

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO SANTOS BALLERINI

Síntese e caracterização de catalisadores
 $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação de
desidrogenação oxidativa de parafinas lineares

Lorena – SP
2008

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

BRUNO SANTOS BALLERINI

Síntese e caracterização de catalisadores
 $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação de
desidrogenação oxidativa de parafinas lineares

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

Ballerini, Bruno Santos

Síntese e caracterização de catalisadores $VO_x/Nb_2O_5/Al_2O_3$ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares / Bruno Santos Ballerini ; orientador Gilberto Garcia Cortez. — Lorena: 2008.

139 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.

1. Catalisadores $VO_x/Nb_2O_5/Al_2O_3$ 2. Desidrogenação oxidativa 3.

AGRADECIMENTOS

À presença de Deus em cada passo de minha vida.

Aos meus pais pela presença durante todos esses anos. São 23 anos me incentivando aos estudos. E aos meus irmãos Patrícia e Pedro por fazerem minha parte enquanto estava estudando.

À minha namorada Fernanda por estar sempre ao meu lado.

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

Ao Dr. José Augusto, Dr^a. Marisa e Waldinei do INPE, pela doação dos suportes dos catalisadores e colaboração nas análises de volumetria de nitrogênio.

A Sayuri pela dedicação dada na análise de Raman

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

Às amigas Débora, Lúcia, Priscilla pela ajuda nas análises de TPR e reações catalíticas.

Às amigas Klíscia, Michele e Regina pelo companheirismo.

À secretária Fátima pelo atendimento às solicitações e atenção.

A todos da biblioteca Nelson, Joel, Dora, Regina e aos demais funcionários pela atenção dada às minhas solicitações.

RESUMO

BALLERINI, Bruno Santos de, **Síntese e caracterização de catalisadores $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares.** 2008. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2008.

O uso do óxido de nióbio como promotor e como suporte tem sido investigado em numerosas aplicações catalíticas, tais como, na oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, polimerização, eliminação de poluentes (NO_x), desidrogenação, etc. Sabe-se que a adição de nióbio na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ melhora a acidez, a seletividade e a estabilidade térmica e, conseqüentemente, a atividade catalítica desses materiais. A atividade catalítica dos sistemas contendo nióbia suportada é decorrente das diferentes espécies redox do óxido de nióbio presentes nas superfícies do sólido. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do teor de nióbio e vanádio no sistema catalítico $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação de desidrogenação oxidativa do propano. A fim de alcançar o objetivo deste trabalho, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: volumetria de N_2 (área específica e volume de poros), redução a temperatura programada, difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. As propriedades ácidas e/ou básicas dos suportes e catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol.

PALAVRAS-CHAVE: Decomposição do isopropanol, RTP, catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, Espectroscopia Raman, desidrogenação oxidativa do propano, DRX.

ABSTRACT

BALLERINI, Bruno Santos de, **Synthesis and characterization of $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative dehydrogenation reaction of linear paraffins.** 2008. 140f. Dissertation (Máster of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2008.

The use of niobium oxide as a promoter and as a support has been investigated in various catalyst applications, such as selective oxidation, hydrocarbonate conversion, polymerization, elimination of (NO_x) pollutants, dehydrogenation, etc. It is known that adding niobium to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ improves acidity, selectivity and thermal stability and consequently the catalyst activity of these materials. The catalyst activity of systems containing supported niobium is due to the different redox species of niobium oxide present on the solid surface. This study aims to evaluate the influence of the niobium and vanadium content in the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst system in the propane oxidative dehydrogenation reaction. Aiming the target of this study, the following characterization techniques were used: N_2 volumetry (specific area and pore volume), temperature-programmed reduction, X-ray diffractometry (*DRX*), and Raman spectroscopy. The acid-base properties of the supports and catalysts were studied through isopropanol decomposition reaction.

Keywords: isopropanol decomposition, RTP, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, Raman spectroscopy, propane oxidative dehydrogenation, DRX.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995)..... | 23 |
| Figura 2 | Natureza química e espécies de nióbio utilizadas na catálise heterogênea..... | 27 |
| Figura 3 | Formas cristalinas do Nb ₂ O ₅ em função da temperatura de calcinação (KO; WEISSMAN, 1990)..... | 29 |
| Figura 4 | Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO ₄ monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V ₂ O ₅ na forma cristalina (Sup = Suporte)..... | 30 |
| Figura 5 | Seqüência de desidratação dos hidratos de alumina..... | 32 |
| Figura 6 | Etapas necessárias para a preparação dos catalisadores xV/yNbAl..... | 55 |
| Figura 7 | Roto-evaporador utilizado nas impregnações com sal de vanádio..... | 56 |
| Figura 8 | Condição de “reflexão” de Bragg..... | 61 |
| Figura 9 | Diagrama esquemático do fluxo gasoso do equipamento CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção das curvas de TPR..... | 63 |
| Figura 10 | Representação de um espalhamento elástico (Efeito Rayleigh) e um espalhamento inelástico (Efeito Raman)..... | 66 |
| Figura 11 | Banda Stokes, Banda Rayleigh e Banda anti-Stokes..... | 67 |
| Figura 12 | Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol..... | 68 |
| Figura 13 | Esquema do equipamento de reação utilizado na decomposição do isopropanol..... | 69 |
| Figura 14 | Esquema do equipamento de reação utilizado na reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 74 |
| Figura 15 | Comparação relativa da área específica em relação ao número de átomos de vanádio impregnado no suporte..... | 79 |
| Figura 16 | Comparação relativa do volume de poros em relação ao número de átomos de vanádio impregnado no suporte..... | 80 |
| Figura 17 | Isotermas de adsorção dos catalisadores xV/5NbAl..... | 81 |
| Figura 18 | Isotermas de adsorção dos catalisadores xV/10NbAl..... | 82 |
| Figura 19 | Isotermas de adsorção dos catalisadores xV/20NbAl..... | 82 |
| Figura 20 | Volume de poros versus diâmetro para a série xV/5NbAl..... | 83 |
| Figura 21 | Volume de poros versus diâmetro para a série xV/10NbAl..... | 83 |
| Figura 22 | Volume de poros versus diâmetro para a série xV/20NbAl..... | 84 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Figura 23 | Difratogramas de raios X: (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) 5NbAl, (c) 2V/5NbAl, (d) 4V/5NbAl, (e) 8V/5NbAl, (f) V ₂ O ₅ . Picos referentes às fases (●)V ₂ O ₅ (mássico) e (■) γ -Al ₂ O ₃ | 85 |
| Figura 24 | Difratogramas de raios X: (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) 10NbAl, (c) 2V/10NbAl, (d) 4V/10NbAl, (e) 8V/10NbAl, (f) V ₂ O ₅ . Picos referentes às fases (●)V ₂ O ₅ (mássico) e (■) γ -Al ₂ O ₃ | 86 |
| Figura 25 | Difratogramas de raios X: (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) 20NbAl, (c) 2V/20NbAl, (d) 4V/20NbAl, (e) 8V/20NbAl, (f) V ₂ O ₅ . Picos referentes às fases (●)V ₂ O ₅ (mássico), (■) γ -Al ₂ O ₃ | 87 |
| Figura 26 | Espectro de Raman para o padrão de V ₂ O ₅ | 89 |
| Figura 27 | Espectro de Raman para o padrão de Nb ₂ O ₅ | 89 |
| Figura 28 | Resultado do espectro de Raman para o suporte 5NbAl (A) e os catalisadores: 2V/5NbAl (B); 4V/5NbAl (C) e 8V/5NbAl (D)..... | 90 |
| Figura 29 | Resultado do espectro de Raman para o suporte 10NbAl (A) e os catalisadores: 2V/10NbAl (B); 4V/10NbAl (C) e 8V/10NbAl (D)..... | 91 |
| Figura 30 | Resultado do espectro de Raman para o suporte 20NbAl (A) e os catalisadores: 2V/20NbAl (B); 4V/20NbAl (C) e 8V/20NbAl (D)..... | 92 |
| Figura 31 | Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) 8V/5NbAl, (c) 4V/5NbAl, (d) 2V/5NbAl, (e) 5NbAl e (f) Nb ₂ O ₅ (mássico)..... | 94 |
| Figura 32 | Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) 8V/10NbAl, (c) 4V/10NbAl, (d) 2V/10NbAl, (e) 10NbAl e (f) Nb ₂ O ₅ (mássico)..... | 95 |
| Figura 33 | Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) 8V/20NbAl, (c) 4V/20NbAl, (d) 2V/20NbAl, (e) 20NbAl e (f) Nb ₂ O ₅ (mássico)..... | 96 |
| Figura 34 | Teste em branco em função da temperatura..... | 98 |
| Figura 35 | Atividade catalítica do suporte 5NbAl e dos catalisadores xV/5NbAl em função da temperatura de reação..... | 99 |
| Figura 36 | Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série xV/5NbAl e o suporte 5NbAl..... | 100 |
| Figura 37 | Atividade catalítica do suporte 10NbAl e dos catalisadores xV/10NbAl em função da temperatura de reação..... | 101 |
| Figura 38 | Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série xV/10NbAl e o suporte 10NbAl..... | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figura 39 Atividade catalítica do suporte 20NbAl e dos catalisadores $xV/20NbAl$ em função da temperatura de reação..... | 103 |
| Figura 40 Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série $xV/20NbAl$ e o suporte 20NbAl..... | 104 |
| Figura 41 Gráfico da temperatura versus a concentração de átomos de vanádio por nm^2 de catalisador para uma conversão de 10% de isopropanol, para todas as séries $xV/yNbAl$ | 105 |
| Figura 42 Gráfico da velocidade de formação de propeno em relação à concentração de átomos de vanádio por nm^2 de catalisador..... | 109 |
| Figura 43 Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 110 |
| Figura 44 Resultados da série $xV/5NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 111 |
| Figura 45 Comparação entre a série $xV/5NbAl$, para a formação de propeno na ODH do propano..... | 112 |
| Figura 46 Resultados da série $xV/10NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 114 |
| Figura 47 Comparação entre a série $xV/10NbAl$, para a formação de propeno na ODH do propano..... | 115 |
| Figura 48 Resultados da série $xV/20NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 116 |
| Figura 49 Comparação entre a série $xV/20NbAl$, para a formação de propeno na ODH do propano..... | 118 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Tabela 1 | Especificações dos gases utilizados nas caracterizações e medidas de atividade catalítica..... | 53 |
| Tabela 2 | Número de átomos de vanádio por nm ² impregnados em cada suporte, porcentagem teórica de V ₂ O ₅ , área superficial total e volume de poros dos suportes e catalisadores..... | 78 |
| Tabela 3 | Resultados da seletividade, rendimento e temperatura para uma conversão de 10% de isopropanol. Propeno (P); Acetona (A); Éter diisopropílico (E)..... | 106 |
| Tabela 4 | Resultado da Velocidade de formação dos produtos (VFP) em μmol.m ⁻² .min ⁻¹ para temperaturas próximas de 10 % de conversão do isopropanol em relação a concentração de óxido de nióbio no catalisador. Propeno (P)..... | 107 |
| Tabela 5 | Comparação de todos os materiais para conversões próximas a 10%..... | 118 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS | 20 |
| 2.2 MÉTODOS DE SINTESE DE CATALISADORES | 20 |
| 2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓXIDOS SUPORTES. | 25 |
| 2.3.1 Óxido de nióbio. | 25 |
| 2.3.2 Óxido de vanádio | 29 |
| 2.3.3 Óxido de alumínio..... | 31 |
| 2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE NIÓBIO | 33 |
| 2.5 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE ALUMÍNIO | 36 |
| 2.6 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO | 40 |
| 2.7 CATALISADORES À BASE DE Nb₂O₅, Al₂O₃ E V₂O₅..... | 43 |
| 3 OBJETIVOS | 52 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 53 |
| 4.1 GASES | 53 |
| 4.2 LÍQUIDOS | 53 |
| 4.3 SAIS PRECURSORES | 54 |
| 4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES | 54 |
| 4.4.1 Suportes | 54 |
| 4.4.2 Catalisadores | 55 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA..... | 57 |
| 4.5.1 Volumetria de nitrogênio | 57 |
| 4.5.2 Difractometria de raios X (DRX)..... | 61 |
| 4.5.3 Redução a temperatura programada (RTP)..... | 62 |
| 4.5.4 Espectroscopia Raman | 64 |
| 4.6 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA | 68 |
| 4.6.1 Reação de decoposição do isopropanol..... | 68 |
| 4.6.1.1 Alimentação dos reagentes..... | 69 |
| 4.6.1.2 Reator catalítico..... | 70 |
| 4.6.1.3 Análise dos produtos | 70 |

| | |
|---|-----|
| 4.6.1.4 Metodologia | 71 |
| 4.6.1.5 Cálculo da atividade catalítica | 71 |
| 4.6.2 Reação de desidrogenação oxidativa do propano | 72 |
| 4.6.2.1 Alimentação dos reagentes | 74 |
| 4.6.2.2 Reator catalítico | 75 |
| 4.6.2.3 Análise dos produtos | 75 |
| 4.6.2.4 Metodologia | 76 |
| 4.6.2.5 Cálculo da atividade catalítica | 76 |
| | |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 78 |
| 5.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO..... | 78 |
| 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) | 84 |
| 5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 89 |
| 5.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)..... | 93 |
| 5.5 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA..... | 98 |
| 5.5.1 Reação de decoposição do isopropanol | 98 |
| 5.5.1.1 Resultados da série $xV/5NbAl$ | 99 |
| 5.5.1.2 Resultados da série $xV/10NbAl$ | 101 |
| 5.5.1.3 Resultados da série $xV/20NbAl$ | 103 |
| 5.5.2 Reação de desidrogenação oxidativa do propano..... | 110 |
| 5.5.2.1 Resultados da série $xV/5NbAl$ | 110 |
| 5.5.2.2 Resultados da série $xV/10NbAl$ | 113 |
| 5.5.2.3 Resultados da série $xV/20NbAl$ | 115 |
| | |
| 6 CONCLUSÃO | 120 |
| | |
| REFERÊNCIAS..... | 122 |
| | |
| ANEXOS..... | 137 |
| | |
| ANEXO A - Distâncias interplanares da fase $\gamma-Al_2O_3$ e ficha JCPDS N.º 10-0425 | 138 |
| ANEXO B - Distâncias interplanares da fase V_2O_5 e ficha JCPDS N.º 09-387..... | 139 |

1 INTRODUÇÃO

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

A nióbia estequiométrica suportada tem sido utilizada como catalisador e como modificadora de propriedades metálicas (KO *et al.*, 1985). Vários estudos têm sido feitos visando aumentar a aplicação do nióbio na catálise heterogênea (TANABE, 1996). Pentóxido de nióbio hidratado, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, também chamado de ácido nióbico, possui fortes propriedades ácidas sobre as superfícies e vem sendo utilizado em diversas reações catalisadas por nióbio (TANABE, 1995).

Óxidos de nióbio aumentam notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida dos catalisadores quando são adicionados em pequenas quantidades como promotores (BURCH; SWARNAKAR, 1991). Sabe-se que a adição de nióbio sobre $\gamma-Al_2O_3$ melhora a acidez, a seletividade e a estabilidade térmica e, conseqüentemente, a atividade catalítica desses materiais (TANABE, 2003). Acima de tudo, óxidos de nióbio apresentam um pronunciado efeito como suportes de metais e de óxidos de metais de transição (WACHS *et al.*, 2003).

Óxidos mistos contendo nióbio e óxido de nióbio suportado sobre outros óxidos metálicos também são utilizados como aditivos em catalisadores industriais. Estudos recentes mostraram 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-se outros elementos, tais como vanádio, cromo e molibdênio (SMITS; SESHAN; ROSS, 1992).

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 periódicas semelhantes (SMITS *et al.*, 1995).

Catalisadores contendo nióbio têm sido cada vez mais utilizados em processos catalíticos, tais como oxidação seletiva, desidrogenação oxidativa de alcanos, desidratação, hidrogenação, esterificação, polimerização, etc (TANABE, 1995).

A atividade catalítica dos sistemas contendo nióbio suportado é decorrente das espécies de óxido de nióbio formadas na superfície do sólido (WACHS *et al.*, 2003). Acredita-se que as espécies de óxido de nióbio possuem a maior variedade de catalisadores citada em literatura. Entre vários motivos, está sua extensa variação de ligação, estabilidade, e

propriedades ácidas (JEHNG; WACHS, 1990). Diferentes energias de ligação do nióbio em vários óxidos de nióbio determinam suas propriedades catalíticas. Essas propriedades dependem dos métodos de preparação, conduzindo à formação de várias estruturas que são influenciados pelos materiais de partida, impurezas e interações com outros componentes. Contudo, todas estas combinações físico-químicas em conjunto afetam as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (reduzibilidade e acidez) dos sistemas catalíticos, contendo pentóxido de nióbio.

O Nb₂O₅ mássico e suportado em vários óxidos metálicos de transição, tais como Nb₂O₅/Al₂O₃, Nb₂O₅/SiO₂, Nb₂O₅/TiO₂, etc, são muito utilizados em processos catalíticos, como suportes ou também como fase promotora. As diferentes espécies estruturais do nióbio geram novas propriedades dos compostos de óxido de nióbio, exibindo atividade, seletividade e estabilidade diferenciada em diferentes reações (PAULIS *et al.*, 1999).

A cada dia vem crescendo o interesse pelos estudos de catalisadores de óxidos mistos em busca de melhores rendimentos e seletividades. Alguns dos óxidos como óxidos de nióbio, vanádio e alumínio vêm sendo estudados buscando melhor desempenho catalítico (PAULINO *et al.*, 2007; LEWANDOWSKA; BAÑARES, 2006; TRIGUEIRO *et al.*, 2006; CHARY *et al.*, 2003a; CHARY *et al.*, 2004; SMITS, 1995).

Os catalisadores à base de óxidos metálicos suportados geralmente são testados em reações de desidrogenação oxidativa (CAVANI; TRIFIRO, 1997). Geralmente esses materiais constituem-se de um 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 com os grupos hidroxilas presentes na superfície do suporte (WACHS; WECKHUYSEN, 1997; JEHNG; WACHS, 1990; HABER; LALIK, 1997).

Os óxidos de vanádio suportados constituem um grupo importante de catalisadores dentro da catálise heterogênea, 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) (MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998), na amoxidação de alquil aromáticos a nitrilos aromáticos (VO_x/TiO₂) (SANATI; ANDERSSON, 1990) e na redução seletiva catalítica de emissores de NO_x com NH₃ (V₂O₅-MoO₃/TiO₂) (LIETTI *et al.*, 1999).

As propriedades catalíticas do vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas,

magnéticas e catalíticas (HABER *et al.*, 1997). A estrutura molecular dos catalisadores de vanádio suportado depende do grau de hidratação, assim como do recobrimento superficial do suporte. Este recobrimento tem sido estudado sobre diferentes óxidos metálicos tanto experimentalmente (Raman, IR, XPS, ^{51}V NMR e UV-Vis DRS) como por cálculos teóricos (BOND; TAHIR, 1991). Para a determinação experimental do recobrimento superficial, a espectroscopia Raman é particularmente discriminatória entre as espécies de vanádio superficiais (VO_x) e os cristais de V_2O_5 (WACHS, 1996).

O comportamento catalítico dos óxidos de vanádio suportados na desidrogenação oxidativa de alcanos depende do alcano de partida, da natureza do óxido suportado e da cobertura de vanádio. Apesar de existirem numerosos estudos desses sistemas catalíticos, a natureza dos centros ativos ainda não está totalmente esclarecida (CORTEZ, BAÑARES, 2002).

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 do óxido de nióbio é a baixa mobilidade e redutibilidade das espécies de nióbio superficiais. O ponto de fusão do Nb_2O_5 é muito alto (1512°C). Porém, para os catalisadores é muito importante a temperatura de *Tamman* na qual os átomos superficiais começam a se difundir. Para o Nb_2O_5 é 620°C , que é mais alta que as temperaturas das reações catalíticas típicas (200 a 600°C) (WACHS *et al.* 2000). Ao comparar a temperatura de *Tamman* do Nb_2O_5 com a do V_2O_5 (209°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. Isto 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.

Aluminas ativas ou de transição constituem uma classe de materiais de extrema importância a inúmeras reações catalíticas, podendo atuar como catalisador ou como suporte catalítico para outros metais (GITZEN, 1970; RODRIGUES; ZACHARIAS, 1993). As aluminas são sólidos metaestáveis formados por aquecimento de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a temperaturas elevadas. São muito utilizadas na catálise por seu baixo custo, estabilidade a temperaturas relativamente elevadas e por sua versatilidade na obtenção de estruturas porosas. O suporte mais utilizado na catálise é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. É um suporte amorfo com estrutura de espinélio defeituoso, com camadas de íons O^{2-} em um sistema cúbico fechado e camadas de íons Al^{3+} , alguns com estrutura tetraédrica e outros com estrutura octaédrica. Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor e do tratamento térmico de transformação deste hidróxido em uma alumina de transição (OBERLANDER, 1984).

A desidrogenação oxidativa (DHO) de alcanos leves tem sido objeto de intensas pesquisas nos últimos anos (BETTAHAR *et al.*, 1996), devido à elevada demanda no mercado internacional por olefinas lineares leves, voltado principalmente para produção de polímeros (KUNG, 1995). Essa reação utiliza oxigênio na mistura reacional para formar as correspondentes olefinas sem reações paralelas ou consecutivas. Na DHO se superam as limitações termodinâmicas, permitindo condições de operação mais suaves e sem a necessidade da contínua regeneração do catalisador. Porém, o principal inconveniente desta reação é evitar a oxidação consecutiva do alcano de partida até óxidos de carbono (CO_x), implicando isto ao desenvolvimento de catalisadores com alta seletividade (CAVANI, BALLARINI, CERICOLA, 2007). Dentre os alcanos utilizados na DHO, o propano é aquele menos reativo para uma grande variedade de catalisadores (LOPEZ-NIETO, 2001; BLASCO *et al.*, 1995; PENA *et al.*, 2001).

Devido a esse cenário, formas alternativas, entre elas, o estudo de catalisadores vem sendo investigado em busca de suprir esta deficiência, com altos rendimentos e seletividades para olefinas lineares de baixo peso molecular. Os estudos neste campo têm sido dirigidos, para a obtenção das correspondentes olefinas por desidrogenação oxidativa ou visando à obtenção das olefinas por alcanos por diversos processos industriais (LIN, 2001; GRASSELLI, 2001; USHIKUBO, 2003).

Vários tipos de materiais e principalmente óxidos metálicos com propriedades catalíticas tem sido utilizados em busca de um melhor rendimento e seletividade na reação de DHO de alcanos lineares. Um exemplo disso são os catalisadores baseados em óxidos de

vanádio, nióbio, alumínio, molibdênio e de lantânio, fosfatos, argilas, zeólitas, entre outros (LATRÓNICA *et al.*, 2006; GASPAR *et al.*, 2006; ALBUQUERQUE A. *et al.*, 2006).

Dentro deste contexto, o projeto ora proposto apresenta interesse estratégico para a auto-suficiência do país para produtos petroquímicos como olefinas leves, através do desenvolvimento de novos catalisadores para reação de desidrogenação oxidativa do propano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma revisão sobre alguns conceitos sobre as propriedades físico-químicas e aplicações catalíticas dos compostos de óxido de nióbio, alumínio e de vanádio.

2.1 SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS

Na catálise heterogênea, uma superfície sólida pode conter sítios ácidos e/ou básicos individuais, que podem interagir entre si. Numa dada superfície, um tipo de sítio (ácido ou básico) pode prevalecer, mas ambos estão sempre presentes em pares conjugados. As descrições das propriedades ácidas e/ou básicas superficiais exigem a determinação da natureza (Lewis ou Brønsted), densidade, localização e distribuição das forças dos sítios.

Sítios ácidos e/ou básicos são geralmente gerados durante a síntese do catalisador, porém muitos pré-tratamentos podem mudar o número, natureza e/ou força dos sítios. É importante distinguir entre o número de sítios e a distribuição da força dos sítios ácidos ou básicos, pois tais modificações podem resultar, por exemplo, na decomposição de cátions inorgânicos ou orgânicos, troca iônica, redução ou oxidação de cátions, hidratação-desidratação e desidroxilação por reagentes em solução. Portanto, a escolha das condições específicas e definidas para caracterização é de maior importância.

Nos catalisadores, a força ácida ou básica é definida pela comparação das interações entre diferentes tipos de sítios e por diferentes moléculas sondas de referência. Diversos critérios podem ser considerados na seleção destas moléculas sondas: seu valor de pK deve ser adaptado à acidez ou basicidade da superfície estudada; o tamanho das moléculas sondas deve assegurar que todos os sítios sejam facilmente acessíveis e finalmente, sua interação com a superfície seja facilmente estudada pelas técnicas experimentais disponíveis. A desidratação da molécula sonda do isopropanol é um teste conveniente para o estudo da acidez e basicidade de sólidos.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE DE CATALISADORES

As características texturais e estruturais dos catalisadores são bastante sensíveis ao método de síntese empregado (CAUQUI; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992; PEREGO;

VILLA, 1997; GONZALES; LOPEZ; GÓMEZ, 1997;). Os métodos convencionais de preparação, especificamente aqueles para obtenção de óxidos metálicos suportados, procuram maximizar suas propriedades com a otimização da região efetiva do catalisador. Isto é feito através da ampliação da interface reagente/fase ativa/suporte, a partir da melhor dispersão da fase ativa (BRINKER; SCHERER, 1993).

Um dos métodos mais utilizados é a impregnação úmida onde a fase ativa (Ex.: V_2O_5) é impregnada sobre um suporte (Ex.: alumina ou nióbia) a partir de uma solução que contenha o precursor da fase ativa, geralmente um sal (Ex.: NH_4VO_3), dissolvido em água ou ácido. A preparação pode ser feita com excesso de solvente para dissolver o agente ativo ou com uma quantidade exata de volume da solução que corresponde ao volume poroso do suporte. Este método envolve três etapas. Primeiro, o contato do suporte com a solução por um certo período de tempo, para uma completa homogeneização. Segundo, a secagem do sistema para a remoção dos solventes e por último, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro processo de tratamento apropriado (PEREGO; VILLA, 1997; GONZALES; LOPEZ; GÓMEZ, 1997). Quando a solução é um sal organossolúvel ou alcóxido, dissolvido normalmente em álcool, é chamada de impregnação não aquosa (PEREGO; VILLA, 1997).

O método de co-precipitação é realizado através da precipitação simultânea da fase ativa (Ex.: $VOCl_3$), e o suporte (Ex.: cloridróxido de alumínio), com a adição de hidróxidos ou carbonatos como agentes precipitantes.

O método cerâmico baseia-se na obtenção de uma mistura sólida feita mecanicamente entre o agente ativo (Ex.: V_2O_5) e o óxido usado como suporte. Posteriormente é realizado um tratamento térmico para interagir as fases oxidadas presentes.

Devido à limitação das características do suporte as propriedades textuais e estruturais, bem como a concentração máxima da fase ativa que pode ser dispersa, ficam limitadas (BOND, 1997; GRZYBOWSKA-SWIERSKOSZ, 1997; WENT; LEU; BELL, 1992). Uma alternativa interessante para aumentar a extensão da região efetiva e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte é a utilização do processo sol-gel (SCHNEIDER *et al.*, 1994; BRINKER; SCHERER; 1993; CAUQUI; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992). A preparação de materiais catalíticos por este método, especificamente a preparação de suportes a partir de alcóxidos metálicos e a co-gelatinização com o precursor que tenha a fase ativa, seja ela metálica ou óxido, tem demonstrado ser uma metodologia útil para obtenção de sistemas catalíticos de boa atividade e seletividade (BRINKER; SCHERER; 1993; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992; MILLER; JOHNSTON; KO, 1994). A vantagem deste método, em relação aos convencionais, reside no fato de possibilitar um maior controle

de fatores envolvidos, na síntese de sólidos, os quais podem ser extremamente interessantes para a preparação de catalisadores (RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992). Estes fatores incluem: elevadas áreas superficiais, controle do tamanho dos poros, estabilidade textural e estrutural sob as condições de uso, distribuição da fase ativa superficialmente e não inserida na matriz do suporte, dispersão homogênea, controle de propriedades estruturais para a obtenção de formas cristalinas ou amorfas, pureza do sistema, controle da composição e propriedades mecânicas que possam ajustar nas condições operacionais (RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992).

O método sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou entre espécies moleculares, levando à formação de uma rede cristalina tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida (FLORY, 1953; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). A Figura 1 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel, segundo a abordagem descrita por Iler (ILER; 1979). Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 1-a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 1-b e 1-c) denominadas microgel. Estas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total (Figura 1-d). Nesta situação a viscosidade tende ao infinito e o sistema atinge o ponto de gel passando a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 1-e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (Figura 1-f).

Muitos sistemas catalíticos utilizam o processo sol-gel somente para a obtenção do suporte. A deposição da fase ativa é realizada através de outros métodos de impregnação. Porém, o óxido depositado na superfície facilmente se aglomera durante a preparação e sob as condições de reação. Um exemplo clássico é o V_2O_5 depositado sobre SiO_2 , onde as forças de interação superficiais são tão fracas que a dispersão da fase ativa é ruim e como consequência promove a formação de cristalitos de V_2O_5 (MENOM, 1994; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992). A melhor dispersão do sistema e conseqüentemente da atividade catalítica foi realizada por Baiker *et al.*, (1988) e Wokaun *et al.*, (1989), onde uma solução precursora do vanádio foi misturada ao sol da sílica, antes da gelatinização. Este método garantiu uma maior homogeneidade entre os óxidos. A partir daí, uma série de catalisadores óxidos ou metálicos suportados (SCHNEIDER, 1994; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992; MILLER; JOHNSTON; KO, 1994) foram preparados utilizando-se o método da co-gelatinização.

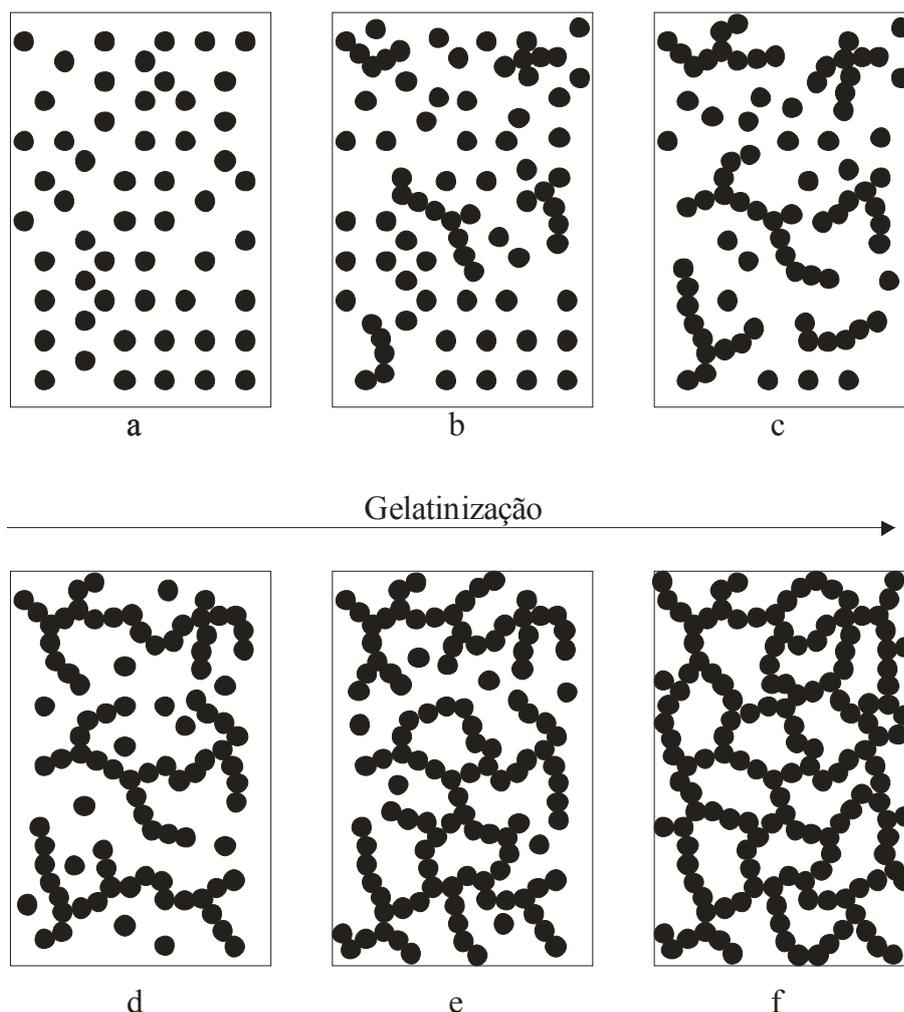


Figura 1 – Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

As propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo processo sol-gel são profundamente afetadas pelo processo de secagem. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura pode quebrar devido às forças capilares e interfacial entre a fase sólida e a fase líquida. Este colapso irreversível da rede leva a uma grande variação das propriedades mecânicas do material, a diminuição da área superficial e do volume poroso, e compromete a dispersão superficial da fase ativa (BRINKER; SCHERER; 1993; RODRIGUES-IZQUIERDO, 1992; ILER; 1979).

Estudos confirmaram que uma boa dispersão da fase ativa é fundamental para um bom desempenho catalítico (CENTI *et al.*, 1991; BOND *et al.*, 1979; BOSCH *et al.*, 1986; MONGKHONSI; KERSHENBAUN, 1998). A natureza cristalográfica do suporte e o método de preparação empregado são os principais fatores que levam à formação de vanádio em vários estados de oxidação, +3, +4 e +5, sendo o par redox V^{+4}/V^{+5} o responsável pelos

processos de oxidação que ocorrem na superfície do catalisador (CENTI *et al.* 1991, MONGKHONSI; KERSHENBAUN, 1998). Grandes esforços têm sido destinados para desenvolver métodos de preparação que maximizem a dispersão da fase ativa e promovam o par redox V^{+4}/V^{+5} .

Cristiane *et al.* (2002) realizou um estudo estrutural de uma série de amostras do sistema V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de V_2O_5 variando de 0 a 9% p/p, via método sol-gel, empregando-se NH_4VO_3 em ácido nítrico (pH = 1). Após solubilização, essa solução foi adicionada a uma outra composta de tetraisopropil-ortotitanato ($C_{12}H_{28}O_4TiO$) diluída em álcool isopropílico na razão molar 0,25. A razão molar água/alcóxido de titânio foi fixada em 10. A mistura resultante foi mantida sob forte agitação com aplicação de ultra-som por 1,5 minutos e seguida de repouso por 24 h em atmosfera de álcool isopropílico. Em seguida os catalisadores foram secados e calcinados de duas maneiras diferentes. A primeira fez-se uma secagem convencional, realizada à pressão ambiente, em uma estufa a $110^\circ C$ por 2 h e calcinado a $450^\circ C$ por 16 h. O produto gerado foi chamado de xerogel. A segunda etapa foi feita uma secagem supercrítica com CO_2 em uma autoclave operando a 85 atm e $250^\circ C$ por 2 h. Após este período o sistema foi relaxado mantendo-se um fluxo de CO_2 de 6,0 L/h por 1 h. Depois o material foi mantido a $110^\circ C$ por 2h e calcinado a $450^\circ C$ por 16 h obtendo-se assim o aerogel. Os resultados das isotermas de N_2 a $-196^\circ C$ obtidos para os xerogéis foram todas do tipo II com histerese tipo H2, classificação da IUPAC (GREGG *et al.*, 1982). A capacidade de adsorção aumentou significativamente com o acréscimo da concentração de vanádio, variando de $64\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, para o TiO_2 puro, até $110\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para amostras com 9% em V_2O_5 . Os aerogéis também apresentaram isotermas do tipo II, porém com histerese do tipo H1 e com capacidade de adsorção duas vezes superior ($300\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Os resultados da distribuição do tamanho de poros a partir das isotermas de adsorção utilizando-se o método BJH, mostrou uma distribuição monomodal para todos os xerogéis com a diminuição do diâmetro médio de poros na medida em que a concentração de vanádio aumentou, variando de 70 \AA , para amostras de TiO_2 puro, a 20 \AA para amostras com 9% em V_2O_5 . Nos aerogéis, a distribuição de tamanho de poros, com exceção da amostra contendo 3%, se estende por todo o intervalo de mesoporos. A amostra contendo 3% apresentou poros com raios entre 80 a 100 \AA . Acrescenta-se ainda um aumento significativo dos valores de área com o teor de vanádio para os xerogéis e aerogéis em relação à titânia pura, o que segundo Went *et al.* (1992) e Amidris *et al.* (1996), ocorre ao contrário com materiais obtidos pelo método de impregnação, onde estes valores tendem a permanecerem próximos ao de seu suporte, para baixos teores de vanádio e passam a diminuir com o aumento deste teor. Os aerogéis apresentaram áreas

específicas e porosidades mais elevadas, além de poros com morfologia regular com cilindros abertos nas extremidades. O colapso da textura porosa dos géis foi reduzido pela remoção dos solventes em condições supercríticas. Os valores encontrados são até três vezes superiores aos valores médios apresentados na literatura por pesquisadores que utilizam métodos convencionais de impregnação na preparação dos catalisadores (DIAS *et al.*, 1995; ANDERSSON, 1982; HAUSINGER *et al.*, 1988; CAVANI *et al.*, 1988). Nesses trabalhos publicados, as médias dos resultados de área específica foram de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para composições próximas de 3% de vanádio e $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para concentrações de 9%. Quanto aos resultados de difração de raios X (DRX), não foram observados picos associados ao V_2O_5 cristalino em nenhuma das amostras, indicando que o óxido de vanádio poderia estar disperso na superfície da titânia numa forma amorfa ou como cristalitos com dimensão inferior de 5 nm. Outro fator que pode ser observado seria a boa dispersão do vanádio na matriz TiO_2 que contribuiu para um aumento do número de espécies V^{+4} e V^{+5} no catalisador, implicando num aumento do número dos sítios ativos para as reações de oxidação. As características físico-químicas analisadas mostram a eficácia da utilização do método sol-gel na preparação de catalisadores destinados à catálise de oxidação. Isto ficou claro quando se analisou o resultado das características texturais, onde se obteve áreas superficiais de até $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para xerogéis, resultado superior à média daqueles encontrados na literatura para catalisadores obtidos via métodos cerâmicos convencionais (NOBBENHUIS *et al.*, 1994; ANDERSSON, 1982; DALL'ACQUA *et al.*, 1998). A utilização do método aerogel ampliou ainda mais as propriedades texturais dos sólidos através do aumento da área BET garantindo assim, uma melhor dispersão do vanádio no suporte na forma de um maior número de espécies de vanádilos monoméricos.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓXIDOS SUPORTES

2.3.1 Óxido de nióbio

O desenvolvimento de estudos relativos à síntese, caracterização e aplicação de catalisadores contendo nióbio foi possível graças a grande evolução das técnicas físico-químicas que permitiram a análise estrutural do nióbio como suporte ou como componente ativo em catalisadores 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 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°C), porém, para os catalisadores é muito importante a temperatura de *Tamman* em que os átomos superficiais começam a se difundir. A temperatura de *Tamman* do Nb_2O_5 é 620°C , que é mais alta que as temperaturas das reações catalíticas típicas (200 a 600°C) (WACHS *et al.*, 2000). Ao comparar a temperatura de *Tamman* do Nb_2O_5 com a do V_2O_5 (209°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 uma característica favorável para os catalisadores. Porém, em alguns casos, se os catalisadores são utilizados em reações na fase líquida ou têm que trabalhar em temperaturas muito elevadas durante a reação ou regeneração, espécies de vanádio superficiais podem ser também facilmente removidas da superfície do catalisador. Dependendo do processo catalítico, catalisadores contendo nióbio parecem ser mais atrativos.

A redução do Nb_2O_5 com hidrogênio inicia-se na temperatura próxima de 800°C . Porém, para a redução do Nb_2O_5 mássico para Nb metálico é necessário 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 2. 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, estão amplamente descritas na literatura. Como um resultado destas diferentes estruturas e propriedades, compostos de nióbio exibem unicamente, seletividade e estabilidade para muitas reações catalíticas diferentes (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

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 ($H_0 \leq -5,6$) (TANABE, 1987) e foi recentemente descrito por Ushikubo (2000). Jehng e Wachs (1990) estudaram a acidez do Nb_2O_5 mássico suportado por Raman e IR de piridina adsorvida. Eles 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 levemente distorcidos, bem como os sítios de NbO_7 e NbO_8 estão associados com os centros de Brønsted (bandas Raman em 500 a 700 cm^{-1}).

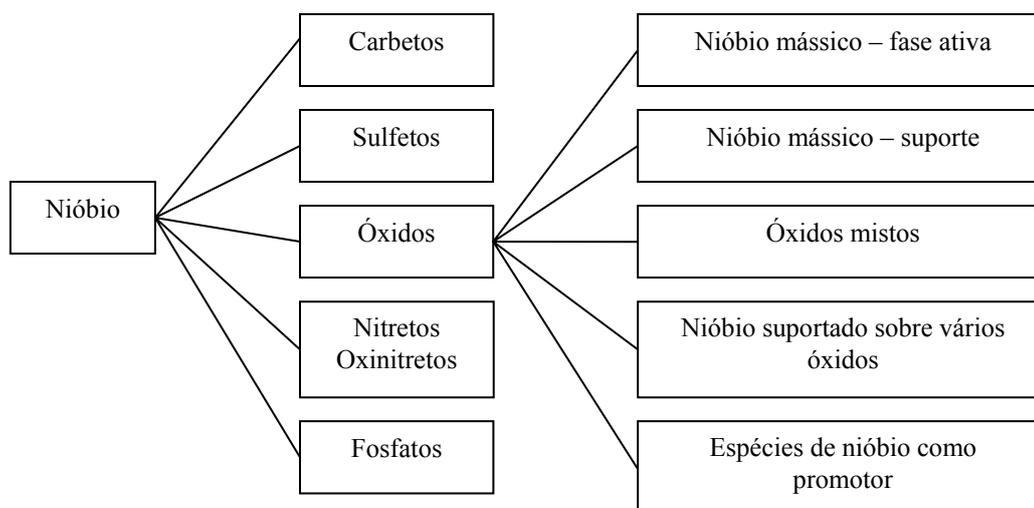


Figura 2 – Natureza química e espécies de nióbio utilizadas na catálise heterogênea

Óxido de nióbio (V) hidratado pode ser preparado por vários métodos. O material de partida utilizado na síntese, bem como as impurezas e o método de preparação influenciam não apenas nas propriedades texturais, mas também na estrutura (fase cristalina) e, portanto, nas propriedades ácidas do Nb_2O_5 (KO; WEISSMAN, 1990). A força dos sítios ácidos depende do método 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 os estados de oxidação e sua estabilidade). A estabilização do nióbio influencia as propriedades catalíticas dos óxidos. Para obter 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, à alta estabilidade das espécies do nióbio protege os catalisadores contra 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 3), começando-se por uma fase amorfa do nióbio na temperatura de 200°C , que se cristaliza 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 à 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-Nb₂O₅, 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 ocasionadas por defeitos da rede cristalina. As fases de Nb₂O₅ (H, M e B) formadas a altas temperaturas também apresentam difratogramas de DRX similares. As micrografias de alta resolução das fases M e H do Nb₂O₅ mostram que a natureza da fase M do Nb₂O₅ 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 alta e baixa temperatura, sendo a alta temperatura a 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 (reduzibilidade e acidez) dos sistemas catalíticos contendo pentóxido de nióbio. Para Nb₂O₅ 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 o Nb₂O₅ 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 TT-Nb₂(O,Y)_{5+n} foram observados em DRX. Por outro lado, quando a interação nióbia-sílica ocorre pelo depósito físico da nióbia sobre uma camada fina de sílica, a fase TT-Nb₂(O,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 Nb₂O₅ superficial, fazendo com que a monocamada de Nb₂O₅ se reduza com mais dificuldade sobre a sílica (BURKE *et al.*, 1987), onde o pico de redução da amostra do Nb₂O₅ mássico a 880°C se desloca para uma temperatura ao redor de 1000°C, quando uma monocamada de Nb₂O₅ foi depositada sobre SiO₂.

O efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades do Nb₂O₅ foi estudado por (PAULIS *et al.*, 1999). O óxido de nióbio foi preparado a partir de uma solução do precursor NbCl₅ em etanol. 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 Nb₂O₅. Os resultados da análise de difratometria de raios X (DRX) das amostras, nas respectivas temperaturas de calcinação, apresentaram diferentes fases cristalinas, tais como hexagonal (500°C), ortorrômbica (700°C) e monoclinica (900°).

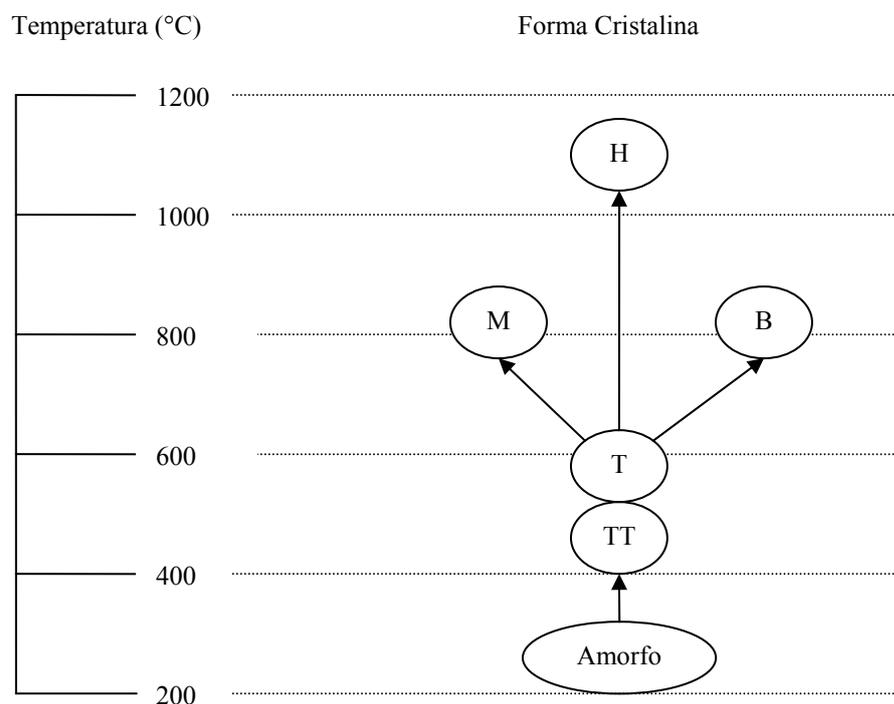


Figura 3– Formas cristalinas do Nb_2O_5 em função da temperatura de calcinação (KO; WEISSMAN, 1990).

2.3.2 Óxido de vanádio

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; WITKO; TOKORZ, 1997).

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, devido aos processos de oxidação e redução. Acredita-se que 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; WITKO; TOKORZ, 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; WITKO; TOKORZ, 1997).

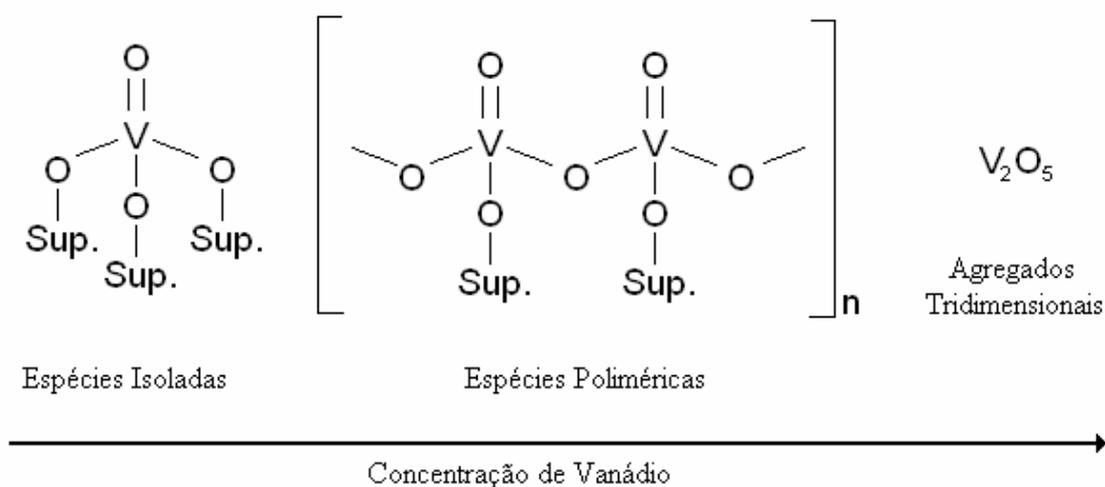


Figura 4 – Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO_4 monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina (Sup = Suporte).

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 cátion do suporte. A Figura 4 mostra uma representação esquemática das espécies superficiais de vanádio (WENT; LEU; BELL, 1992). Para 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 +5 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 $\text{V}=\text{O}$, pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ e $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. O vanádio se encontra no estado de oxidação +5 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 uma melhoria na atividade catalítica e tornar o catalisador mais seletivo.

2.3.3 Óxido de alumínio

Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes (BAUMANN *et al.*, 2005; AUROUX; GERVASINI, 1997).

As aluminas são sólidos metaestáveis formados por aquecimento do $Al(OH)_3$ a temperaturas elevadas. São muito utilizadas em catálise pelo seu baixo custo, estabilidade a temperaturas relativamente elevadas e pela sua versatilidade para obtenção de estruturas porosas. O suporte mais utilizado na catálise é a $\gamma-Al_2O_3$, sendo este um sólido quase amorfo com estrutura de espinela defeituosa, com camadas de íons O^{2-} em um sistema cúbico fechado e camadas de íons Al^{+3} , algumas com estrutura tetraédrica e outras com estrutura octaédrica (GATES, 1992; MORTERRA; MAGNACCA, 1996). Diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para aluminas calcinadas livre de água (AUROUX; GERVASINI, 2003): fases alfa (α), gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kappa (κ), e chi (χ). Dentre estas fases, $\alpha-Al_2O_3$ é a mais comum e termodinamicamente mais estável, remetendo-se usualmente a esta fase quando referindo-se simplesmente a alumina (GLEITER, 2000; LODZIANA *et al.*, 2003).

A estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a $\gamma-Al_2O_3$, uma forma policristalina com alta área superficial específica e propriedades estruturais e aplicações industriais bastante diferenciadas da $\alpha-Al_2O_3$, estando estas principalmente relacionadas a catalisadores.

Atualmente, a principal matéria-prima para a produção da alumina é a bauxita, disponível em quantidades quase ilimitadas por todo o mundo. A bauxita é formada basicamente de óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro e outras impurezas. O

método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado no processo Bayer, que foi desenvolvido para o refinamento do alumínio no século XIX.

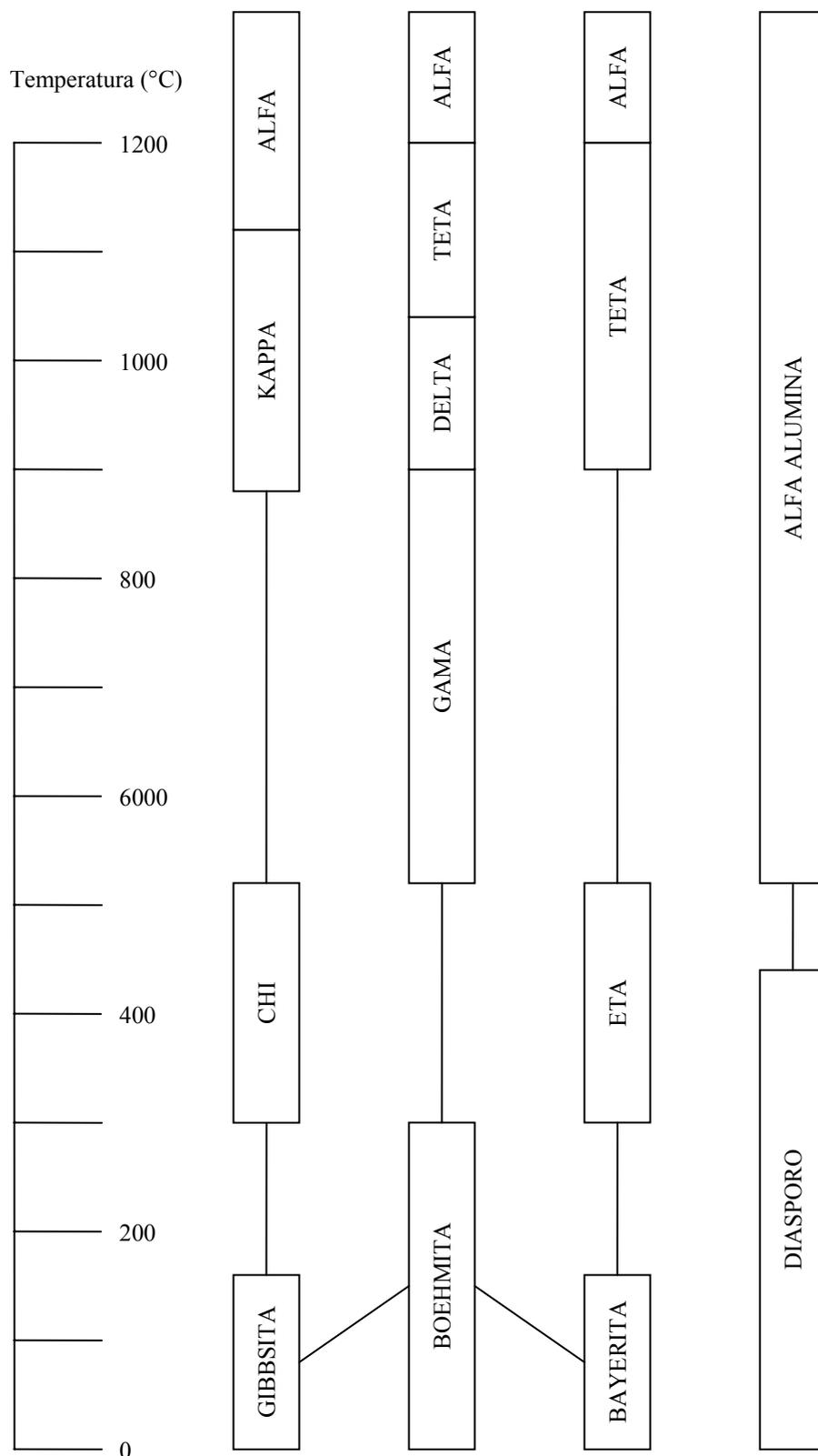


Figura 5 – Sequência de desidratação dos hidratos de alumina.

Dependendo do depósito de bauxita, hidratos de alumina intermediários no processo são produzidos com diferentes teores de água de cristalização. A seqüência de transição pela qual o hidrato deve passar dependerá de seu grau de hidratação. A seqüência de transformações de fase que ocorrem em atmosfera de ar seco ou durante a evaporação, quando hidratos de alumina são aquecidos sucessivamente a altas temperatura, são:

- α -Trihidrato passa a α -monohidrato, χ -, γ -, κ -, θ -, α -alumina
- β -Trihidrato passa a α -monohidrato, η -, θ -, α -alumina
- α -Monohidrato passa a γ -, δ -, θ -, α -alumina
- β -Monohidrato passa a α -alumina

A Figura 5 mostra a seqüência de desidratação em função da temperatura. As temperaturas são, entretanto, dependentes da taxa de aquecimento, atmosfera, tamanho e pureza das partículas do hidrato. A alumina obtida tem um diâmetro de partícula que varia de 40 a 100 μm , sendo, normalmente, a α -alumina a principal forma cristalina.

2.3 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE NIÓBIO

A nióbia estequiométrica suportada tem sido utilizada como catalisador e como modificadora de propriedades metálicas (KO *et al.*, 1985). Vários estudos têm sido feitos visando aumentar a aplicação da nióbia em catálise (TANABE, 1993; TANABE, 1996). Pentóxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 à base de nióbio são os efeitos promotores 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 suporte 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.

A preparação de óxidos de nióbio, exibindo altas áreas específicas, abriu novas possibilidades em sua aplicação como suporte para várias fases ativas. Nióbia é um típico óxido que apresenta forte interação metal-suporte. A lista de artigos dedicados à aplicação de óxido de nióbio como suporte é grande. As seguintes aplicações de metais suportados sobre nióbia 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 nióbia melhoram com a adição desses elementos. Esses tipos de nióbia 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. Como por exemplo, podemos citar os catalisadores de vanádio suportado sobre nióbia. Os óxidos de vanádio podem ser depositados sobre uma grande área superficial de um suporte envolvendo a nióbia pela reação com as hidroxilas superficiais, por exemplo, no caso do precursor 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 nióbia estão entre os sistemas catalíticos mais ativos para essa reação (DEO; WACHS, 1994). Essa alta reatividade está associada com a facilidade de redução da ligação V-O-Nb e reflete o potencial redox favorável do suporte nióbia em comparação com a baixa redutibilidade dos suportes como sílica e alumina. O potencial redox do suporte nióbia também aumenta a propriedade redox de outras espécies de óxidos de metais.

A forte interação entre nióbia 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 nióbia não apresentam atividade suficiente quando comparada com a de outros suportes, tais como, alumina, zircônia e titânia, na reação no estado sólido (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 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHO). Os catalisadores foram preparados com quantidades de Cr_2O_3 variando desde 1 a 10% p/p 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% p/p de Cr_2O_3 e a 326°C para 2% p/p de Cr_2O_3 , e o perfil de redução não se modifica a partir de 5% p/p de Cr_2O_3 . A desidrogenação oxidativa do propano foi realizada sobre as amostras de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ nas temperaturas de 400 a 450°C. Os resultados da DHO de propano revelaram que a conversão aumenta para concentrações com até 3% p/p 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 a 88%, não sendo significativamente afetada pela concentração de Cr_2O_3 sobre o suporte.

As propriedades físico-químicas do óxido de nióbio superficial depositado podem ser pouco diferentes daquelas encontradas em fases de Nb_2O_5 puro, e também podem influenciar consideravelmente as propriedades dos óxidos suportes (WACHS, 1989). No caso de fases de óxidos de nióbio superficiais, estes dão estabilidade térmica aos óxidos suportes a elevadas temperaturas (MURRELL; GRENOBLE, 1983; WACHS; 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 alquilação) 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 dos sistemas influencia nas 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 Brønsted. Os sítios ácidos superficiais estão presentes em todos os sistemas dos óxidos de nióbio suportados, mas os sítios ácidos de Brønsted superficiais foram identificados apenas para os sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, que se comportam como sítios ácidos e no sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ como sítios redox, durante as reações de oxidação parcial.

O efeito promotor de Nb_2O_5 como um aditivo para um catalisador de $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ foi reportado por Burch e Swarnaka (1991) e investigado na reação de desidrogenação oxidativa de etano. Sistemas catalíticos à base de $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (razão atômica = 6:3:1) mostram atividade catalítica maior do que o óxido misto $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ (razão atômica = 6:3) a 390°C , com seletividade para etileno de 81% para o sistema com nióbio e 61% para o sistema sem o nióbio. Nesse sistema a fase ativa é composta por MoO_3 e V_2O_5 . O papel do Nb_2O_5 foi aumentar a atividade intrínseca da combinação de Mo-V e melhorar a seletividade, inibindo a oxidação total do etano a dióxido de carbono. De acordo com (DESPONTS; KEISKI; SOMORJAI, 1993) a presença dos três óxidos (MoO_3 , V_2O_5 e Nb_2O_5) juntos se faz necessário para se ter um catalisador seletivo e ativo, sendo que para uma seletividade de 93%, a razão de Mo:V:Nb foi de 19:5:1.

Ross, Smits e Seshan (1993) estudaram o acoplamento oxidativo do metano, que é uma importante reação para utilizar gás natural como fonte de matéria-prima do metano e descobriram que a adição de nióbio ao sistema Li/Mg melhora significativamente a atividade catalítica nesta reação.

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 (UTSUNIMIYA *et al.*, 1977).

2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE ALUMÍNIO

Uma das principais aplicações da alumina na catálise é a sua função como suporte devido às características necessárias para uma boa atividade, ela pode fornecer alta área específica, custo baixo, estrutura estável a altas temperaturas, entre outras. Existe um grande número de estudos reportados na literatura a respeito deste material.

Heracleus, Lemonidou e Lercher (2004) estudaram o efeito da concentração de MoO_3 com 20% p/p sobre Al_2O_3 como suporte 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 Al_2O_3 . O sólido resultante foi seco a $120^\circ C$ e calcinado a $650^\circ C$ por 6h. As caracterizações por difratometria de raios X (DRX), para ambas amostras, exibiram picos característicos da $\gamma-Al_2O_3$. Os resultados de atividade catalítica na desidrogenação oxidativa do etano mostraram que os principais produtos da reação foram C_2H_4 , CO_2 , CO e H_2O . O catalisador 20Mo/Al apresentou uma conversão de 48% a $600^\circ C$, porém a alumina alcançou uma conversão de 28% na mesma temperatura. Para baixas conversões, o principal produto da reação para 20Mo/Al foi etileno com seletividade de 90%, enquanto que para Al_2O_3 , a seletividade para olefina não excedeu 12%, dando lugar à elevada seletividade de 34 e 54% para CO_2 e CO , respectivamente. Baseados nesses resultados, os autores concluíram que os sítios com forças ácidas mais fracas (comparados com os da alumina), gerados pelo Mo, facilitam a dessorção do etileno, aumentando assim sua seletividade na reação de desidrogenação do etano.

Abello, Gomes e Ferreti (2001) estudaram a influência do teor do molibdênio (3 a 13% p/p de MoO_3) sobre o suporte $\gamma-Al_2O_3$ 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 ao óxido misto $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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. As propriedades ácidas e básicas dos diferentes catalisadores foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol. A desidratação a propeno 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 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. Os resultados catalíticos na DHO 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 para propileno diminuiu em consequência do aumento da seletividade a CO. A formação de CO_2 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 DHO do propano. O estado de oxidação do molibdênio poderia também ser importante nas propriedades catalíticas, ser 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 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, tendem a zero com a extensão da redução do molibdênio.

Latrónica *et al.*, (2006) utilizaram argilas suportadas por alumínio e dopadas com lantânio em diferentes proporções. A argila utilizada possuía cerca de 80% de cálcio e algumas proporções de sódio e potássio. Foi selecionada uma fração maior que 450 µm. Esta fração não continha partículas maiores do que 2000 µm e 80% da mesma, sendo menor do que 1000 µm e se denominou PICL-M. O suporte foi preparado por hidrólise básica de uma solução de AlCl₃ (1,0 mol/L) com solução de NaOH (0,4 mol/L) para obter uma relação Al/Argila igual a 5 mol/g, obtendo-se a PICL-Al. Tanto a argila PICL-M_{calcificada} como o PICL-Al foram calcinadas em forno em atmosfera de ar a uma taxa de 1°C/min de 100 a 600°C. A PICL-Al foi impregnada pelo método de impregnação via úmida com solução aquosa do precursor do La. A quantidade de solução utilizada foi necessária para obter as razões La₂O₃/PICL-Al (p/p) de 1%, 2% e 3%. Os sólidos obtidos foram calcinados a 600°C. A fim de melhorar a resistência mecânica e poder selecionar um adequado tamanho de partícula para os ensaios de DHO do propano, os catalisadores foram extrusados. Como material aglomerante, foi utilizado 20% (p/p) do mineral argiloso de partida. De forma similar se extrusou a PICL-Al dando lugar à amostra PICL-Al-ex para poder comparar com a não extrusada. Em todos os casos se comprova que o aumento da temperatura aumenta a conversão de propano e diminui a seletividade para propeno. Os resultados de atividade catalítica revelaram que o material óxido suportado foi muito superior a do mineral puro calcinado, fato este que pode estar associado ao aumento da área específica promovida pela adição da alumina. A queda da seletividade a propeno diminui com a presença do mineral argiloso de partida. O material PICL-Al extrusado provoca uma diminuição na conversão a todas as temperaturas estudadas, porém manteve a seletividade a propeno similares a de PICL-Al sem extrusar. A incorporação de La sobre a PICL-Al extrusada provocou, em geral, uma diminuição na conversão e um aumento na seletividade a propeno para conversões de propano de 10%, 20% e 30%, porém, em linhas gerais, se observou uma tendência em aumentar o rendimento com o aumento da quantidade de La incorporado a PICL-Al. O catalisador com 3% de La foi o que apresentou o melhor desempenho (T = 600°C, conversão de propano = 36%, seletividade = 16%).

Gaspar *et al.*, (2006), prepararam catalisadores impregnados com 3% p/p de óxido de cromo em suportes de Al₂O₃ e ZrO₂/Al₂O₃ calcinados a 550°C e com diferentes teores de potássio (0 - 4%), empregando-se como sais precursores Cr(NO₃)₃, KNO₃ e K₂CrO₄. Os

catalisadores foram preparados por impregnação em rota-vapor de solução aquosa dos precursores de cromo com o suporte (15mL solução/g), resultando teores nominais de 3% de Cr e 0,7 a 4% de K. Nos catalisadores com menor teor de potássio (0,7% K) foram utilizadas soluções de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e KNO_3 , enquanto que nos de maior teor (3 a 4% K) foi utilizada solução de K_2CrO_4 . As amostras foram designadas pela sigla CrXY, onde X representa o sal precursor (N: nitrato de cromo, K: nitratos de cromo e potássio ou C: cromato de potássio) e Y representa o suporte (Al: Al_2O_3 e ZrAl: $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Após o preparo, os catalisadores foram secos em estufa por uma noite e calcinados a 500°C . Os perfis de dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD- NH_3) mostraram que em ambos os sistemas, os catalisadores preparados com nitrato de cromo apresentaram ombros de dessorção em temperaturas maiores, sugerindo a presença de sítios com forças ácidas distintas. No sistema Cr/ Al_2O_3 , eles observaram uma relação linear entre o aumento do teor de potássio e a queda na quantidade de sítios ácidos. Para os catalisadores Cr/ $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a queda na quantidade de sítios ácidos foi a mais acentuada com adição de potássio. Neste sistema, partículas de cromo interagem com a zircônia e com a alumina, apresentando comportamentos distintos na distribuição da acidez superficial. Isto foi atribuído ao teor de ZrO_2 no suporte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (6,8% p/p) menor que o necessário para a obtenção da monocamada completa (MARQUES *et al.*, 1999). Além disso, foi verificada uma menor concentração de hidroxilas na superfície da zircônia do que na alumina. Ambos os fatores foram dados como responsáveis pela queda acentuada da dessorção de NH_3 no sistema Cr/ $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para a quantificação das espécies de Cr^{+3} amorfas, realizada por quimiossorção de O_2 a baixa temperatura (HARTMANN; KEVAN, 2002), foi observado para os dois sistemas catalíticos uma diminuição da quimiossorção de O_2 com o aumento do teor de potássio, que foi atribuído à interação do potássio com os grupos O^{-2} do suporte, adjacentes ao cromo e que formam o sítio ativo (COLUCCIA *et al.*, 2005). O resultado mostrou que a adição de potássio modificou os sítios ativos Cr^{+3} amorfos. Esta alteração pode ter ocorrido em uma fração de sítios específicos modificada pelo potássio, com conseqüente decréscimo na quimiossorção de O_2 , e/ou a agregação dos sítios Cr^{+3} amorfos. Em ambos os sistemas catalíticos (Al_2O_3 e ZrAl: $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi observado um aumento da atividade catalítica, na DHO do propano, com a adição de 0,7% de K. No suporte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ o acréscimo na atividade foi bem superior ao verificado na alumina. No entanto, a adição de 3 a 4% p/p de K resultou numa queda expressiva da atividade catalítica. Todos os catalisadores foram altamente seletivos a propeno para 10% de conversão, com exceção do catalisador com maior teor de potássio (4% p/p) no sistema $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CrCZrAl). Para o catalisador com potássio, este comportamento se deve

a provável interação do potássio com os grupos O^{-2} dos suportes da alumina e da zircônia, e pela diferença de concentração de hidroxilas superficiais nos dois suportes. A estabilidade dos catalisadores foi testada durante aproximadamente 24 horas, em uma faixa de conversão de 20 a 30%, observando maior estabilidade para o catalisador com 0,7% p/p de K preparados com nitrato de cromo suportados em Al_2O_3 e em ZrO_2/Al_2O_3 . Cutrufello *et al.*, (2005) realizaram a desidrogenação oxidativa do propano em catalisadores não reduzidos previamente. Os resultados mostraram um aumento da conversão nos primeiros minutos de contato com o propano e foi identificada a produção de CO_2 . Os autores sugeriram a redução do Cr^{+6} pelo alcano com formação de sítios ativos para desidrogenação. O aumento da atividade do catalisador CrKAl no início da reação se deve, provavelmente, a uma alteração da distribuição de sítios do cromo por interação com o propano. Gaspar *et al.*, (2006), destacou a maior estabilidade na conversão para os catalisadores com 0,7% p/p de K, sugerindo que essa concentração de potássio resulta na formação de sítios ativos mais estáveis, embora em menor número que nos catalisadores sem potássio.

2.5 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO

Uma das grandes aplicações do vanádio catálise heterogênea é o seu efeito promotor, devido a sua grande reatividade.

Chary *et al.*, (2003a) prepararam catalisadores com 2,5 a 12,5% p/p de V_2O_5 suportado sobre ZrO_2 obtido pela calcinação de hidróxido de zircônia a $500^\circ C$ por 5 h. 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 a temperatura programada mostraram apenas um único pico de redução em todas as amostras, atribuindo às mesmas espécies 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 do que o V_2O_5 mássico e a redutibilidade do 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% p/p e 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.

Pieck, Bañares e Fierro (2004) trabalharam recentemente no sistema V_2O_5/ZrO_2 para avaliar as propriedades catalíticas na reação de desidrogenação oxidativa de propano. Os teores de óxido de vanádio foram de 0,2 a 2,0 monocamadas sobre o suporte e a temperatura de calcinação foi 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. 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 das áreas específicas. Através da espectroscopia de fotoemissão por raios X, os autores observaram que a proporção de íons V^{+4} diminui à medida que o teor de vanádio aumenta nos catalisadores calcinados desde 500 a 650°C. Esta técnica mostrou que ainda 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 das espécies de vanádio superficiais deslocou-se para temperaturas mais elevadas, indicando a formação da fase V_2O_5 cristalina. Para a série calcinada a 650°C, observou-se à presença de ZrV_2O_7 para o catalisador com duas monocamadas de vanádio e a presença de V_2O_5 e ZrV_2O_7 para o catalisador com uma monocamada 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 à presença de uma fase cristalina de óxido de vanádio.

Albuquerque *et al.*, (2006), sintetizaram catalisadores utilizando uma zeólita MCM-22 contendo átomos de vanádio estruturais ou em posição de troca iônica. O gel de síntese para a preparação do [Al]-MCM-22 (composição molar: 1,0 SiO_2 : 0,02 Al_2O_3 : 0,20 NaOH: 0,60 HMI: 30 H_2O) e do [V,Al]-MCM-22 (composição molar: 1,0 SiO_2 : 0,02 Al_2O_3 : 0,03 $VOSO_4$: 0,30 NaOH: 0,60 HMI: 30 H_2O) foi preparado seguindo o procedimento adaptado de Marques *et al.*, (1999). As amostras de [Al]-MCM-22 calcinadas foram modificadas com íons Na^+ , K^+ ou NH_4^+ enquanto que as amostras de [V,Al]-MCM-22 calcinadas foram modificadas com íons Na^+ ou NH_4^+ . Todas as amostras foram tratadas a 500°C por 6h para eliminação dos ânions e para decomposição do NH_4^+ quando pertinente. As amostras foram nomeadas Na-

[Al]-MCM-22, K-[Al]-MCM-22, H-[Al]-MCM-22, Na-[V,Al]-MCM-22 e H-[V,Al]-MCM-22, respectivamente. VO-[Al]-MCM-22 foi preparado por troca iônica do zeólito [Al]-MCM-22 com solução 0,1 M de VOSO_4 . Os resultados encontrados por Albuquerque *et al.*, (2006) em DRX para o [V,Al]-MCM-22, VO-[Al]-MCM-22 e o [Al]-MCM-22, foi de uma cristalinidade de 100%, 66% e 78%, respectivamente. De acordo com a quantidade total de NH_3 dessorvida (TPD- NH_3) entre as amostras de [Al]-MCM-22 modificadas por troca iônica com cátions, a mais ácida foi a H-[Al]-MCM-22, seguida pela VO-[Al]-MCM-22, Na-[Al]-MCM-22 e K-[Al]-MCM-22. Das amostras com vanádio estrutural, aquela com maior número de sítios ácidos foi a [V,Al]-MCM-22. Esse fato pode ter ocorrido porque essa foi a amostra que tinha a maior quantidade de vanádio e, portanto, a maior quantidade total de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A amostra H-[V,Al]-MCM-22 apresentou uma quantidade de sítios ácidos ligeiramente menor, seguido da amostra Na-[V,Al]-MCM-22, que teve parte dos seus sítios ácidos de Brønsted trocados por Na^+ . Os vanadoaluminossilicatos apresentaram um maior número de sítios ácidos que os aluminossilicatos, devido a uma maior quantidade de alumínio. Este fato foi associado à presença de uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis, que aumentou a acidez global da amostra. A amostra VO-[Al]-MCM-22, apresentou a menor quantidade de vanádio e uma acidez comparável à dos aluminossilicatos. Os resultados dos testes catalíticos na ODH, realizados nas temperaturas de 350 a 560°C, mostraram a formação de propeno, óxidos de carbono (CO e CO_2), eteno e metano. Das amostras [Al]-MCM-22, aquela com vanádio, VO-[Al]-MCM-22, foi a que apresentou a maior conversão, porém sua seletividade a propeno foi bastante baixa a altas temperaturas devido à formação de subprodutos. As amostras com metais alcalinos, K-[Al]-MCM-22 e Na-[Al]-MCM-22, foram mais seletivas a propeno. O catalisador com potássio, apesar de ser menos ácido do que àquele com sódio, foi o mais ativo por possuir sítios ácidos mais fracos que favoreceram a produção de propeno na DHO do propano. Segundo Bandeira *et al.* (1997), a presença de sítios ácidos de Brønsted de diferentes forças nas estruturas das zeólitas proporciona um comportamento diferente na DHO. Segundo estes autores, a adsorção da molécula de propano sobre a superfície do catalisador, ocorre preferencialmente através da ligação C-H em sítios ácidos mais fracos e pela ligação C-C em sítios ácidos mais fortes. Dessa forma, a desidrogenação (via clivagem 1,3) deve ocorrer sobre sítios ácidos fracos formando propeno e, sobre sítios ácidos fortes, o craqueamento (via clivagem 1,2) formando metano e eteno. Das amostras de vanadoaluminossilicatos, a que apresentou maiores conversões foi a Na-[V,Al]-MCM-22. Porém, a altas temperaturas, as amostras apresentaram graus de conversões similares, que também são mais altos do que àquelas que não contêm

vanádio. A amostra mais seletiva foi a Na-[V,Al]-MCM-22 e a menos seletiva, em temperaturas acima de 450°C, foi a H-[V,Al]-MCM-22. Os resultados mostraram que a diminuição da quantidade dos sítios ácidos fortes no catalisador favorece o aumento da seletividade a propeno. Foi observado ainda que a 550°C, as amostras [V,Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22 apresentam maiores seletividades e conversões do que a amostra H-[Al]-MCM-22. Os autores concluíram que na reação de desidrogenação oxidativa do propano, os vanadoaluminossilicatos se mostraram mais ativos que os aluminossilicatos, para valores de seletividade a propeno semelhantes. A seletividade a propeno pode ser afetada pelo poder de craqueamento do catalisador, que pode ser modulado pela diminuição do número de sítios ácidos de Brønsted da peneira molecular. Esta diminuição pode ser conseguida pela troca iônica com cátions alcalinos, removendo-se assim os prótons ácidos da estrutura.

2.6 CATALISADORES À BASE DE Nb₂O₅, Al₂O₃ E V₂O₅

Nas últimas décadas têm-se observado um interesse crescente em materiais contendo nióbio, com potencial aplicação em catálise heterogênea, bem como nos óxidos de vanádio (NOWAK; ZIOLEK, 1999; CORTEZ; BAÑARES, 2002). O Nb₂O₅ mássico pode ser suportado em vários óxidos metálicos, entre eles o Nb₂O₅/Al₂O₃, possuindo muitas propriedades de interesse, agindo como suporte ou também como fase promotora.

O comportamento de catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em nióbia-alumina foi investigado por Paulino *et al.*, (2007), na reação de decomposição do isopropanol nas temperaturas de 160 a 310°C, focando a fase ativa e a influência do suporte Nb₂O₅-Al₂O₃. Os suportes foram preparados por uma mistura física destes precursores, a partir de uma boehmita comercial e ácido nióbico, ambos sob a forma de pó, variando a composição do nióbio com 5, 10 e 20% p/p de Nb₂O₅. Esses suportes foram identificados como xNb/Al, onde x é a percentagem em peso de Nb₂O₅. Os suportes sofreram impregnação via úmida com uma concentração de 23% p/p de V₂O₅ utilizando uma solução aquosa do sal metavanadato de amônio a 70°C e vácuo de 600 mmHg em roto-evaporador. Os catalisadores foram identificados como V/xNb/Al. As misturas na forma de pó foram submetidas a uma etapa de homogeneização em um misturador tipo V por 20 minutos, e em seguida o pó resultante foi disperso em meio ácido e conformado por extrusão sob a forma de “pellets” cilíndricos de 3,8 mm de diâmetro. Depois o material foi tratado termicamente a 500°C durante 6 h. Nas análises de áreas específicas utilizando o método BET, os resultados mostraram que a adição

do vanádio ao suporte nióbia-alumina causou uma diminuição nos valores das áreas específicas dos catalisadores em relação aos suportes. Nas análises de difração de raios X (DRX), os suportes apresentaram picos da γ -Al₂O₃ com 2θ iguais a 45,80° e 66,62° (ZOU; SHEN, 2003), característicos da fase boehmita quando calcinados a 600°C. O Nb₂O₅ foi evidenciado praticamente no estado amorfo, apresentando um início de formação de planos cristalográficos em $2\theta = 22,74^\circ$, característico da fase TT ou T do óxido de nióbio. Após a impregnação do vanádio sobre os suportes, os sólidos calcinados a 450°C apresentaram picos muito parecidos com os de seus respectivos suportes, pois não foi evidenciada a formação de raios referentes aos óxidos de vanádio, sugerindo que houve uma alta dispersão das espécies de vanádio na superfície, podendo estar num estado amorfo ou que as partículas foram muito pequenas para serem detectadas pelo DRX. Os resultados das análises de redução a temperatura programada (RTP), mostraram que o aumento da concentração do óxido de nióbio na mistura nióbia-alumina proporcionou a estabilidade das espécies nióbia frente à redução nos suportes. Nos catalisadores impregnados com vanádio, os perfis de redução mostraram que a temperatura máxima de redução do vanádio não aumentou com a quantidade de nióbio. Porém, nos catalisadores V/xNb/Al, o aumento da concentração de nióbio, favoreceu um deslocamento dos picos referentes a redução do nióbio para temperaturas mais elevadas (680 e 780°C), fato observado no catalisador V/20Nb/Al. Esse deslocamento pode ser atribuído à forte interação entre nióbio e o vanádio (CHARY *et al.*, 2002). Na reação modelo de decomposição do isopropanol, a adição do nióbio na alumina promoveu um aumento na produção de olefina e do éter. Para as diferentes temperaturas de reação, o aumento da quantidade de nióbio no catalisador favoreceu a produção da acetona e diminuiu a formação do éter.

Lewandowska e Bañares (2006) estudaram catalisadores contendo óxidos de nióbio e vanádio suportados em alumina e preparados através de impregnação úmida via solução aquosa. Os catalisadores de vanádio e nióbio sobre alumina foram preparados num roto-evaporador utilizando-se uma solução aquosa de NH₄VO₃ e C₄H₄NNbO₉ com γ -Al₂O₃ ($S_{\text{BET}} = 193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A quantidade de vanádio e nióbio sobre o suporte foi definido como sendo o valor de uma monocamada, estimado em 8 átomos de V+Nb/nm² de suporte, correspondendo ao limite de dispersão total sobre o suporte. Com isso variaram-se as concentrações de V e Nb com razão igual a 1,0. Através desses dados a soma de Nb + V nos suportes foram definidas como sendo $\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{4}$ do total estimado da monocamada de cada metal. As análises de difração de raios X (DRX) de todos os catalisadores mostraram praticamente picos similares de

difração correspondendo ao suporte alumina, indicando que os óxidos de vanádio e nióbio estão abaixo da cobertura da monocamada e essencialmente disperso sobre o suporte, dentro do limite de detecção do DRX (CHARY *et al.*, 2003a; ZHAO *et al.*, 2003). Nos resultados da análise de redução a temperatura programada (RTP-H₂) para os catalisadores 4VNb/Al e 6VNb/Al, foi observado que a redução dos picos do V₂O₅ mássico ocorre a uma temperatura maior do que o óxido de vanádio e nióbio suportados em alumina, devido ao aumento da limitação da difusão do material V₂O₅, provavelmente por causa da origem dos óxidos precursores, nível de pureza e condições de reação (REDDY; VARMA, 2004; SHIJU, 2005). Os três picos observados nos perfis de RTP do V₂O₅ mássico são atribuídos a redução em diferentes etapas do óxido de vanádio: V₂O₅ → V₆O₁₃ → V₂O₄ → V₂O₃ (CHARY, *et al.*, 2003a; FERREIRA, *et al.*, 2001; KORANNE *et al.*, 1994), o que não foi constatado para os catalisadores. O pico de redução simples aparece associado à redução das superfícies V⁵⁺ para as espécies V³⁺. Esse perfil de redução dos catalisadores exibiu um pico agudo próximo de 511°C e um ombro com um sinal acima desta temperatura, e um o pico estreito que pode ter sido atribuído à redução das espécies de óxido de vanádio (REDDY; VARMA, 2004; SHIJU, *et al.*, 2005; KANERVO, *et al.*, 2003). O ombro largo de redução observado a altas temperaturas, tipicamente mostrado na redução das espécies puras, mostrou que na maior parte da superfície do suporte existe uma alta dispersão do vanádio. (SHYLESH; SINGH, 2004; REDDY; VARMA, 2004; SHIJU, *et al.*, 2005; KANERVO *et al.*, 2003). Os experimentos de temperatura programada *in situ* de Raman (TPR-Raman) mostraram as mudanças estruturais das espécies superficiais dos óxidos sob ambientes de redução/oxidação. Os espectros Raman de 6VNb/Al e 4VNb/Al apresentaram dois ombros na região de 900–1030 cm⁻¹. O primeiro em 1025 cm⁻¹ foi associado à ligação terminal V=O de espécies VO₄ isoladas e o segundo em 989 cm⁻¹ com a ligação Nb=O (BURCHAM *et al.*, 1999; JEHNG e WACHS 1991). O mono-óxido Nb=O (980 cm⁻¹) não é visível na amostra 6VNb/Al, pois, pode ter ocorrido à sobreposição da faixa de Raman em 900 cm⁻¹ que pode ser devido a ligação V-O-V ou Nb-O-Nb de espécies polimerizadas (BURCHAM *et al.*, 1999; BAÑARES e WACHS, 2002). Para ambos materiais, as faixas de Raman entre 200-300 cm⁻¹ foram atribuídas às pontes de ligação Nb-O-Nb (ZHAO *et al.*, 2003). As bandas Raman entre 600 a 700 cm⁻¹ foram atribuídas às estruturas NbO₆ distorcidas (BURCHAM *et al.*, 1999). O espectro da amostra 6VNb/Al desidratada apresentou um ombro pequeno a 781 cm⁻¹ que foi atribuído à fase NbVO₅ cristalino (SARZI-AMADE *et al.*, 2005). Entretanto, a análise de difração de raios X deste catalisador não indicou nenhuma fase cristalina relacionada a esta estrutura. Em adição, esta banda a 781 cm⁻¹ desapareceu em condições hidratadas do óxido.

Sugeriu-se que as bandas a 781 cm^{-1} e entre 450 a 600 cm^{-1} foram relacionadas às espécies V-O-V poliméricas. As bandas Raman diminuem de intensidade durante o processo de redução das amostras. Entretanto, ao contrário das amostras de nióbio superficiais, eles não encontraram qual das espécies VO_x reduziram-se mais rapidamente, se foi a ligação terminal $\text{V}=\text{O}$ isolada ou ligação ponte V-O-V polimérica. As bandas Raman das espécies superficiais do óxido de vanádio desapareceram a 650°C . Após a análise de TPR-Raman, as amostras exibiram somente espécies de óxido de nióbio a 840 cm^{-1} para o 4VNb/Al e a 985 e 910 cm^{-1} para o 6VNb/Al. Durante os estágios iniciais de TPO, as espécies de óxido de nióbio são visíveis, e no processo de re-oxidação das espécies de vanádio as bandas Raman mostraram-se mais intensas para o óxido de vanádio. As amostras 4VNb/Al e 6VNb/Al re-oxidadas exibiram bandas Raman em 920 - 990 cm^{-1} , evidenciando um aumento no grau de polimerização destas amostras. Por outro lado, Lewandowska e Bañares (2006) concluíram que as espécies superficiais poliméricas do vanádio reduziram-se mais rapidamente do que as espécies isoladas. A nióbia não gera fases com o vanádio abaixo da monocamada de cobertura na alumina, mas afeta as características de redutibilidade das espécies superficiais de vanádio. Os ciclos de TPR/TPO aumentaram o grau de polimerização das espécies superficiais de óxido de vanádio e de nióbio sobre a alumina.

As propriedades estruturais e catalíticas de óxidos mistos de nióbio e alumina preparados pelo método sol-gel foram avaliadas por Trigueiro *et al.*, (2006). Os catalisadores à base de Nb_2O_5 - Al_2O_3 e a γ - Al_2O_3 foram preparados pelo método sol-gel. Os difratogramas de raios X (DRX) da amostra da alumina pura indicou um material parcialmente amorfo, característico da γ - Al_2O_3 e da amostra NbAl apresentou um perfil bastante similar ao da γ - Al_2O_3 , devido ao baixo teor de nióbio, e também não apresentou fases relacionadas ao óxido de nióbio. Os catalisadores foram testados frente à reação de combustão total do metano, sob condições de temperatura variando entre 300 e 850°C . A ignição da mistura CH_4/ar para ambos foi verificada a uma temperatura de 550°C . Até 700°C as curvas das amostras praticamente foram às mesmas. Acima desse valor a curva de combustão do catalisador NbAl se deslocou para valores inferiores ao da alumina pura. A 750°C a conversão do metano na presença da alumina pura chegou a 100% , e na presença do NbAl somente 71% do metano foi oxidado. Portanto a introdução de cerca de $1,0\%$ p/p de Nb_2O_5 sobre γ - Al_2O_3 , não proporcionou uma modificação positiva na temperatura de combustão em comparação com a alumina pura.

Chary *et al.*, (2003a) prepararam catalisadores com 2 a 12% p/p 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% p/p de V_2O_5 e manteve-se constante para todos os catalisadores seguintes. Os resultados da redução a temperatura programada mostraram que os picos relacionados com a redução do vanádio foram únicos na medida em que a concentração de vanádio aumentou, 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 acima de 6% p/p de V_2O_5 , atribuindo à formação da fase β - $(Nb,V)_2O_5$ e de 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 $2\theta = 22,5^\circ$ (110%) e $28,5^\circ$ (90%). Para amostras a partir de 6% p/p de V_2O_5 , picos correspondentes a V_2O_5 a $2\theta = 20,20^\circ$ 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, o V_2O_5 apresentou-se no estado amorfo disperso sobre Nb_2O_5 . Para as amostras com 10 e 12% p/p foi observado um óxido misto de vanádio e nióbio atribuído à fase β - $(Nb, V)_2O_5$.

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 por Chary *et al.*, (2004). O suporte foi preparado pela calcinação da nióbia hidratada a $500^\circ C$ por 5 h. 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 $2\theta = 23,6^\circ$; $25,0^\circ$ e $26,19^\circ$, e ainda a formação de cristais de V_2O_5 para concentrações acima de 6% p/p, 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 em $2\theta = 22,50$ (100%) e $28,50$ (90%). A atividade na amoxidação do tolueno também aumentou para concentrações com até 6% p/p de V_2O_5 , porém permaneceu constante para concentrações mais elevadas. Por outro lado, 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. A quantidade de moléculas de tolueno convertidas por segundo por sítio (TOF) 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.*, (1995) estudaram catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5$ preparados por co-impregnação, utilizando nióbia dissolvida em ácido oxálico e solução de metavanadato de amônio, com teores de vanádio variando de 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 do 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 substitui o nióbio presente nos sítios isolados tetraédricos na interfase dos blocos NbO_6 octaédrico. Nos testes catalíticos, a atividade dos catalisadores aumentou linearmente com até 5% em mol de vanádio. A atividade da amostra com 7,5 em mol de vanádio teve um aumento desprezível se comparada com a amostra de 5% do mesmo. Esse fato foi atribuído à formação de pequenas quantidades de $\beta-(Nb,V)_2O_5$. Porém, a seletividade mostrou-se 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 conjunto 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.

Sarzi-Amade *et al.*, (2005) avaliaram o efeito do método sol-gel nas características estruturais dos óxidos mistos de V-Nb e suas propriedades catalíticas na desidrogenação oxidativa do propano. Os efeitos promotores de vários sais precursores de Nb (alcóxidos ou cloretos), diferentes promotores ácidos e/ou agentes complexantes (HCl, HNO_3 , ácido oxálico e ácido nítrico) e a influência da relação Nb/V na preparação do sol-gel hidrolítico foram investigados. Diversos sistemas 1:1 de Nb/V foram preparados. Os resultados mostraram que

a adição de ácido cítrico como agente complexante estabiliza a solução dos precursores de Nb e do V após a adição de água, favorecendo a formação direta de um gel. Um sistema homogêneo e internamente bem disperso de 1:1 Nb/V foi obtido através deste método. Em todos os outros casos ocorreu a precipitação de um sólido amarelo, conduzindo após a calcinação aos sistemas heterogêneos, em que a presença do V_2O_5 segregado foi detectada. A preparação hidrolítica dos sistemas com uma quantidade mais elevada de Nb, 9:1 Nb/V e 4,5:1 Nb/V, não exigiu a adição de um agente complexante como o ácido nítrico. O sol que contém uma quantidade mais elevada de precursor de Nb, são estáveis e transformam-se rapidamente em gel. Em amostras de 9:1 Nb/V e de 4,5:1 Nb/V, não houve nenhuma evidência das fases cristalinas do vanádio. Somente a presença do Nb_2O_5 cristalino foi detectada por DRX. A amostra 4,5:1 Nb/V, mostrou uma atividade e uma seletividade ao propeno mais elevada do que as amostras de 1:1 Nb/V. A amostra 9:1 Nb/V comportou-se de modo semelhante ao Nb_2O_5 puro, mostrando uma atividade menor e uma seletividade mais elevada ao propeno para conversões crescentes do propano. A presença de uma pequena quantidade de ligações V-O-V e de V_2O_5 cristalino aumentaram significativamente a atividade do catalisador da amostra 1:1 Nb/V.

A influência da adição do óxido de vanádio suportado no sistema catalítico VO_x/Al_2O_3 foi investigado por Martínez-Huerta *et al.*, (2006). O óxido de vanádio foi suportado sobre γ -alumina pela técnica de impregnação via úmida a fim de obter uma quantidade de 1,0 a 30% p/p de V_2O_5 em Al_2O_3 . As caracterizações dos catalisadores VO_x/Al_2O_3 foram realizadas através das análises de XPS e espectroscopia Raman revelaram que a vanádio está altamente disperso sobre a Al_2O_3 , com uma cobertura superficial bidimensional de espécies VO_x que correspondem a uma monocamada de 9 átomos de V/nm². Além disso, a espectroscopia Raman revelou que o comprimento de onda referente às espécies VO_x superficiais polimerizadas aumentou com a concentração de vanádio sobre a alumina. Estudos de infravermelho com piridina quimissorvida revelaram que o número de sítios ácidos de Brønsted superficiais aumentou com a crescente cobertura das espécies VO_x superficiais e paralelamente promoveu um aumento da cobertura das espécies poliméricas na região secundária da cobertura da monocamada. A redutibilidade das espécies VO_x superficiais foi monitorado por RTP- H_2 e espectroscopia *in situ* Raman. Os resultados revelaram que a redutibilidade das espécies VO_x superficiais aumentaram com a cobertura de vanádio superficial e como consequência ocorreu a polimerização na região secundária da cobertura da monocamada. O valor total da frequência de rotação (TOF) na reação de desidrogenação oxidativa do etano (DHO) foi constante com a segunda cobertura de vanádio na superfície. O

TOF constante para o etano revelou que as espécies isoladas e poliméricas de VO_x superficiais possuem essencialmente o mesmo valor de TOF. A comparação das estruturas moleculares de VO_x superficial em condições de redução mostrou que a ligação terminal $\text{V}=\text{O}$ não está envolvida na etapa de redução do vanádio. As espécies superficiais de VO_x coordenadas com a superfície da alumina sobrepõem sobre os sítios ácidos de Lewis. Eles concluíram que a ligação $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ não foi determinante para a ativação do etano e que o sítio ativo do catalisador esteve associado com a ligação da ponte $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$. Para baixas coberturas superficiais de espécies de vanádio, os sítios ácidos de Lewis ficaram expostos sobre a alumina, proporcionando a formação de CO e CO_2 , e como consequência uma baixa seletividade ao eteno durante a desidrogenação oxidativa do etano. Quando os sítios superficiais da alumina foram recobertos progressivamente pelas espécies de vanádio, o sistema vanádia-alumina tornou-se mais seletivo para a formação de eteno, suprimindo a formação de CO_x . A seletividade máxima a eteno foi observada em 2,2 átomos de V/nm^2 , que corresponde a uma cobertura de 25% da monocamada da superfície. A diminuição da seletividade para eteno acima de 2,2 V/nm^2 parece corresponder com a redutibilidade crescente das espécies superficiais de VO_x e a presença de sítios ácidos de Brønsted. As nanopartículas de V_2O_5 cristalinos não são ativos para a conversão do etano, e convertem o eteno a CO_x . Para elevadas temperaturas, as nanopartículas de V_2O_5 cristalino promovem a reação no estado sólido com o suporte Al_2O_3 formando AlVO_4 . Esta reação no estado sólido igualmente suprime a conversão do eteno a CO_x e conseqüentemente, realça a seletividade a eteno.

A influência do material utilizado como suporte com baixa concentração de vanádio ($< 2\text{V}/\text{nm}^2$) na energia de ativação, na seletividade para propeno na reação de desidrogenação oxidativa do propano e na combustão do propano foram investigados por Dinse *et al.*, (2008). Óxidos metálicos, tais como, CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 , foram preparados como suportes pelo método de impregnação via úmida e saturação de tolueno. A caracterização por redução a temperatura programada e espectroscopia Raman revelaram uma elevada dispersão das espécies de vanádio para todos os catalisadores investigados. Nos resultados de TPR- H_2 , eles observaram somente um pico de redução para cada catalisador associado ao vanádio. Em DRX, os resultados foram idênticos àqueles do material suporte dos respectivos catalisadores. Por espectroscopia Raman foram realizadas análises antes e depois da exposição à reação. Antes da reação os catalisadores exibiram bandas Raman relacionados às espécies de VO_x no intervalo entre 1015-1045 cm^{-1} . Para algumas amostras, após a reação, estas bandas foram menos intensas ou desapareceram completamente. Os catalisadores foram avaliados na

temperatura de 400°C na ODH do propano. Foi observada uma grande diferença na seletividade para propeno em conversões próximas a 10%. A ordem de seletividade para a isoconversão a 400°C foi: $V-Al_2O_3 > V-TiO_2 > V-CeO_2 > V-SiO_2 > V-ZrO_2$. Para todos os catalisadores a seletividade aumentou com a temperatura.

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. Dentre eles, a desidrogenação oxidativa (DHO) de alcanos leves é uma reação altamente atrativa para a obtenção de olefinas. Além disso, a DHO é uma alternativa interessante nas clássicas reações de desidrogenação.

No Brasil a Petrobras é a única produtora de nafta petroquímica, atendendo parcialmente à demanda nacional com produção própria e com importações.

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-alumínio para serem utilizados como suportes de catalisadores;
- Preparar diferentes catalisadores à base de óxido de vanádio suportado sobre óxidos de nióbio-alumínio;
- Estudar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos diferentes suportes e catalisadores $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando-se a reação modelo de decomposição do isopropanol;
- Avaliar o efeito promotor do vanádio sobre o suporte na atividade catalítica da reação modelo;
- Caracterizar os suportes e catalisadores através de medidas de volumetria de nitrogênio (área superficial específica, isotermas de adsorção e dessorção e distribuição de volume de poros), difração de raios X, redução a temperatura programada e espectroscopia Raman.
- Alcançar um entendimento molecular da relação estrutura-atividade/seletividade dos catalisadores $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, para o desenvolvimento industrial de um catalisador seletivo na reação de desidrogenação oxidativa (DHO) de alcanos leves.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores preparados neste trabalho tiveram como variáveis de estudo:

- óxido de vanádio;
- óxido de alumínio e óxido de nióbio utilizados como suporte do catalisador.

Serão descritos a seguir os procedimentos de preparação, caracterização, a reação modelo de decomposição do isopropanol e as medidas de atividade através da reação de desidrogenação oxidativa do propano dos catalisadores.

4.1 GASES

Os gases utilizados tanto nas medidas de atividade catalítica, como em tratamentos em atmosferas controladas, foram fornecidos pela empresa Air Liquide e White Martins. Os gases, a pureza e as aplicações são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações dos gases utilizados nas caracterizações e medidas de atividade catalítica.

| Gases | Pureza (%) | Aplicações |
|-----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Oxigênio | 99,9999 (6.0) | Medidas de Atividade |
| Hélio | 99,999 (5.0) | Medidas de Atividade |
| Nitrogênio | >99,999 (5.0) | Medidas de Atividade |
| Hidrogênio/Nitrogênio | 10%H ₂ /90%N ₂ | RTP |
| Propano | 99,995 (4.5) | Medidas de Atividade |

4.2 LÍQUIDOS

Na preparação dos catalisadores mediante impregnação do suporte com sais solúveis, utilizou-se água destilada, ambas obtidas em um equipamento 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 foi primeiramente filtrada em um 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 foi destilada e posteriormente guardada em um reservatório próprio. Em seguida, a água destilada passa por um cartucho de

carvão ativado, a fim de retirar a maioria dos corpos orgânicos, cloro e odores. A água desmineralizada foi obtida através de processo físico-químico, pela passagem da 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 os sais que ainda permaneceram dissolvidos na água destilada, tornando-a quimicamente pura e própria para o uso na preparação dos catalisadores.

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

4.3 SAIS PRECURSORES

Na preparação dos catalisadores foram utilizados vanadato de amônio (Merck, 99%), niobato de potássio (CBMM/AD2677) e cloridróxido de alumínio (Queluz Química, solução aquosa 50% p/p).

4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 Suportes

Os suportes γ NbAl com concentrações de $y = 5, 10$ e 20% em massa de óxido de nióbio em alumina, foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

Os óxidos mistos (γ NbAl) foram preparados pelo método sol-gel através da adição de uma solução aquosa de niobato de potássio a uma solução aquosa de cloridróxido de alumínio (10%) sob agitação mecânica vigorosa a uma dada temperatura. O pH foi elevado com solução aquosa diluída de hidróxido de amônio até pH em torno de 6,5. O precipitado gelatinoso foi mantido nas condições de síntese por 2h. O material foi isolado por filtração a vácuo, submetido a uma etapa de lavagem e secagem branda.

Os precursores foram tratados termicamente a 600°C sob condições controladas: taxa de aquecimento, fluxo gasoso e tempo na temperatura especificada.

Os óxidos monometálicos de alumínio e de nióbio foram preparados a partir dos seus respectivos sais, ou seja, o cloridróxido de alumínio e o niobato de potássio utilizando-se respectivamente uma solução aquosa de hidróxido de amônio ou ácido nítrico. Os

procedimentos de síntese e tratamento térmico foram similares aos empregados na obtenção do óxido misto.

4.4.2 Catalisadores

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

O processo geral para a obtenção dos catalisadores e os equipamentos utilizados na impregnação são representados pelas Figuras 6 e 7, respectivamente.

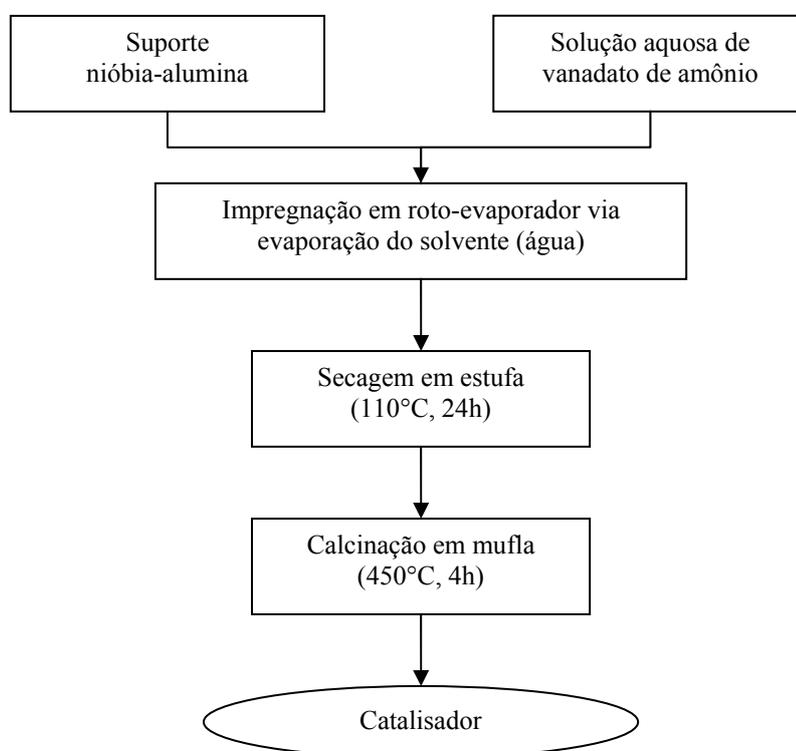


Figura 6 – Etapas necessárias para a preparação dos catalisadores $xV/yNbAl$

Para a impregnação do vanádio nos suportes foi utilizado o método de impregnação via úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 aquecida a $70^\circ C$ para garantir a completa dissolução do sal. A massa do sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subseqüentes, fossem fixadas em 2, 4 e 8 átomos de vanádio por nm^2 do suporte nióbia-alumina. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do roto-evaporador, foi

adicionada a massa do suporte γNbAl em forma de pó. O solvente foi evaporado na temperatura de 70°C sob vácuo após 60 min de impregnação em roto-evaporador. Ao final da etapa de impregnação, o pó residual foi seco a 110°C por 24h em estufa, e depois calcinado a 450°C por 4h em mufla, obtendo-se assim o catalisador. O catalisador final foi identificado como $x\text{V}/\gamma\text{NbAl}$, onde x é a quantidade de átomos de vanádio por nm^2 de suporte.

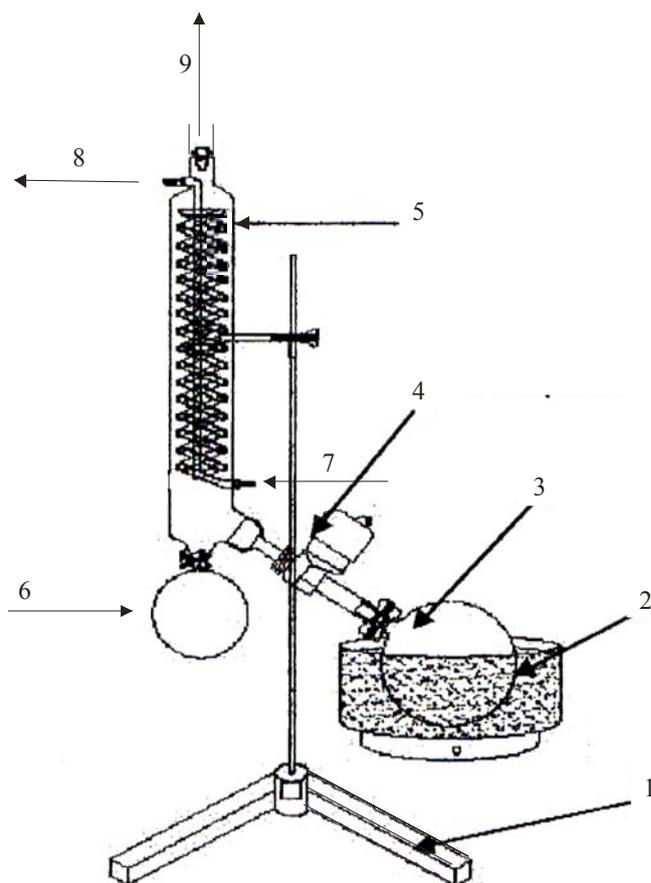


Figura 7 – Roto-evaporador utilizado nas impregnações com o sal de vanádio.

- 1 – Suporte
- 2 – Banho de aquecimento
- 3 – Balão
- 4 – Motor
- 5 – Condensador
- 6 – Balão de coleta do condensado
- 7 – Entrada de água de refrigeração
- 8 – Saída de água de refrigeração
- 9 – Saída de vapor por meio de vácuo

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.5.1 Volumetria de nitrogênio

A textura de um material sólido catalítico é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica em reações heterogêneas. 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 em uma 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 a 50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporos (FLORY, 1953).

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

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção 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 pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (4.5.1.1)$$

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

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \alpha N_0}{V^* M} \quad (4.5.1.2)$$

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

Vários modelos foram 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 (4.5.1.1). O de maior destaque é o tratamento apresentado por Brunauer, Emmett e Teller (BET), para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

Segundo o modelo BET, a equação (4.5.1.1) pode ser escrita como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (4.5.1.3)$$

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:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (4.5.1.4)$$

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 (4.5.1.1) 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:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad (4.5.1.5)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (4.5.1.6)$$

A área específica S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) 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 (760 mmHg), e considerando-se a adsorção do nitrogênio a - 196 °C, tem-se:

$$S_{\text{BET}} = 4,35.V_m \quad (4.5.1.7)$$

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:

$$\text{Ln}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2.f.\gamma.V_L.\cos\theta)}{r.R.T} \quad (4.5.1.8)$$

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 é o raio médio dos poros, 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).

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + E e^{-Ft} \quad (4.5.1.9)$$

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 (4.5.1.8) de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2.f.V_L \cdot \gamma \cdot \cos\theta)}{R.T.Ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (4.5.1.10)$$

A partir dos valores de V e P/P₀, obtidos experimentalmente, e dos diâmetros de poros correspondentes, calculados pela equação acima (4.5.1.10), pode-se construir as curvas de distribuição de tamanhos de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH) que é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como as 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 medido de pressão de k e k-1 permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio de 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 áreas superficiais e volumes de poros das amostras dos óxidos e catalisadores foram realizadas em um equipamento da 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 á 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 N₂ gasoso no tubo, onde está contida a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido, a pressões atmosféricas e nas pressões relativas (P/P₀) entre 0,05 e 0,35. Calculou-se a área superficial específica através do gás adsorvido fisicamente pela amostra. Para o cálculo de volumes de poros, aplicou-se o método BJH a partir das isotermas de dessorção. As análises de volumetria de nitrogênio foram

realizadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP.

4.5.2 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 8), 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, à 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 $n\lambda = 2 \times AB$ resultando $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$, 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.

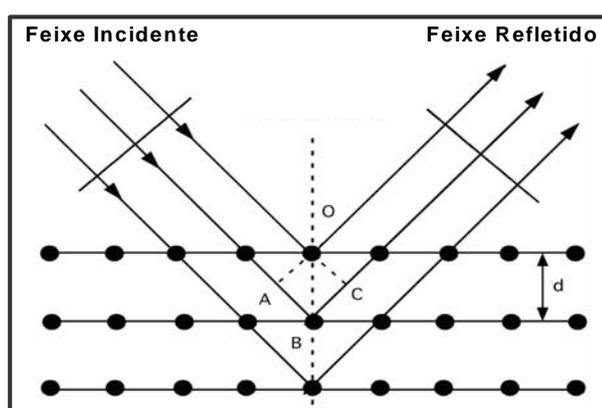


Figura 8 – Condição de “reflexão” de Bragg

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó muito fino e colocada em um feixe de raios X monocromático. Se a amostra for um composto cristalino, cada partícula de pó será um pequeno cristal, ou um conjunto de pequenos cristais orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, todo o conjunto de planos cristalinos será capaz de refletir, ou seja, fará o ângulo de Bragg correto

para todas as possíveis orientações de planos ao redor do eixo do feixe incidente. A massa de pó é equivalente, então, a um cristal simples rodando, não ao redor de um eixo, mas ao redor de todos os eixos possíveis.

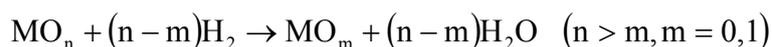
A reflexão cristalográfica de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de radiação refletida, e um cone separado é formado por cada conjunto de planos cristalográficos igualmente espaçados. A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma. Nele, em um diagrama intensidade da reflexão (Contagens por segundo, 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 Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Os difratogramas de raios X foram obtidos, aplicando-se para 2θ um passo de 0,05, no intervalo de 10 a 80° em um tempo de contato de 1 segundo. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os padrões de DRX de compostos conhecidos (POWDER DIFFRACTION FILE, 1983).

4.5.3 Redução a temperatura programada (RTP)

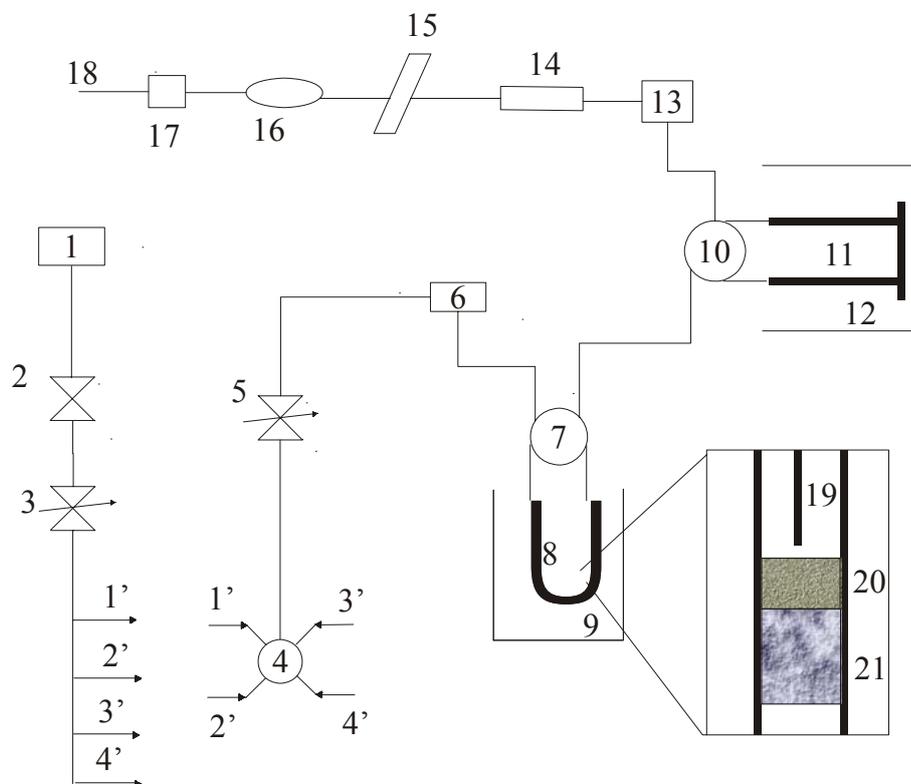
A técnica de redução a temperatura programada baseia-se em uma reação química do tipo sólido-gás controlada em função do aumento da temperatura. O gás redutor mais usado é o H_2 , diluído em um gás inerte (Ar ou He), apesar de que podem ser utilizados outros gases redutores como CO e CH_4 . A redução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



- | | |
|---|---|
| 1 – Casa de gases | 11 – Tubo em forma de U onde o vapor de água é condensado |
| 2 – Válvula liga/desliga | 12 – Dewar contendo nitrogênio líquido |
| 3 – Válvula de controle de pressão | 13 – Filtro |
| 4 – Válvula seletora de entrada de gás | 14 – Medidor de fluxo |
| 5 – Controle de fluxo do gás | 15 – Detector de medida |
| 6 – Detector de referência | 16 – Detector de medida |
| 7 – Válvula de desvio para a célula de amostragem | 17 – Tubo de equilíbrio |
| 8 – Reator tubular de quartzo em forma de “U” | 18 – Saída |
| 9 – Forno | 19 – Termopar |
| 10 – Válvula de desvio para o “trap” | 20 – Catalisador |
| | 21 – Lã de rocha |

Figura 9 – Diagrama esquemático do fluxo gasoso do equipamento CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção das curvas de TPR

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 a temperatura programada foi realizada em um equipamento com detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. A Figura 9 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 30 mL min^{-1} . O catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de quartzo em forma de U, ficando apoiado no interior deste com auxílio de um leito de lã de rocha. O reator foi transferido para 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 uma hora. A água gerada pela secagem foi condensada em uma outra célula dentro de um “trap”, contendo nitrogênio líquido.

Durante a análise, o fluxo 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 150 mA. O detector compara a diferença de condutividades térmicas entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição dos dados foi realizada por um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento.

As medidas foram realizadas com uma massa de catalisador de 40 mg. A velocidade de aquecimento foi de 10°Cmin^{-1} numa faixa de temperatura entre 50 e 900°C . Após a coleta dos dados, os resultados foram graficados para comparação das temperaturas de redução dos catalisadores.

4.5.4 Espectroscopia Raman

Uma das mais importantes aplicações da espectroscopia Raman na caracterização de catalisadores está na identificação de grupos químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. Além disso, pode ser usada no

estudo de espécies adsorvidas (moléculas sonda) e sua interação com sítios ácidos ou básicos (BUSCA, 1998). O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial deste grupo são, em princípio, responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores (BUSCA, 1998; IMELIK e VEDRINE, 1993). No caso dos catalisadores de vanádio, a análise das espécies superficiais; vanadilos monoméricos, vanadilos poliméricos e vanádia na forma cristalina é fundamental para a determinação da dispersão do vanádio e da verificação dos sítios superficiais.

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no infravermelho, informa sobre os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula. A regra de seleção, para observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas (IMELIK e VEDRINE, 1993). Deste modo, alguns modos (vibracionais ou rotacionais) podem ser detectados por Raman (Raman ativo) e outros somente por infravermelho (infravermelho ativo). Sendo assim, as técnicas em diversos casos tornam-se complementares.

A técnica Raman apresenta vantagens por não detectar modos vibracionais da água (estes são Raman inativo) sobrepostos aos dos grupos vanadilos e vanadatos. Já na espectroscopia no infravermelho estes modos são ativos e dificultam a análise, uma vez que é preciso usar artifícios técnicos que evitem a adsorção de água pelo sistema catalítico (RODELLA *et al.*, 2001).

As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no infravermelho ou através do espalhamento de fótons, como na espectroscopia Raman. Este espalhamento é inelástico devido à perda de energia do fóton com a excitação de modos vibracionais na amostra (NIEMANTSVERDIET, 1995).

Na espectroscopia Raman, os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia $E_0 = h\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são re-emitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, onde este processo é um espalhamento elástico, chamado de Efeito Rayleigh (Figura 10). Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originando uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo este fenômeno chamado de Efeito Raman (NIEMANTSVERDIET, 1995; IMELIK e VEDRINE, 1993).

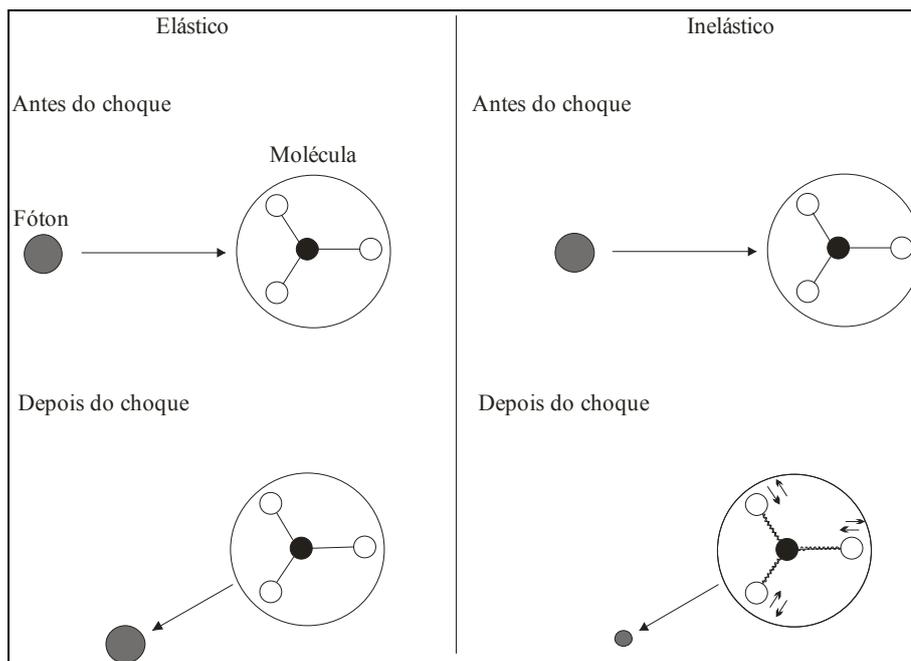


Figura 10 – Representação de um espalhamento elástico (Efeito Rayleigh) e um espalhamento inelástico (Efeito Raman)

De acordo com a primeira lei da Termodinâmica, quando um fóton cuja energia é $h\nu_0$ colide com uma molécula de energia E_0 , a energia total deve ser constante durante o processo. Se após a colisão, a molécula recupera sua energia E_0 , o fóton emergente deve também ter a energia inicial $h\nu_0$, porém sua direção ou seu momento angular pode ser modificado. Esta colisão ocorre elasticamente originando o efeito Rayleigh (Figura 11). Entretanto, se a energia da molécula é alterada para um valor E_i correspondendo a um novo estado quântico, a colisão ocorre inelasticamente e o fóton emergente apresentará uma frequência diferente ν_d :

$$h\nu_d = h\nu_0 - (E_i - E_0) = h\nu_0 - h\nu_i = h(\nu_0 - \nu_i) \quad (4.5.4.1)$$

Nesta expressão ν_i é a frequência vibracional ou rotacional de um nível de energia E_i . Este processo é chamado de espalhamento Raman Stoke e a molécula recebe energia extra do fóton, sendo, portanto, a energia deste decrescida. Em alguns casos a molécula pode estar num estado excitado e durante a colisão, perde energia e retorna ao estado fundamental. O fóton emergente adquire uma energia maior:

$$h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_i = h(\nu_0 + \nu_i) \quad (4.5.4.2)$$

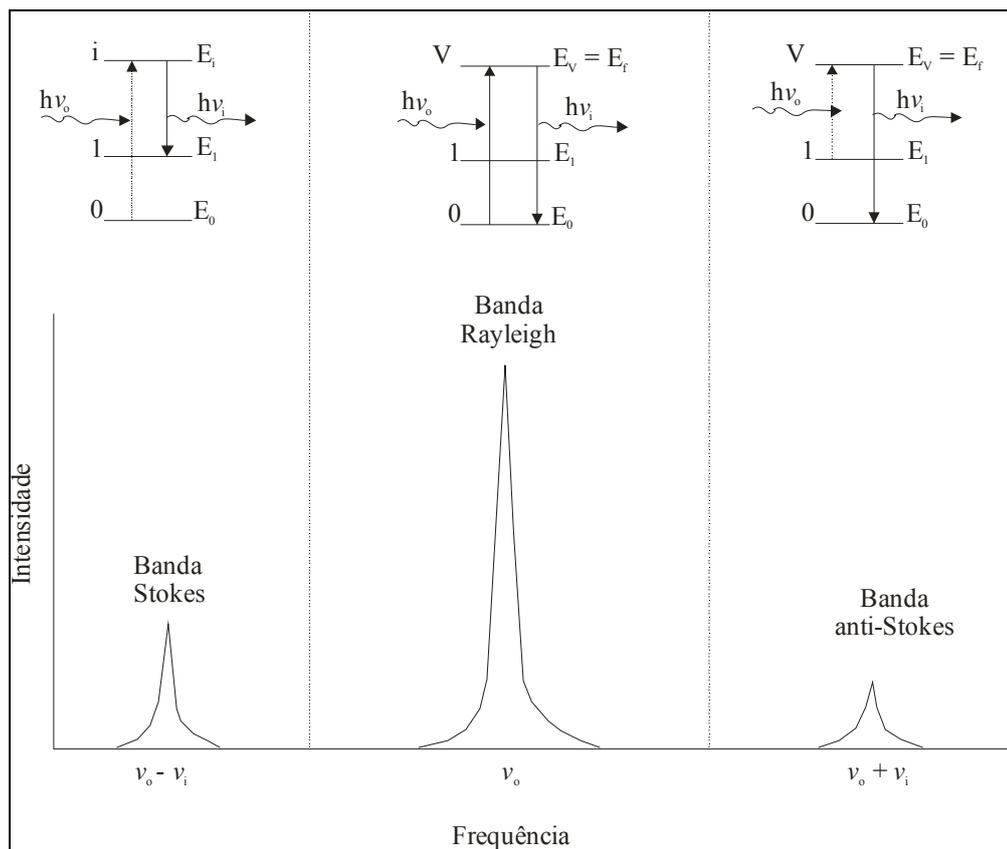


Figura 11 – Banda Stokes, Banda Rayleigh e Banda anti-Stokes.

Este processo é chamado de espalhamento Raman anti-Sokes. A diferença de energia entre o fóton que colide ($h\nu_0$) e o emergente ($h\nu_d$) independe da radiação e sim dos níveis de energia rotacional e vibracional da molécula.

O espectro Raman consiste de uma forte radiação espalhada onde a frequência é ν_0 (difusão Rayleigh) e a coleção de linhas fracas que aparecem simetricamente de ambos os lados, mas com diferentes intensidades, como pode ser visto na Figura 11. Isto porque o número de moléculas no estado excitado é muito menor do que no estado fundamental. Assim, as linhas anti-Stokes são menos intensas em relação às linhas Stokes, mas de mesmo número.

Para as análises de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Micro-Raman Sistema 2000 Renishaw com energia de excitação de laser de Argônio de 2,41 eV cujo comprimento de onda foi de 514,5 nm e profundidade de penetração do laser de 5μm. Equipado com um detector CCD refrigerado a -73°C, o sistema é provido de um monocromador simples e um filtro holográfico Notch que minimiza a dispersão elástica obtendo um sinal Raman maior que nos espectros com triplo monocromador. A resolução espectral foi de 2 cm⁻¹.

4.6 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

4.6.1 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). A reação de decomposição do isopropanol forma produtos de desidrogenação (acetona) e de desidratação (propeno e éter diisopropílico) por sítios de diferentes naturezas e forças. Segundo Gervasini *et al.*, (1997), a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos, E_1 , E_2 e E_{1B} (Figura 12).

A formação de propeno pelo mecanismo E_1 ocorre sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Dependendo das propriedades ácidas e/ou básicas do catalisador, a desidratação do isopropanol pode acontecer via mecanismos E_{1B} ou E_2 . Pelo mecanismo E_{1B} pode formar propeno e acetona.

A formação do propeno pelo mecanismo E_{1B} requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E_2 , ocorre a formação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácido de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes.

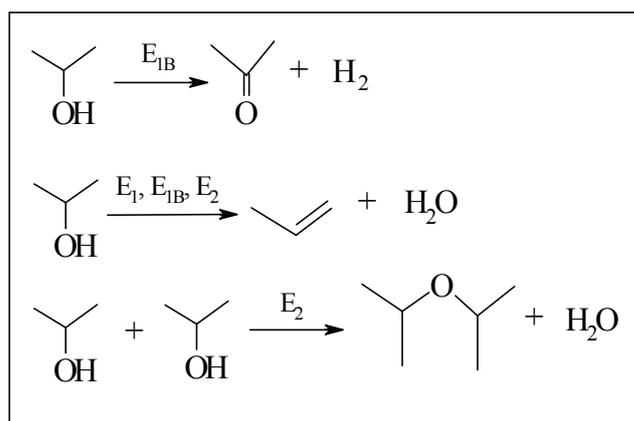


Figura 12 – Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol

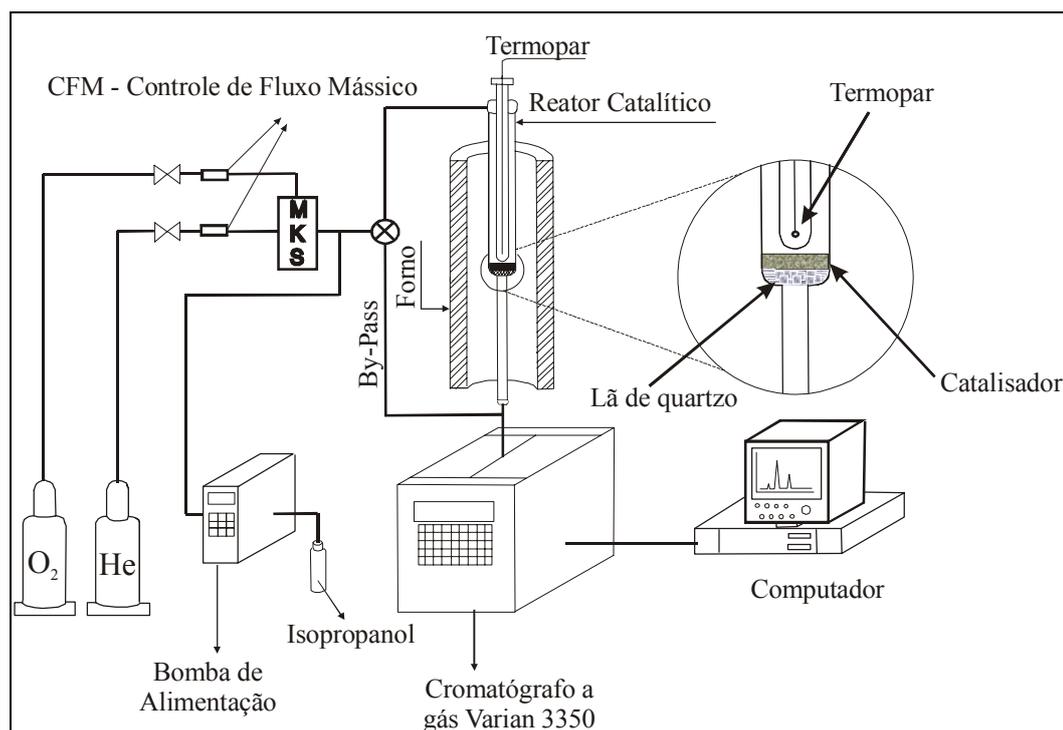


Figura 13 – Esquema do equipamento de reação catalítica utilizado na decomposição do isopropanol

A atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição do isopropanol foi analisada através de um sistema de equipamento mostrado na Figura 13. 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.

4.6.1.1 Alimentação dos reagentes

O sistema reacional trabalha com uma pressão próxima da atmosférica e consta de uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio e nitrogênio que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba da marca Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de $0,05 \text{ mLmin}^{-1}$ e diluído em gás He na vazão de 40 mLmin^{-1} . O sistema possui duas válvulas de três vias, que possibilita realizar um *by-pass* pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão do gás He junto ao isopropanol sem o contato com o catalisador no reator. 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.

4.6.1.2 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 foi realizado 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 (isopropanol + 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 330 para ajustar a temperatura do forno, como se observa na Figura 13. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo foram construídas em tubos inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.6.1.3 Análise dos produtos

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a um computador com uma "work station" para o processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com 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 contido no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5 m de comprimento, 3,2 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Carbowax 20M com 20% de Chromosorb-W depositado (80/100 mesh). As condições de análise do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: $T_i = 50^\circ\text{C}$ à $T_f = 150^\circ\text{C}$;
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 150°C ;
- Temperatura do injetor: 150°C
- Volume da válvula de amostragem: 0,25 mL; e
- Vazão do gás de arraste (He): 40 mLmin^{-1} .

4.6.1.4 Metodologia

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

- 1) Pesagem de 100 mg da amostra do catalisador, previamente seco e armazenado em dessecador.
- 2) Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de vidro.
- 3) Após instalar o reator no forno, foi realizada a tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de gases de tubo de inox.
- 4) Aquecimento do microreator até 200°C por 2 horas, sob fluxo de O₂ na vazão de 41 mL min⁻¹, para a ativação *in situ* do catalisador.
- 5) Passagem da mistura He (40 mLmin⁻¹) e isopropanol (0,05 mLmin⁻¹) pelo *by-pass*, até atingir o regime estacionário.
- 6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator na temperatura de 150°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.
- 7) Análises subseqüentes espaçadas no intervalo de 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.
- 8) Fim do teste catalítico, ao se atingir a temperatura de 310°C.
- 9) Para assegurar a reprodutibilidade dos dados, foram realizados no mínimo três testes catalíticos para cada catalisador. Dependendo da qualidade dos pontos no gráfico gerados pela análise, realiza-se um quarto teste.

4.6.1.5 Cálculo da atividade catalítica

Conversão do isopropanol:

$$X_{\text{Isop.}}(\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropanol na saída}}{\text{moles de isopropanol na entrada}} \right) \times 100 \quad (4.6.5.1)$$

Atividade do catalisador (r_j):

$$r_j = \frac{F_{\text{Isop.}}(\text{entrada}) \cdot X_{\text{Isop.}}}{M \cdot 100} \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad (4.6.5.2)$$

onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j

$$F_{\text{Isop.}} (\text{fluxo de isopropanol na entrada do reator}) = 0,00065652 \text{ mol min}^{-1}$$

M = massa do catalisador (g)

Velocidade de formação dos produtos i :

$$VFP_i = \left(\frac{S_i \cdot r_j}{100} \right) \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad (4.6.5.3)$$

$$\text{onde: } S_i (\%) = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \right) 100 \quad (4.6.5.4)$$

onde: S_i = seletividade ao produto i

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

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

Rendimento dos produtos i :

$$R_i (\%) = X_{\text{iso}} (\%) \times S_i (\%) \quad (4.6.5.5)$$

onde: R_i = rendimento dos produtos i

X_{iso} = conversão do isopropanol

S_i = seletividade ao produto i

4.6.2 Reação de desidrogenação oxidativa do propano

A reação de desidrogenação oxidativa do propano sobre a superfície de óxidos metálicos ocorre através do mecanismo redox, onde a molécula do alceno interage com a superfície do óxido metálico perdendo um átomo de hidrogênio ou extraindo um átomo de oxigênio da superfície. Vacâncias de oxigênio são então criadas na superfície e migram para dentro do óxido, em número igual ao dos cátions do metal que foram reduzidos. Segue-se a reoxidação do catalisador pelo preenchimento das vacâncias com oxigênio da fase gasosa. A

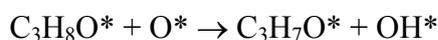
reoxidação pode acontecer em um sítio diferente do qual o hidrocarboneto reagiu, pois os íons de oxigênio difundem através da rede do óxido metálico. A interação das moléculas dos reagentes com a superfície do catalisador requer a reconstrução da superfície, a qual ocorre pelos defeitos intrínsecos da estrutura do sólido (HABER *et al.*, 1997).

Nos catalisadores à base de óxido de vanádio, os sítios ativos responsáveis pela desidrogenação oxidativa de alcanos de baixo peso molecular são as espécies superficiais V^{+5} (ALBONETTI; CAVANI; TRIFIRO; 1996; MAMEDOV *et al.*, 1995; BLASCO *et al.*, 1997; SUN *et al.*, 1997). A dependência da velocidade de reação de ODH do propano em relação a concentração dos reagentes e produtos é consistente com o mecanismo redox de Mars-van Krevelen (MARS; VAN KREVELEN, 1949). A ativação da ligação C-H ocorre de forma irreversível através das espécies VO_x superficiais, mediante oxigênios da rede e grupos hidroxila terminais. IGLESIA *et al.* (1999) propuseram os seguintes passos para a desidrogenação oxidativa do propano:

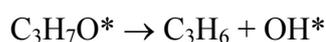
1. Adsorção do propano com o oxigênio da rede.



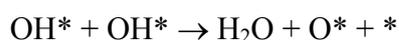
2. Ativação da ligação C-H por retirada de um átomo de H do propano adsorvido, utilizando o átomo de oxigênio vizinho.



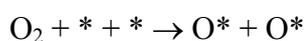
3. Dessorção do propeno por eliminação de um hidróxido.



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



5. Reoxidação dos centros V via quimissorção dissociativa do O_2 .



No esquema, O^* representa um oxigênio proveniente da rede pertencente às estruturas: $V=O$, $V-O-V$ ou $V-O$ -Suporte; OH^* é um grupo hidroxila na estrutura $V-O-H$; $C_3H_7O^*$ representa um propil adsorvido unido ao vanádio através de um átomo de oxigênio ($V-O-C_3H_7$) e $*$ representa uma vacância superficial associada a um átomo V^{+3} ou de átomos V^{+4} na rede VO_x . Tendo em conta o mecanismo da reação, existem diferentes hipóteses envolvendo quais centros $V-O$ estão envolvidos nas reações de desidrogenação oxidativa (MAMEDOV, 1995). Os centros ativos propostos capazes de promover a ruptura da ligação C-H, é a ligação terminal $V=O$ (CHEN *et al.*, 1999; OYAMA, 1991), ou as ligações ponte $V-O-V$ (BLASCO *et al.*, 1997; LE BARS *et al.*, 1996) e $V-O-M$ (WACHS *et al.*, 1996).

A atividade catalítica dos catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano foi analisada em um equipamento que consta de um sistema de alimentação dos reagentes, um reator de leito fixo e um cromatógrafo gasoso em linha para análises dos produtos (Figura 14).

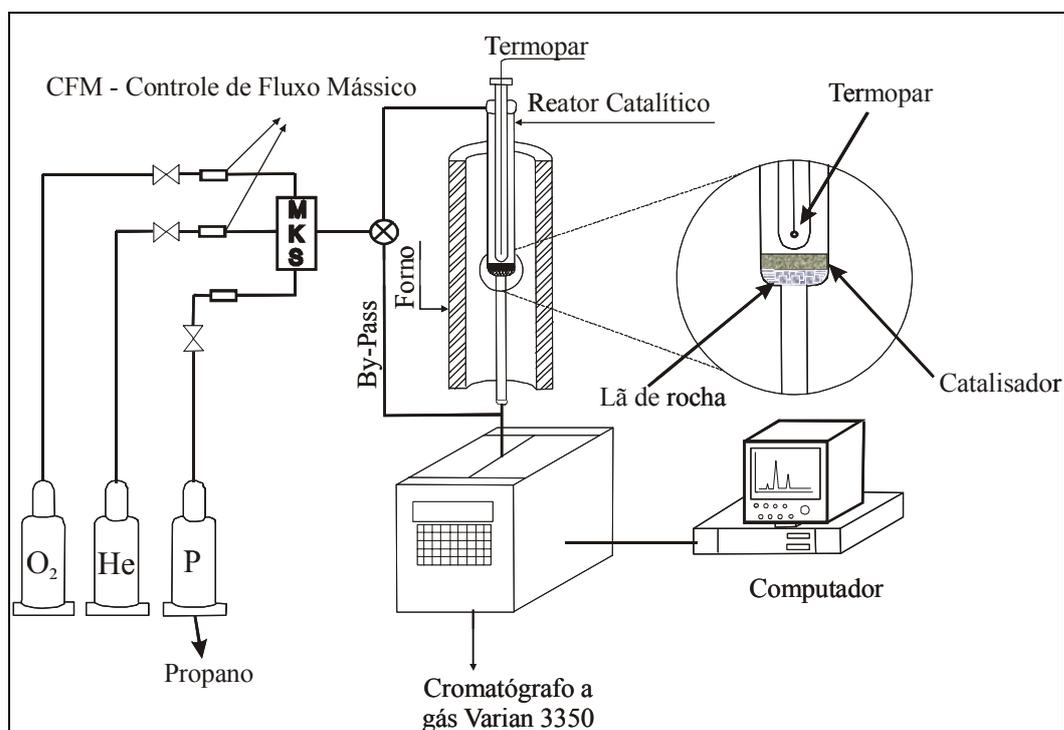


Figura 14 - Esquema do equipamento de reação utilizado na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

4.6.2.1 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 e propano que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases. A relação molar de alimentação utilizada para o oxigênio, propano e hélio foi de 3:2:6 com fluxos parciais próximos a 12,3, 8,2 e 24,5 mL/min, respectivamente. Com isso o fluxo total foi de 45 mL/min. Um manômetro de mercúrio conectado na entrada do reator mede a pressão manométrica no leito do catalisador. O sistema possui duas válvulas de três vias, o que possibilita realizar um *by-pass* pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão da mistura He, O₂ e propano sem o contato com o catalisador.

4.6.2.2 Reator catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro de quartzo 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 rocha, que suporta o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm. Este estreitamento no reator foi realizado para diminuir o volume morto depois do leito catalítico e evitar uma decomposição dos produtos na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto (propano + O₂ + He) antes do leito catalítico tem por finalidade evitar reações homogêneas e assim assegurar que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro de quartzo de 6 mm, que contenha um termopar tipo K conectado a um regulador Gefran 330 para ajustar a temperatura do forno, como se observa na Figura 14. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo são construídas em tubo inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isoladas, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.6.2.3 Análises dos produtos

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a um computador com uma "work station" para processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com 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 contido no efluente do reator foi utilizada uma coluna com 50 m de comprimento, 0,25 μm de diâmetro interno e 0,53 mm de diâmetro externo, tendo como fase estacionária CP-CARBOBOND FUSED SILICA. As condições de análise do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: T_i = 80°C à T_f = 150°C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 100°C;
- Temperatura do injetor: 150°C
- Volume da válvula de amostragem: 0,25 mL; e
- Vazão do gás de arraste (He): 24,5 mLmin⁻¹.

4.6.2.4 Metodologia

Para a reação de desidrogenação oxidativa do propano foi utilizado o seguinte procedimento:

- 10) Pesagem de 100 mg da amostra do catalisador, previamente seco e armazenado em dessecador.
- 11) Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de rocha.
- 12) Após instalar o reator no forno, foi realizada a tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo de inox.
- 13) Aquecimento do microreator até 300°C por 2 horas, sob fluxo de O₂ na vazão de 12,3 mLmin⁻¹, para a ativação *in situ* do catalisador.
- 14) Passagem da mistura He, O₂ e propano, na vazão de 45 mLmin⁻¹ pelo *by-pass*, até atingir o regime estacionário.
- 15) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator na temperatura de 300°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.
- 16) Análises subseqüentes espaçadas no intervalo 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.
- 17) O término do teste catalítico foi até se atingir a máxima conversão.
- 18) Para assegurar a reprodutibilidade dos dados, foram realizados no mínimo três testes catalíticos para cada catalisador. Dependendo da qualidade dos pontos no gráfico gerados pela análise, realiza-se um quarto teste.

4.6.2.5 Cálculo da atividade catalítica

Conversão do propano:

$$X_c = \frac{\sum [(\text{moles de moléculas com átomo de C}) \cdot (\text{átomos C na molécula})]_{\text{produtos}}}{3 \cdot (\text{moles de C}_3\text{H}_8)_{\text{alimentação}}} \times 100$$

Conversão do oxigênio:

$$X_o = \frac{\sum [(\text{moles de moléculas com átomo oxigênio}) \cdot (\text{átomos O na molécula})]_{\text{produtos}}}{2 \cdot (\text{moles de O}_2)_{\text{alimentação}}} \times 100$$

Rendimento para um produto i:

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

Seletividade a um produto i:

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de área superficial específica e volume de poros medido pelo método BET, para os suportes $y\text{NbAl}$ calcinados a 600°C e para os catalisadores $x\text{V}/y\text{NbAl}$ calcinados a 450°C .

Tabela 2 –Número de átomos de vanádio por nm^2 impregnados em cada suporte, porcentagem teórica de V_2O_5 , área superficial total e volume de poros dos suportes e catalisadores.

| Catalisadores | Número Teórico de Vanádio/ nm^2 | Porcentagem Teórica de Vanádio p/p | Área específica $S_{\text{g(BET)}} (\text{m}^2/\text{g})$ | Volume de poros $V_{\text{p}} (\text{cm}^3/\text{g})$ |
|-------------------------|--|------------------------------------|---|---|
| Al_2O_3 | 0 | 0 | 84 | 0,15 |
| Nb_2O_5 | 0 | 0 | 23 | 0,03 |
| 5NbAl | 0 | 0 | 128 | 0,19 |
| 10NbAl | 0 | 0 | 181 | 0,23 |
| 20NbAl | 0 | 0 | 172 | 0,21 |
| 2V/5NbAl | 2 | 7,7 | 121 | 0,17 |
| 4V/5NbAl | 4 | 13,4 | 102 | 0,15 |
| 8V/5NbAl | 8 | 23,6 | 72 | 0,11 |
| 2V/10NbAl | 2 | 9,9 | 101 | 0,13 |
| 4V/10NbAl | 4 | 18,0 | 84 | 0,12 |
| 8V/10NbAl | 8 | 30,4 | 73 | 0,10 |
| 2V/20NbAl | 2 | 9,4 | 76 | 0,11 |
| 4V/20NbAl | 4 | 17,2 | 67 | 0,10 |
| 8V/20NbAl | 8 | 29,4 | 61 | 0,09 |

Através dos precursores de Nb_2O_5 e Al_2O_3 , com áreas específicas iguais a 23 e $84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, foram obtidos suportes $y\text{NbAl}$ com áreas específicas maiores. Os suportes nióbia-alumina ($y\text{NbAl}$) nas concentrações $y = 5, 10$ e 20% p/p de Nb_2O_5 em alumina, apresentou um valor mínimo em 5% p/p de Nb_2O_5 de $128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um máximo no de 10% p/p de Nb_2O_5 com $181 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma tendência a uma diminuição da área específica quando a

quantidade de Nb_2O_5 passa para 20% p/p. O volume de poros seguiu o mesmo comportamento de 0,19, 0,23 e 0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Paulino *et al.*, (2007) prepararam suportes à base de nióbia-alumina $y\text{NbAl}$ ($y = 5, 10$ e 20% p/p) através de uma mistura física destes precursores. Os resultados da área específica e volume de poros obtidos para os suportes calcinados a 500°C foram 223, 228, e 218 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,38, 0,35 e 0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados da área específica e de volume de poros foram superiores. Os catalisadores sintetizados com 4 átomos de vanádio nm^2 de suporte também apresentaram áreas específicas e volume de poros maiores em relação aos catalisadores $4\text{V}/y\text{NbAl}$ da Tabela 2. Essa diferença nos resultados, tanto para os suportes como para os catalisadores, pode ser atribuída aos métodos de preparação dos materiais. No método sol-gel ocorre uma ligação química entre o nióbio e a alumina e no método adotado por Paulino *et al.* a interação entre o nióbio e alumina foi obtida por mistura física entre os dois precursores e calcinação a 500°C .

Trigueiro *et al.*, (2006), através do método sol-gel utilizando catalisadores à base de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 1% p/p de nióbio, calcinados a 550°C , através de uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de área específica igual a $311 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$, conseguiram após a adição de nióbio aumentar para $322 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Este comportamento em relação à área específica também foi observado neste trabalho.

As Figuras 15 e 16 apresentam uma comparação entre as áreas e volume de poros dos catalisadores obtidos após a adição do vanádio sobre o sistema $y\text{NbAl}$.

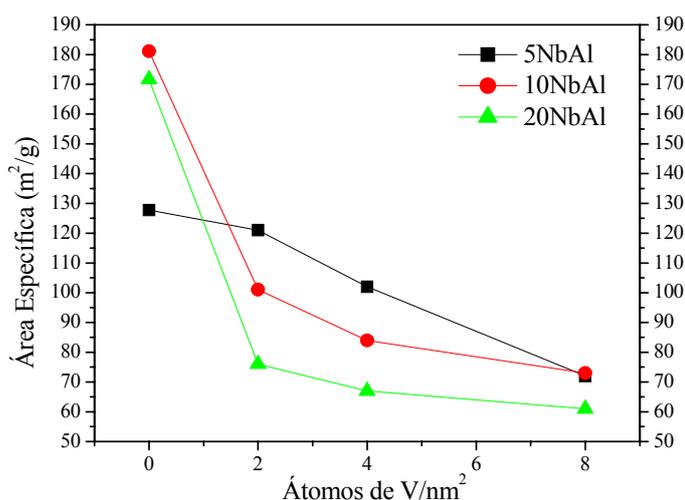


Figura 15 - Comparação relativa da área específica em relação ao número de átomos de vanádio impregnado no suporte.

Nas Figuras 15 e 16, a impregnação da fase ativa V_2O_5 sobre o sistema $\gamma NbAl$, gerando catalisadores do tipo $xV/yNbAl$ ($x = 2, 4$ e 8 átomos de V/nm^2 de suporte), causou uma diminuição da área específica total e do volume de poros dos catalisadores, em comparação aos seus suportes. Para a série de catalisadores $xV/5NbAl$ a diminuição da área específica e do volume de poros foi relativamente menor como mostrado nas Figuras 15 e 16, ocorrendo uma diminuição de aproximadamente 44 e 43%, respectivamente. A série $xV/20NbAl$ foi a que teve a maior queda da área específica e do volume de poros, em torno de 65 e 57%, respectivamente.

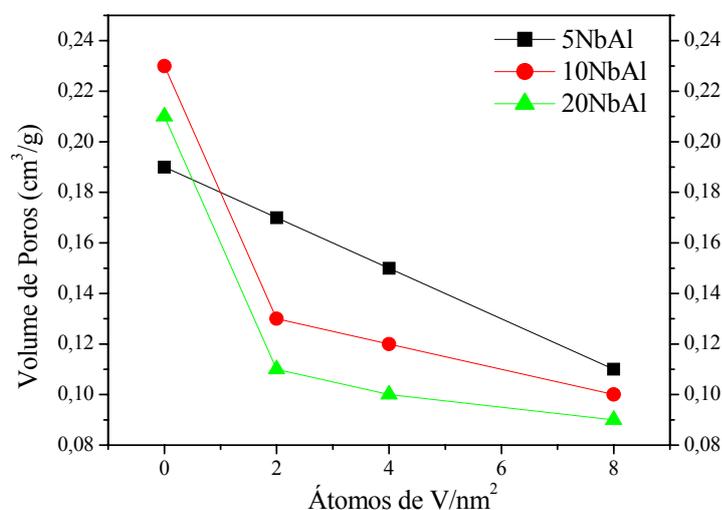


Figura 16 – Comparação relativa do volume de poros em relação ao número de átomos de vanádio impregnado no suporte.

A quantidade máxima do vanádio adicionada sobre o sistema $\gamma NbAl$ corresponde à formação teórica de uma monocamada, que é o limite de dispersão máximo do óxido metálico sobre o suporte nióbia-alumina, sendo 8 átomos de V/nm^2 (WACHS, 1996). Quando quantidades diferentes de vanádio foram adicionadas sobre o suporte 5NbAl, houve um recobrimento superficial com uma baixa penetração do vanádio dentro dos poros, como mostram os resultados descritos pela Tabela 2. Isso mostra que houve uma maior dificuldade na penetração do vanádio nos poros deste catalisador quando comparados com as séries 10NbAl e 20NbAl. 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.

Uma explicação para a grande diminuição da área específica e do volume de poros dos catalisadores com maiores concentrações de nióbio, poderia estar relacionado a maior facilidade de penetração do vanádio nos poros destes suportes.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196°C dos suportes e catalisadores calcinados. Para todas as amostras foram observadas isotermas de adsorção tipo IV e histerese do tipo H3 nos materiais citados a $0,40 < P/P_0 < 0,8$. Relata-se que a histerese H3 está associada à formação de macroporos maior que os mesoporos (SING, K.S.W.; *et al.*, 1985).

Os resultados dos gráficos de volume de poros versus o diâmetro de poros (Figuras 20, 21 e 22) mostram uma maior formação de poros na faixa entre 20 e 60 Å de diâmetro para todos os catalisadores, classificando-os como mesoporos (WEBB P. A. e ORR, C., 1997).

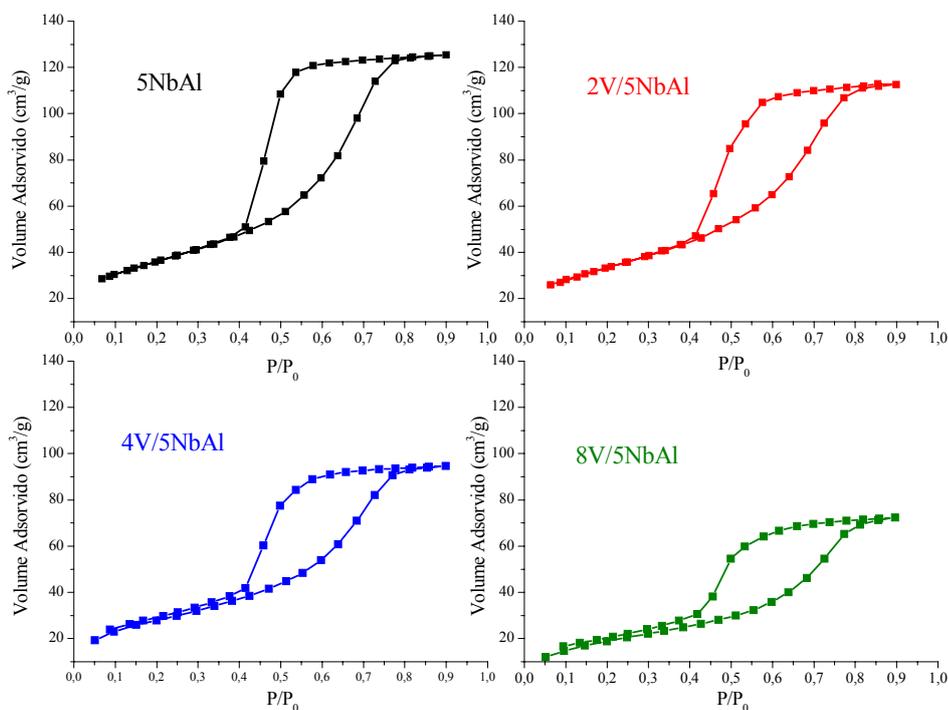


Figura 17 - Isotermas de adsorção dos catalisadores $xV/5NbAl$

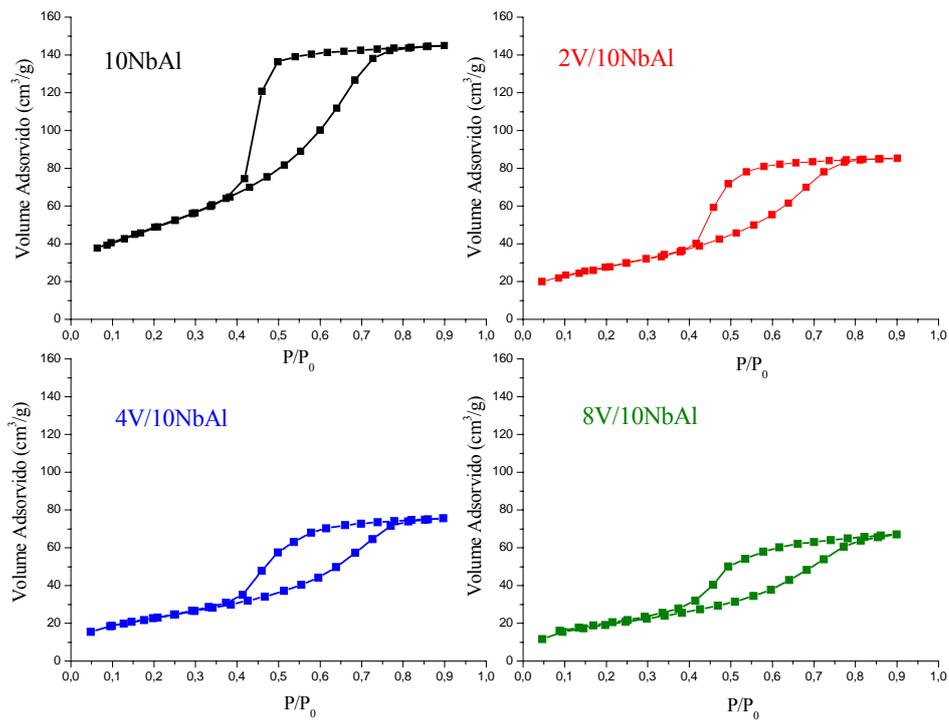


Figura 18 - Isothermas de adsorção dos catalisadores $xV/10NbAl$

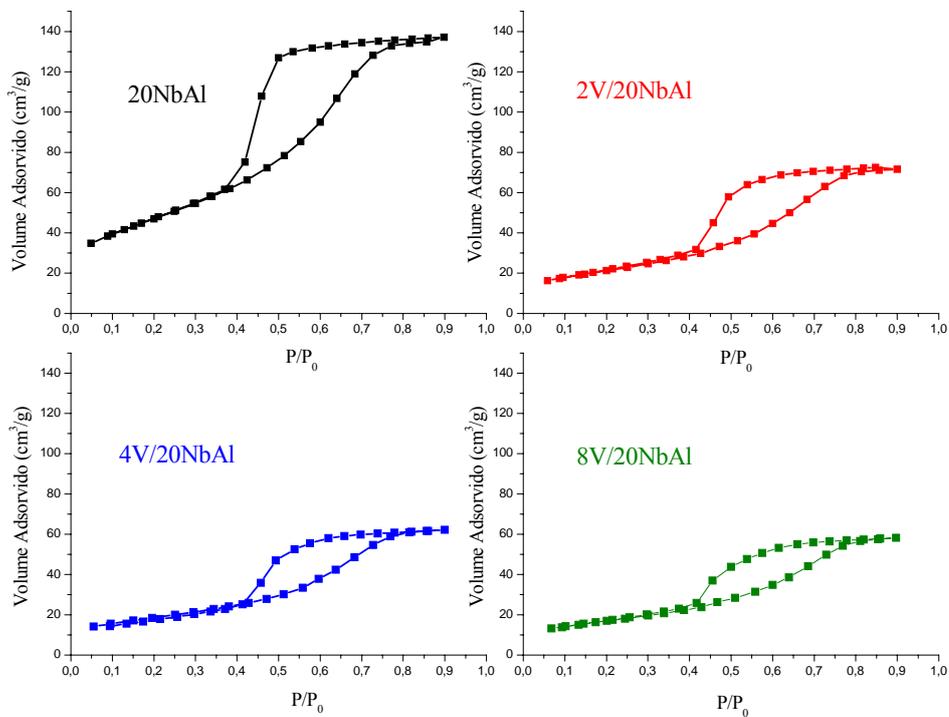


Figura 19 - Isothermas de adsorção dos catalisadores $xV/20NbAl$

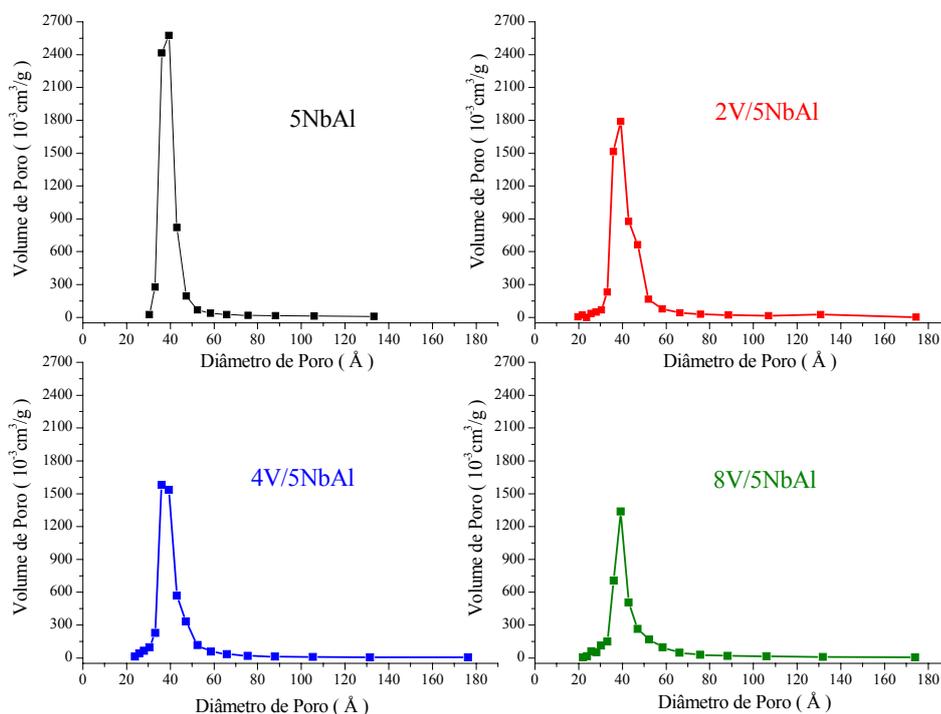


Figura 20 – Volume de poros versus diâmetro para a série xV/5NbAl

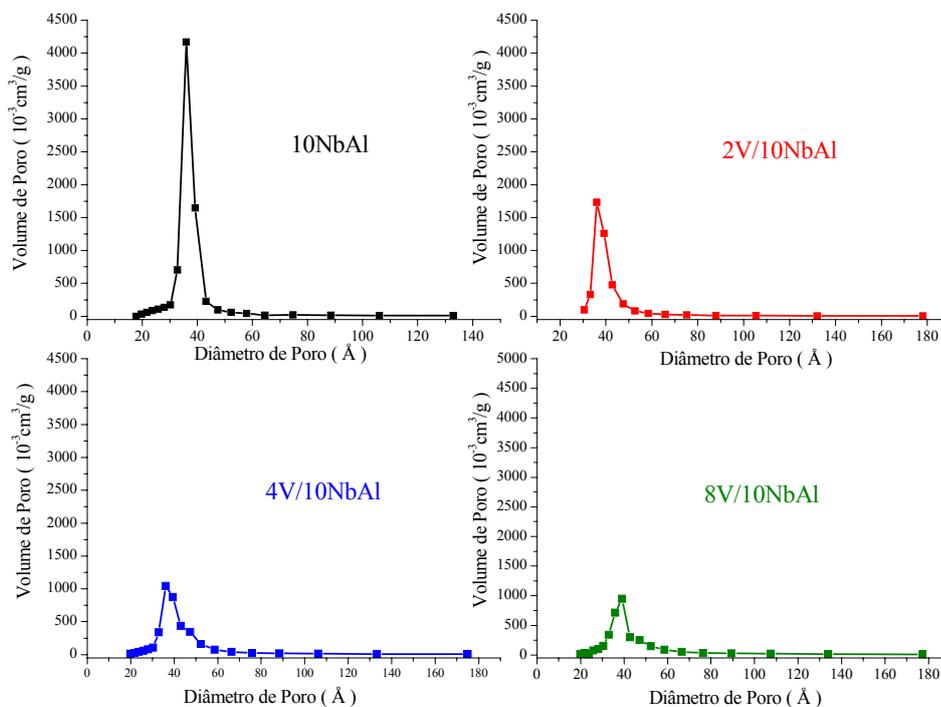


Figura 21 – Volume de poros versus diâmetro para a série xV/10NbAl

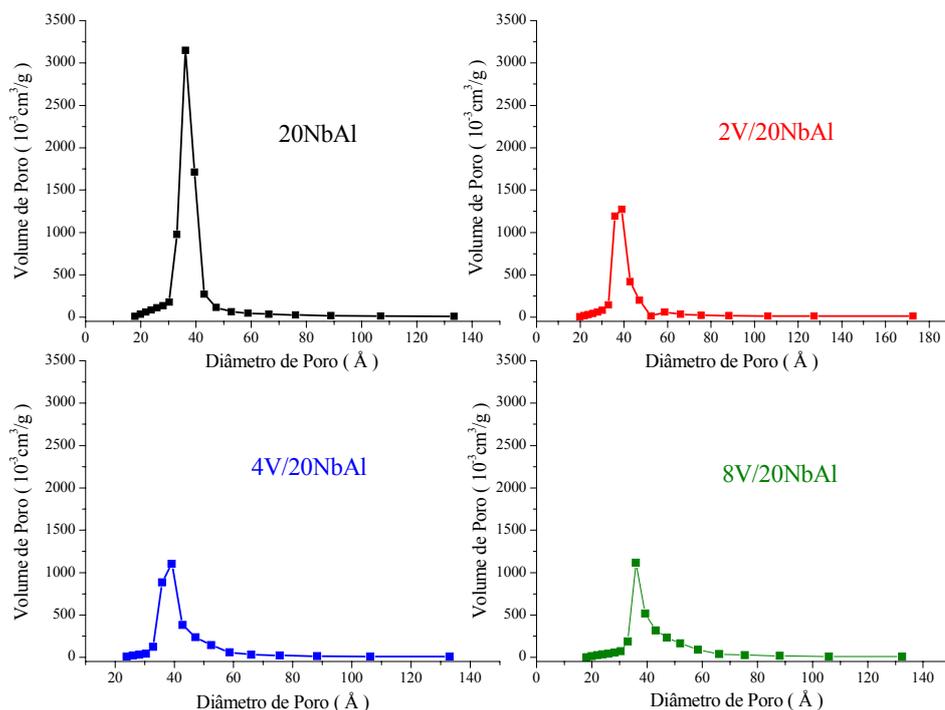


Figura 22 – Volume de poros versus diâmetro para a série $xV/20NbAl$

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X do V_2O_5 mássico e $\gamma-Al_2O_3$, do suporte $5NbAl$ calcinados a $600^\circ C$ e dos catalisadores $xV/5NbAl$ calcinados a $450^\circ C$.

O perfil de DRX do V_2O_5 mássico é representado pela Figura 23-f e ANEXO B, 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 23-a e ANEXO A apresenta o perfil de DRX da $\gamma-Al_2O_3$ calcinada a $600^\circ C$. Como pode ser observado, nessa temperatura de tratamento, a $\gamma-Al_2O_3$ apresenta-se praticamente no estado amorfo com um início de formação de planos cristalográficos em 2θ iguais a $45,8^\circ$ (100%) e $67,0^\circ$ (100%) que é característico deste material, conforme a ficha JCPDS n° 10-425. O suporte $5NbAl$ (Figura 23-b) apresentou uma pequena formação da fase cristalina da $\gamma-Al_2O_3$, evidenciado pelo pico pouco intenso de $67,0^\circ$, mostrando um material parcialmente amorfo.

O difratograma do catalisador com 2 átomos de V/nm² (Figura 23-c) não apresentou picos referentes a fase V₂O₅ mássico, mas para a fase γ -Al₂O₃, apareceram picos com 2 θ iguais a 45,8° e 67,0°, referentes γ -Al₂O₃ parcialmente amorfa.

Para o catalisador 4V/5NbAl (Figura 23-d), observa-se à presença dos primeiros picos da fase V₂O₅ e sua estrutura ortorrômbica em 2 θ iguais a 15,6°, 20,4°, 26,3°, 34,5° e 44,5°, conforme ficha JCPDS n° 9-387. Os picos da fase γ -Al₂O₃ igualmente ao material anterior, também foram observados.

O catalisador 8V/5NbAl (Figura 23-e) apresenta uma maior formação da fase cristalina de V₂O₅, quando comparado aos demais catalisadores. Comparando-se com o DRX do V₂O₅ mássico (Figura 23-f), o catalisador 8V/5NbAl não apresentou picos com 2 θ iguais a 48,8°, 52,0° e 58,5°. Quanto a fase γ -Al₂O₃, apareceu somente em 2 θ igual a 67,0°, e bem próximos de 2 θ = 45,8°, apareceu um pico relacionado a fase do óxido de vanádio em 2 θ = 45,5°.

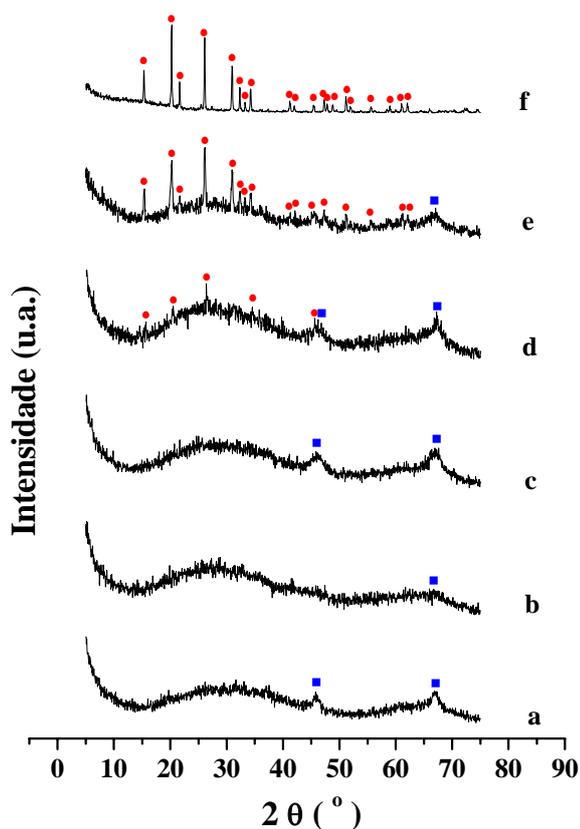


Figura 23 – Difratogramas de raios X: (a) γ -Al₂O₃, (b) 5NbAl, (c) 2V/5NbAl, (d) 4V/5NbAl, (e) 8V/5NbAl, (f) V₂O₅. Picos referentes às fases (●) V₂O₅ (mássico) e (■) γ -Al₂O₃.

A ausência de picos da fase cristalina de V_2O_5 para o catalisador 2V/5NbAl, indica que o óxido de vanádio pode estar presente em um estado amorfo, ou altamente disperso sobre o suporte, mas não se descarta a possibilidade de haver cristaltos com dimensões inferiores a 4 nm², pois é o limite inferior de detecção de estruturas cristalinas pela técnica de DRX (CHARY *et al.*, 2003a).

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X do V_2O_5 mássico, γ -Al₂O₃, do suporte 10NbAl calcinado a 600°C e dos catalisadores $xV/10NbAl$ calcinados a 450°C.

Para essa série de catalisadores $xV/10NbAl$ foi observado comportamento análogo ao apresentado pela série $xV/5NbAl$, ou seja, na medida em que a concentração de vanádio aumenta, as intensidades dos picos referentes ao V_2O_5 vão surgindo com mais frequência e intensidades. Nesta série de catalisadores com 10% de Nb₂O₅, foi evidenciada a presença de uma maior quantidade de picos com mais intensidades para os catalisadores 4V/10NbAl e 8V/10NbAl, quando comparados com os catalisadores da série anterior, com a mesma quantidade de vanádio, mostrando maior cristalinidade dessa série.

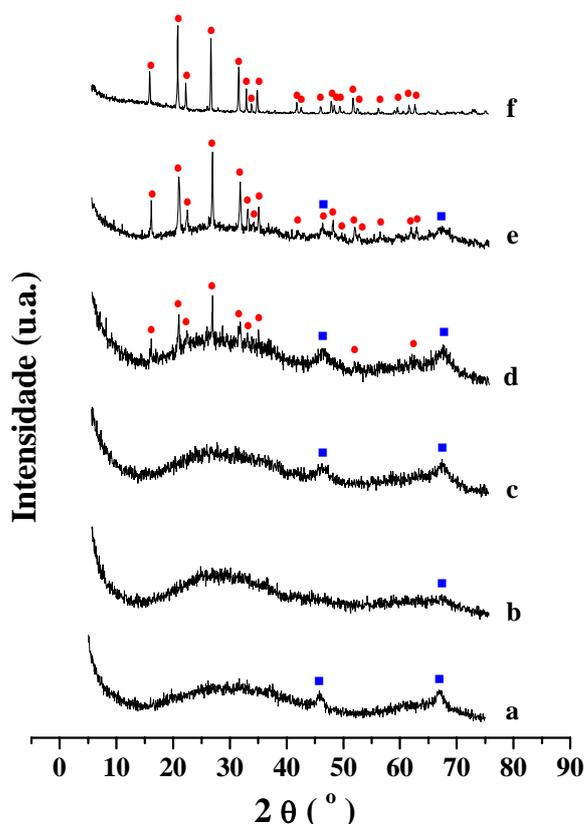


Figura 24 – Difratogramas de raios X: (a) γ -Al₂O₃, (b) 10NbAl, (c) 2V/10NbAl, (d) 4V/10NbAl, (e) 8V/10NbAl, (f) V_2O_5 . Picos referentes às fases (●) V_2O_5 (mássico) e (■) γ -Al₂O₃.

Para o catalisador 8V/10NbAl (Figura 24-e) foi observado um pico referente a $2\theta = 45,75^\circ$ que pode estar associado as espécies de V_2O_5 ou $\gamma-Al_2O_3$, pois ambas possuem picos nesta mesma posição.

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X do V_2O_5 mássico, $\gamma-Al_2O_3$ mássico, do suporte 20NbAl calcinado a $600^\circ C$ e dos catalisadores $xV/20NbAl$ calcinados a $450^\circ C$.

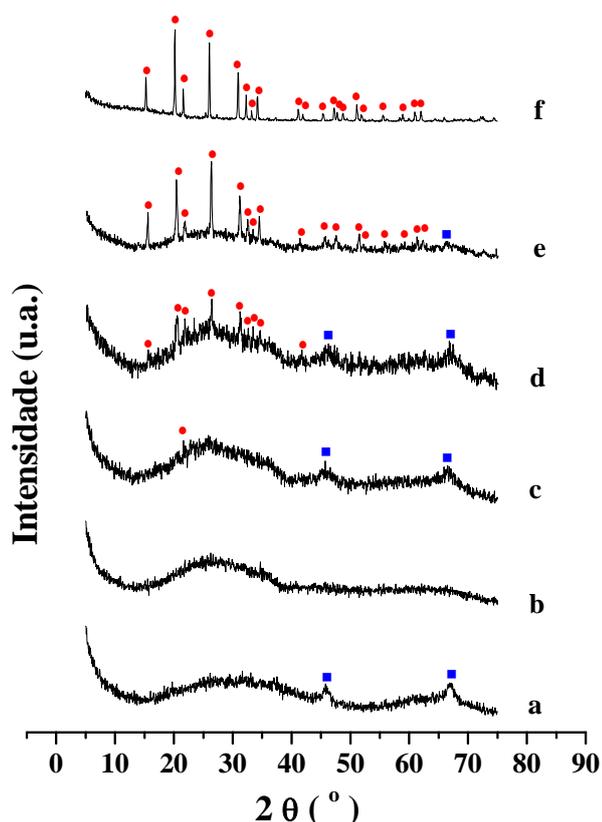


Figura 25 – Difratogramas de raios X: (a) $\gamma-Al_2O_3$, (b) 20NbAl, (c) 2V/20NbAl, (d) 4V/20NbAl, (e) 8V/20NbAl, (f) V_2O_5 . Picos referentes às fases (●) V_2O_5 (mássico), (■) $\gamma-Al_2O_3$.

Para a série $xV/20NbAl$, foi observado o mesmo comportamento em relação as duas séries anteriores. A medida que a concentração de vanádio aumenta, os catalisadores vão apresentando picos mais intensos referente à fase cristalina do V_2O_5 . Essa série teve um comportamento muito semelhante aos catalisadores da série $xV/10NbAl$.

Para o suporte com 20% de Nb_2O_5 (Figura 25-b), não foram evidenciados picos referentes à fase $\gamma-Al_2O_3$, mostrando um material mais amorfo do que os suportes com 10 e 5% de Nb_2O_5 em $\gamma-Al_2O_3$.

No catalisador 2V/20NbAl (Figura 25-c), um pico pouco intenso com $2\theta = 21,65^\circ$ corresponde à fase V_2O_5 foi observado (JCPDS n° 9-387).

Para o catalisador 4V/20NbAl (Figura 25-d) foi evidenciado um maior número de picos característicos da fase V_2O_5 sobre o suporte, sendo os mais intensos com 2θ iguais a $26,3^\circ$ (100%), $31,1^\circ$ (89%), $20,4^\circ$ (85%), $21,7^\circ$ (83%) e $33,4^\circ$ (76%).

No catalisador 8V/20NbAl (Figura 25-e), foram observados um aumento de picos referente à fase V_2O_5 , em comparação ao catalisador anterior, sendo os mais intensos com ângulos 2θ iguais a $26,3^\circ$ (100%), $20,4^\circ$ (83%), $31,1^\circ$ (68%), $15,5^\circ$ (53%) e $34,4^\circ$ (49%).

Nos suportes y NbAl ($y = 5, 10$ e 20% p/p de Nb_2O_5), preparados por Paulino *et al.* (2007), através de uma mistura física destes precursores e calcinados a $500^\circ C$, os resultados de DRX foram semelhantes quando comparados com os suportes obtidos pelo método sol-gel. As amostras via sol-gel apresentaram resultados semelhantes referentes a $\gamma-Al_2O_3$ com ângulo 2θ igual a $67,0^\circ$ para os suportes 5NbAl e 10NbAl característicos da fase boehmita quando calcinados a $600^\circ C$. Para o suporte 20NbAl não foi constatado nenhum pico referente à fase $\gamma-Al_2O_3$. Nos resultados de Paulino *et al.* (2007), foram evidenciados picos referentes aos ângulos de 2θ iguais a $45,80^\circ$ e $66,62^\circ$ e o começo da formação de picos referentes ao Nb_2O_5 com o aumento de sua concentração sobre a $\gamma-Al_2O_3$, ao contrário das amostras desse trabalho. Esses comportamentos podem ser atribuídos às diferenças entre os dois métodos de preparação dos suportes. Nos catalisadores de Paulino *et al.* (2007), com 23% p/p de V_2O_5 sobre os suportes, o que corresponde a 4 átomos de V/nm^2 impregnados sobre os suportes y NbAl, não foi evidenciada a formação de raias referentes aos óxidos de vanádio cristalino. Nos catalisadores desse trabalho, com a mesma cobertura de 4 átomos de V/nm^2 de suporte, e mesma quantidade de nióbio em alumina, os resultados de DRX apresentaram picos referentes à fase V_2O_5 (Figuras 23-d, 24-d e 25-d). Como consequência, uma diferença com relação à dispersão das espécies de vanádio na superfície do suporte foi observada, sugerindo que para os catalisadores em questão, ocorreu uma dispersão menor em comparação aos obtidos por Paulino *et al.* (2007).

Trigueiro *et al.* (2006), utilizando catalisadores à base de $Nb_2O_5-Al_2O_3$ preparado pelo método sol-gel e calcinados a $550^\circ C$, obtiveram difratogramas de raios X parcialmente amorfos da amostra de alumina pura. O DRX da amostra NbAl com 1% p/p de Nb_2O_5 apresentou um perfil bastante similar ao da $\gamma-Al_2O_3$, devido ao baixo teor de nióbio, e também não apresentou fases relacionadas ao óxido de nióbio. Estes resultados mostraram um mesmo comportamento quando comparados aos suportes y NbAl apresentados anteriormente.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 26 mostra o resultado do espectro de Raman para o padrão de V_2O_5 cristalino. Segundo Zhao, Gao e Wachs (2003), o V_2O_5 cristalino apresenta bandas Raman em 992, 697, 532, 483, 402, 308 e 283 cm^{-1} .

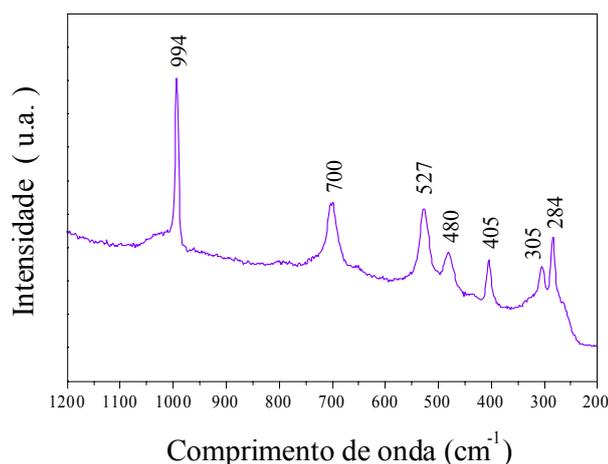


Figura 26 – Espectro de Raman para o padrão de V_2O_5 .

A Figura 27 mostra o espectro de Raman para o padrão de Nb_2O_5 . O Nb_2O_5 (fase TT) possui bandas Raman a 263, 310 e 712 cm^{-1} e bandas largas desde 800 a 1000 cm^{-1} . A banda Raman a 712 cm^{-1} corresponde a uma estrutura NbO_6 octaedra com vibração Nb-O da ligação Nb-O-Nb (JEHNG e WACHS, 1990). As bandas Raman a 310 e 263 cm^{-1} correspondem ao modo de deformação das ligações O-Nb-O e Nb-O-Nb, respectivamente (JEHNG e WACHS, 1990; WACHS *et al.*, 2000).

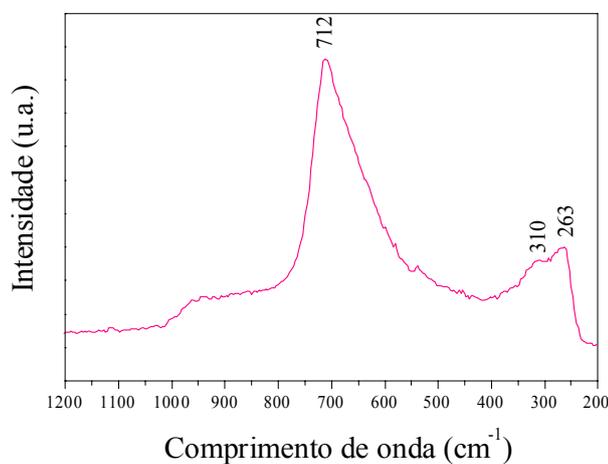


Figura 27 – Espectro de Raman para o padrão de Nb_2O_5

Na Figura 28 são apresentados os resultados da série de materiais $xV/5NbAl$. As bandas intensas a 712 , 310 e 263 cm^{-1} encontradas no padrão Nb_2O_5 (Figura 27), desaparecem no sistema $5NbAl$ (Figura 28-A). A adição crescente de vanádio sobre $5NbAl$ modifica a intensidade das bandas Raman. A amostra $2V/5NbAl$ (Figura 28-B) apresenta uma região com bandas largas desde 800 a 900 cm^{-1} que é sensível a espécies de vanádio superficiais poliméricas devido à vibração das espécies V-O-V. Uma banda com menor intensidade foi observada a $\sim 930\text{ cm}^{-1}$, que pode ser devido à estrutura $AlNbO_4$ (ZHAO, GAO, WACHS, 2003; JHNG, WACHS, 1991) e uma outra a 975 cm^{-1} que corresponde a vibração terminal de V=O de espécies isoladas de vanádio (CORTEZ, FIERRO, BAÑARES, 2003). O aumento da quantidade de vanádio sobre $5NbAl$, desde 4 a 8 átomos de V/nm^2 , modifica a intensidade das bandas Raman, onde a amostra $4V/5NbAl$ (Figura 28-C) apresenta bandas Raman a 992 , 927 , 697 , 532 , 483 , 402 , 308 e 283 cm^{-1} de espécies cristalinas V_2O_5 (ZHAO, GAO, WACHS, 2003) que aumentam de intensidades na amostra $8V/5NbAl$ (Figura 28-D). A amostra $4V/5NbAl$ também evidenciou a ligação V-O-V em 862 cm^{-1} .

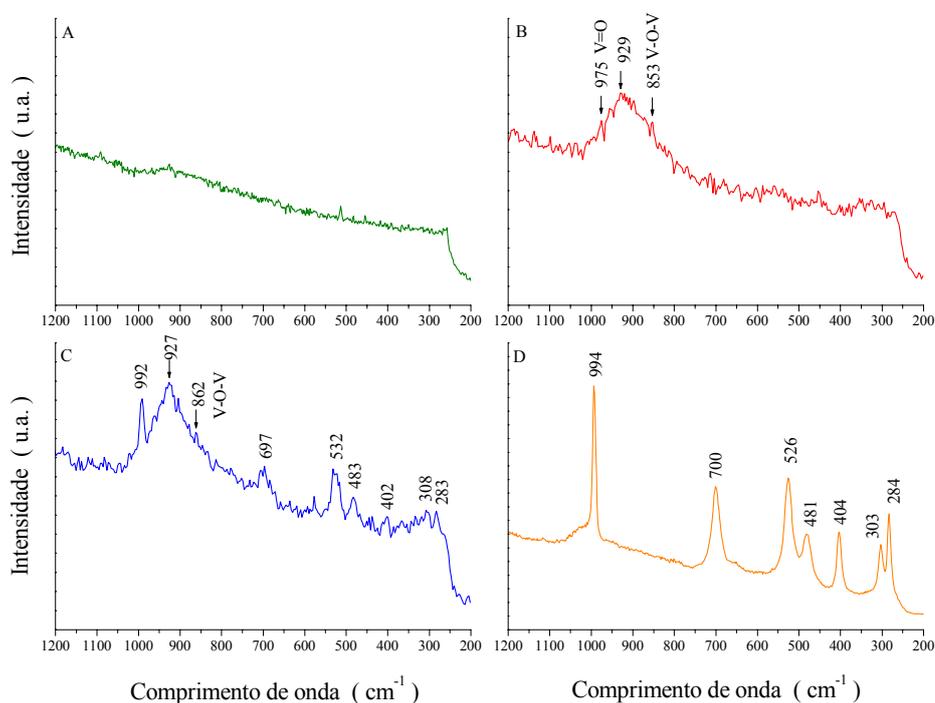


Figura 28 – Resultado do espectro de Raman para o suporte $5NbAl$ (A) e os catalisadores: $2V/5NbAl$ (B); $4V/5NbAl$ (C) e $8V/5NbAl$ (D).

A Figura 29 mostra os resultados da série $xV/10NbAl$. O suporte $10NbAl$ (Figura 29-A) não apresentou nenhuma intensidade de banda Raman referente ao padrão Nb_2O_5 (Figura

27). O 2V/10NbAl (Figura 29-B) apresentou uma banda larga entre 800 a 1000 cm^{-1} . Como as espécies de vanádio são sensíveis a essa faixa, podem estar atribuídos as ligações V-O-V (853 cm^{-1}), e V=O (975 cm^{-1}). A parte mais alta do pico pode ser devido à estrutura AlNbO_4 (929 cm^{-1}). Evidencia-se também uma grande dispersão do óxido de vanádio na superfície do suporte com a adição de 2 átomos de V/nm², devido a ausência de picos intensos nas possíveis bandas presentes. O 4V/10NbAl (Figura 29-A) apresentou somente bandas de intensidade Raman referente ao V_2O_5 cristalino (992, 697, 532, 483, 402, 308 e 283 cm^{-1}). O catalisador 8V/10NbAl também apresentou bandas do V_2O_5 cristalino, porém, com maior intensidade.

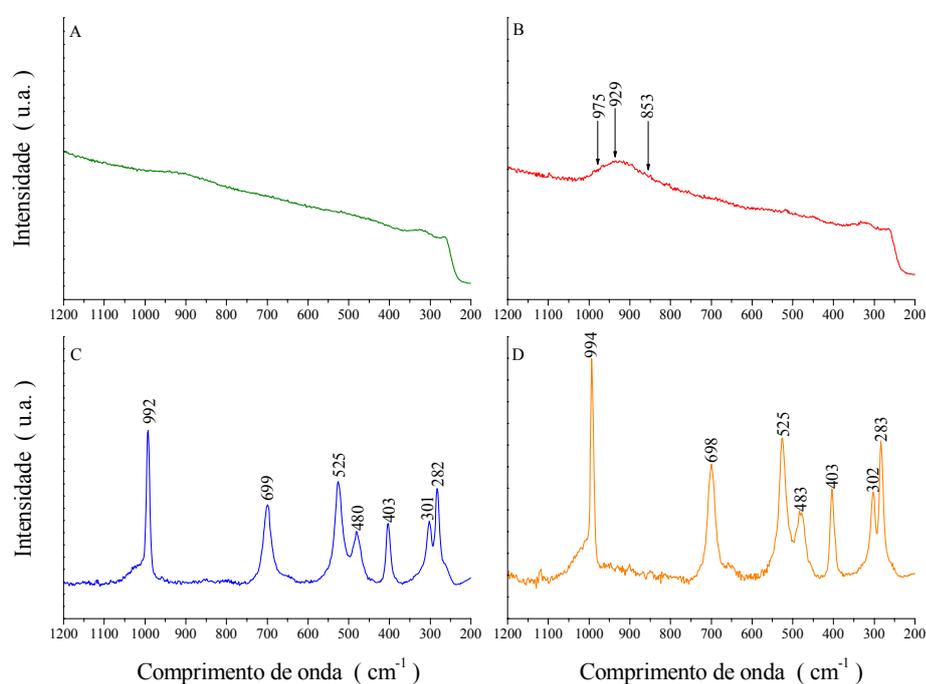


Figura 29 – Resultado do espectro de Raman para o suporte 10NbAl (A) e os catalisadores: 2V/10NbAl (B); 4V/10NbAl (C) e 8V/10NbAl (D).

A Figura 30 mostra os resultados da série $x\text{V}/20\text{NbAl}$. O suporte 20NbAl apresentado na Figura 30-A não apresentou nenhuma banda de intensidade Raman referente ao Nb_2O_5 . Os catalisadores 2V/20NbAl, 4V/20NbAl e 8V/20NbAl (Figuras 30-B, 30-C e 30-D) apresentaram bandas de intensidades Raman referentes à estrutura do V_2O_5 com valores de 992, 697, 532, 483, 402, 308 e 283 cm^{-1} . As intensidades referentes a essas bandas Raman vão aumentando na medida em que a concentração de vanádio aumenta sobre o suporte.

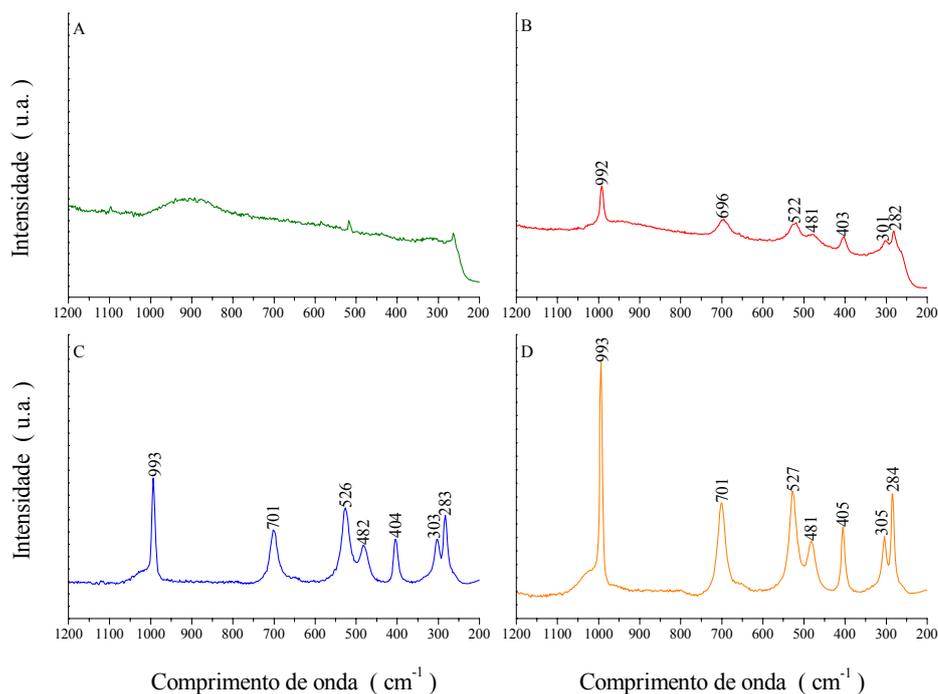


Figura 30 – Resultado do espectro de Raman para o suporte 20NbAl (A) e os catalisadores: 2V/20NbAl (B); 4V/20NbAl (C) e 8V/20NbAl (D).

Comparando os resultados da espectroscopia Raman com os resultados de difratometria de raios X, os resultados indicam o mesmo comportamento. Nos resultados de difração de raios X para as amostras com 2 átomos de vanádio por nm^2 , não foi evidenciado a estrutura cristalina do V_2O_5 , exceto para o catalisador 2V/20NbAl, que apresentou somente um pico em $2\theta = 21,65^\circ$ (Figura 25). Esse mesmo comportamento foi verificado nos resultados de espectroscopia Raman. Os catalisadores 2V/5NbAl e 2V/10NbAl não apresentaram a estrutura cristalina de V_2O_5 , mas o catalisador 2V/20NbAl apresentou bandas Raman características do V_2O_5 .

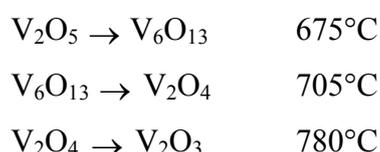
Para os catalisadores com 4 átomos de vanádio por nm^2 , os resultados de DRX para o 4V/5NbAl foi o único que teve uma intensidade menor na identificação da estrutura cristalina do V_2O_5 cristalino em comparação com o 4V/10NbAl e 4V/20NbAl. Nos resultados de espectroscopia Raman, o 4V/5NbAl apresentou a identificação da estrutura do V_2O_5 cristalino concomitante com as ligações terminais V=O, V-O-V. As amostras 4V/10NbAl e 4V/20NbAl só apresentaram a identificação das estruturas do V_2O_5 cristalino.

Para os catalisadores com 8 átomos de vanádio por nm^2 , tanto para as análises de DRX e Raman, foram observados somente a estrutura do pentóxido de vanádio cristalino. Quanto

aos suportes, não foi identificado à fase cristalina do Nb_2O_5 , mas somente a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por DRX.

5.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Os perfis de redução a temperatura programada (RTP) do V_2O_5 mássico é mostrado nas Figuras 31-a, 32-a e 33-a. O perfil de redução do V_2O_5 mássico apresenta três regiões de redução com temperaturas máximas de redução em 663, 696 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 $\text{V}^{4,33}$, V^{+4} e V^{+3} , à medida que a temperatura aumenta.

O perfil de redução do Nb_2O_5 , representado pelas Figuras 31-f, 32-f e 33-f apresentaram um pico de redução na temperatura de 844°C. Estes dados são equivalentes aos encontrados por Haber, Witko e Tokorz (1997), onde o pico de redução na temperatura de 844°C corresponde à redução de Nb^{+5} para Nb^{+4} na nióbia mássica.

A Figura 31 mostra o suporte 5NbAl e sua série de catalisadores $x\text{V}/5\text{NbAl}$. O suporte apresentou um pico na temperatura de 813°C podendo estar associado à redução do Nb^{+5} para o Nb^{+4} . Observa-se também uma diminuição na temperatura máxima de redução do nióbio no suporte em relação à nióbia mássica.

O catalisador 2V/5NbAl apresentado na Figura 31-d evidenciou um pico de redução na temperatura de 515°C, associado a redução do vanádio V^{+5} a $\text{V}^{4,33}$ e acima dessa temperatura de redução, foi observado um ombro apresentando um máximo próximo a 759°C, que corresponde a redução do nióbio Nb^{+5} para o Nb^{+4} . Para o catalisador 4V/5NbAl (Figura 31-c) foi observado um pico máximo a 523°C e um ombro de redução na temperatura próxima de 714°C, correspondendo as mesmas espécies de redução do vanádio e nióbio do catalisador 2V/5NbAl. O catalisador 8V/5NbAl (Figura 31-b) apresentou dois picos a 531°C e 589°C com intensidades próximas, que podem corresponder à redução do vanádio V^{+5} a $\text{V}^{4,33}$ (531°C) e $\text{V}^{4,33}$ a V^{+4} (589°C). A ausência de um ombro de redução neste catalisador pode

estar relacionada à alta concentração do vanádio sobre a superfície do suporte o que impede a redução do nióbio.

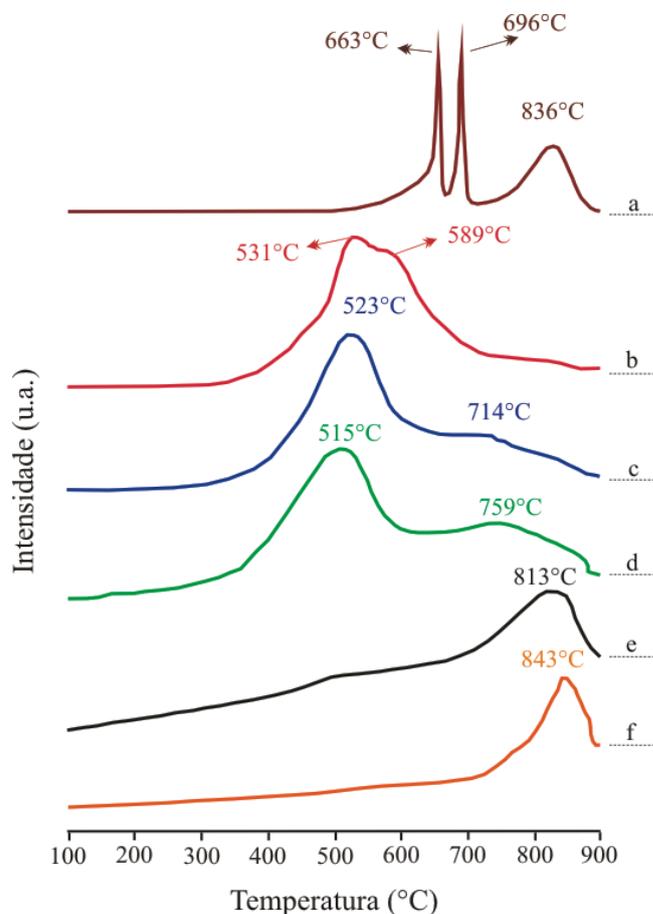


Figura 31 – Perfis de RTP: (a) V₂O₅ (mássico), (b) 8V/5NbAl, (c) 4V/5NbAl, (d) 2V/5NbAl, (e) 5NbAl e (f) Nb₂O₅ (mássico).

A Figura 32 mostra o suporte 10NbAl e sua série de catalisadores $xV/10NbAl$. O suporte apresentou um único pico de redução a 800°C podendo estar associado à redução do nióbio Nb⁺⁵ para o Nb⁺⁴. Igualmente ao suporte 5NbAl, nota-se um aumento crescente do consumo de hidrogênio que inicia próximo a 100°C e termina no pico mais intenso de cada material. Observa-se também, uma diminuição na temperatura de redução do nióbio no suporte em relação à nióbia mássica e ao suporte com menor concentração de nióbio.

O catalisador 2V/10NbAl mostrado na Figura 32-d apresentou o mesmo comportamento do catalisador 2V/5NbAl com um pico de intensidade máxima de 511°C, associado à redução do vanádio V⁺⁵ a V^{+4,33}. Acima dessa temperatura de redução, também foi observado um ombro de redução, apresentando um máximo a 765°C, que também pode estar associado à redução do nióbio Nb⁺⁵ para o Nb⁺⁴. O catalisador 4V/10NbAl (Figura 32-c) apresentou dois picos de redução nas temperaturas de 526°C e 574°C, que podem

corresponder a redução do vanádio V^{+5} a $V^{4,33}$ (526°C) e $V^{4,33}$ a V^{+4} (574°C). O material 8V/10NbAl apresentado na (Figura 32-b) apresentou um único pico de redução na temperatura 611°C , que corresponde à redução do vanádio V^{+5} a $V^{4,33}$. Essa série de catalisadores ($x\text{V}/10\text{NbAl}$) foi observado um recobrimento total do suporte com 4 átomos de V/nm² (catalisador 4V/10NbAl, Figura 32-c), evidenciando a ausência do ombro relacionado a redução das espécies de nióbio.

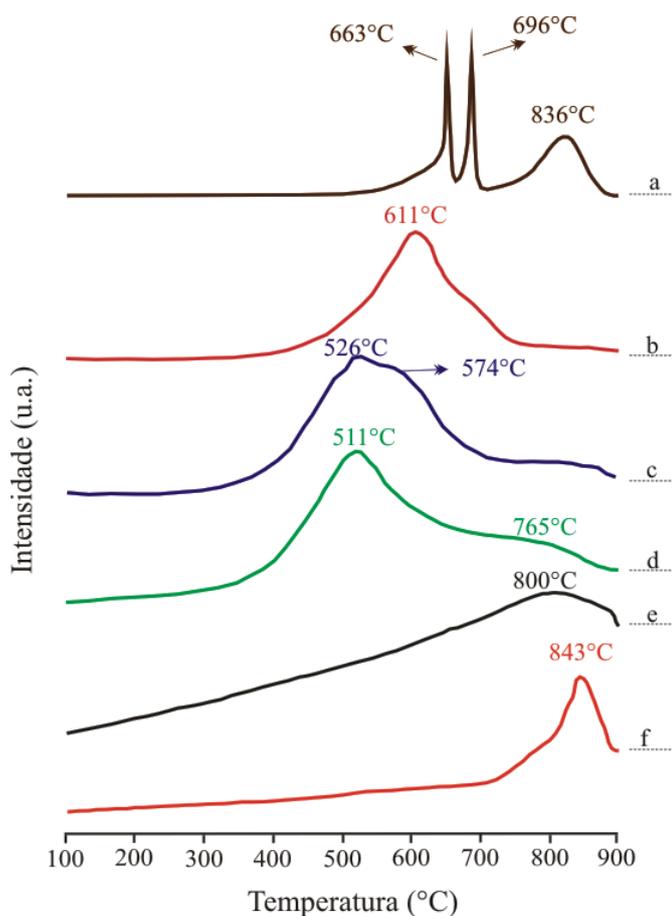


Figura 32 – Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) 8V/10NbAl, (c) 4V/10NbAl, (d) 2V/10NbAl, (e) 10NbAl e (f) Nb_2O_5 (mássico).

A Figura 33 mostra o suporte 20NbAl e a série de catalisadores $x\text{V}/20\text{NbAl}$. O suporte apresentou um único pico de redução a 794°C podendo estar associado à redução do nióbio Nb^{+5} para o Nb^{+4} . Igualmente aos suportes anteriores, nota-se um aumento no consumo de hidrogênio que inicia próximo a 100°C e termina no pico mais intenso de cada material. Observa-se também uma diminuição na temperatura de redução do nióbio no suporte em relação à nióbia mássica e nos outros suportes com menores concentrações de nióbio.

O catalisador 2V/20NbAl (Figura 33-d) apresentou um único pico de redução a 570°C, associado à redução do vanádio V^{+5} a $V^{4,33}$. Acima dessa temperatura de redução, foi observado um ombro de redução na temperatura de 791°C, que corresponde à redução do nióbio Nb^{+5} para o Nb^{+4} . O 4V/20NbAl (Figura 33-c) apresentou um único pico de redução associado à redução do vanádio de V^{+5} a $V^{4,33}$ na temperatura de 579°C. O catalisador 8V/20NbAl (Figura 33-b) apresentou um pico de redução a 636°C e um ombro de redução a 732°C, correspondente à redução do vanádio V^{+5} para $V^{4,33}$ (636°C) e $V^{4,33}$ para V^{+4} ou Nb^{+5} para Nb^{+4} (732°C).

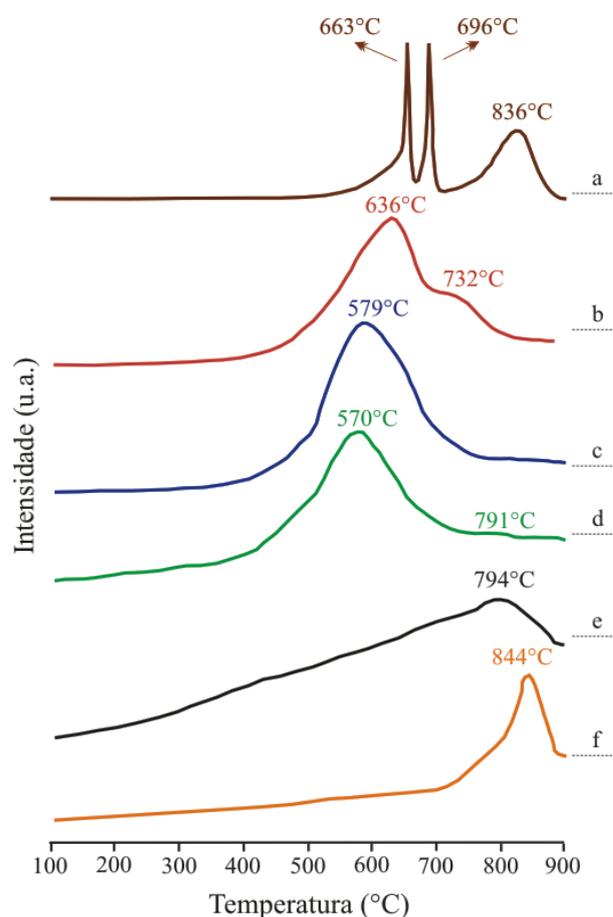


Figura 33 – Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) 8V/20NbAl, (c) 4V/20NbAl, (d) 2V/20NbAl, (e) 20NbAl e (f) Nb_2O_5 (mássico).

Para todas as séries de catalisadores, foi observado que a adição crescente de vanádio sobre o suporte γ NbAl proporcionou um aumento na temperatura de redução do vanádio V^{+5} para $V^{4,33}$. Com o aumento da quantidade de nióbio no suporte, também foi observado um aumento na temperatura de redução do vanádio nos catalisadores. Essa mudança na temperatura de redução do vanádio pode ser atribuída à forte interação entre nióbio e o vanádio (CHARY *et al.*, 2002). Para os suportes essa tendência não foi observada, ocorrendo

diminuição da temperatura de redução quando a quantidade de nióbio foi acrescida no sistema $y\text{NbAl}$.

O perfil de redução dos catalisadores mostra um ombro largo de redução a altas temperaturas para $2\text{V}/5\text{NbAl}$ (Figura 31-d), $4\text{V}/5\text{NbAl}$ (Figura 31-c), $2\text{V}/10\text{NbAl}$ (Figura 32-d), $2\text{V}/20\text{NbAl}$ (Figura 33-d), podendo estar associado à redução do nióbio mássico Nb^{+5} para o Nb^{+4} . Isso mostra que na maior parte da superfície do suporte existe uma alta dispersão do vanádio (SHYLES e SINGH, 2004; REDDY e VARMA, 2004; SHIJU, *et al.*, 2005; KANERVO *et al.*, 2003). Para os outros catalisadores, este comportamento não foi observado de modo que as espécies de nióbio podem ter sido recobertas pelas espécies de vanádio adicionadas.

Os resultados da análise de redução a temperatura programada obtidos para os suportes $y\text{NbAl}$ ($y = 5, 10$ e 20% p/p de Nb_2O_5), preparados por Paulino *et al.* (2007) através de uma mistura física dos precursores dos metais, ácido nióbico (HY-340) e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Catapal), seguido de calcinação a 500°C , mostraram que o aumento da concentração do óxido de nióbio na mistura nióbia-alumina proporcionou uma estabilidade das espécies nióbia mássica frente à redução nos suportes. Em nossos resultados, foi observada uma diminuição na temperatura de redução do nióbio nos suportes para concentrações crescentes da nióbia mássica ($y = 5, 10$ e 20% p/p de Nb_2O_5). Para os catalisadores impregnados com vanádio, também foi observado um comportamento diferente ao obtido por Paulino *et al.* (2007). Em nosso trabalho, os perfis de redução dos catalisadores mostraram que a temperatura máxima de redução do vanádio aumenta com a quantidade de nióbio no suporte. Segundo Koranne, Goodwin e Marcelin (1994) o óxido de vanádio mássico reduz-se de V^{+5} à $\text{V}^{+4,33}$ na temperatura de 663°C . Segundo Paulino *et al.* (2007) a interação do vanádio com a alumina proporcionou uma diminuição na temperatura de redução do vanádio (V^{+5} à $\text{V}^{+4,33}$) para 482°C e permaneceu inalterada em todos os catalisadores. Porém, nos catalisadores $\text{V}/y\text{NbAl}$, o aumento da concentração de nióbio, favoreceu um deslocamento dos picos referentes a redução do nióbio para temperaturas mais elevadas (680 e 780°C), fato observado no catalisador $\text{V}/20\text{NbAl}$ de Paulino *et al.* (2007) e nos catalisadores das Figuras 31, 32 e 33 deste trabalho.

Lewandowska e Bañares (2006) estudaram catalisadores contendo óxidos de nióbio e vanádio suportados em alumina preparados via impregnação úmida através de solução aquosa de diferentes precursores de vanádio, calcinados a 400°C . Os resultados obtidos para os catalisadores $4\text{Nb}/\text{Al}$ e $6\text{Nb}/\text{Al}$ foram semelhantes aos observados por Paulino *et al.* (2007), seguindo uma tendência para a redução do Nb_2O_5 puro a 844°C , o qual mostrou que existe

uma interação entre a nióbia-alumina que tende a estabilizar a redução da nióbia em intervalos acima de 100°C. Comparando os perfis de redução, os suportes das Figuras 31, 32 e 33, são mais estáveis a temperaturas mais baixas que os sintetizados por Lewandowska e Bañares (2006). Essas diferenças nos resultados podem ser atribuídas às condições de síntese dos materiais precursores utilizados. Os catalisadores 4VNb/Al e 6VNb/Al preparados por Lewandowska e Bañares (2006) revelaram picos máximos de redução a 511 °C, o qual indica a redução da superfície das espécies de vanádio. Em nosso trabalho, a presença do nióbio modificou a temperatura máxima de redução do vanádio para temperaturas mais elevadas, indicando a estabilização das espécies de vanádio sobre o suporte (WACHS, *et al.*, 1989).

5.5 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

5.5.1 Reação de decomposição do isopropanol

A Figura 34 representa o teste em branco passando o 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 a formação de propeno na temperatura de 333°C, o qual demonstra que a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea até essa temperatura.

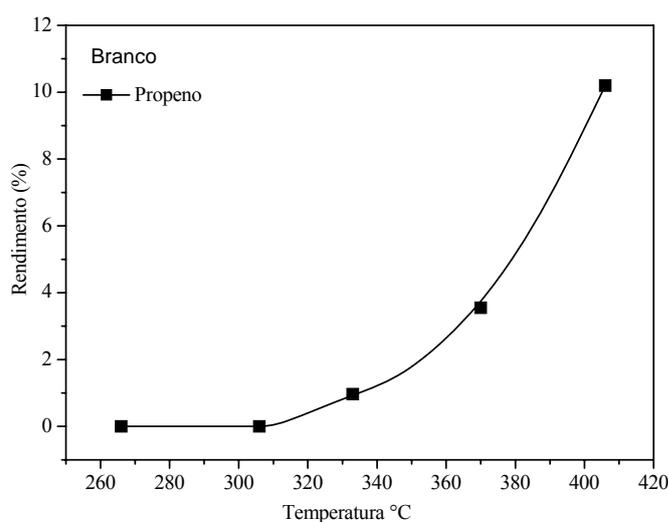


Figura 34 – Teste em branco em função da temperatura

A seguir são mostrados os resultados de atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol das séries de catalisadores $xV/5NbAl$, $xV/10NbAl$ e $xV/20NbAl$.

5.5.1.1 Resultados da série $xV/5NbAl$

A Figura 35 mostra a atividade catalítica e a velocidade de formação dos produtos frente à reação de decomposição do isopropanol, variando a temperatura de reação do suporte $5NbAl$ e catalisadores $xV/5NbAl$. Na Figura 35-A, a reação teve início próximo à temperatura de $220^{\circ}C$ e durante toda a reação só foi observado a produção de propeno com seletividade de 100%. Para uma atividade máxima do isopropanol de $48 \mu mol.m^{-2}.min^{-1}$ a $312^{\circ}C$ sobre $5NbAl$, a velocidade de formação do propeno foi $39 \mu mol.m^{-2}.min^{-1}$.

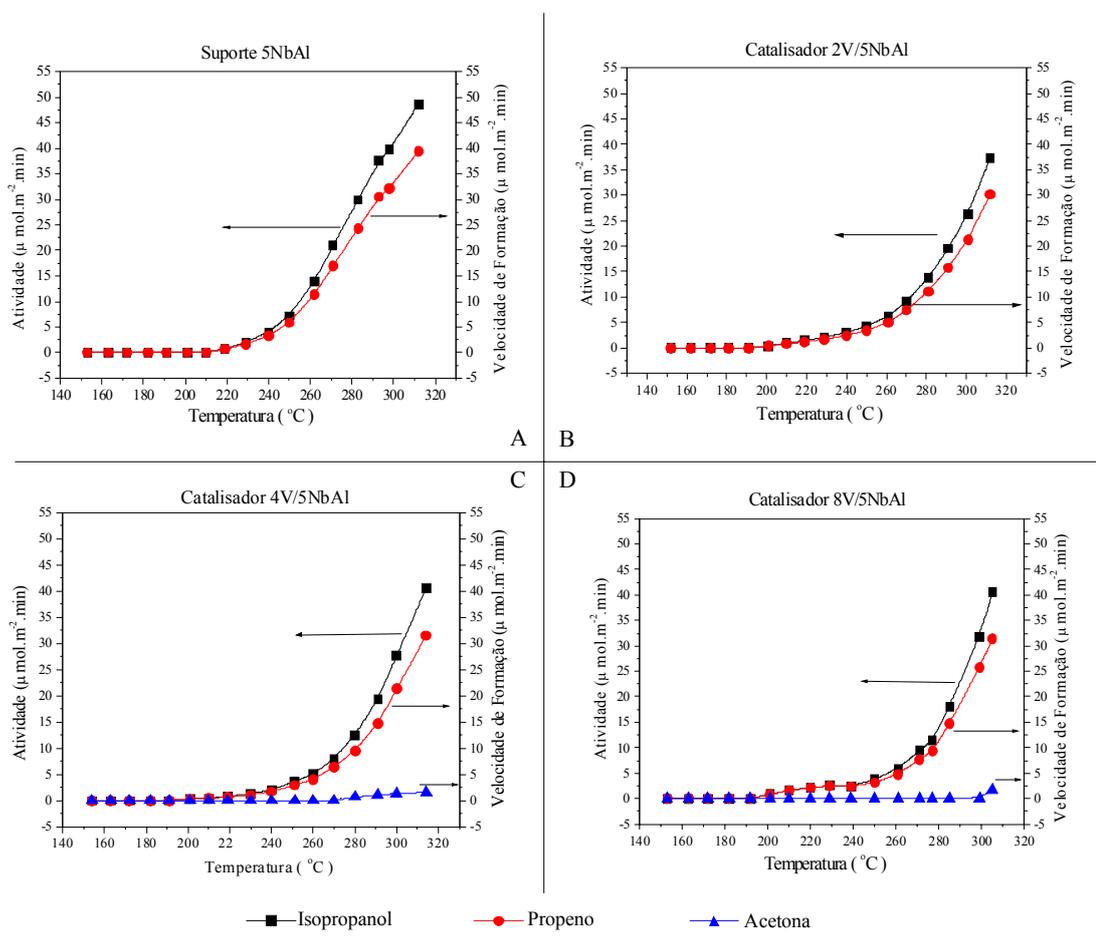


Figura 35 - Atividade catalítica do suporte $5NbAl$ e dos catalisadores $xV/5NbAl$ em função da temperatura de reação.

Com a adição de 2 átomos de V por nm^2 no suporte $5NbAl$ (Figura 35-B) a decomposição do isopropanol começou em torno de $200^{\circ}C$, aproximadamente $20^{\circ}C$ abaixo do

início da reação do suporte. A seletividade foi de 100% a propeno. Porém, na temperatura de 312°C a atividade e a velocidade de formação foram menores, 37 e 30 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ respectivamente.

O catalisador 4V/5NbAl (Figura 35-C) apresentou início de atividade na temperatura próxima de 200°C. Até a temperatura de 270°C a seletividade para propeno foi de 100%. A partir da temperatura de 280°C até 314°C, observou-se à presença de traços de acetona, com atividade de 0,70 a 1,60, e a seletividade a propeno foi de 93 para 95%, respectivamente. Para o catalisador 4V/5NbAl, o aumento da concentração de vanádio para 4 átomos por nm^2 de suporte provocou um aumento da atividade e velocidade de formação de produtos para 40 e 31 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, respectivamente. O catalisador 8V/5NbAl (Figura 35-D) apresentou atividade catalítica a partir de 200°C, e a seletividade para propeno foi de 100% até a temperatura de 299°C. Na temperatura de 305°C, foi evidenciado a formação de acetona com uma atividade de 1,7 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ diminuindo a seletividade a propeno (94%). Esse catalisador mostrou uma atividade e uma velocidade de formação a propeno a 305°C de 40 e 31 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

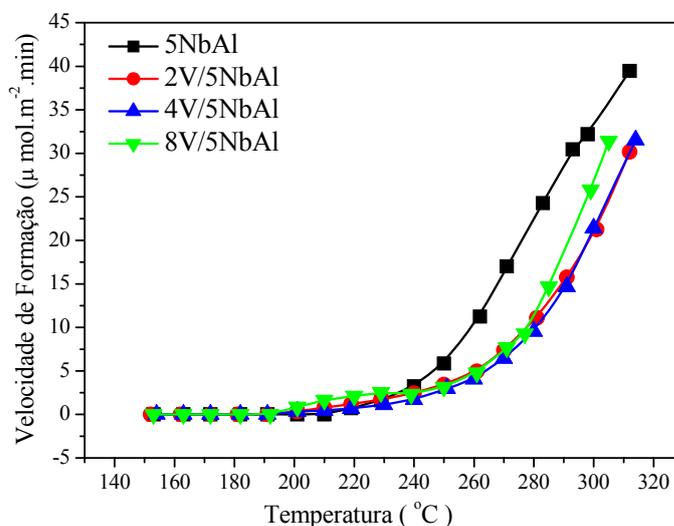


Figura 36 – Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série $x\text{V}/5\text{NbAl}$ e o suporte 5NbAl.

Comparando a velocidade de formação da série de catalisadores e do suporte (Figura 36), observa-se que o suporte 5NbAl apresentou maior velocidade de formação para propeno em comparação aos catalisadores $x\text{V}/5\text{NbAl}$. Entretanto, os catalisadores apresentaram comportamentos muito próximos durante toda a reação. O catalisador 8V/5NbAl foi o mais

ativo a temperaturas acima de 280°C e apresentou mesma velocidade de formação a baixas temperaturas de reação em relação aos outros catalisadores. Para temperaturas de reação entre 200 e 280°C, todos os catalisadores apresentaram velocidade de formação do propeno muito próximas.

5.5.1.2 Resultados da série $xV/10NbAl$

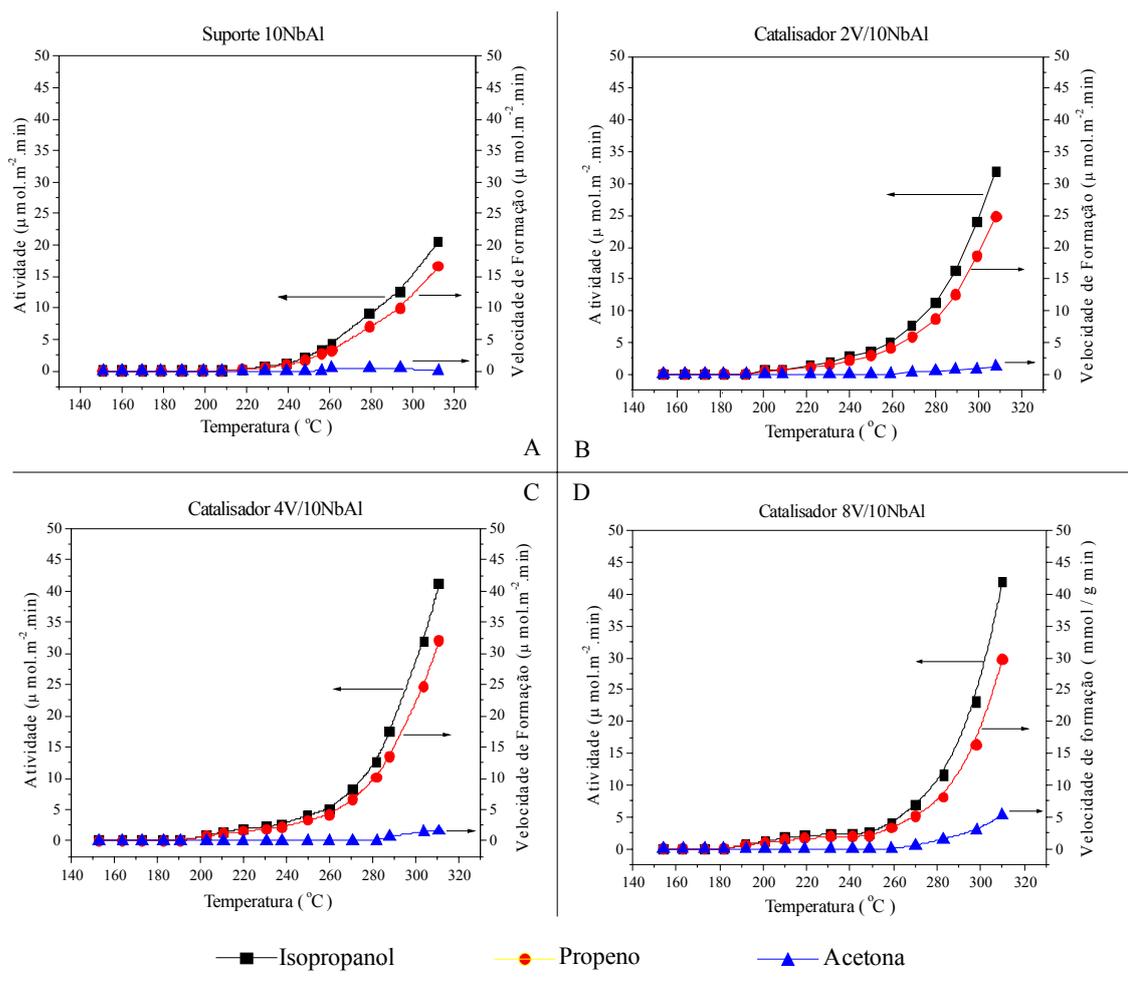


Figura 37 - Atividade catalítica do suporte 10NbAl e dos catalisadores $xV/10NbAl$ em função da temperatura de reação.

A Figura 37 mostra os resultados da atividade catalítica e velocidade de formação dos produtos na reação de decomposição do isopropanol, frente à temperatura de reação do suporte 10NbAl e sua série $xV/10NbAl$. Na Figura 37-A, o suporte 10NbAl apresentou atividade catalítica a partir da temperatura de 218°C atingindo um máximo de $20,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ na temperatura de 312°C. A seletividade para propeno foi de 100% até 256°C. Na

temperatura de 261°C foi observada a formação de éter diisopropílico, conseqüentemente a seletividade para propeno diminuiu para 90%. Na temperatura de 312°C, a seletividade para propeno foi de 100% e a velocidade de formação foi de 16,6 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

O catalisador 2V/10NbAl (Figura 37-B), apresentou atividade catalítica a partir de 201°C, com seletividade para propeno de 100% até 259°C, e na temperatura de 308°C a seletividade caiu para 95%. A 308°C a atividade foi de 31,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e a velocidade de formação do propeno e acetona foi de 24,8 e 1,2 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ respectivamente.

O catalisador 4V/10NbAl (Figura 37-C) apresentou atividade catalítica a partir da temperatura de 203°C e seletividade para propeno de 100% até 282°C. Ocorreu formação de acetona a partir da temperatura de 288°C, e a seletividade para propeno diminuiu para 95%, mantendo-se constante até 311°C. A atividade catalítica e a velocidade de formação do propeno foram máximas e superior ao catalisador 2V/10NbAl na temperatura de 311°C, atingindo 41,2 e 31,4 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

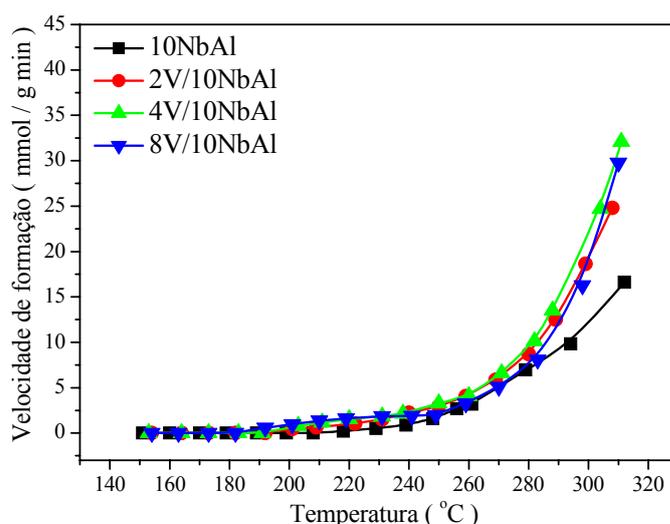


Figura 38 – Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série xV/10NbAl e o suporte 10NbAl.

O catalisador 8V/10NbAl (Figura 37-D) apresentou atividade catalítica a partir da temperatura de 192°C, sendo mais ativo em relação aos outros materiais da série. O catalisador foi 100% seletivo para propeno até 259°C e com a formação de acetona a partir dessa temperatura a seletividade diminuiu para 84% quando a reação chegou a 310°C. A atividade catalítica do catalisador e a velocidade de formação do propeno foram de 42 e 29 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, respectivamente, sendo próximos ao catalisador 4V/10NbAl. O catalisador

8V/10NbAl apresentou a maior velocidade de formação para acetona desta série, $5,2 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, o qual proporcionou a maior queda no valor da velocidade de formação ao propeno.

A Figura 38 mostra uma comparação da velocidade de formação do propeno da série $x\text{V}/10\text{NbAl}$. Os resultados mostram um comportamento semelhante das curvas frente ao aumento da temperatura de reação, mas a partir de 279°C o suporte 10NbAl apresentou um decréscimo na velocidade de formação do propeno em comparação com os catalisadores $x\text{V}/10\text{NbAl}$. Os catalisadores 4V/10NbAl e 8V/10NbAl foram os que apresentaram os melhores rendimentos.

5.5.1.3 Resultados da série $x\text{V}/20\text{NbAl}$

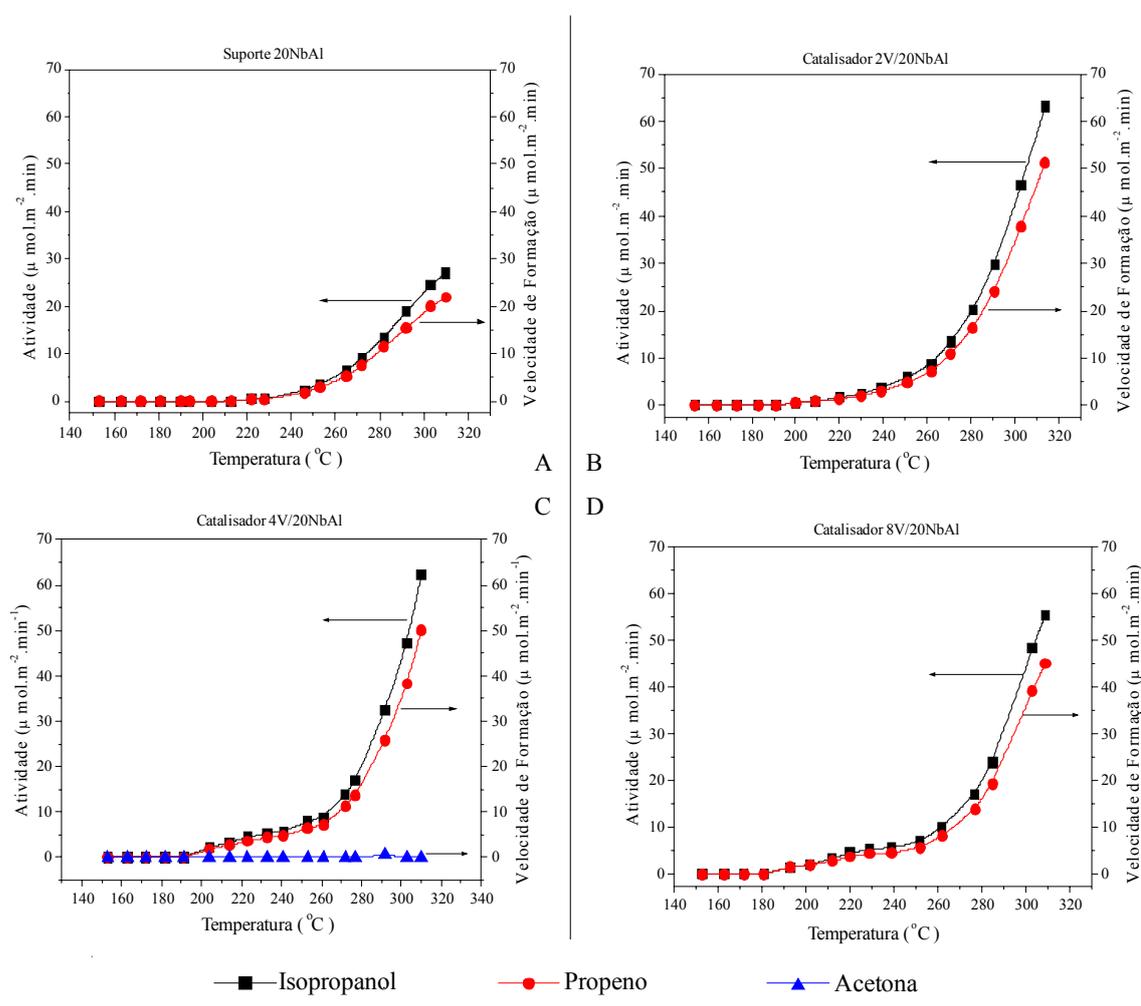


Figura 39 - Atividade catalítica do suporte 20NbAl e dos catalisadores $x\text{V}/20\text{NbAl}$ em função da temperatura de reação.

A Figura 39 mostra os resultados da atividade catalítica e a velocidade de formação dos produtos para o suporte 20NbAl e seus catalisadores $x\text{V}/20\text{NbAl}$ frente à variação de

temperatura na reação de decomposição do isopropanol. Os resultados mostram que o suporte (Figura 39-A) apresentou atividade inicial na temperatura de 222°C e foi 100% seletivo a propeno durante toda a reação. A velocidade de formação do propeno atingiu um valor máximo na temperatura de 310°C, com uma produção de 22 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 39-B mostram os resultados do catalisador 2V/20NbAl. A adição de vanádio sobre o suporte melhorou a atividade e a produção de propeno em comparação ao suporte. Os valores da atividade catalítica e da velocidade de formação do propeno foram de 63 e 51 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Este catalisador foi 100% seletivo a propeno durante toda a reação.

O comportamento do catalisador 4V/20NbAl (Figura 39-C) foi muito semelhante ao catalisador 2V/20NbAl com valores de atividade e velocidade de formação do propeno muito próximos, 62 e 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Nesta reação foi evidenciado traços de acetona na temperatura de 292°C, o qual contribuiu para um pequeno decréscimo da seletividade para propeno em torno de 97%.

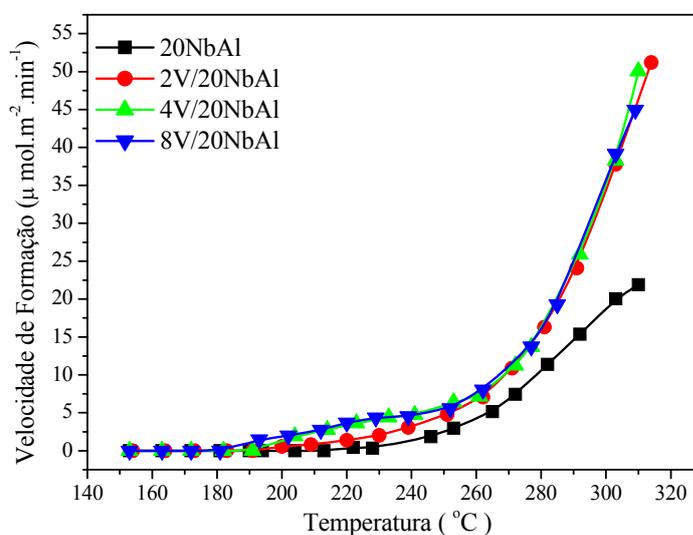


Figura 40 – Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série $x\text{V}/20\text{NbAl}$ e o suporte 20NbAl.

O catalisador 8V/20NbAl (Figura 39-D) apresentou uma seletividade de 100% para propeno durante toda a reação. A adição de 8 átomos de vanádio por nm^2 de suporte fez com que a atividade diminuísse em relação aos dois catalisadores anteriores, com valores de 55

$\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para atividade catalítica e $45 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para a velocidade de formação do propeno

A Figura 40 apresenta uma comparação das velocidades de formação do propeno frente à temperatura de reação entre o suporte 20NbAl e os catalisadores $x\text{V}/20\text{NbAl}$ na decomposição do isopropanol. Comparando as curvas de velocidade de formação do propeno, fica evidente que os catalisadores $x\text{V}/20\text{NbAl}$ apresentaram os melhores rendimentos. O suporte 20NbAl apresentou o pior rendimento frente à temperatura de reação. Os catalisadores 2V/20NbAl e 4V/20NbAl foram os materiais que obtiveram as melhores performances. Todos catalisadores apresentaram um perfil muito semelhante.

A Figura 41 mostra o gráfico da temperatura em relação à variação da concentração de átomos de vanádio por nm^2 de área de suporte, para uma conversão de 10% de isopropanol. A Tabela 3 mostra as temperaturas de conversão para 10% de isopropanol, a seletividade e o rendimento aos produtos de reação. Foi evidenciado um comportamento muito semelhante para todas as séries de catalisadores. Na medida em que a concentração do vanádio aumenta, a temperatura para atingir 10% de conversão também aumenta, em outras palavras, os suportes são mais ativos.

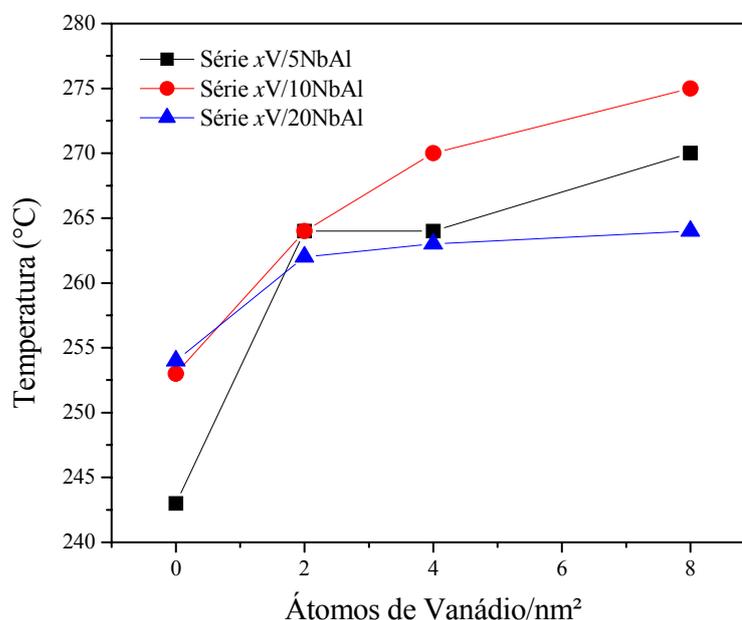


Figura 41 – Gráfico da temperatura versus a concentração de átomos de vanádio por nm^2 de catalisador para uma conversão de 10% de isopropanol, para todas as séries $x\text{V}/y\text{NbAl}$.

Considerando os cálculos somente para o balanço de carbono, todos os materiais atingiram seletividade de 100% para propeno (P), exceto para os catalisadores 2V/10NbAl e

8V/10NbAl que foi de 97% e 88% para P e 3% e 12% para acetona (A), respectivamente. Para os outros materiais a seletividade foi de 100% para P, e para 10% de conversão do isopropanol, o rendimento para P foi de 10%. Somente para os catalisadores 2V/10NbAl e 8V/10NbAl os rendimentos foram de 9,7% e 8,5% para P e 0,3% e 1,5% para A, respectivamente.

Tabela 3 – Resultados da seletividade, rendimento e temperatura para uma conversão de 10% de isopropanol. Propeno (P); Acetona (A); Éter diisopropílico (E).

| Catalisadores | Seletividade (%) | | | Rendimento (%) | | | Temperatura (°C) |
|---------------|------------------|----|---|----------------|-----|---|------------------|
| | P | A | E | P | A | E | |
| 5NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 243 |
| 2V/5NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 264 |
| 4V/5NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 264 |
| 8V/5NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 270 |
| 10NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 253 |
| 2V/10NbAl | 97 | 3 | 0 | 9,7 | 0,3 | 0 | 264 |
| 4V/10NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 270 |
| 8V/10NbAl | 88 | 12 | 0 | 8,5 | 1,5 | 0 | 275 |
| 20NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 254 |
| 2V/20NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 262 |
| 4V/20NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 263 |
| 8V/20NbAl | 100 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 264 |

A Tabela 4 mostra a variação da concentração do óxido de nióbio nos suportes e catalisadores em função da velocidade de formação dos produtos (VFP) nas temperaturas de 250, 240 e 230°C, para conversões próximas a 10% de isopropanol. O 5NbAl teve o melhor rendimento entre os suportes. Para os catalisadores foi observada uma tendência no aumento da produção de propeno em função do aumento da quantidade de nióbio adicionado ao suporte. Os catalisadores com 20% de nióbio apresentaram os melhores rendimentos.

Na ausência de oxigênio no meio reacional, a reação de decomposição do isopropanol para propileno, éter diisopropílico e acetona, tem sido empregada para determinar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais de catalisadores (HAFFAD; CHAMBELLAN; LAVALLEY, 2001). Outros autores reportaram que a decomposição do isopropanol 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). Em vista disso, para conversões a 10%, todos os materiais $xV/yNbAl$, exceto os catalisadores

2V/10NbAl e 8V/5NbAl, apresentaram predominantemente sítios ácidos, evidenciado somente pela formação de propeno como produto, o qual está associado ao mecanismo E₁ onde ocorre reação sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Para os catalisadores 2V/10NbAl e 8V/10NbAl, que apresentaram como produtos propeno e acetona, o mecanismo de reação foi E_{1B}, o qual requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes (GERVASINI *et al.*, 1997). A partir da reação de decomposição do isopropanol não é possível estabelecer a diferença entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

Tabela 4 – Resultado da Velocidade de formação dos produtos (VFP) em $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ para temperaturas próximas de 10 % de conversão do isopropanol em relação a concentração de óxido de nióbio no catalisador. Propeno (P)

| Catalisadores | Velocidade de formação de produto (VFP) em $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ | | |
|---------------|--|-------|-------|
| | 250°C | 240°C | 230°C |
| | P | P | P |
| 5NbAl | 5,8 | 3,2 | 1,6 |
| 10NbAl | 1,6 | 0,9 | 0,5 |
| 20NbAl | 2,8 | 1,3 | 0,4 |
| 2V/5NbAl | 3,4 | 2,5 | 1,7 |
| 2V/10NbAl | 4,1 | 2,2 | 1,5 |
| 2V/20NbAl | 4,8 | 3 | 2 |
| 4V/5NbAl | 3 | 1,7 | 1,1 |
| 4V/10NbAl | 3,3 | 2,1 | 1,8 |
| 4V/20NbAl | 6,2 | 4,7 | 4,2 |
| 8V/5NbAl | 3,1 | 2,3 | 2,5 |
| 8V/10NbAl | 2 | 1,9 | 1,9 |
| 8V/20NbAl | 5,5 | 4,6 | 4,4 |

Paulino *et al.*, (2007) estudou a reação modelo de decomposição do isopropanol mostrando os resultados da atividade catalítica dos catalisadores V/xNb/Al nas temperaturas de 240, 250 e 260°C, para conversões entre 12 a 37% de isopropanol. Os resultados de atividade catalítica apresentaram como produtos propeno, éter diisopropílico e acetona. A adição do nióbio na alumina promoveu um aumento na produção da olefina e do éter. Para diferentes temperaturas de reação, o aumento da quantidade de nióbio no catalisador favoreceu a produção da acetona e diminuiu a formação do éter. A causa do aumento da formação do propeno pode ser explicado devido ao aumento da quantidade de vanádio nos catalisadores gerando sítios ácidos provenientes de grupos V-OH das espécies VOH_4^{-2} e

$V_2O_7H_2^{-2}$ na superfície do suporte (Ferreira *et al.*, 2002). Portanto, eles concluíram que a presença de baixas quantidades de nióbio no catalisador favorece a seletividade para propileno frente aos outros produtos da reação para conversões próximas de 10% do isopropanol. Os resultados obtidos neste trabalho mostram comportamentos próximos aos obtidos por Paulino *et al.*, (2007).

Vários autores estudaram o comportamento do óxido de vanádio suportado sobre o óxido de nióbio frente a várias reações modelos. Chary *et al.* (2003a) prepararam catalisadores com 2 a 12% p/p 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% p/p de V_2O_5 e manteve-se constante para todos os catalisadores seguintes.

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 por Chary *et al.*, (2004). 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. Por outro lado, 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.

SMITS *et al.*, (1995) estudaram catalisadores $V_2O_5-Nb_2O_5$ preparados por co-impregnação, utilizando nióbia dissolvida em ácido oxálico e solução de metavanadato de amônio, com teores de vanádio variando de 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 do propano. Nos testes catalíticos, a atividade dos catalisadores aumentou linearmente com até 5% de vanádio. A atividade da amostra com 7,5% de vanádio teve aumento desprezível se comparada com a amostra de 5% do mesmo. Esse fato foi atribuído à formação de pequenas quantidades de $\beta-(Nb,V)_2O_5$. Porém, a seletividade mostrou-se ser independente da concentração do vanádio.

A Figura 42 mostra o gráfico da velocidade de formação dos produtos versus a variação da concentração de átomos de vanádio por nm^2 de catalisador para cada série. Chary *et al.* (2003a), Chary *et al.* (2004) e SMITS *et al.* (1995), encontraram a máxima conversão em suas reações modelos com o aumento da concentração de V_2O_5 até 6%, 6% e 5% respectivamente, que correspondem à máxima dispersão do óxido de vanádio. De um modo geral, acima destas concentrações a atividade não mudou muito, o que pode ser atribuído à

formação de agregados de V_2O_5 cristalinos sobre o suporte Nb_2O_5 . Seguindo o mesmo comportamento (Figura 42), as séries $xV/5NbAl$ e $xV/10NbAl$ tiveram a máxima dispersão do óxido de vanádio nas impregnações de 2 átomos de vanádio por nm^2 de área de suporte e para a série $xV/20NbAl$ a máxima dispersão foi na concentração de 4 átomos de vanádio por nm^2 . Nos catalisadores deste trabalho para as séries $xV/5NbAl$, a velocidade de formação de produtos foi máxima para o suporte $5NbAl$ e os catalisadores tiveram desempenho inferior ao suporte com valores muito próximos, e entre os catalisadores, o $2V/5NbAl$ que corresponde à concentração de 7,74 p/p de V_2O_5 foi aquele que apresentou o melhor rendimento, sugerindo a melhor dispersão nesta concentração, visto que aqueles com concentrações mais elevadas apresentaram um rendimento inferior.

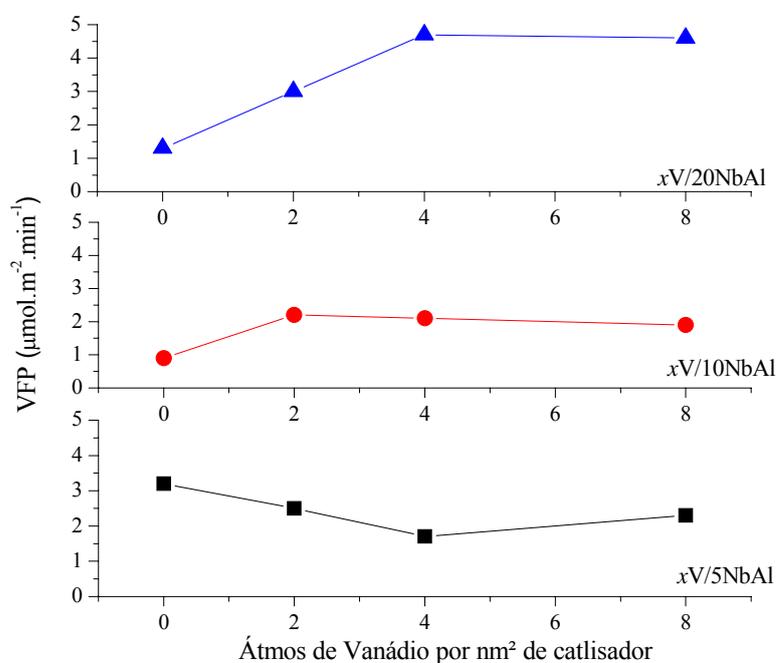


Figura 42 – Gráfico da velocidade de formação de propeno em relação à concentração de átomos de vanádio por nm^2 de catalisador.

Na série $xV/10NbAl$ a velocidade de formação aumentou até a quantidade de 9,86 p/p de V_2O_5 , que corresponde ao catalisador $2V/10NbAl$, e nas concentrações superiores a VFP diminuiu. Para a série $xV/20NbAl$ foi observado o mesmo comportamento, porém a velocidade de formação de produtos aumentou até a concentração de 17,21 p/p de V_2O_5 que corresponde ao catalisador $4V/20NbAl$. Uma outra evidência deste comportamento está nos difratogramas de raios X onde mostra maior cristalinidade nos materiais com maior concentração de óxido de vanádio, mostrando a diminuição da dispersão.

5.5.2 Reação de desidrogenação oxidativa do propano

A Figura 43 apresenta o resultado do teste em branco do reagente 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 o início de conversão do propano na temperatura de 558°C, o qual demonstra que a reação não é influenciada pela reação homogênea até essa temperatura.

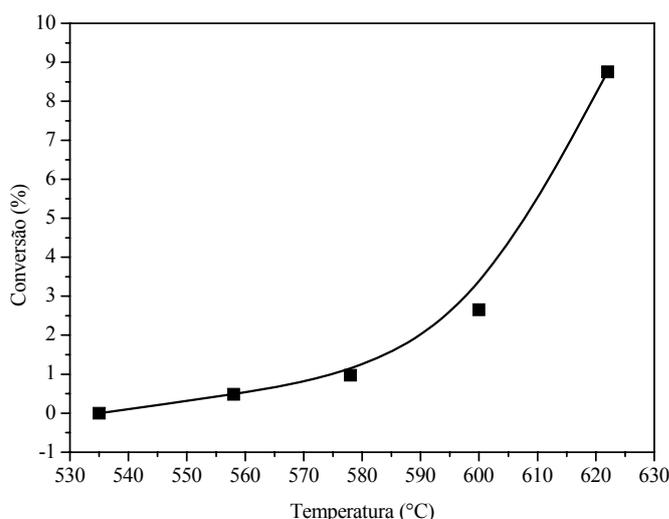


Figura 43 – Teste em branco da reação de desidrogenação oxidativa do propano.

5.5.2.1 Resultados da série $xV/5NbAl$

A Figura 44 mostra os resultados da reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHO) frente à temperatura de reação para o suporte 5NbAl e catalisadores $xV/5NbAl$. Os gráficos da coluna da esquerda referem-se à conversão de propano e rendimento à propeno, e os gráficos da direita mostram os resultados da seletividade para propeno. O suporte 5NbAl apresentou atividade a 412°C (Figura 44-A).

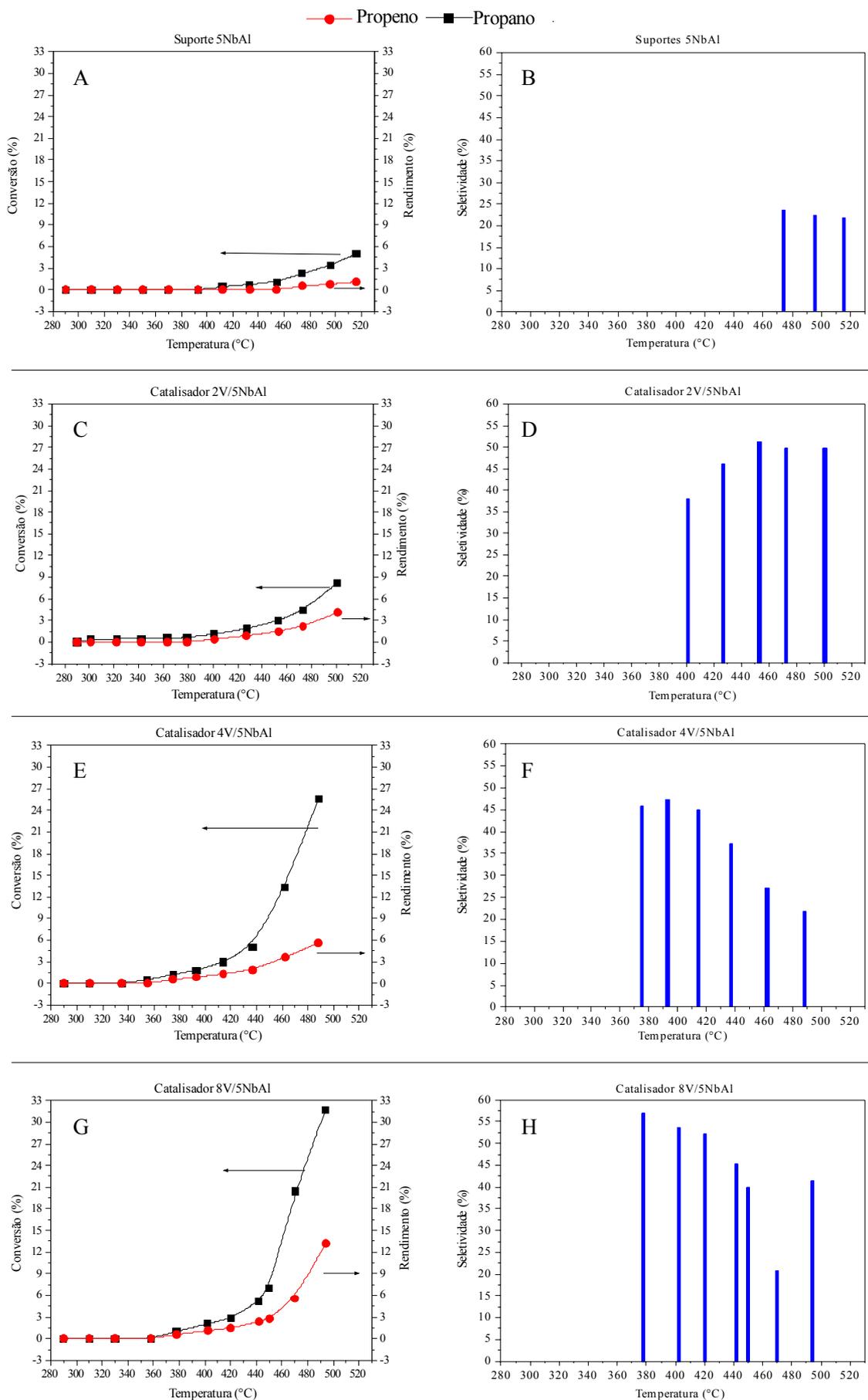


Figura 44 - Resultados da série $xV/5NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.

A formação de propeno começou apenas a 474°C com seletividade e rendimento de 24,0% e 0,5%, respectivamente. A seletividade para propeno esteve em torno de 22,0% até 516°C (Figura 44-B). Na temperatura acima de 516°C, houve a formação de subprodutos, indicando um elevado grau de craqueamento do propano, comprometendo a seletividade ao propeno. O propano teve uma conversão máxima de 5,0% a 516°C. Com isso o rendimento máximo de formação de propeno foi de 1,0%.

Com a adição de 2 átomos de vanádio sobre o suporte 5NbAl, catalisador 2V/5NbAl, foi observado o início da reação a uma temperatura de 301°C gerando somente subprodutos (Figura 44-C). Na temperatura de 401°C começou a formar propeno com uma seletividade de 38,0% (Figura 44-D). A 453°C a seletividade chegou a um máximo de 51,0% mantendo-se próximo a 50,0% até 500°C. Após 500°C o propeno sofreu novamente um forte craqueamento. A conversão máxima de propano foi de 8,2% a 500°C, com rendimento máximo a propeno de 4,0%.

A reação de DHO do propano utilizando o catalisador 4V/5NbAl apresentou atividade a 355°C (Figura 44-E). O propeno começou a formar a 375°C com seletividade de 46,0% (Figura 44-F). Com o aumento da temperatura, foi observada a queda da seletividade chegando a 22,0% a 488°C. Acima de 488°C ocorreu o craqueamento do propano. Com o 4V/5NbAl, o propano teve uma conversão máxima de 25,6%, e rendimento máximo a propeno de 5,6% a 488°C.

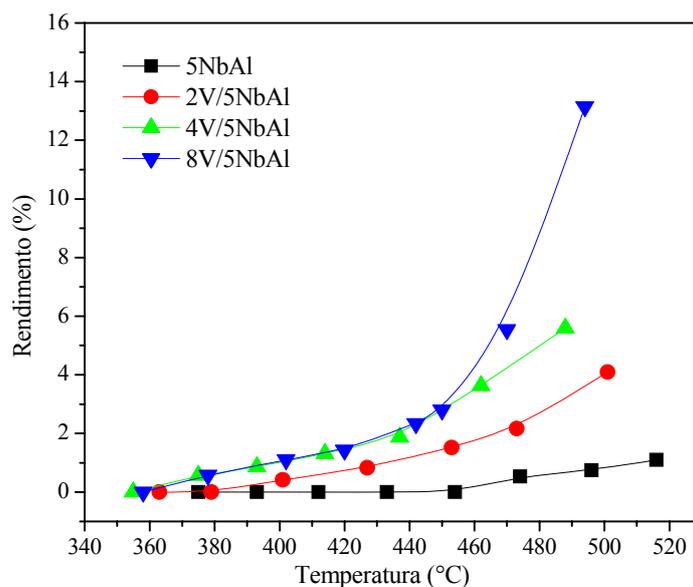


Figura 45 – Comparação entre a série $xV/5NbAl$, para a formação de propeno na ODH do propano.

O 8V/5NbAl apresentou atividade a 378°C (Figura 44-G). A 378°C a seletividade foi de 57,0% para propeno, e com o aumento da temperatura de reação, a seletividade foi diminuindo para 21,0% até 470°C. A 494°C a seletividade aumentou para 41,0% (Figura 44-H). A 494°C, quando o propano chegou a uma conversão de 32,0%, o rendimento a propeno foi de 13,5%. Após a temperatura de 494°C, o propano sofreu craqueamento, comprometendo a seletividade.

Comparando a série $xV/5NbAl$ (Figura 45), na medida em que a concentração de vanádio aumenta, a reação vai tendo seu início a temperaturas mais baixas, indicando maior atividade. Também foram observados melhores rendimentos com o aumento da concentração de vanádio.

O subproduto detectado na reação de DHO de propano foi o etano e traços de CO_2 .

5.5.2.2 Resultados da Série $xV/10NbAl$

A Figura 46 mostra os resultados para conversão do propano, rendimento e seletividade para o propeno. A reação de DHO do propano com o suporte 10NbAl apresentou atividade a 399°C gerando somente subprodutos (Figura 46-A). A 462°C começou a formar propeno com seletividade de 26,0% (Figura 46-B). Com o aumento de temperatura, a seletividade praticamente se manteve constante até 505°C. Acima de 505°C o propeno sofreu craqueamento praticamente por completo. Antes do craqueamento, a 505°C, o qual apresentou conversão máxima de propano, o valor foi de 6,0% e o rendimento máximo a propeno foi de 1,5%.

O catalisador 2V/10NbAl começou a formar propeno com 100% de seletividade na temperatura de 434°C (Figura 46-C e Figura 46-D). Com o aumento da temperatura a seletividade diminuiu atingindo 54,0% a 540°C. A 540°C o propeno chegou a um rendimento máximo de 6,0%. Nessa temperatura a conversão do propano foi de 11,0%. Após 540°C o propano sofreu craqueamento.

A Figura 46-E mostra o resultado do catalisador 4V/10NbAl. A reação apresentou atividade a 350°C formando somente subprodutos. A formação de propeno teve início a 367°C com seletividade de 19,2% (Figura 46-F). A seletividade aumentou em função temperatura até 449°C para 37,6%. Acima de 449°C ocorreu craqueamento do propeno. Os melhores resultados para esta reação foram na temperatura de 449°C, com conversão de 6,0% do e rendimento a propeno de 2,3%.

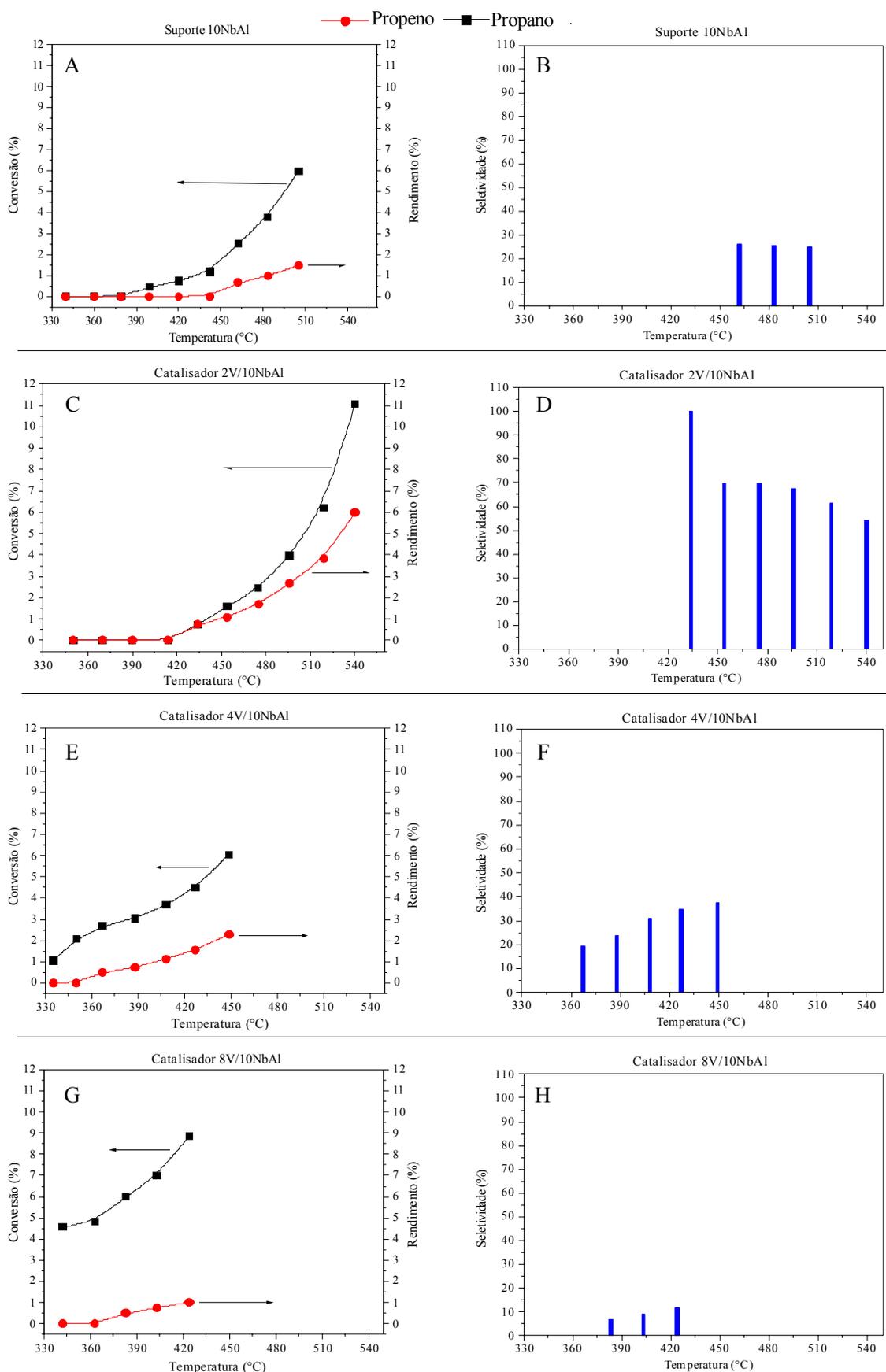


Figura 46 - Resultados da série $xV/10NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano

A reação de DHO do propano para o 8V/10NbAl apresentou atividade antes de 340°C gerando somente subprodutos (Figura 46-G). Foi observada a formação de propeno somente a 382°C. E nessa temperatura a seletividade para propeno foi de 7,0% e aumentou para 11,0% a 424°C (Figura 46-H). Acima de 424°C o craqueamento aumentou, comprometendo a seletividade. A conversão máxima do propano foi 8,6% e o rendimento para propeno foi de 1,0% a 424°C.

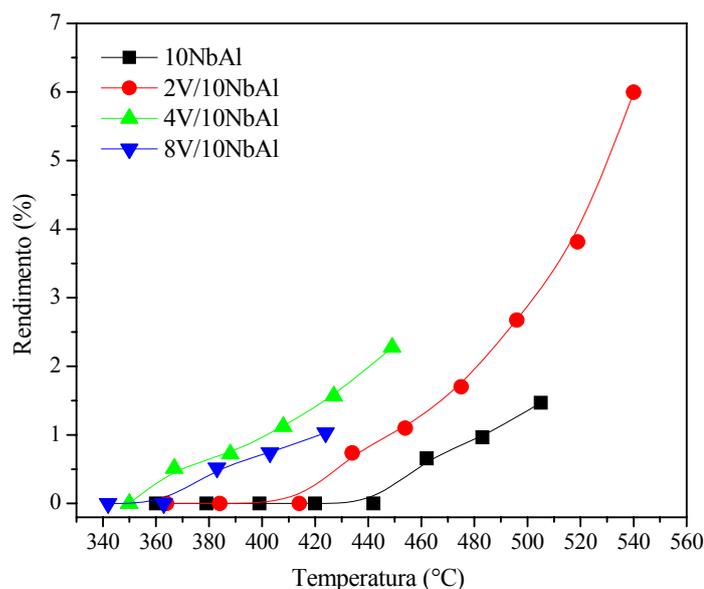


Figura 47 – Comparação entre a série $xV/10NbAl$, para a formação de propeno na DHO do propano.

A Figura 47 mostra a comparação entre a série $xV/10NbAl$ para a formação de propeno. A atividade catalítica para formação do propeno apresentou uma temperatura superior para o suporte 10NbAl. Essa temperatura foi diminuindo com o aumento da concentração de vanádio, como é indicado na Figura 47 para os catalisadores 2V/10NbAl e 4V/10NbAl. Depois a temperatura inicial de formação voltou a subir com o 8V/10NbAl. O 2V/10NbAl foi o catalisador que apresentou o melhor rendimento nas temperaturas intermediárias, chegando a 6,0%.

5.5.2.3 Resultados da série $xV/20NbAl$

A Figura 48 mostra os resultados para a série $xV/20NbAl$ frente a temperatura de reação de DHO do propano. Para o suporte 20NbAl, a reação teve início na temperatura inferior a 300°C gerando somente subprodutos (Figura 48-A). Foi observada a formação de propeno somente a 487°C com seletividade de 15,9% (Figura 48-B).

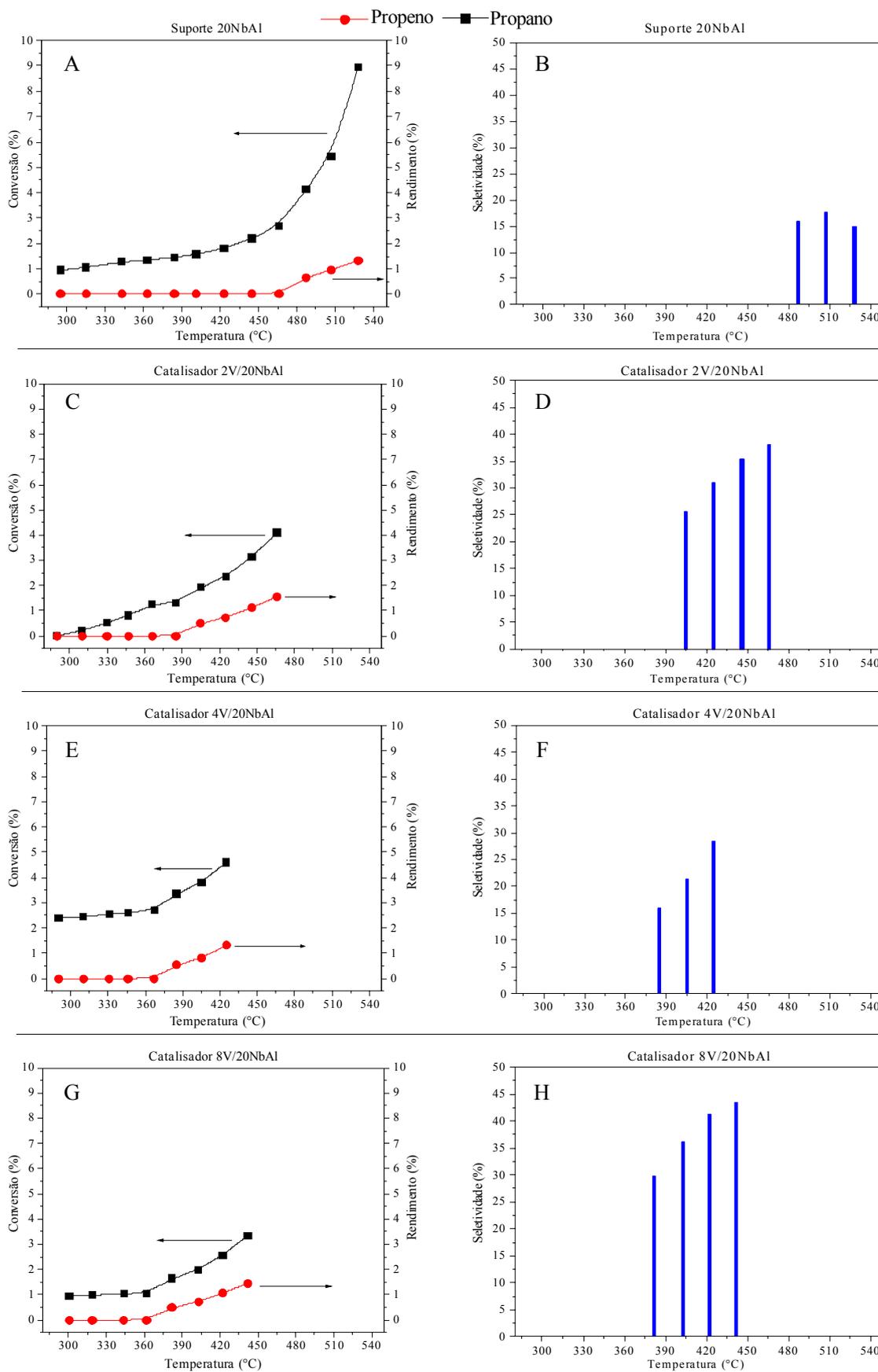


Figura 48 - Resultados da série $xV/20NbAl$ para a reação de desidrogenação oxidativa do propano.

A seletividade ficou próxima deste valor até 528°C, onde o propano teve conversão de 8,9% e o propeno teve rendimento máximo de 1,3%. Acima desta temperatura o propano sofreu craqueamento mais acentuado comprometendo a formação de propeno.

O catalisador 2V/20NbAl apresentou atividade a propeno na temperatura de 405°C, como mostra a Figura 48-C. A seletividade para propeno variou de 25,6% a 405°C para 38,0% a 466°C, indicada pela Figura 48-D, O rendimento máximo do 2V/20NbAl foi de 1,6%. Acima de 466°C a seletividade para propeno foi comprometida devido ao craqueamento do propano.

O comportamento do material 4V/20NbAl, indicado pela Figura 48-E, apresenta formação do propeno na temperatura de 385°C e aumento de rendimento até a temperatura de 450°C. Esse aumento de rendimento foi proporcional à seletividade indicada na Figura 48-F, que começou com 16,0 no início e 28,4 no final. Após 450°C o rendimento diminuiu e apresentou um máximo de 1,3%.

O catalisador 8V/20NbAl (Figura 48-G e 48-H) teve rendimento máximo para propeno de 1,5%, com 3,3% de conversão do propano, indicando uma seletividade ao propeno de 43,4% na temperatura de 442°C.

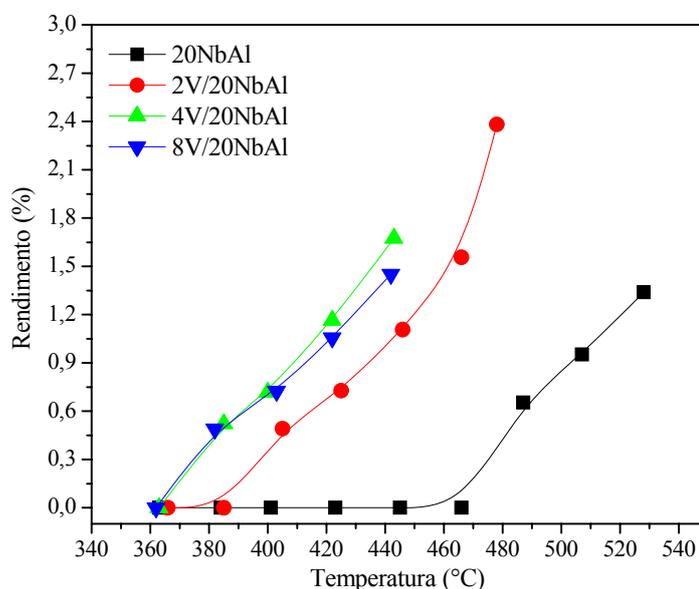


Figura 49 – Comparação entre a série $xV/20NbAl$, para a formação de propeno na ODH do propano.

A Figura 49 compara o rendimento entre os catalisadores da série $xV/20NbAl$. O catalisador 2V/20NbAl obteve melhor rendimento a temperaturas intermediárias de 1,6%.

Observa-se também que a adição do vanádio diminui a temperatura de conversão do propano e melhora a seletividade para propeno para os catalisadores com até 4 átomos de vanádio/nm² de suporte.

Comparando todos os materiais para conversões próximas a 10% na Tabela 5, podemos observar que o catalisador com maior rendimento foi o 2V/10NbAl seguido do 2V/5NbAl. Alguns catalisadores não atingiram a conversão de 10% conforme indicado na Tabela 5, isso porque acima destas conversões o propano sofreu grande craqueamento, comprometendo a seletividade e o rendimento para propeno.

Tabela 5 – Comparação de todos os materiais para conversões próximas a 10%.

| Catalisadores | T(°C) | Propeno | | |
|---------------|-------|----------------------|------------|--------------|
| | | Propano Conversão | Rendimento | Seletividade |
| 5NbAl | 516 | 5,0 | 1,1 | 21,9 |
| 2V/5NbAl | 499 | 8,0 | 4,0 | 49,7 |
| 4V/5NbAl | 452 | 10,0 | 2,9 | 31,2 |
| 8V/5NbAl | 453 | 10,0 | 3,2 | 37,0 |
| 10NbAl | 505 | 6,0 | 1,5 | 24,6 |
| 2V/10NbAl | 535 | 10,0 | 5,5 | 55,7 |
| 4V/10NbAl | 449 | 6,1 | 2,3 | 37,6 |
| 8V/10NbAl | 424 | 8,9 | 1,0 | 11,6 |
| 20NbAl | 528 | 8,9 | 1,3 | 15,0 |
| 2V/20NbAl | 466 | 4,1 | 1,6 | 38,0 |
| 4V/20NbAl | 443 | 3,7 | 1,7 | 45,0 |
| 8V/20NbAl | 442 | 3,3 | 1,5 | 43,4 |

Para todos os catalisadores na reação de decomposição do isopropanol, os resultados das atividades catalíticas foram em geral o inverso para conversões próximas a 10%. O catalisador 2V/10NbAl foi aquele que apresentou a menor formação para propeno seguido do catalisador 2V/5NbAl. Isso indica que esses dois materiais são menos ácidos que os demais. Essa menor acidez está associada a um melhor rendimento entre os catalisadores na reação de desidrogenação oxidativa do propano. Entre os suportes ocorreu o mesmo comportamento. O suporte 10NbAl foi aquele que apresentou a menor acidez e teve o melhor rendimento para propeno. Segundo Bandeira *et al.* (1997), a presença de sítios ácidos de Brønsted de diferentes forças nas estruturas das zeólitas proporciona um comportamento diferente na DHO. Segundo estes autores, a adsorção da molécula de propano sobre a superfície do catalisador, ocorre preferencialmente através da ligação C-H sobre sítios ácidos mais fracos e pela ligação C-C sobre sítios ácidos mais fortes. Albuquerque *et al.* (2006), relatou em seus experimentos que

os catalisadores com a maior seletividade para propeno na DHO foram os que tiveram resultados de acidez menores na análise de dessorção a temperatura programada de NH_3 . Albuquerque *et al.* (2006) concluiu que a seletividade para propeno pode ser afetada pelo poder de craqueamento do catalisador, que pode ser modulado pela diminuição do número de sítios ácidos de Brønsted da estrutura da peneira molecular. Essa diminuição pode ser conseguida pela troca iônica com cátions alcalinos, removendo-se assim os prótons ácidos da estrutura. Gaspar *et al.* (2006) e Sarzi-Amade *et al.*, (2005), obtiveram resultados semelhantes relacionando o melhor rendimento e seletividade para propeno com uma menor acidez. Uma outra observação foi à melhor atividade dos catalisadores impregnados com vanádio.

O catalisador 2V/10NbAl apresentou bandas Raman largas na região desde 800 a 1000 cm^{-1} supondo a presença das espécies poliméricas V-O-V, a ligação terminal V=O e à estrutura AlNbO_4 , sugerindo uma alta dispersão destas espécies sobre o suporte. Para a análise de DRX dos catalisadores 2V/10NbAl e 2V/5NbAl, os difratogramas mostraram a ausência de picos relacionados à fase do V_2O_5 cristalino, indicando uma maior dispersão para esse dois materiais. Todos os outros catalisadores apresentaram apenas a evidência do V_2O_5 cristalino tanto na análise de DRX como na espectroscopia Raman. A presença do V_2O_5 nos demais catalisadores melhorou a seletividade e o rendimento para propeno em relação aos suportes, mas em relação aos catalisadores que possuem somente as estruturas V-O-V, V=O e AlNbO_4 , o rendimento foi inferior. Sarzi-Amade *et al.*, (2005) também observou que a presença de uma pequena quantidade de ligações V-O-V como o V_2O_5 cristalino aumentou significativamente a atividade do catalisador em seus estudos utilizando como suporte o Nb_2O_5 . Martínez-Huerta *et al.*, (2006) encontraram um máximo rendimento para uma cobertura de 2,2 V/nm² de alumina. Abaixo dessa concentração foi evidenciada a presença de sítios ácidos de Lewis e acima desse valor foi encontrada a presença de sítios ácidos de Brønsted. Ambos os sítios ácidos foram associados à formação de CO e CO_2 . Eles constataram também que as nanopartículas de V_2O_5 cristalinos não são ativos para a conversão do etano, e convertem o eteno a CO_x .

Uma outra associação que pode ser atribuída aos altos rendimentos seriam os valores das áreas específicas e do volume de poros dos dois catalisadores de maior rendimento (Tabela 2), que apresentam as maiores áreas específicas entre os catalisadores. Entre os suportes foi observado o mesmo comportamento, onde o suporte 10NbAl apresentou a maior área específica e volume de poros (Tabela 2).

6 CONCLUSÃO

A interação entre o óxido de alumínio com o óxido de nióbio proporcionou na síntese sol-gel suportes com maiores áreas específicas e volumes de poros do que seus precursores sintetizados individualmente.

A distribuição de volume de poros variou na faixa entre 20 e 60 Å, classificando os suportes e catalisadores como mesoporos.

Os difratogramas de raios X dos suportes $y\text{NbAl}$ apresentaram somente a estrutura da γ -alumina praticamente amorfa e nos catalisadores $x\text{V}/y\text{NbAl}$ apresentaram estruturas da γ -alumina amorfa e a fase V_2O_5 cristalina.

Os resultados mostraram uma diminuição total do volume de poros e da área específica, e o aumento da cristalinidade em relação à fase do V_2O_5 cristalino, com o aumento da concentração de óxido de vanádio impregnado na superfície do suporte.

Por espectroscopia Raman, foram evidenciadas as ligações terminais V-O-V e V=O e a presença da estrutura AlNbO_4 para baixas concentrações de óxido de vanádio sobre os suportes, mais especificamente para os catalisadores $2\text{V}/5\text{NbAl}$ e $2\text{V}/10\text{NbAl}$. Para concentrações mais elevadas, ou para os demais catalisadores, foram encontrados estruturas do V_2O_5 cristalino. Os suportes não apresentaram evidência de ligações terminais na análise de Raman.

A máxima dispersão do vanádio nos catalisadores foi de 4 átomos de V/nm² de suportes para a série $x\text{V}/20\text{NbAl}$ e 2 átomos de V/nm² para as séries $x\text{V}/5\text{NbAl}$ e $x\text{V}/10\text{NbAl}$.

Na reação modelo de decomposição do isopropanol para conversões próximas a 10%, foi encontrado predominantemente para todos os materiais, sítios ácidos. Para os catalisadores $2\text{V}/10\text{NbAl}$ e $8\text{V}/5\text{NbAl}$ foi associado o mecanismo E_{1B} que requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes. Para os demais materiais (suportes e catalisadores), foi associado o mecanismo E_1 onde ocorrem reações sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Uma outra observação foi o aumento da atividade catalítica e conseqüentemente o aumento da acidez, com o aumento da concentração de óxido de nióbio. Para a série $x\text{V}/5\text{NbAl}$, a impregnação do vanádio diminuiu a atividade em relação ao suporte. Para as séries $x\text{V}/10\text{NbAl}$ e $x\text{V}/20\text{NbAl}$, a impregnação do vanádio aumentou a atividade dos catalisadores em relação ao suporte. Com isso os catalisadores mais ácidos foram o $2\text{V}/20\text{NbAl}$ e o $4\text{V}/20\text{NbAl}$, e o suporte mais ácido foi o 5NbAl .

Na reação de desidrogenação oxidativa do propano a propeno para conversões próximas a 10%, os melhores catalisadores foram aqueles que apresentaram menor atividade na reação de decomposição do isopropanol, ou seja, aqueles com baixa atividade desidratante, os quais evidenciaram ligações terminais V-O-V, V=O e estrutura AlNbO_4 , e também uma melhor dispersão da fase ativa no suporte e com maior área específica. O catalisador 2V/10NbAl foi aquele que obteve o melhor rendimento, seguido do 2V/5NbAl. Para os suportes, o 10NbAl foi o que apresentou o melhor rendimento a propeno, reforçando o observado, que o aumento da acidez diminui o rendimento a propeno e aumenta o craqueamento. O 10NbAl foi aquele que teve a menor acidez entre os suportes e o melhor rendimento na reação de DHO do propano.

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**; La Plata, Argentina; v. 207, p. 421-431, June 2001.

ALBONETTI, S.; CAVANI, F.Y.; TRIFIRO, F.; Key Aspects of Catalyst Design for the Selective Oxidation of Paraffins; *Catal. Rev. Sci. Eng.*; v.38, p.413-438, 1996.

ALBUQUERQUE A. et al. Uso da Peneira Molecular [V,Al]-MCM-22 na Desidrogenação Oxidativa do Propano. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (SICAT); 20; 17 de Setembro de 2006. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. **Anais do XX SICAT**.

AMIDRIS, M.D.; WACHS, I.E.; DEO, G.; JEHNG, J.M.; KIM, D.S. Reactivity of V₂O₅ catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃: influence of vanadia loading, H₂O, and SO₂. **Journal of Catalysis**; Pennsylvania; v.161, p.247-253, June 1996.

ANDERSSON, A.; Activities of V-Ti-O Catalysts in the Ammoxidation of 3 -Picoline. **Journal of Catalysis**; Sweden; v.76, p.144, July 1982.

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

BAIKER, A.; DOLLENMEIER, P.; GLINSKI, M.; RELLER, A.; SHARMA, V. K. Mixed gels of vanadia and sílica: structural properties and catalytic behavior in selective reduction of nitric oxide with ammonia. **Journal of Catalysis**; Switzerland; v.111, p.273-285, June, 1988.

BAÑARES, 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. **Catalysis Today**, Madrid, Spain; v. 61, p. 295-301, August 2000.

BANDEIRA, J. ; DUFAUX, M. ; TAÂRIT, Y. B.; Effect of the Brønsted acid site strength on the cracking and dehydrogenating properties in propane conversion. Evidence for the soft-soft/hard-hard acid-base interaction concept.. **Applied Catalysis A: General**; France, v.148, p.283-300, January 1997.

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

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

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

BLASCO, T; CONCEPCION, P; LOPEZ-NIETO, J.M.; PEREZ-PARIENTE, J. Preparation, characterization, and catalytic properties of VAPO-5 for the oxydehydrogenation of propane. **Journal of Catalysis**, Valencia, Spain; v.152, p.1, March 1995.

BOND, G. C. **Catalysis by metal**. [s.l.], Academic Press, 1962.

BOND, G. C.; SARKANY, J.; PARFITT, G. D. The vanadium pentoxide – titanium dioxide system structural investigation and activity for the oxidation of butadiene. **Journal of Catalysis**, England; v. 57, p.476-493. May 1979.

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

BOND, G.C. Preparation and properties of vanadia/titânia monolayer catalysts. **Applied Catalysis A: General**; v.157, p.91-103, September 1997.

BOSCH, H; JANSSEN, F. J. J. G.; van den KERKHOF, F. M. G.; OLDINGIEL, J.; van OMMENS, J. G.; ROSS, J. R. H. The Activity of Supported Vanadium Oxide Catalysis for the Selective Reduction of NO with Ammonia; **Applied. Catalysis**; Amsterdam; v. 25, p.239 - 248, August 1986.

BRAYNER, R. et al. Preparation and characterization of high surface area niobia, ceria-niobia and ceria-zirconia. **Catalysis Today**; v. 57, p. 261-266, April 2000.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing. [s.l.], Academic Press, 1993.

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

BURKE, P. A. et al. In: K. W. Wards (Ed.) **Catalysis**. [s.l.], Amsterdam, 1987. p. 457-467

BURKE, P. B.; KO, E. I. In: JAPAN-CHINA-U.S.A. SYMPOSIUM ON CATALYSIS, 4., 1989. **Proceedings...** p. 24-27,

BUSCA, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. **Catalysis Today**; Jenova, Italy; v. 41, p.191-206, May 1998.

CATAURO, M.; PAGLIUCA, C.; LISI, L.; ROUPPOLO, G. Synthesis of alkoxide-derived V-Nb catalysts prepared by sol-gel route. **Thermochimica Acta**; Naple, Italy; v.381, p.65-72, January, 2002.

CAUQUI, M. A.; RODRIGUES-IZQUIERDO, J. M. Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. **Journal Non-Crystalline Solids**; Spain; v.147 e 148, 724-738, January, 1992.

CAVANI, F.; CENTI, G.; FORESTI, E.; TRIFIRÔ, F.; BUSCA, G.; **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v.84, p.237, 1988.

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

CAVANI, F.; TRIFIRO, F. Some aspects that affect the selective oxidation of of parafins. **Catalysis Today**; Bologna, Italy; v. 36, p. 431-439, June 1997.

CENTI, G.; GIAMELLO, E.; PINELLI, D.; TRIFIRÔ, F. Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction. **Journal of Catalysis**; Italy, v. 130, p. 220-237, July 1991.

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

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, June 2003a.

CHARY, K. V. R. et al. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. **Journal of Catalysis**; v. 226, p. 283-291, September 2004.

CHARY, K. V. R. et al. Vapour phase alkylation of phenol with methanol over vanadium oxide supported on zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; Hyderabad, India; v. 198, p. 195-204, May 2003b.

CHARY, K.V.P.; KUMAR, C.P.; REDDY, K.R.; BHASKAR, T. RAJIAH, T. Characterization and catalytic properties of $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ catalysts. **Catalysis Communications**; Hyderabad, India; v.3, p.7-13, January 2002.

CHEN, K. et al. Isotopic Tracer and Kinetic Studies of Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis**; v.186, p.325–333, March, 1999.

CHERIAN, M.; RAO, M. S.; DEO, G. Niobium oxide a support material for the oxidative dehydrogenation of propane. **Catalysis Today**; Kanpur, India; v. 78, p. 397-409, February 2003.

COLUCCIA, S.; MARCHESE, L., MARTRA, G. Characterization of microporous and mesoporous materials by the adsorption of molecular probes: FTIR and UV-Vis studies. **Microporous and Mesoporous Materials**; Italy, v.30, p.43-56, August 1999.

CORTEZ, G.G.; BAÑARES, M.A. A Raman spectroscopy of alumina-supported vanadium oxide catalyst during propane oxidative dehydrogenation with online activity measurement; **Journal of Catalysis**; v.209, p.197-201, July 2002.

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

COURTINE, P.; BORDES, E.; Mode of arrangement of components in mixed vanadia catalyst and its bearing for oxidation catalysis. **Applied Catalysis A: General**; Compiègne, France; v. 157, p. 45-65, September 1997.

CRISTIANE, B. R.; LUIS, A. O. N.; MARGARIDA, J. S.; PEDRO M.P.; ARIovaldo, O. F. Caracterização Textural e Estrutural de V_2O_5/TiO_2 Obtidos Via Sol-Gel: Comparação Entre Secagem Convencional e Supercrítica. **Quimica Nova**; v. 25, p. 209 – 213, maio 2002

CUTRUFELLO, M.G.; ROSSI S.; FERINO, I.; MONACI, R.; ROMBIA, E.; SOLINAS, V. **Thermochim. Acta** , v; 434, p.62, 2005.

DALL'ACQUA, L.; BARICCO, M.; BERTI, F.; LIETTI, L.; GIAMELLO, E. Spectroscopic and diffractometric study of the V_2O_5/TiO_2 system prepared viamechanochemical activation. **Journal of Materials Chemistry**; v.8, p.1441-1446, 1998.

DEO, G.; WACHS, I. E. Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. **Journal of Catalysis**; Pennsylvania; v. 146, p. 323-334, April 1994.

DEO, G.; WACHS, I. E. Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites. **Journal of Catalysis** ; Bethlehem, Pennsylvania, v. 129, p. 307-312, May 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. **Catalysis. Letter**; v. 19, p. 17-32, March 1993.

DIAS, C. R.; PORTELA, M. F.; BOND, G. C. Oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 Catalysts; Influence of catalyst composition, preparation method and operating conditions on conversion and product selectivities. **Journal of Catalysis**; United Kingdom; v.157, p.344-352, December 1995.

DINSE, A.; et al. Oxidative dehydrogenation of propane over low-loaded vanadia catalysts: Impact of the support material on kinetics and selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; Berlin Germani; v.289, p.28–37, April 2008.

FERREIRA, M. L.; VOLP, M. A combined theoretical and experimental study of supported vanadium oxide catalysts **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; v.184, p.349, June 2002.

FERREIRA, R.S.G.; OLIVEIRA, P.G.P.; NORONHA, F.B. The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**; Rio de Janeiro, Brasil; v.29, p.275 – 283, Julho de 2001.

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

GASPAR A. B. et al. Desidrogenação de Propano com Catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/ZrO₂/Al₂O₃. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (SICAT); 20; 17 de Setembro de 2006. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. **Anais...**

GATES, B. C.; *Catalytic Chemistry*, v.6, p.310, 1992

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

GITZEN, W. H. **Alumina as a Ceramic Material**. [s.l.], The American Ceramic Society, p. 121-199, 1970.

GLEITER, S.H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**; Karlsruhe, Germany; v.48, p.1-29, January, 2000.

GONZÁLES, R. D.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**; v.35, p.293-317, March, 1997.

GRASSELLI, R.K. Genesis of site isolation and phases cooperation in selective oxidation catalysis. **Topics in Catalysis**, v.15, p.93-101, June 2001.

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

GRZYBOWSKA-SWIERKOSZ, B.; Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**; Poland; v.157, p.263-310, September, 1997.

HABER, J. Manual on Catalyst Characterization (Recommendations). **Pure Applied Chemistry**; v. 63; 1227 – 1246, 1991.

HABER, J.; LALIK, E. Catalytic properties of MoO₃ revisited. **Catalysis Today**, Kraków, Poland; v. 33, p. 119-137, January 1997.

HABER, J.; WITKO, M.; TOKORZ, R. Vanadium pentóxido I. Structures and properties. **Applied Catalysis A: General**; Kraków, Poland; v. 157, p. 3-22, September de 1997.

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

HARTMANN, M.; KEVAN, L. Substitution of transition metal ions into aluminophosphates and silicoaluminophosphates: characterization and relation to catalysis. **Res. Chem. Intermed.**, v.28, p.625-695, 2002.

HAUSINGER, H.; SCHMELZ, H.; KNÖZINGER, H. Effect of the method of preparation on the properties of titania-supported vanadia catalysts. **Applied Catalysis**; Netherlands; v.39, p.267-283, May 1988.

HEESE, F. P.; DRY, M.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether – an alternative octane enhancer for lead-free petrol. **Catalysis Today**; Rondebosch, South Africa; v. 49, p. 327-335, February 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. **Applied Catalysis A: General**; v. 264, p. 73-80, June 2004.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V. ; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel: uma visão físico-química. **Quimica Nova**; v.18, n.º2, p.171-180, Agosto, 1995.

ILERR, R. K. **The Chemistry of Sol-Gel Science**. New York: Wiley, 1979

Imelik, B. ; Vedrine, J. C. Catalyst characterization: physical techniques for solid materials. New York: Plenum Press, 1993. p. 702

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

JEHNG, J.M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of Niobium oxides. **Chemistry of Materials**; v.3, p.100-107, 1991

KANERVO, J.M.; HARLIN, M.E.; KRAUSE, A.O.I.; BAÑARES, M.A. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Catalysis Today**; Porvoo, Finland; v.78, p.171, February 2003.

KANTCHEVA, M. M.; HADJIVANOV, K.I.; KLISSURSKI, D. G. An IR spectroscopy study of the state and localization of vanadium-oxo species adsorbed on TiO₂ (anatase). **Journal of Catalysis**; Bulgaria; v. 134, p.299-310, March 1992.

KIM, D. S.; WACHS, I. E. Surface chemistry of supported chromium oxide catalysts. **Journal of Catalysis**; Pennsylvania; v. 142, p. 166-171, July 1993.

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. **Journal of Catalysis**, Pennsylvania, v. 95, p. 260-270, September 1985.

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

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

KUNG, H.H. Oxidative Dehydrogenation of light (C₂ to C₄) alkanes. **Advances in Catalysis**, v.40, p.1-38, 1995.

LATRÓNICA L.; YERMÁN L.; CASTIGLIONI J.; SERGIO M. Evaluación de PILC-Al dopadas con lantano en la deshidrogenación oxidativa de propano. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE (SICAT); 20; 17 de Setembro de 2006; Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. **Anais...**

LE BARS, J., et al. Active sites of V₂O₅/γ-Al₂O₃ catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane. **Journal of Catalysis**; France; v.162, p.250-259, September, 1996.

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

LIETTI, L. et al. Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts. **Journal of Catalysis**; Italy; v.187, p.419-435, October 1999.

LIN, M.M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. **Applied Catalysis A: General**; Maple Glen, USA, v. 207, p. 1-16, February 2001.

LODZIANA, Z.; NORSKOV, J.K.; STOLTZE, P. The stability of the hydroxylated (0001) surface of alpha-Al₂O₃. **Journal of Chemical Physics**; Lyngby, Denmark; v.118, p. 11179-11188, June, 2003.

LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; PECCI, G.; REYES, P.; BOKHIMI, X.; NOVARO, O. Effect of pH on the incorporation of platinum into the lattice of sol-gel titânia phases. **Materials Letters**; v.40, p.59-65, July 1999.

LOPEZ-NIETO, J.M. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reactions. **Topics in Catalysis**, Valencia, Spain, v.15, p.189-194, June 2001.

LOWEL, S. Introduction to Power Surface Area and Porosity. 2nd Ed. London: Champion and Haal, 1982.

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

MARQUES, A.L.S.; MONTEIRO, J.L.F.; PASTORE H.O. Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49. **Microporous Mesoporous Materials**; Brazil; v.32, p.131-145, November, 1999.

MARS, P.; VAN KREVELEN, D.W. **Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl** .v. **3**, p. 41, 1949.

MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**; v.118, p.279–287, August 2006.

MENON, P. G. Diagnosis of industrial catalyst deactivation by surface characterization techniques. **Chemical Review**; v.94, n.4, p.1021-1046, March, 1994.

MEUNIER, F. C.; YASMEEN, A.; ROSS, J. R. H. Oxidative dehydrogenation of propane over molybdenum-containing catalysts. **Catalysis Today**, Limerick, Ireland; v. 37, p. 33-42, July 1997.

MILLER, J.B.; JOHNSTON, S. T.; KO, E.I. Effect of Prehydrolysis on the Textural and Catalytic Properties of Titania-Silica aerogels. **Journal of Catalysis**; Pennsylvania; v.150, p.311-320, December, 1994.

MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUN, L. The effect of deactivation of a V_2O_5/TiO_2 (anatase) industrial catalyst on reactor behaviour during the partial oxidation of o-xilene to phthalic anhydride. **Applied Catalysis A: General**; London v. 170, p. 33 - 48, May 1998.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**; Turin, Italy; v.25, p.497, February 1996.

MURRELL, L. L.; GRENOBLE, D. C. U.S Patent, 4,415,480 1983.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis: An Introduction**. Weinheim: VCH, 1995

NOBBENHUIS, M. G.; HUG, P.; MALLAT, T.; BAIKER, A. Promoted vanadia/titania catalysts for o-xylene oxidation: influence of acid-base and redox properties. **Applied Catalysis A: General**; Zürich, Switzerland; v.108, p.241 - 260, February 1984.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Preparation, characterization, and application in heterogeneous **Catalysis. Rev.**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for catalysts – Their preparation and properties. **Applied Industrial Catalysis**, v. 3, p. 63, New York, 1984.

NUNES, L. A.; AEGERTER, M. A.; FLORENTINO, A. O. V_2O_5/TiO_2 Catalysts Xerogels: Method of preparation and characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**; v. 25; p.75 – 82, August 2002

OYAMA, S.T. Adsorbate bonding and the selection of partial and total oxidation pathways. **Journal of Catalysis**, New York, v.128, p.210-217, March, 1991.

PAJONK, G. M. Promoted vanadia/titania catalysts for *o*-xylene oxidation: influence of acid-base and redox properties. **Applied Catalysis A: General**; Zürich, Switzerland; v.72, p. 217, May 1991.

PASSOS, F. B.; ARANDA, D. A. G.; SCHMAL, M. The state of Tin on Pt-Sn/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Today**; Rio de Janeiro, Brazil; v.57, p. 283-289, April 2000.

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

PAULIS, M. et al. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**; Spain; v. 180, p. 411-420, April 1999.

PENA, M.L.; DEJOZ, A.; FORNES, V.; REY, F.; VAZQUEZ, M.I.; LOPEZ-NIETO, J.M. V-containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase. **Applied Catalysis A: General**, Spain; v.209, p.155-164, February 2001.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation method. **Catalysis Today**; Italy; v.34, p. 281-305, February, 1997.

PIECK, C. L.; BAÑARES, M. A.; FIERRO, J. L. G. Propane oxidative dehydrogenation on VO_x/ZrO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**; Madrid, Spain; v. 224, p. 1-7, May 2004.

RAJAGOPAL, S.; MARZARI, J. A.; MIRANDA, R. Sílica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Gênese and Demise of Brønsted-Lewis Acidity. **Journal of Catalysis**; Louisville; v. 151, p. 192-203, January 1995.

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

REICHE, M. A.; ORTELLI, E.; BAIKER, A. Vanadia grafted on TiO₂-SiO₂, TiO₂ and SiO₂ aerogels: Structural properties and catalytic behavior in selective reduction of NO by NH₃. **Applied Catalysis B: Environmental**; Zürich, Switzerland; v.23, p.187-203, November 1999.

RODELLA, C. B.; FRANCO, R. W. A.; MAGON, C. J.; DONOSO, P.; SEAKI, M. J.;

RODELLA, C.B.; NASCENTE, P.A.P.; FRANCO, R.W.A.; MANGON, C.J.;

MASTCLARO, V.R.; FLORENTINO, A. O.. **Phys. Status Solidi**, v. 187, p. 191, 2001.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A influência do teor de bicarbonato de amônio na estrutura porosa das aluminas. **Química. Nova**, v.16, p. 10-14, 1993.

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

RUITENBEEK, M.; VAN DILLEN, A.J.; DE GROOT, F.M.F.; WACHS, I.E.; GEUS, J.W.; KONINGSBERGER, D.C. The structure of vanadium oxide species on γ -alumina; an in situ X-ray absorption study during catalytic oxidation. **Topics in Catalysis**; v.10, p.241-254, May 2000.

SANATI, M.; ANDERSSON, A.. Amoxidation of toluene over TiO₂ (B)-supported vanadium oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**; Lund, Sweden; v. 59, p.233-255, April 1990.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **Cerâmica**, v. 39, p. 259, 1993.

SARZI-AMADE, M. The effect of sol-gel promoters on the characteristics of mixed V-Nb oxides and their catalytic properties in propane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**; v.284, p.11-20, February 2005.

SCHNEIDER, M.; DUFF, D.G; WILDBERGER, M.; BAIKER, A.; High surface area platinum-titania aerogels: preparation, structural properties, and hydrogenation activity. **Journal of Catalysis**; Zwitterland; v.147, p.500-514, June, 1994.

SHIJU, N.R.; ANILKUMAR, M.; MIRAJKAR, S.P.; GOPINATH, C.S.; RAO, B.S.; SATYANARAYANA, C.V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide : struture-activity relationship . **Journal of Catalysis**; India ; v.230, p. 484-492, March 2005.

SHYLES, S.; SINGH, A.P. Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and -immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics. **Journal of Catalysis**; India; v.228, p.333-346, December 2004.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p.603–619, 1985.

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. **Journal of Catalysis**, Eindhoven, The Netherlands; v. 157, p. 584-591, December 1995.

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

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

SUN, Q., et al In situ Raman spectroscopy during the partial oxidation of methane to formaldehyde over supported vanadium oxide catalysts. **Journal of Catalysis**; Bethlehem, Pennsylvania, v.165, p. 91-101, January, 1997.

SWIERKOSZ, B. G. Acidic properties of mixed transition metal oxides. **Materials. Chemistry and Physics**; Cracow, Poland; v. 17, p. 121-144, May, 1987.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds **Catal. Today**, v. 78, p. 65-77, 2003.

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

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. **Materials Chemical and Physical**, Sapporo, Japan; v. 17, p. 217-225, May, 1987.

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

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

TRIGUEIRO, F.E.; FERREIRA, C.M.; JEAN-CLAUDE, V.; GONZALEZ, W.A.; OLIVEIRA, P.G.P. Propriedades estruturais, texturais e catalíticas de óxidos mistos de nióbia e alumina preparados por sol-gel. In: SICAT SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 20; 2006. p.234

USHIKUBO, T.; Activation of propane and butanes over niobium – and tantalum – based oxide catalysts. **Catalysis Today**; Japan; v.78, p.79-84, February 2003.

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

UTSUNOMIYA, H., et al. Japanese Patente Kokai, 52.151 688. 1977.

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

WACHS, I. E. In: INTERN. CONF. ON NIOBIUM AND TANTALUM, 1989. **Proceedings...** p. 697

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

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

WACHS, I. E.; JEHNG J. M.; HARDCASTLE, F. D. The interaction of V₂O₅ and Nb₂O₅ and with oxide surfaces. **Solid State Ionics**; North-Holland, Amsterdam; v. 32/33, p. 904-910, March, 1989.

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

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

WATLING, T. C.; DEO, G.; SESHAN, K.; WACHS, I. E.; LERCHER, J. A. Oxidative dehydrogenation of propane over niobia supported vanadium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 139-145, 1996.

WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1997. 301 p.

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

WOKAUM, A.; SCHRAML, M. ; BAIKER, A. Characterization of vanadia/silica mixed gel catalysts by vibrational spectroscopy. **Journal of Catalysis**; Switzerland; v.116, p.595-599, April, 1989.

ZEGAOUI, N.; HOANG-VAN, C.; KARROUA, M. Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane over vanadia-titania aerogels. **Applied Catalysis B: Environmental**; France; v.9, p.211, September 1996.

ZHAO, Z., WACHS, I.E. In: ACS NATIONAL MEETING; 222., August, 2001; 26 – 302001; Chicago. **Proceedings..**

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

ZOU, H.; GE, X.; SHEN, J. Surface acidity and basicity of v-Al₂O₃ doped with K⁺ and La³⁺ and calcined at elevated temperatures. **Thermochimica Acta**; v.397, p.81-86, February, 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Distâncias interplanares da fase γ -Al₂O₃ e ficha JCPDS N° 10-0425.

| Resultados Experimentais | | | Ficha JCPDS N° 10-0425 da γ -Al ₂ O ₃ | | |
|--------------------------|------------|------------------|--|------------|------------------|
| d (Å) | 2 θ | I/I _i | d (Å) | 2 θ | I/I _i |
| - | - | - | 4,56 | 19,466 | 40 |
| - | - | - | 2,8 | 31,962 | 20 |
| - | - | - | 2,39 | 37,635 | 80 |
| - | - | - | 2,28 | 39,524 | 50 |
| 1,98 | 45,8 | 100 | 1,977 | 45,901 | 100 |
| - | - | - | 1,52 | 60,951 | 30 |
| 1,396 | 67 | 100 | 1,395 | 67,093 | 100 |
| - | - | - | 1,14 | 85,099 | 20 |
| - | - | - | 1,027 | 97,29 | 10 |
| - | - | - | 0,989 | 102,42 | 10 |
| - | - | - | 0,884 | 121,39 | 10 |
| - | - | - | 0,806 | 146,05 | 20 |

ANEXO B - Distâncias interplanares da fase V_2O_5 e ficha JCPDS N° 09-387.

| Resultados Experimentais | | | Ficha JCPDS N° 09-387 do V_2O_5 | | |
|--------------------------|------------|------------------|-----------------------------------|------------|------------------|
| d (Å) | 2 θ | I/I _i | d (Å) | 2 θ | I/I _i |
| 5,79 | 15,25 | 38 | 5,76 | 15,37 | 40 |
| 4,38 | 20,25 | 100 | 4,38 | 20,258 | 100 |
| 4,11 | 21,6 | 33 | 4,09 | 21,711 | 35 |
| 3,5 | 25,4 | 7 | 3,48 | 25,576 | 8 |
| 3,41 | 26,1 | 90 | 3,4 | 26,188 | 90 |
| 2,89 | 30,9 | 57 | 2,88 | 31,06 | 65 |
| 2,77 | 32,3 | 31 | 2,76 | 32,411 | 35 |
| 2,69 | 33,2 | 12 | 2,687 | 33,317 | 16 |
| 2,62 | 34,1 | 28 | 2,61 | 34,33 | 40 |
| 2,49 | 36 | 6 | 2,492 | 36,01 | 8 |
| 2,41 | 37,2 | 5 | 2,405 | 37,36 | 8 |
| 2,19 | 41 | 16 | 2,185 | 41,284 | 18 |
| 2,15 | 41,9 | 10 | 2,147 | 42,049 | 12 |
| 2 | 45,3 | 11 | 2,042 | 44,323 | 4 |
| 1,92 | 47,3 | 16 | 1,992 | 45,497 | 18 |
| 1,9 | 47,8 | 12 | 1,919 | 47,331 | 25 |
| 1,87 | 48,5 | 11 | 1,864 | 48,817 | 14 |
| 1,78 | 51,2 | 21 | 1,757 | 52,005 | 30 |
| 1,76 | 51,9 | 9 | 1,74 | 52,551 | 14 |
| 1,65 | 55,6 | 9 | 1,648 | 55,732 | 12 |
| 1,64 | 56 | 6 | 1,632 | 56,327 | 8 |
| 1,57 | 58,7 | 10 | 1,5764 | 58,501 | 10 |
| 1,52 | 60,9 | 13 | 1,5149 | 61,124 | 18 |
| 1,5 | 61,8 | 14 | 1,4925 | 62,142 | 18 |

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](#)