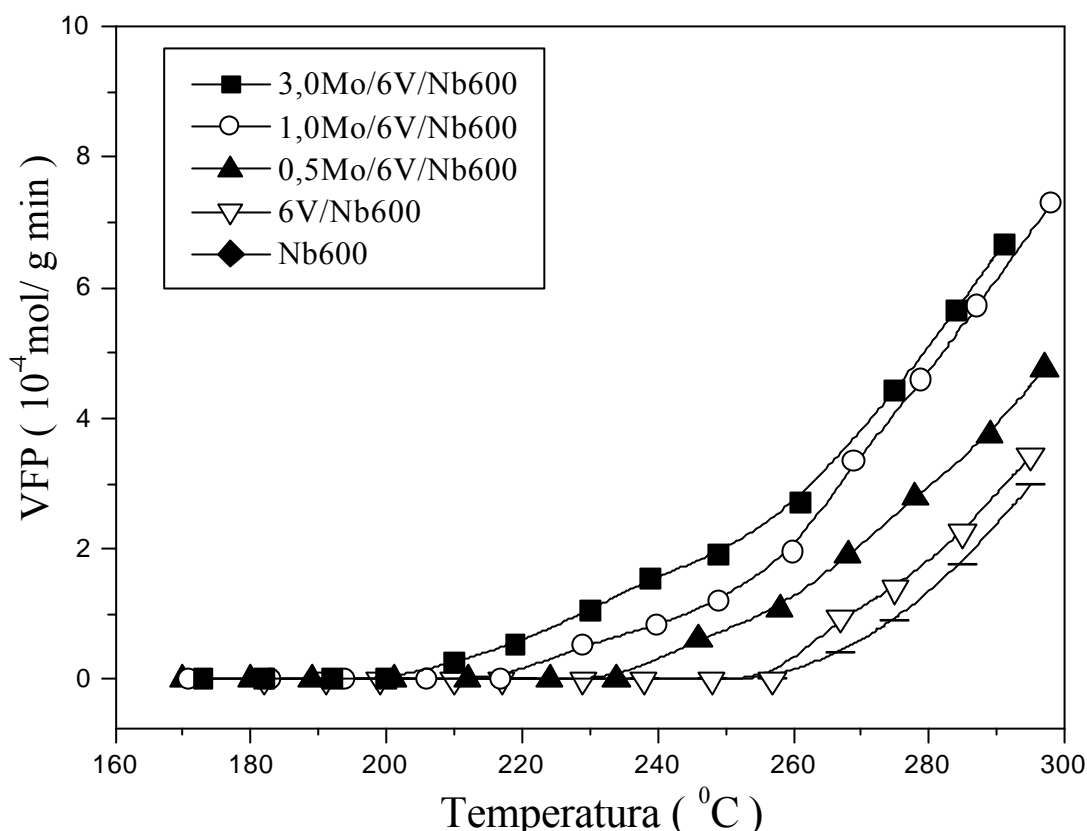


Figura 31 – Produção de éter di-isopropílico na ausência de O_2 no meio reacional da segunda série de catalisadores

A Figura 32 mostra a produção de propileno na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas de reação para os catalisadores da terceira série. A curva de velocidade de formação do propileno para o Nb600 é a mesma apresentada na Figura 30. A presença de 21% (p/p) de V_2O_5 sobre Nb600 promove o mesmo aumento na atividade catalítica para a formação de propileno, quando comparado com 6V/Nb600 cuja concentração de V_2O_5 é 6% (p/p). Assim, no catalisador 0,5Mo/6V/Nb600, a adição de 0,5% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb600 apresenta resultados significativos no aumento da produção de propileno a partir de 220°C. O catalisador 1Mo/21V/Nb600 mostra um ligeiro aumento na atividade comparado com o 0,5Mo/21V/Nb600. Para o catalisador 3Mo/21V/Nb600, mesmo para as baixas temperaturas de reação, observa-se uma maior produção de propileno em relação aos demais catalisadores.

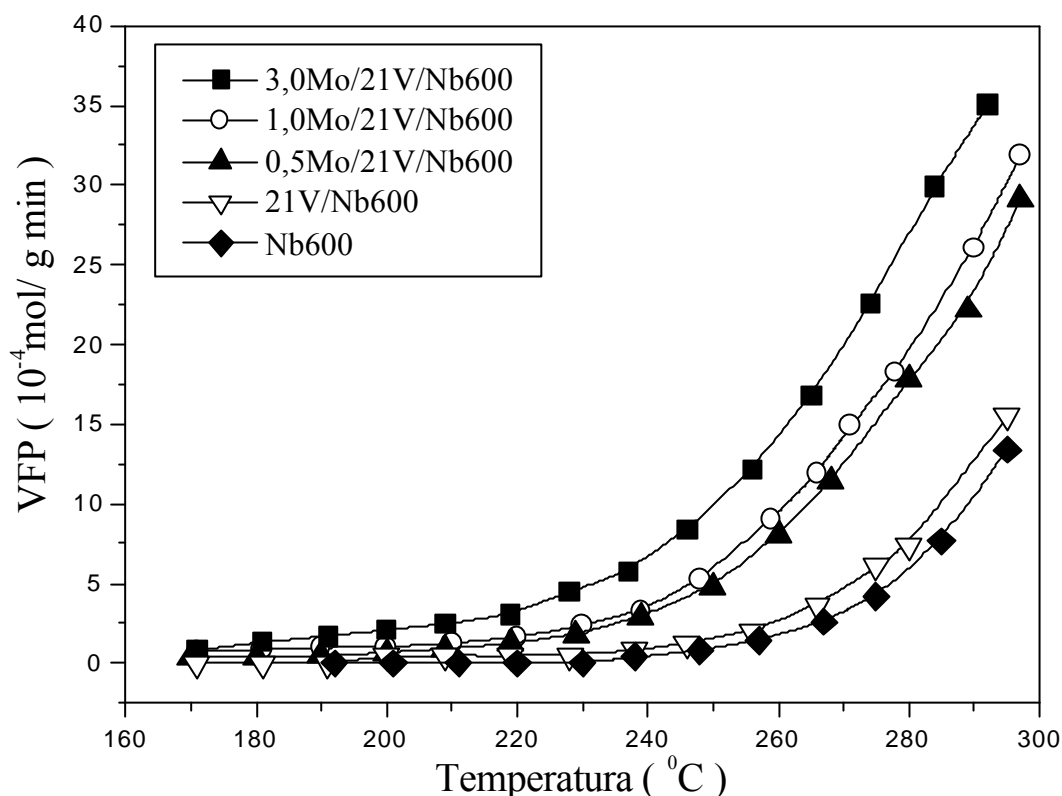


Figura 32 – Produção de Propileno na ausência de O_2 no meio reacional da terceira série de catalisadores

A Figura 33 mostra a produção de éter na reação de decomposição do isopropanol em diferentes temperaturas de reação para os catalisadores da terceira série.

A curva que representa a produção do éter, para o suporte Nb600, é a mesma da Figura 31. Para o catalisador 21V/Nb600, a curva de produção deste produto praticamente se sobrepõem à do catalisador 6V/Nb600, o que deixa evidente a indiferença entre os dois catalisadores no que se refere à atividade catalítica, apesar da desigualdade na concentração de vanádio contido em cada amostra. A adição de MoO_3 em 0,5% (p/p) sobre 21V/Nb600 também aumenta a produção de éter assim como ocorre em 0,5Mo/6V/Nb600. Todavia, a produção do produto é mais acentuada a partir de 270°C para 0,5Mo/21V/Nb600. A adição de 1 e 3% (p/p) de MoO_3 sobre 21V/Nb600 favorece ainda mais a produção do éter e diminui sua temperatura de formação.

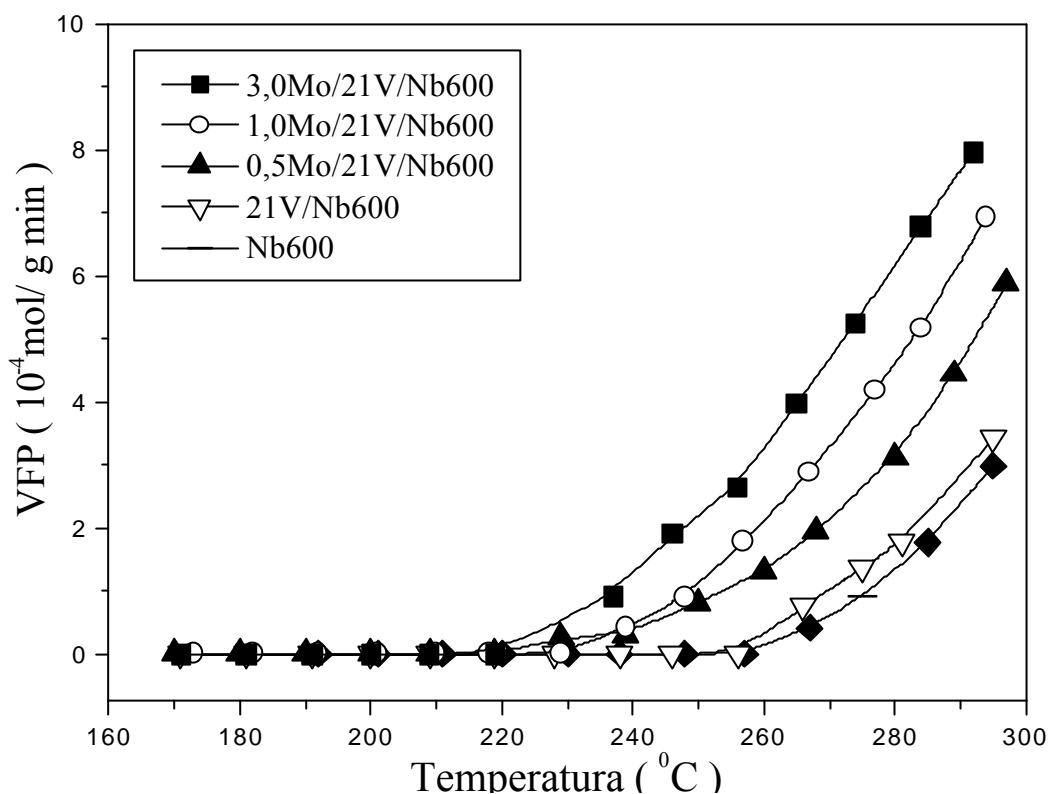


Figura 33 – Produção de éter di-isopropílico na ausência de O_2 no meio reacional da terceira série de catalisadores

Na Tabela 7 são mostrados os resultados de conversão do reagente isopropanol, seletividade e rendimento dos produtos em três temperaturas para os suportes e catalisadores das três séries e na ausência do fluxo de oxigênio na linha de alimentação do reator.

O suporte Nb500 apresenta uma conversão de 54% a 260°C chegando a 90% a 280°C. No entanto, na ausência de oxigênio, para a primeira série de catalisadores, observa-se que a adição de V_2O_5 e MoO_3 sobre Nb500 diminui, expressivamente, a conversão do isopropanol nas temperaturas de 260°C, 270°C e 280°C. Os resultados das seletividades mostram, de maneira geral, o vanádio e o molibdênio pouco interferem na proporção dos produtos. Nesse caso, a seletividade a propileno foi de 85% nas três temperaturas e de 15% para o éter, e para o suporte Nb500 foram aproximadamente as mesmas em todos os catalisadores da série. Em adição, o suporte Nb500 mostra um maior rendimento do propileno e do éter entre os catalisadores de todas as séries e também no suporte Nb600. Ao contrário do que ocorre com o comportamento dos catalisadores da primeira série, os catalisadores da segunda série têm uma conversão superior, quando o vanádio é adicionado sobre Nb600 e o molibdênio sobre

Tabela 7 - Decomposição do isopropanol dos suportes e catalisadores na ausência de oxigênio

Catalisadores	Conversão (%)			Seletividade (%)						Rendimento (%)					
	Isopropanol			Propileno		Éter-di-isopropílico		Propileno		Éter-di-isopropílico					
	260°C	270°C	280°C	260°C	270°C	260°C	270°C	260°C	270°C	260°C	270°C	260°C	270°C	280°C	
Nb500	54	70	90	85	85	85	15	15	15	46	60	77	8	10	14
21V/Nb500	21	29	38	85	85	85	15	15	15	18	25	32	3	4	6
0,5Mo/21V/Nb500	21	29	39	84	84	85	16	16	15	18	24	33	3	5	6
1,0Mo/21V/Nb500	14	22	32	85	84	84	14	15	15	12	18	27	2	3	5
3,0Mo/21V/Nb500	14	20	26	84	84	84	14	14	14	12	17	22	2	3	4
Nb600	3	6	11	96	85	82	4	15	18	3	5	9	0,1	1	2
6V/Nb600	6	10	15	92	77	77	4	17	16	6	8	12	0,2	2	2
0,5Mo/6V/Nb600	14	21	28	84	83	82	13	15	16	12	17	23	2	3	4
1,0Mo/6V/Nb600	22	32	43	81	80	79	15	16	17	18	26	34	3	5	7
3,0Mo/6V/Nb600	26	36	47	82	81	81	16	16	17	21	29	38	4	6	8
21V/Nb600	5	10	16	87	71	70	7	16	16	4	7	11	0,4	2	3
0,5Mo/21V/Nb600	15	24	34	86	82	80	14	14	14	13	20	27	2	3	5
1,0Mo/21V/Nb600	19	28	41	79	79	79	17	18	17	15	22	32	3	5	7
3,0Mo/21V/Nb600	27	39	51	80	79	79	18	18	18	22	31	40	5	7	9

6V/Nb600, sendo que o catalisador 3,0Mo/6V/Nb600 é o que apresenta maior conversão do reagente nas três temperaturas, como mostram os resultados. Porém, a seletividade de 96% a propileno na temperatura de 260°C para o suporte Nb600 é prejudicada, à medida que vanádio e molibdênio estão presentes nos catalisadores, chegando a atingir 82% na mesma temperatura para o catalisador 3,0Mo/6V/Nb600. Dentro dessa série, a variação de MoO₃ entre 0,5 a 3% (p/p) sobre 6V/Nb600 não acarreta mudanças significativas na seletividade a propileno, e, conseqüentemente, na do éter, e o melhor catalisador foi o 3Mo/6V/Nb600 por possuir um maior rendimento nas três temperaturas. Na terceira série, o catalisador 21V/Nb600 apresenta praticamente conversões muito próximas daquelas apresentadas pelo 6V/Nb600. Com a adição de 0,5% (p/p) de MoO₃ sobre 21V/Nb600, se observa um maior aumento na conversão para o catalisador 0,5Mo/21V/Nb600, quando comparado com o 21V/Nb600 e 0,5Mo/6V/Nb600, que possui a mesma quantidade de molibdênio. O catalisador 1Mo/21V/Nb600 apresenta conversões menores, comparado com 1Mo/6V/Nb600. Entre a segunda e terceira série, o catalisador 3Mo/21V/Nb600 é o que apresenta melhor performance catalítica com maiores conversões e rendimentos.

A Tabela 8 ilustra a influência da ausência e da presença do fluxo de O₂ na alimentação do reator, nos resultados do teste catalítico do suporte Nb500 e da primeira série de catalisadores para diferentes temperaturas de reação.

De uma maneira geral, os resultados mostram que na ausência de O₂, os produtos da reação são propileno e éter di-isopropílico, enquanto que, na presença de O₂ os produtos da reação foram propileno, éter e acetona. O suporte Nb500 apresenta conversões menores que 1% na presença de O₂, enquanto que na ausência de O₂, as conversões chegam a 22% a 230°C. No entanto, estes resultados não nos permitem dizer que a ausência de O₂ aumenta a conversão do reagente, pois a 237°C o suporte Nb500 apresenta uma conversão de 50% com a presença de O₂. Acima desta temperatura as conversões são bem maiores na presença de O₂ do que na ausência. A Figura 34 ilustra este comportamento. A adição de V₂O₅ em 21% (p/p) sobre Nb500 diminui a conversão do reagente na ausência de O₂, comparado com Nb500. Já, a presença do mesmo, traz um aumento expressivo na conversão comparado com Nb500, apresentando conseqüentemente uma maior velocidade na formação de produtos, ou seja, propileno em maiores quantidades e em menores proporções acetona e traços de éter. De maneira geral, a incorporação de MoO₃ em 1 e 3% (p/p) sobre 21V/Nb500 diminui a conversão em ambos os casos. Porém, na presença de O₂, os catalisadores de xMo/21V/Nb500 apresentam conversões bem maiores.

Tabela 8 - Decomposição do isopropanol do suporte Nb500 e catalisadores da primeira série, com e sem oxigênio

Catalisadores	Conversão (%)						Velocidade de formação (10^{-4} mol/g min)								
	Isopropanol			Propileno			Éter-di-isopropílico			Acetona					
	210°C	220°C	230°C	210°C	220°C	230°C	210°C	220°C	230°C	210°C	220°C	230°C			
Nb500 – sem O ₂	9,51	14,70	21,96	5,45	8,27	12,20	0,86	1,41	2,08	-	-	-			
21V/Nb500 – sem O ₂	2,38	3,72	6,10	1,28	2,13	3,08	0,06	0,33	0,43	-	-	-			
1,0Mo/21V/Nb500 – sem O ₂	1,07	2,08	3,66	0,75	1,20	1,98	0	0	0,36	-	-	-			
3,0Mo/21V/Nb500 – sem O ₂	1,53	2,49	3,86	0,97	1,52	2,21	0	0,11	0,32	-	-	-			
Nb500 – com O ₂	0	0,58	0,96	0	0	8,1	1,96	0,80	0,14	0	0	0			
21V/Nb500 – com O ₂	83	91	96	38,8	46,6	51,5	0,40	0	0	14,3	13,0	11,1			
1,0Mo/21V/Nb500 – com O ₂	62	81	91	33,4	46,9	55,1	1,96	0,80	0,14	4,7	4,8	4,5			
3,0Mo/21V/Nb500 – com O ₂	13	60	72	5,5	35,8	43,1	3,32	1,48	0,52	4,0	3,2	2,8			

Por exemplo, 3Mo/21V/Nb500 converte 72% do reagente a 230°C na presença de O₂, contra 4% na mesma temperatura na ausência de O₂. Em adição, apesar da diminuição da conversão do reagente, quando o molibdênio se encontra presente nos catalisadores, a seletividade a propileno aumenta (com a presença de O₂), pois a proporção em que a acetona diminui é bem maior que a diminuição de propileno à medida que a concentração de MoO₃ cresce de 1 a 3% (p/p) sobre 21VNb500. Os resultados ainda mostram que à medida que a temperatura aumenta, a partir de 230°C, os catalisadores tornam-se mais seletivos a propileno que para acetona, que diminui com o aumento da temperatura.

Vedrine et al. (1996) estudaram o suporte Nb₂O₅ na reação de decomposição de isopropanol. Em seus resultados eles observaram que este suporte é 100% seletivo para a produção de propileno. Jehng e Wachs (1990) estudaram a acidez do Nb₂O₅ mássico e suportado, por Raman e IR com piridina adsorvida. A partir dos espectros Raman, os autores concluíram que as espécies octaédricas (NbO₆) correspondem aos sítios ácidos de Lewis, apresentando bandas situadas entre 850 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹. Outros sítios correspondentes às espécies NbO₇ e NbO₈ estão associados a sítios ácidos de Brønsted, cujas bandas estão situadas na região de 500 e 700 cm⁻¹. Os resultados obtidos neste trabalho para o suporte Nb₂O₅ calcinado a 500 e 600°C apresentaram não somente propileno, mas também éter-diisopropílico em menores quantidades, o que não os descaracteriza como materiais ácidos. Na ausência de oxigênio, a seletividade na conversão do isopropanol para propileno através da desidratação e acetona pela desidrogenação tem sido empregada para determinar as propriedades ácidas e básicas de catalisadores (HAFFAD; CHAMBELLAN; LAVALLEY, 2001). Outros autores reportam que a decomposição de 2-propanol ocorre através de duas reações paralelas: a desidratação conduzida pelos sítios ácidos, formando propileno e éter diisopropílico e a desidrogenação para formação de acetona sobre sítios básicos ou redox (HEESE; DRY; MOLLER, 1999; CHANG, 1999; SWIERKOSZ, 1987). Então, todos os catalisadores do presente trabalho, cujas análises foram realizadas na ausência de oxigênio, apresentam predominantemente sítios ácidos, uma vez que os produtos da reação foram o propileno como produto principal e éter em quantidades menores como produto secundário. Algumas amostras apresentaram traços de acetona. Como as quantidades foram insignificantes, a basicidade dos materiais é desprezível frente à predominância da acidez. No entanto, a presença de oxigênio na reação favoreceu a formação de acetona em maiores quantidades comparado com aquelas formadas sem a presença de oxigênio para todos os catalisadores do trabalho. Este aumento é mais expressivo no catalisador 21V/Nb500 e em

menores quantidades, quando molibdênio é adicionado sobre 21V/Nb500, como mostra anteriormente a Tabela 8. Rekoske e Barteau (1997) e Lusvardi et al (1996) reportaram que durante a decomposição do isopropanol sobre catalisadores de TiO_2 , a taxa de desidrogenação para formar acetona aumentou drasticamente com a adição de oxigênio na alimentação do reator junto ao reagente. Outros autores relacionam a desidrogenação oxidativa do isopropanol para acetona, na presença de oxigênio, como uma medida do potencial redox superficial do catalisador ou de sua atividade na oxidação seletiva. (CHRISTODOULAKIS et al., 2004; KULKAMI; WACHS, 2002). Desse modo, a presença de oxigênio nos testes catalíticos, tendo como produto a acetona, ativa e mede os sítios redox presentes nos catalisadores de xMo/21V/Nb500 deste estudo e não a basicidade, que é medida somente na ausência de oxigênio. Também de acordo com Rekoske e Barteau (1997), o principal efeito da adição de O_2 é a prevenção da redução superficial dos metais ativos do catalisador. Durante a redução, vacâncias de oxigênio são formadas e a estrutura é transformada primeiro para um estado de óxido de valência mista e então para uma valência menor, por exemplo, $\text{V}_2\text{O}_5 \square (\text{V}_4\text{O}_9, \text{V}_6\text{O}_{13}) \square \text{VO}_2 \square \text{V}_2\text{O}_3$ (WACHS et al., 2000) ou $\text{MoO}_3 \square (\text{Mo}_4\text{O}_{11}, \text{Mo}_{18}\text{O}_{52}) \square \text{MoO}_2$ (MESTL et al., 1992). Estas informações, explicam então o comportamento inverso dos catalisadores de xMo/21V/Nb500, ou seja, a queda na atividade catalítica quando vanádio e molibdênio são adicionados a Nb500, ao contrário do que ocorre na presença de oxigênio. Neste caso, o vanádio foi reduzido para estados de oxidação de valência menor e não foi reoxidado. O mesmo aconteceu com molibdênio. Em alguma etapa, a redução pode ser cessada e invertida pelo oxigênio gasoso, que preenche as vacâncias e conduz à re-oxidação superficial (SOBIERAJ; WITKO; GRYBOS, 2005). No caso de vanádio, sempre se mantendo no estado de oxidação +5, e molibdênio sempre +6, durante toda a reação. Outro aspecto a ser ressaltado é a diferença brusca na queda da atividade de 21V/Nb500 e Nb500 com e sem oxigênio, como mostram as Figuras 34 e 35. O fato pode estar relacionado pelas diferenças de redução que os dois metais possuem, observados nos resultados de RTP. Como nióbio começa a ser reduzido aproximadamente a partir de 725°C , isto dificultou a formação de vacâncias adicionais e conseqüentemente sua redução. O mesmo não aconteceu com vanádio e molibdênio suportados sobre Nb500, pois suas temperaturas de redução são bem menores comparadas com a do nióbio, o que refletiu nas menores atividades de xMo/21V/Nb500 comparado com Nb500.

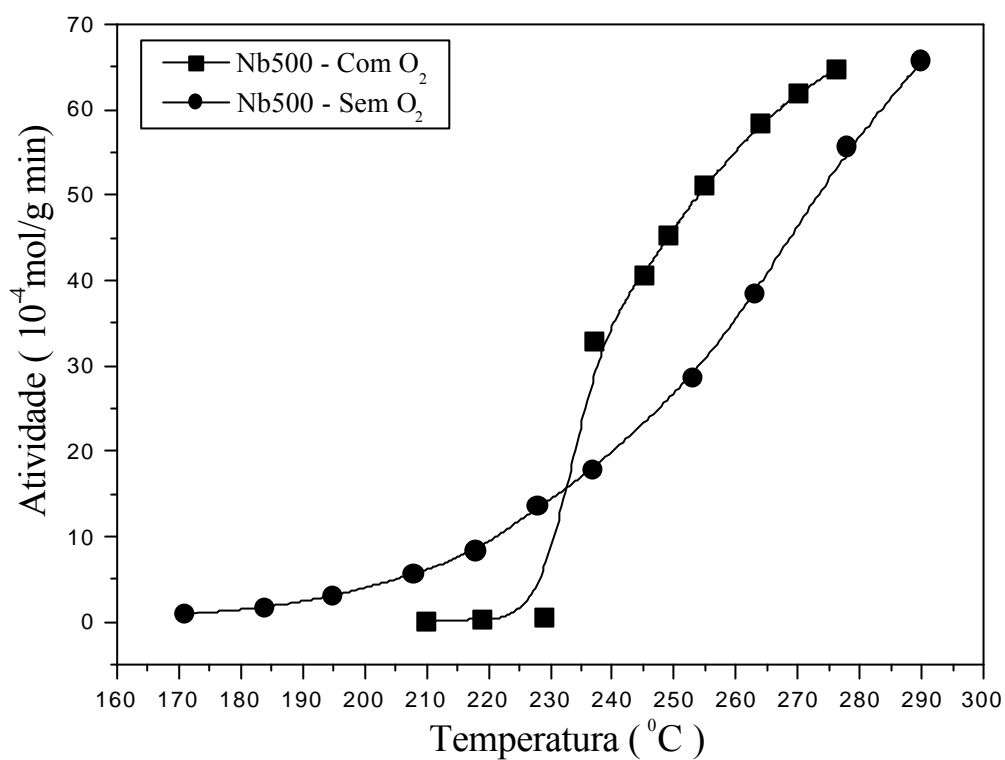


Figura 34 – Atividade de Nb500 com e sem a presença de oxigênio

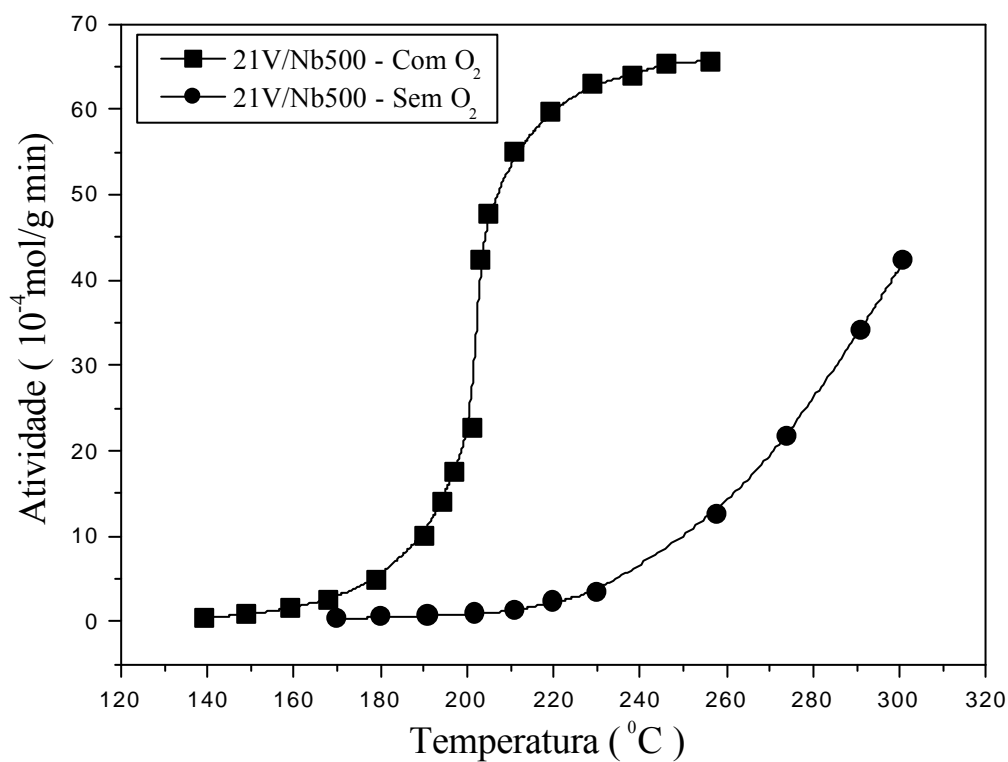


Figura 35 – Atividade de 21V/Nb500 com e sem a presença de oxigênio

Os catalisadores da segunda e terceira série não tiveram o mesmo comportamento catalítico que os da primeira série, ou seja, a presença de vanádio sobre Nb600 e molibdênio sobre 6V/Nb600 e 21V/Nb600 não levaram à queda nas atividades dos catalisadores de xMo/21V/Nb600 e de xMo/6V/Nb600 mesmo na ausência de oxigênio na reação. Todas as condições de reação e método de preparação foram mantidos os mesmos para todas as séries. A explicação para a diferença de tal comportamento pode estar relacionado à estrutura cristalina de Nb600.

De acordo com Haber, Witko e Tokarz (1997) os átomos de vanádio reduzidos sobre a superfície de V_2O_5 cristalino podem ser re-oxidados diretamente da fase gasosa ou pela difusão de íons de oxigênio através dos canais característicos da própria estrutura de V_2O_5 . Conseqüentemente, ocorre a regeneração dos sítios ativos. Como a difusão destes oxigênios é muito perfeita, a concentração de sítios desativados é pequena e a atividade catalítica é sempre elevada. Como Nb600 também se encontra-se no estado cristalino e está no mesmo grupo da tabela periódica que vanádio, espera-se que ambos apresentem propriedades semelhantes (SMITS et al., 1995b). Desta maneira, é possível que os sítios ativos de vanádio e molibdênio reduzidos na reação de decomposição do isopropanol, tenham sido re-oxidados pelo oxigênio do próprio catalisador por conta da cristalinidade apresentada por Nb600.

A maior conversão do isopropanol para Nb500 comparado com Nb600 está de acordo com os resultados de acidez por DTP-NH₃, onde Nb500 apresenta uma acidez de 748 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ enquanto Nb600 apresenta uma acidez de 528 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$. Desconsiderando a desativação dos catalisadores da primeira série na ausência de oxigênio, os catalisadores de vanádio sobre Nb500 e Nb600 apresentaram um aumento na conversão do isopropanol, comparado com os respectivos suportes mássicos, o que estão consistentes com os valores de acidez obtidos por DTP-NH₃. Porém, os catalisadores 6V/Nb600 e 21V/Nb600 apresentam praticamente as mesmas conversões na atividade catalítica, apesar do último conter maior teor de V_2O_5 presente sobre o suporte Nb600 e apresentar maior valor de acidez total. Esse fato pode estar relacionado à presença de agregados de V_2O_5 cristalino, que diminui o número de sítios ativos superficiais disponíveis para a reação. Chary et al. (2004) encontraram a máxima conversão na amoxidação de tolueno para benzonitrila com o aumento de V_2O_5 até 6% em peso sobre Nb₂O₅, que corresponde à máxima dispersão do metal ativo vanádio. Acima desta concentração a atividade não mudou muito, o que pode ser atribuído à formação de agregados de V_2O_5 cristalino sobre o suporte Nb₂O₅. Pieck et al. (2004) ao estudarem as propriedades catalíticas de V_2O_5/ZrO_2 constataram que a maior atividade do catalisador é alcançada com

uma monocamada de óxido de vanádio sobre ZrO_2 , enquanto que com duas camadas do óxido, já apresentou cristais de V_2O_5 e, conseqüentemente, queda na atividade. Pelo método de pulso, Toda et al. (2001) também observaram maiores quantidades de produto formado na decomposição do isopropanol quando vanádio é adicionado de 2 a 5% em peso sobre ZrO_2 e ainda atribuíram a formação de propileno à acidez de Brönsted no catalisador. Watling et al. (1996) também observaram um aumento na taxa de reação da desidrogenação oxidativa de propano, quando vanádio foi incorporado ao Nb_2O_5 .

Os aumentos na produção de propileno como produto principal e éter-di-isopropílico como produto secundário em menores quantidades, acompanham o aumento da acidez por m^2 nos catalisadores da segunda e terceira séries. E para a primeira série na presença de oxigênio, há um aumento na seletividade para propileno e menor produção de acetona. Como a concentração de MoO_3 aumenta nos catalisadores e suas respectivas áreas diminuem, o número de átomos de molibdênio por m^2 aumenta. Porém, isso não implica necessariamente que todos estes átomos estão expostos na superfície do catalisador disponível para a reação, e não estão como mostra os resultados de DRX. Mas, as análises de atividade catalítica deixam claro que existe uma relação entre o aumento da concentração de MoO_3 nos catalisadores com o aumento na produção dos produtos propileno e éter-di-isopropílico na reação de decomposição do isopropanol. Samaranch et al. (2006) estudaram o comportamento catalítico de catalisadores MoO_3-ZrO_2 na decomposição de 2-propanol, apenas os produtos da desidratação propileno e éter-di-isopropílico, foram obtidos. Além disso, o aumento progressivo da desidratação de 2-propanol está relacionado ao aumento crescente de sítios ácidos de Brönsted por m^2 de catalisador, que por sua vez está associado ao aumento de MoO_3 de 0 a 25% em peso em ZrO_2 . Em adição, a taxa de formação de propileno aumenta com a densidade superficial de molibdênio. Sohn, Chun e Pae (2003) também encontraram resultados semelhantes. Em seus estudos, eles observaram um aumento na atividade catalítica na desidratação de 2-propanol à medida que MoO_3 cresce de 0 a 25% em peso sobre ZrO_2 , atribuído à diminuição da acidez por grama de catalisador e, principalmente à formação de sítios ácidos fracos promovidos pelo Mo. Em adição, eles ainda relatam que a força ácida para esta reação é determinante na formação dos produtos através da desidratação. Martin et al. (1996) constataram em seus estudos por FT-IR com isopropanol adsorvido que a diminuição dos sítios ácidos de Brönsted leva a uma menor atividade desidratante de 2-propanol para a formação de propileno. Eles também propuseram o mecanismo da desidratação desse reagente a partir de um sítio ácido de Brönsted, como mostra a Figura 36. A molécula de isopropanol

(1) é adsorvida na forma de espécies isopropóxido e ao sofrer desidratação forma propileno (3), ou se condensa com uma outra molécula de isopropanol, formando o éter-di-isopropílico (2).

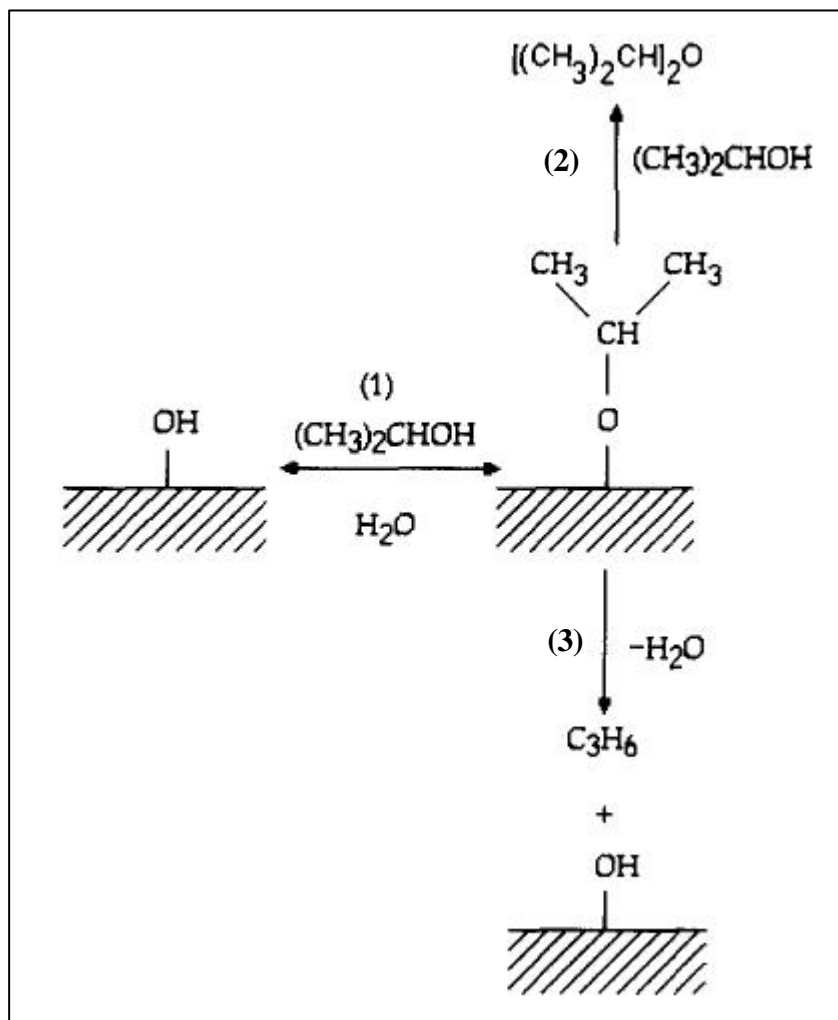


Figura 36 – Mecanismo de transformação do isopropanol sobre um sítio ácido de Brønsted (MARTIN et al., 1996)

Jain e Pillai (1967) demonstraram que a desidratação de isopropanol sobre alumina procede a uma taxa mais alta para propileno que para a formação de éter-di-isopropílico competitivo, até mesmo quando a reação anterior tem uma energia de ativação mais alta. Esse resultado pode ser explicado considerando que álcoois secundários são mais facilmente desidratados que os álcoois primários, e a formação do éter a partir do isopropanol não é favorecida, por ser uma reação de segunda ordem que envolve adsorção de duas moléculas de álcool ramificadas sobre os sítios ativos vizinhos.

superfície do catalisador pela presença de MoO_3 . Enquanto que a formação de acetona na primeira série é favorecida pela presença de oxigênio na reação ativando as propriedades redox característica de V_2O_5 presente em 21V/Nb500.

6 CONCLUSÕES

A utilização do método de impregnação com excesso de solvente na preparação do sistema $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ associado a diferentes teores de vanádio e molibdênio e a diferentes temperaturas de calcinação dos suportes, mostrou ser um método rápido na preparação dos catalisadores, bem como na obtenção dos teores reais das fases ativas próximas dos teores nominais estabelecidos.

A estrutura cristalográfica da nióbia foi modificada e sua área específica diminuiu significativamente com o aumento da temperatura de calcinação. A adição do V_2O_5 (6 e 21%p/p) sobre os suportes de óxido nióbio (calcinado a 500 e 600°C) e do MoO_3 (0,5 a 3%p/p) sobre o sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ causou um decréscimo gradativo nas áreas específicas dos catalisadores de todas as séries, sendo que para a primeira série essa diminuição foi mais acentuada devido ao maior volume de poros apresentado pelo suporte Nb500.

A maior exposição do cátion Nb, em sua estrutura amorfa, na forma de óxido calcinado a 500°C e a elevada concentração do MoO_3 nos catalisadores da primeira e terceira série, respectivamente, favoreceram a formação da fase $\beta\text{-(Nb,V)}_2\text{O}_5$, que é responsável pelo aumento na redutibilidade do vanádio.

A presença do MoO_3 em baixas concentrações de 0,5% p/p sobre 21V/Nb500 e 21V/Nb600 aumenta a temperatura de redução das espécies de vanádio superficiais presentes no catalisador, sendo este efeito mais pronunciado para concentrações mais elevadas de MoO_3 .

O aumento na acidez gerada pela adição do V_2O_5 sobre os suportes de óxido de nióbio é diminuída gradativamente pela adição do MoO_3 de 0,5 a 3%p/p, sendo que este efeito é mais pronunciado para a primeira e terceira série de catalisadores onde a concentração de vanádio é 21%p/p.

A atividade, seletividade e estabilidade catalítica foram influenciadas principalmente pela morfologia do suporte. A presença de oxigênio na reação manteve as espécies superficiais de vanádio e molibdênio nos catalisadores da primeira série, no estado oxidado, o que garantiu uma melhor atividade catalítica desses catalisadores comparados com os resultados obtidos na ausência de oxigênio.

O aumento crescente do MoO_3 nos catalisadores da primeira série favoreceu uma maior seletividade ao produto desejado (propileno) na reação de decomposição do isopropanol com a presença de oxigênio no meio reacional.

Nos catalisadores da segunda e terceira série, o suporte Nb_2O_5 calcinado a 600°C foi determinante para garantir que as espécies superficiais de vanádio e molibdênio se mantivessem no estado de maior oxidação, quando comparados àqueles da primeira série, também testados na ausência de oxigênio. Este maior estado de oxidação, apresentado nos materiais de segunda e terceira série, levou estes sistemas catalíticos a apresentarem maior atividade que àqueles da primeira série.

O aumento na atividade catalítica dos catalisadores de $\text{MoO}_3/\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na decomposição do isopropanol, deve-se à presença de sítios ácidos de força fraca e moderada que podem ser do tipo Brønsted gerados pelo MoO_3 .

Na segunda e terceira série, os catalisadores que obtiveram melhores resultados na reação de decomposição do isopropanol foram aqueles com 3% p/p de MoO_3 sobre 6V/Nb600 e 21V/Nb600, que apresentaram comportamento catalítico semelhantes. Porém a atividade e a seletividade para propileno foi menor do que o catalisador 3Mo/21V/Nb500.

O melhor catalisador do presente trabalho, que pode ser utilizado na reação de desidrogenação oxidativa de parafinas leves para obtenção de olefinas, foi o 3Mo/21V/Nb500 que apresentou uma elevada atividade catalítica e uma maior seletividade ao propileno, na presença de oxigênio no meio reacional.

REFERÊNCIAS

ABELLO, M. C.; GOMES, M. F.; FERRETI, O. A. Mo/-Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane.: Effect of Mo loading. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 421-431, 2001.

ABELLO, M. C. et al. Characterization and performance for propane oxidative dehydrogenation of Li-modified MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 435-447, 2003.

ARAMENDÍA, M. A. et al. Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes: Study of the Dehydrogenation–Dehydration of 2-Propanol. *J. Catal.*, v. 161, p. 827-838, 1996.

ARNOLDY, P.; JONGE, J. C. M.; MOULJIN, J. A. Temperature-Programmed Reduction of MoO₃ and MoO₂. *J. Phys. Chem.*, v. 89, p. 4517-4526, 1985.

BANARES, M. A. et al. Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane: In situ Raman, UV–Vis DRS and reactivity studies. *Catal. Today*, v. 61, p. 295-301, 2000.

BEILENSKI, A.; CAMRA, T.; NAZBAR, M. Segregation in vanadia-molybdena catalysts in the course of oxidation and reduction processes. *J. Catal.*, v. 57, p. 326-330, 1979.

BETTAHAR, M. M. et al. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A: General*, v. 145, p.1-48, 1996.

BHASKAR, T. et al. Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 211, p. 189-201, 2001.

BLASCO, T.; LOPES NIETO, J. M. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Appl. Catal. A: General*, v. 157, p. 117-142, 1997.

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

BOND, G. C. *Catalysis by Metal*. Academic Press Inc., 1962.

- BRAYNER, R. et al. Preparation and characterization of high surface area niobia, ceria–niobia and ceria–zirconia. *Catal. Today*, v. 57, p. 261-266, 2000.
- BURCH, R.; SWARNAKAR, R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalysts. *Appl. Catal.*, v. 70, p. 129-148, 1991.
- BURCHAM, L. J.; WACHS, I. E. The origin of the support effect in supported metal oxide catalysts: in situ infrared and kinetic studies during methanol oxidation. *Catalysis Today*, v. 49, p. 467-484, 1999.
- BURKE, P. A. et al. in: K. W. Wards (Ed.), *Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, p. 457-467, 1987.
- BURKE, P. B.; KO, E. I. Proceedings of the 4th Japan-China-U.S.A. Symposium on Catalysis, p. 24-27, 1989.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F. Some aspects that affect the selective oxidation of paraffins. *Catal. Today*, v. 36, p. 431-439, 1997.
- CHAAR, M. A.; PATEL, D.; KUNG, H. H. Selective oxidative dehydrogenation of propane over V---Mg---O catalysts. *J. Catal.*, v. 109, p. 463-467, 1988.
- CHAAR, M. A. et al. Selective oxidative dehydrogenation of butane over V---Mg---O catalysts. *J. Catal.*, v. 105, p. 483-498, 1987.
- CHANG, T. Controversy over MTBE in gasoline rages on. *Oil Gas J.*, v. 97, p. 34-36, 1999.
- CHARY, K. V. R. et al. Studies on catalytic functionality of V₂O₅/Nb₂O₅ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chemical.*, v. 216, p. 139-146, 2004.
- CHARY, K. V. P. et al. Characterization and catalytic properties of MoO₃-V₂O₅/Nb₂O₅. *Catalysis Communications*, v. 3, p. 7-13, 2002.
- CHARY, K. V. R. et al. Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene over niobia supported nickel catalysts. *Catalysis Communications*, v. 4, p. 531–535, 2003a.

- CHARY, K. V. R. et al. Characterization and reactivity of vanadium oxide catalysts supported on niobia. *Applied Catalysis A: General*, v. 245, p. 303-316, 2003b.
- CHARY, K. V. R. et al. Vapour phase alkylation of phenol with methanol over vanadium oxide supported on zirconia. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 198, p. 195-204, 2003c.
- CHARY, K. V. R. et al. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *J. Catal.*, v. 226, p. 283-291, 2004.
- CHERIAN, M.; RAO, M. S.; DEO, G. Niobium oxide as support material for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 78, p. 397-409, 2003.
- CHRISTODOULAKIS, A. et al. Molecular structure and reactivity of vanadia-based catalysts for propane oxidative dehydrogenation studied by in situ Raman spectroscopy and catalytic activity measurements. *J. Catal. A*, v. 222, p. 293-306, 2004.
- CORMA, A.; NIETO, J. M. L.; PAREDES, N. Influence of the Preparation Methods of V-Mg-O Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.*, v. 144, p. 425-438, 1993.
- COURTINE, P.; BORDES, E. Mode of arrangement of components in mixed vanadia catalyst and its bearing for oxidation catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 157, p.45-65, 1997.
- DEO, G.; WACHS, I. E. Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. *J. Catal.*, v. 146, p. 323-334, 1994.
- DEO, G.; WACHS, I. E. Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites. *Journal of Catalysis*, v. 129, p.307-312, 1991.
- DESPONDS, O.; KEISKI, R. L.; SOMORJAI, G. A. The oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum-vanadium-niobium oxide catalysts: the role of catalyst composition. *Catal. Lett.*, v. 19, p. 17-32, 1993.
- DIEZ, V. K.; DI COSIMO, J. I.; APESTEGUIA, C. R. Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. *Catalysis Today*, v. 63, p. 53-62, 2000.

EISELE, P.; KILLPACK, R. Propene. in: Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry. v. A22, Weinheim, VCH, p. 211-222, 1993.

EON, J. G.; OLIE, R.; VOLTA, J. C. Oxidative Dehydrogenation of Propane on γ - Al_2O_3 Supported Vanadium Oxides. *J. Catal.*, v. 145, p. 318-326, 1994.

FERREIRA, M. L.; VOLPE, M. A combined theoretical and experimental study of supported vanadium oxide catalysts. *J. Mol. Catal.*, v. 149, p. 1-11, 2002.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry. Chapter IX, NY, Cornell University Press: Ithaca, 1953.

GAO, X. et al. Effect of Coexistence of Magnesium Vanadate Phases in the Selective Oxidation of Propane to Propene. *J. Catal.*, v. 148, p. 56-67, 1994.

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

GRANTOM, R. L.; ROYER, D. J. Ethylene, in: Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry. v. A10, Weinheim, VCH, p. 45-93, 1987.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface and Porosity. 2^a Edition, London, Academic Press, 1982.

GRZYBOWSKA-SWIERSKOSZ, B. Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Appl. Catal. A: General*, v. 157, p. 263-310, 1997.

GULIANTS, V. V. et al. Molecular Structure-Reactivity Relationships in n-Butane Oxidation over Bulk VPO and Supported Vanadia Catalysts: Lessons for Molecular Engineering of New Selective Oxidation Catalysts for Alkane Oxidation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 1721, 2000.

HABER, J.; LALIK, E. Catalytic properties of MoO_3 revisited. *Catal. Today*, v. 33, p. 119-137, 1997.

HABER, J.; WITKO, M.; TOKARZ, R. Vanadium pentoxido I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 157, p.3-22, 1997b.

- HAFFAD, D.; CHAMBELLAN, A.; LAVALLEY, J. C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO₂, ZrO₂ and CeO₂. *J. Catal. Mol. A.*, v. 168, p. 153-164, 2001.
- HEESE, F. P.; DRY, M. E.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether – an alternative octane enhancer for lead-free petrol. *Catal. Today*, v. 49, p. 327-335, 1999.
- HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A.; LERCHER, J. A. Mechanistic features of the ethane oxidative dehydrogenation by in situ FTIR spectroscopy over a MoO₃/Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 264, p. 73-80, 2004.
- JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation. *J. Catal.*, v. 9, p. 322-330, 1967.
- JAPANESE PATENT KOKAI, 10-57,813 (1998), to Mitsubishi Chemical Corp.
- JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, p. 37-55, 1990.
- KANTCHEVA, M. M.; HADJIIVANOV, K. I.; KLISSURSKI, D. G. An IR spectroscopy study of the state and localization of vanadium-oxo species adsorbed on TiO₂ (anatase). *J. Catal.*, v. 134, p. 299-310, 1992.
- KHADER, M. M. Surface acidity of V₂O₅/Al₂O₃ catalysts: IR and TPD studies. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 104, p. 87-94, 1995.
- KIM, D. S.; WACHS, I. E. Surface Chemistry of Supported Chromium Oxide Catalysts. *J. Catal.*, v. 142, p. 166-171, 1993.
- KIVIAT, F. E.; PETRAKIS, L. Surface Acidity of Transition Metal Modified Aluminas. Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Adsorbed Pyridine. *J. Phys. Chem.*, v. 77, p. 1232-1239, 1972.
- KO, E. I. et al. The use of a niobia-silica surface phase oxide in studying and varying metal-support interactions in supported nickel catalysts“, *J. Catal.*, v. 95, p. 260-270, 1985.
- KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catal. Today*, v. 8, p. 27-36, 1990.

- KORANNE, M. M.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN, Jr. G. Characterization of Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts Using Temperature Programmed Reduction. *J. Catal.*, v. 148, p. 369-377, 1994.
- KULKAMI, D.; WACHS, I. E. Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies. *Appl. Catal. A*, v. 237, p. 121-137, 2002.
- KUNG, H. H.; KUNG, M. C. Oxidative dehydrogenation of alkanes over vanadium-magnesium-oxides. *Appl. Catal. A: General*, v. 157, p. 105-116, 1997.
- LIETTI, L. et al. Characterization and Reactivity of V_2O_5 - MoO_3/TiO_2 De- NO_x SCR Catalysts. *J. Catal.*, v. 187, p. 419-435, 1999.
- LOWEL, S. Introduction to Power Surface Area and Porosity. 2^a Ed., London, Champion and Haal, 1982.
- LUSVARDI, V. S. et al. Influence of Surface Hydroxyls on the Adsorption and Reaction of Ethanol on Polycrystalline Titania. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 18183-18191, 1996.
- MAITY, S. K. et al. Characterization and evaluation of ZrO_2 supported hydrotreating catalysts. *Appl. Catal., A: Gen.*, v. 153, p. 121-127, 2000.
- MARTIN, C. et al. A FTIR spectroscopy study of isopropanol reactivity on alkali-metal-doped MoO_3/TiO_2 catalysts. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 52, p. 733-740, 1996.
- MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels. *J. Catal.*, v. 135, p. 125-134, 1992.
- MESTL, G. et al Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance. *J. Mol. Catal. A*, v. 162, p. 463-492, 1992.
- MEUNIER, F. C.; YASMEEN, A.; ROSS, J. R. H. Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts, *Catal. Today*, v. 37, p. 33-42, 1997.
- MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUM, L. The effect of deactivation of a V_2O_5/TiO_2 (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 170, p. 33-48, 1998.

- MURRELL, L. L. and GRENOBLE, D. C., U.S Patent, 4,415,480 (1983).
- NIWA, M. et al. Structure and Activity of Molybdenum Oxide Monoatomic Layer Formed on Tin Oxide. *J. Catal.*, vl. 151, p.285-291, 1995.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 3603-3624, 1999.
- PASSOS, F. B.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. The state of Tin on Pt-Sn/Nb₂O₅ catalysts. *Catal. Today*, v. 57, p.283-289, 2000.
- PAULIS, M. et al. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, v. 180, p. 411-420, 1999.
- PIECK, C. L.; BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G. Propane oxidative dehydrogenation on VO_x/ZrO₂ catalysts. *J. Catal.*, v. 224, p. 1-7, 2004.
- Powder Diffraction File, JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pennsylvania, 1988.
- RAJAGOPAL, S.; MARZARI, J. A.; MIRANDA, R. Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Brønsted-Lewis Acidity. *J. Catal.*, v. 151, p. 192-203, 1995.
- REKOSKE, J. E.; BARTEAU, M. A. Kinetics and Selectivity of 2-Propanol Conversion on Oxidized Anatase TiO₂. *J. Catal.*, v. 165, p. 57-72, 1997.
- ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K. The use of niobia in oxidation. *Catal. Today*, v. 16, p. 503-511, 1993.
- SAMARANCH, B. et al. Study of the Structure, Acidic, and Catalytic Properties of Binary Mixed-Oxide MoO₃-ZrO₂ Systems. *Chem. Mater.*, v. 18, p. 1581-1586, 2006.
- SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. *Cerâmica*. V. 39, p. 259, 1993.
- SANATI, M.; ANDERSSON, A. Amoxidation of toluene over TiO₂(B)-supported vanadium oxide catalysts. *J. Mol. Catal.*, v. 59, p. 233-255, 1990.

SANFILIPPO, D.; BUONOMO, F.; FUSCO, G. Paraffins activation through fluidized bed dehydrogenation: the answer to light olefins demand increase. Amsterdam, Elsevier, p. 919-924, 1998.

SATSUMA, A. et al. Dimethylpyridine-temperature programmed desorption (DMP-TPD) for measurement of strength of Brønsted and Lewis acid sites on metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 194-195, p. 253-263, 2000.

SATSUMA, A. et al. Promotion effects of various oxides on oxidation of benzene over vanadium pentoxide catalysts. *Appl. Catal.*, v. 72, p. 295-310, 1991.

SIEW HEW SAM, D.; SOENEN, V.; VOLTA, J. C. Oxidative dehydrogenation of propane over V---Mg---O catalysts. *J. Catal.*, v. 123, p. 417-435, 1990.

SMITS, R. H. H. et al. Influence of preparation method on the performance of vanadia-niobia catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 16, p. 513-523, 1993.

SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; ROSS, J. R. H. The selective oxidative dehydrogenation of propane over niobium pentoxide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v. 8, p. 558-559, 1991.

SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; ROSS, J. R. H. Catalytic Selective Oxidation. ACS Symposium Series No. 523. p. 380. Washington, DC, Am Chem. Soc., 1992.

SMITS, R. H. H. et al. A Low-Energy Ion Scattering (LEIS) Study of the Influence of the Vanadium Concentration on the Activity of Vanadium-Niobium Oxide Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *J. Catal.*, v. 157, p. 584-591, 1995b.

SMITS, R. H. H. et al. Investigation of V_2O_5/Nb_2O_5 by 51V Solid-State NMR. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 9169-9175, 1995a.

SOBIERAJ, R. T.; WITKO, M.; GRYBOS, R. Reduction and re-oxidation of molybdena and vanadia: DFT cluster model studies. *Catal. Today*, v. 99, p. 241-253, 2005.

SOHN, J. R. et al. Characterization of Vanadium Oxide-Zirconia Catalyst", *J. Catal.*, v. 159, p. 170-177, 1996.

SOHN, J. R.; CHUN, E. W.; PAE, Y. I. Spectroscopic Studies on ZrO₂ Modified with MoO₃ and Activity for Acid Catalysis. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 24, p. 1785-1792, 2003.

SUAREZ, W.; DUMESIC, J. A.; HILL JR., C. G. Acidic properties of molybdena-alumina for different extents of reduction: Infrared and gravimetric studies of adsorbed pyridine. *J. Catal.*, v. 94, p. 408-421, 1985.

SWAAN, H. M. et al. The oxidative coupling of methane and the oxidative dehydrogenation of ethane over a niobium promoted lithium doped magnesium oxide catalyst. *Catal. Today*, v. 16, p. 537-546, 1993.

SWIERKOSZ, B. G. Acidic properties of mixed transition metal oxides. *Mater. Chem. Phys.*, v. 17, p. 121-144, 1987.

TANABE, K. Preparation, physico chemical properties and catalytic activities of niobium materials. *Catal. Today*, v. 16, p. 289-290, 1993.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Appl. Catal. A: General*, v. 133, p. 191-218, 1995.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. *Catal. Today*, v. 8, p. 1-11, 1990.

TANABE, K. Catalytic Properties of Niobium Materials and Related Subjects (Proceedings of the Second International Symposium on Niobium Compounds). *Catal. Today*, v. 28, p.1-1, 1996.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. *Mater. Chem. Phys.*, v. 17, p. 217-225, 1987.

TODA, Y. et al. Effect of sodium addition to V₂O₅/ZrO₂ catalysts on their acidic properties, surface structures and propan-2-ol reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 207, p. 273-280, 2001.

UTSUNOMIYA, H., et al., Japanese Patent Kokai, 52-151,688 (1977).

USHIKUDO, T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. *Catal. Today*, v. 57, p. 331-338, 2000.

VAN HENGSTUM, A. J. et al. Preparation of supported vanadium and molybdenum oxide catalysts using metal acetylacetonate complexes. *Appl. Catal.*, v. 5, p. 207-217, 1983.

VÉDRINE, J. C. et al. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. *Catal. Today*, v. 28, p.3-15, 1996.

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

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today*, v. 57, p. 323-330, 2000.

WADSLEY, A. D.; ANDERSSON, S. *Perspectives in Structural Chemistry*; v. 3, p. 19., New York, Wiley, 1970.

WATLING, T. C. et al. Oxidative dehydrogenation of propane over niobia supported vanadium oxide catalysts. *Catal. Today*, v. 28, p.139-145, 1996.

WAUGH, K. C. et al. Kinetics and mechanism of propanol-2 decomposition on zinco oxide. *Applied Catal.*, v. 25, p. 121-128, 1986.

WACHS, I. E., *Proc. Intern. Conf. on Niobium and Tantalum*, p. 679, 1989.

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

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today*, v. 57, p. 323-330, 2000.

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. *Catal. Today*, v. 57, p. 323-330, 2000.

WACHS, I. E.; JEHNG, J. M.; HARDCASTLE, F. D. The interaction of V_2O_5 and Nb_2O_5 with oxide surfaces. *Solid State Ionics*, v. 32/33, p. 904-910, 1989.

WADSLEY, A. D.; ANDERSSON, S. *Perspectives in Strutural Chemistry*. v. 3, p. 19., New York, Wiley, 1970.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O.; LÓPES, T.; GÓMEZ, R. Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol-gel MgO. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 145, p. 291-300, 1999.

WENT, G. T.; LEU, L. J.; BELL, A. T. Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO₂(anatase)-supported V₂O₅. *J. Catal.*, v. 134, p.479-491, 1992.

XIONG, G. et al. Surface Coordination Structure of Molybdate with Extremely Low Loading on-Alumina Characterized by UV Resonance Raman Spectroscopy. *J. Catal.*, v. 186, p. 234-237, 1999.

ZHAO, Z.; WACHS, I. E. Abstracts of papers, in: Proceedings of the 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, August, p. 26-30, 2001.

ANEXO A - Distâncias interplanares da fase β -(Nb,V)₂O₅ do trabalho e da ficha JCPDS

Resultados Experimentais do Trabalho	Ficha JCPDS do β-(Nb,V)₂O₅ Nº 16 - 132	
d (Å)	d (Å)	I/I _i
-	5,07	40
3,76	3,77	60
3,56	3,56	100
3,41	3,40	40
3,11	3,11	60
-	2,900	40
2,78	2,718	40
-	2,5	20
-	2,443	20
-	2,336	10
-	2,151	60
2,05	2,073	40
-	1,919	20
-	1,833	20
-	1,790	20
-	1,765	60
-	1,741	40
-	1,685	40
-	1,662	40
-	1,592	20
-	1,567	40
-	1,561	10
-	1,531	10
-	1,520	10

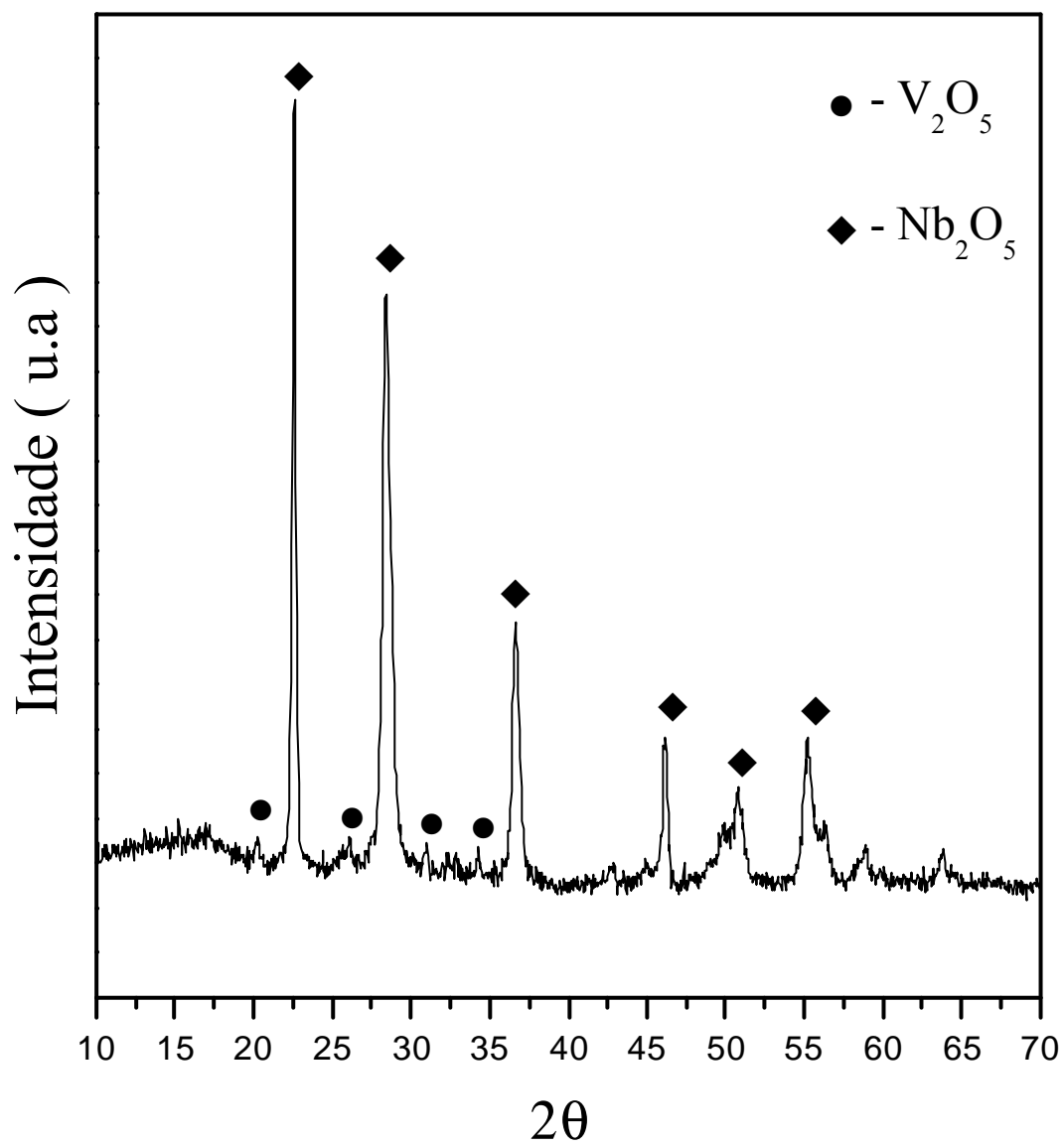
ANEXO B - Distâncias interplanares e intensidades relativas da fase V_2O_5 do trabalho e da
ficha JCPDS

Resultados Experimentais do Trabalho		Ficha JCPDS do V_2O_5 Nº 9 - 387		
d (Å)	I/I _i	d (Å)	I/I _i	hkl
5,79	38	5,76	40	200
4,38	100	4,38	100	001
4,11	33	4,09	35	101
3,50	7	3,48	8	201
3,41	90	3,4	90	110
2,89	57	2,88	65	400
2,77	31	2,76	35	011
2,69	12	2,687	16	111
2,62	28	2,61	40	310
2,49	6	2,492	8	211
2,41	5	2,405	8	401
2,19	16	2,185	18	002
2,15	10	2,147	12	102
2,00	11	2,042	4	202
1,92	16	1,992	18	411
1,90	12	1,919	25	600
1,90	9	1,9	18	302
1,87	11	1,864	14	012
1,78	21	1,757	30	601
1,76	9	1,740	14	402
1,65	9	1,648	12	021
1,64	6	1,632	8	121
1,57	10	1,5764	10	611
1,52	13	1,5149	18	321
1,50	14	1,4925	18	710

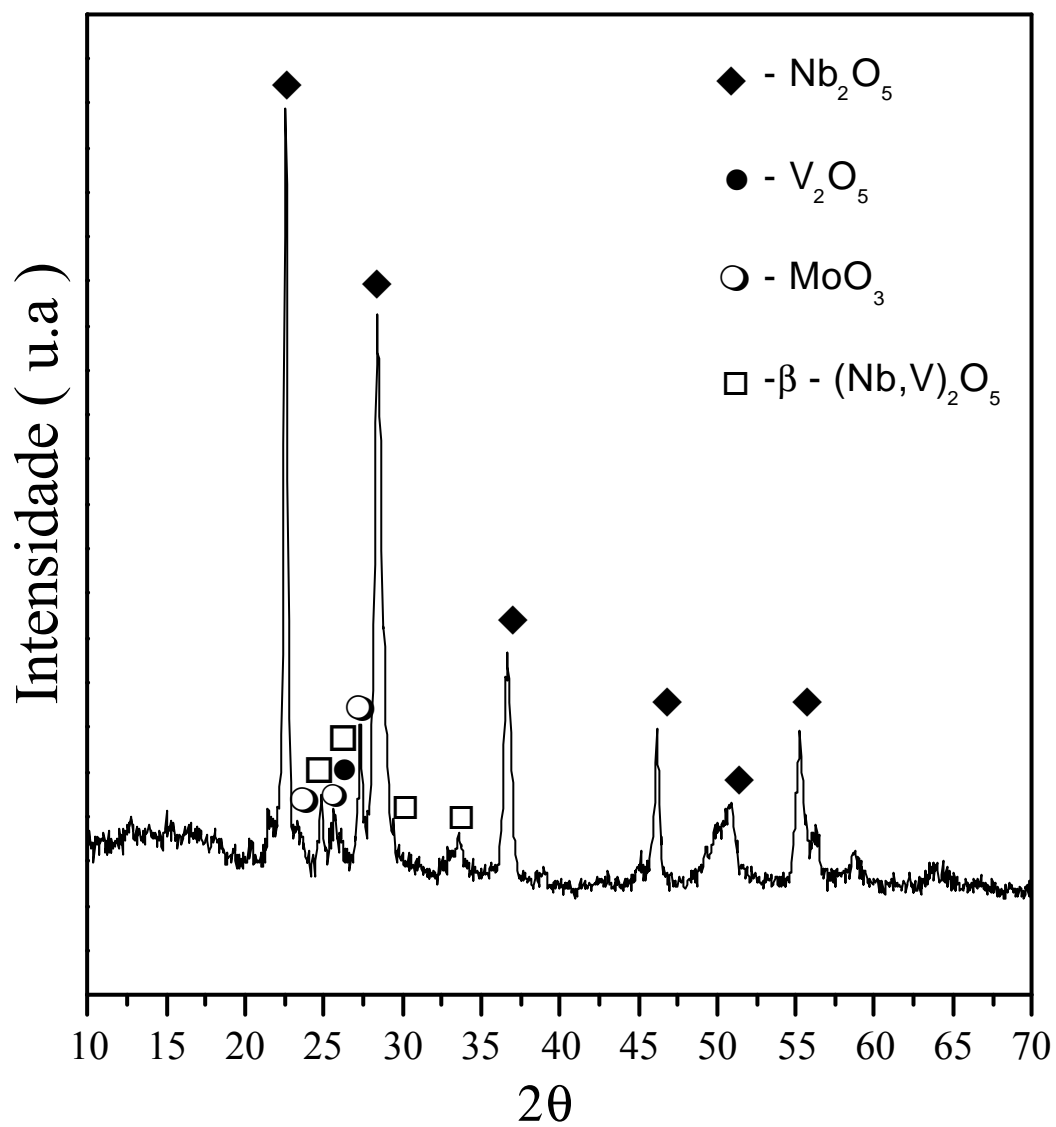
ANEXO C - Distâncias interplanares e intensidades relativas da fase MoO₃ do trabalho e da
ficha JCPDS

Resultados Experimentais do Trabalho		Ficha JCPDS do MoO ₃ Nº 5 - 0508		
d (Å)	I/I _i	d (Å)	I/I _i	hkl
6,98	34	6,93	34	020
3,82	59	3,81	82	110
3,47	45	3,463	61	040
3,27	100	3,260	100	021
3,02	6	3,006	13	130
2,71	14	2,702	19	101
2,67	25	2,655	35	111
2,53	6	2,527	12	041
2,34	5	2,332	12	131
2,32	24	2,309	31	060
2,28	8	2,271	18	150
1,98	8	1,982	13	200
1,96	12	1,96	17	060,210
1,85	17	1,849	21	002
1,74	7	1,733	17	080,211
1,70	4	1,693	8	221

ANEXO D – Resultado de Difratoimetria de raios-X do catalisador 21V/Nb600



ANEXO E – Resultado de Difractometria de raios-X do catalisador 3Mo/21V/Nb600



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)