

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DE PROPANO A PROPENO
SOBRE CATALISADORES VO_x SUPORTADOS EM Al_2O_3 E Nb_2O_5 .

SANDRA MATIAS DAMASCENO

Rio de Janeiro

outubro de 1995

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA

OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DE PROPANO A PROPENO
SOBRE CATALISADORES VO_x SUPORTADOS EM Al_2O_3 E Nb_2O_5 .

SANDRA MATIAS DAMASCENO

ORIENTADORES:

Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira (INT - Divisão de Catálise)

Profa. Dra. Stella Regina Reis da Costa (DTQ - IT - UFRRJ)

Prof. Dr. José Carlos Netto Ferreira (DQ - ICE - UFRRJ)

Tese submetida como
requisito parcial para
obtenção do grau de mestre
em Química Orgânica.
Área de concentração em
Catálise.

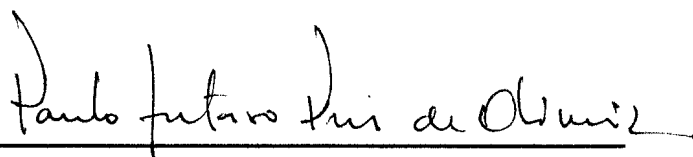
Rio de Janeiro, outubro de 1995

OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DE PROPANO A PROPENO
SOBRE CATALISADORES VO_x SUPORTADOS EM Al_2O_3 E Nb_2O_5

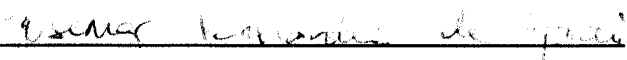
SANDRA MATIAS DAMASCENO

APROVADA EM 20/10/95.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira



Dr. Josemar Fernandes de Moraes



Prof. Dr. Silas Varella Fraiz Júnior

À minha família

“Bem aventurado o homem
que permanece na
sabedoria, e que medita na
sua justiça, e que pensa
com madureza em Deus
que vê tudo.”

Ecles. 14-22

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira pela orientação cuidadosa em todas as fases da pesquisa que resultou neste trabalho e pelo estímulo, confiança e amizade.

À Dra. Stella Regina Reis da Costa, orientadora e amiga, pela confiança e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Dr. José Carlos Netto Ferreira pelo apoio, amizade e sugestões valiosas no decorrer deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia pelos recursos técnico-científicos colocados à minha disposição através da Divisão de Catálise. Agradeço a todos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial a Paulo Roberto Medeiros pelo apoio técnico, a Paulina Kittman pelas medidas de área específica, a Carlos Eduardo de Brito pelas análises químicas, a Claudete pelas análises no infravermelho e à Nilza Moutinho pelas análises de difração de Raios-X.

À professora Dra. Sandra Carnicero da UNICAMP pelas análises de XPS.

Aos professores e funcionários do curso de Pós-graduação em Química Orgânica da UFRRJ.

À CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Às amigas do curso, em especial, Frances, Isabel e Margareth, por toda ajuda e pelo alegre convívio.

Às amigas Cláudia Raposo e Adriana Vieira pelo companheirismo e grande incentivo na realização deste trabalho.

À minha família, em especial a meu pai pelo apoio total e solidariedade diária.

A Welber Maia Arantes, companheiro e amigo, pela confiança e incentivo.

A Geny das Graças Falcão Pequeno, amiga de todas as horas.

BIOGRAFIA

Sandra Matias Damasceno, filha de Antônio Francisco Damasceno e Maria Lídia Matias Damasceno, nascida em 13 de fevereiro de 1963, na cidade de São Paulo, SP.

Realizou seus estudos de 1.º e 2.º grau no Colégio Fernando Costa, em Itaguaí, RJ.

Ingressou na UFRRJ no curso de Engenharia Química em 1983 graduando-se em agosto de 1988.

Em 1992 ingressou no curso de Pós-graduação em Química Orgânica da UFRRJ.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
LISTA DE SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	
Introdução	1
CAPÍTULO 2	
Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Aspectos gerais da catálise de oxidação	4
2.2 - Espécies VO _x suportadas	8
2.2.1 - Preparação por ancoragem	8
2.2.2 - Estrutura da monocamada Vo _x suportada	9
2.3 - Reação de oxidação desidrogenante de alcanos leves	15
CAPÍTULO 3	
Técnicas experimentais	21
3.1 - Preparação dos catalisadores	21
3.1.1 - Sistema VO _x /Al ₂ O ₃	22
3.1.2 - Sistema VO _x /Nb ₂ O ₅	25
3.2 - Caracterização físico-química dos suportes	25
3.2.1 - Área Específica (BET)	25
3.2.2 - Difração de Raios-X (DRX)	26
3.2.3 - Ponto Isoelétrico (PIE)	26

3.2.4 - Termo-Redução Programada (TPR)	27
3.2.5 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.2.6 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	28
3.3 - Caracterização Físico-Química dos Catalisadores	32
3.3.1 - Análise química	32
3.3.2 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V (RMN ^{51}V)	32

CAPÍTULO 4

Resultados	33
4.1 - Área Específica (BET)	33
4.2 - Análise Química	34
4.3 - Difração de Raios-X (DRX)	34
4.4 - Ponto Isoelétrico (PIE)	35
4.5 - Termo-Redução Programada (TPR)	39
4.6 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
4.7 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	39
4.8 - Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V (RMN ^{51}V)	47

CAPÍTULO 5

Discussão	49
5.1 - Suportes	49
5.2 - Catalisadores	51
5.2.1 - Catalisadores suportados em Al_2O_3 (1VA e 1/2 VA)	51
5.2.2 - Catalisadores suportados em Nb_2O_5 (1VN e 1/2 VN)	55

CAPÍTULO 6

Atividade Catalítica	59
6.1 - Procedimento experimental	59
6.2 - Resultados e discussão	61

CAPÍTULO 7	
Conclusão	65
CAPÍTULO 8	
Sugestões	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura do tipo ReO_3 com planos de cisalhamento	6
FIGURA 2 - Interface coerente entre as fases $\alpha\text{-VOPO}_4\text{-(VO)}_2\text{P}_2\text{O}_7$	7
FIGURA 3 - Interface coerente entre as fases $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	8
FIGURA 4 - Espécies oxo-hidróxidos	10
FIGURA 5 - Formação de "torres" de espécies VO_x sobre TiO_2	11
FIGURA 6 - Estrutura polimérica do ânion $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{-6}$	14
FIGURA 7 - Esquema da linha de vácuo usada na ancoragem	24
FIGURA 8 - Esquema do aparelho de termo-redução programada	30
FIGURA 9 - Micro-reator de quartzo	31
FIGURA 10 - Célula de vidro usada no FTIR	31
FIGURA 11 - Difração de raios-X dos sólidos Al_2O_3 , 1VA e 1/2 VA	36
FIGURA 12 - Difração de raios-X dos sólidos Nb_2O_5 , 1VN e 1/2 VN	37
FIGURA 13 - Ponto isoelétrico dos sólidos Al_2O_3 , 1VA e 1/2 VA	38
FIGURA 14 - Ponto isoelétrico dos sólidos Nb_2O_5 , 1VN e 1/2 VN	39
FIGURA 15 - Curvas de redução dos sólidos Al_2O_3 , 1VA e 1/2 VA	41
FIGURA 16 - Curvas de redução dos sólidos Nb_2O_5 , 1VN e 1/2 VN	42
FIGURA 17 - Espectros de FTIR dos sólidos Al_2O_3 , 1VA e 1/2 VA	43
FIGURA 18 - Espectros de FTIR dos sólidos Nb_2O_5 , 1VN e 1/2 VN	44
FIGURA 19 - Espectros de XPS. Energias de ligação do O 1s e V 2p	45
FIGURA 20 - Espectros de XPS. Energias de ligação do Nb 3d	46
FIGURA 21 - Espectros de RMN^{51}V dos sólidos 1VA e 1/2 VA	47
FIGURA 22 - Espectro de RMN^{51}V do sólido 1VN	48
FIGURA 23 - Sistema catalítico propano-propeno	64

ESQUEMAS

Esquema 1 - Principais aplicações industriais do propeno	2
Esquema 2 - Mecanismo de Mars e van Krevelen	5
Esquema 3 - Inserção de oxigênio em molécula orgânica	6
Esquema 4 - Proposta simplificada do mecanismo de ancoragem	54

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Codificação dos catalisadores	21
TABELA 2 - Área específica	33
TABELA 3 - Análise química	34
TABELA 4 - Ponto isoelétrico	35
TABELA 5 - Resultados de XPS para os sólidos estudados	40
TABELA 6 - Razões atômicas	40
TABELA 7 - Resultado do teste catalítico	61

LISTA DE SIGLAS

BET	- Método BET (Brunauer, Emmett e Teller).
d	- Distância entre planos sucessivos.
DRX	- Difração de raios-X.
EXAFS	- Extend X-ray Absorption Fine Structure.
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier.
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo.
K	- Catalisador.
n	- Número inteiro.
PE	- Propeno.
PIE	- Ponto Isoelétrico.
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear.
RPE	- Ressonância Paramagnética.
S	- Substrato.
TPR	- Termo-Redução Programada.
UV	- Ultra-Violeta.
XANES	- X-ray Absorption Near Edge Structure.
XPS	- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X.
λ	- Comprimento de onda.
θ	- Ângulo de incidência e reflexão do feixe de raios-X.
θ_0	- Grau de cobertura.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas duas séries de catalisadores, tendo o vanádio como elemento ativo e alumina (Al_2O_3) e nióbia (Nb_2O_5) como suportes. Para a imobilização do elemento ativo foi usada a técnica de ancoragem a partir do VOCl_3 com teores de vanádio equivalentes a meia e uma monocamada. Os sólidos preparados foram caracterizados por análise química, difração de raios-X, BET, PIE, FTIR, TPR, XPS e RMN⁵¹V e avaliados para a reação de oxidação desidrogenante de propano a propeno. Os resultados permitiram associar a acidez e a estrutura dos sítios ativos com a atividade e seletividade dos sólidos preparados.

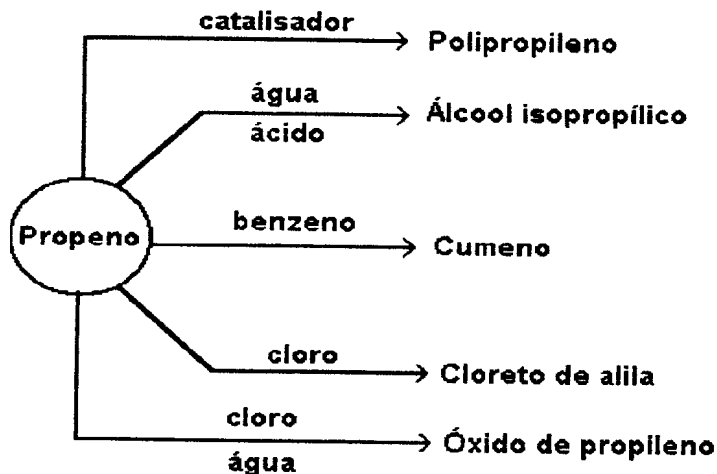
ABSTRACT

Two series of supported catalyst containing vanadium as the active element were prepared on alumina (Al_2O_3) and niobia (Nb_2O_5). Immobilization of the active element was achieved using the grafting technique from VOCl_3 in such a way that the amount of vanadium was equivalent to half and one monolayer. The samples were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, BET, PIE, FTIR, TPR, XPS and $^{51}\text{VNMR}$. Their catalytic properties were evaluated in the oxidative dehydrogenation of propane to propene. These results allowed us to associate acidity and structure of the active sites to the activity and selectivity of prepared samples.

1. INTRODUÇÃO

O propeno é um importante intermediário da indústria petroquímica, normalmente obtido como produto secundário do craqueamento térmico de naftas. Devido à abundância de GLP, tem havido um crescente interesse no uso potencial de propano como fonte de propeno. O GLP é constituído de aproximadamente 60% de propano, 29% de butano e 9% de isobutano, com o balanço feito de, predominantemente, etano e pentano. A desidrogenação destas moléculas conduz a propileno, but-1-eno e isobuteno, algumas das mais importantes matérias-primas na indústria petroquímica.

O esquema a seguir mostra algumas das principais aplicações industriais do propeno⁽¹⁾.



Esquema 1: Principais aplicações industriais do propeno⁽¹⁾.

A reação de desidrogenação do propano, $C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$, baseada em um equilíbrio endotérmico que requer altas temperaturas ($>600^\circ C$) e curto tempo de contato para evitar a formação de coque e, conseqüentemente, a desativação do catalisador. Um processo alternativo é a desidrogenação oxidativa em que o propano é convertido exotermicamente em propeno segundo a reação: $C_3H_8 + 1/2O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$. Por este processo não há limitação de equilíbrio, a reação pode ocorrer a temperaturas mais baixas ($400-500^\circ C$), não havendo desativação do catalisador, visto que o coque e seus precursores são eficientemente removidos pela ação do oxigênio⁽²⁾.

Em geral, os catalisadores utilizados nas reações de oxidação desidrogenante de propano têm sido à base de óxidos de vanádio, em sistemas mássicos ou suportados. A presença de promotores e/ou suporte

desempenha um papel importante na modificação das propriedades catalíticas destes óxidos, levando à formação de diferentes espécies VO_x na superfície do catalisador.

A proposta deste trabalho é preparar, via ancoragem com $VOCl_3$, catalisadores VO_x/Al_2O_3 e VO_x/Nb_2O_5 , com meia e uma monocamada equivalente de fase ativa, caracterizá-los e verificar seu desempenho catalítico na reação de oxidação desidrogenante de propano a propeno.

O trabalho contém sete capítulos além deste introdutório. O capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica sobre princípios da catálise de oxidação e reações de oxidação seletiva de alcanos leves. O capítulo 3 descreve, de forma sucinta, o método empregado na preparação dos catalisadores, bem como as técnicas físico-químicas usadas na sua caracterização. Os resultados referentes a estes métodos são apresentados no capítulo 4 e discutidos no capítulo 5. O capítulo 6 refere-se à atividade catalítica dos sistemas preparados perante a reação de oxidação desidrogenante de propano. É feita a descrição do procedimento experimental e a discussão dos resultados obtidos. No capítulo 7 procurou-se associar os resultados da caracterização físico-química com o desempenho catalítico. Finalmente, no capítulo 8 são dadas algumas sugestões para estudos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos gerais da catálise de oxidação

Um importante segmento dos produtos da indústria química é formado por reações de oxidação catalítica. Como exemplos dessas reações podem-se citar a oxidação de buteno a butadieno, de propano a propeno, de benzeno ou butano a anidrido maleico, de o-xileno a anidrido ftálico, de metanol a formaldeído, entre outras.

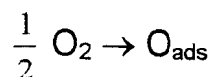
Em geral, nas reações de oxidação onde são usados óxidos cataliticamente ativos, o oxigênio da rede do catalisador participa do mecanismo de oxidação. Por este mecanismo de oxi-redução proposto por Mars e van Krevelen (apud Weiss⁽³⁾), o oxigênio da rede do catalisador oxida a molécula orgânica e é regenerado por quimissorção de oxigênio molecular. O oxigênio da rede, contudo, não é necessariamente incorporado aos produtos de oxidação, podendo participar na formação de moléculas de água

em processos de desidrogenação oxidativa. O esquema 2 ilustra o mecanismo proposto por Mars e van Krevelen⁽³⁾.

a) Redução do catalisador K pelo substrato S



b) Oxidação do catalisador pelo oxigênio



Esquema 2: Mecanismo de Mars e van Krevelen⁽³⁾

Uma característica comum aos óxidos de metais e transição, com estrutura do tipo ReO_3 , e usados como catalisadores mássicos de oxidação (FIG.1), é a habilidade de formarem planos de cisalhamento cristalográfico. As lacunas superficiais causadas pela inserção do oxigênio da rede na molécula orgânica leva à compressão da rede ao longo de certos planos, planos de cisalhamento, dando origem a uma nova fase cristalográfica⁽⁴⁾. O esquema 3 ilustra a inserção de oxigênio em uma molécula orgânica^(4,5).

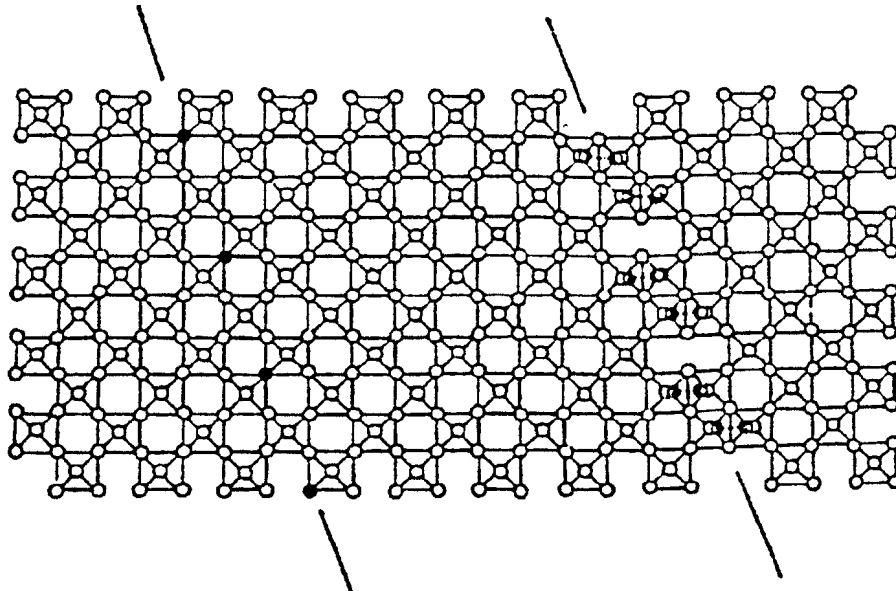
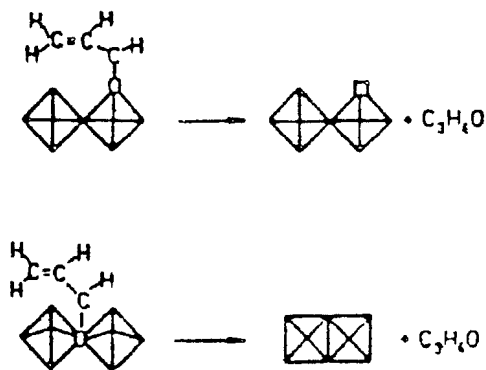


FIGURA 1. Estrutura do tipo ReO₃ com planos de cisalhamento⁽⁴⁾.



Esquema 3. Inserção de oxigênio em molécula orgânica⁽⁴⁾

Outra propriedade dos catalisadores mássicos de oxidação é a presença de fases cristalográficas em sua estrutura, responsáveis pela atividade e seletividade catalíticas. Courtine⁽⁶⁾ estudou o sistema CoMoO₄

para a reação de oxidação de butano a butadieno e concluiu que a fase α - CoMoO_4 foi a responsável pelo processo seletivo.

A partir de estudos da reação de oxidação de butano a anidrido maleico sobre catalisadores mássicos do tipo VPO, Bordes e Courtine⁽⁷⁾ identificaram duas fases interligadas por átomos de oxigênio comuns, α - VOPO_4 - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (FIG. 2), como responsáveis pelo processo de oxidação. Com estes estudos os autores criaram o conceito de interface coerente, que foi estendido a sistemas suportados quando os mesmos autores observaram, no sistema VO_x/TiO_2 para a oxidação de o-xileno a anidrido ftálico, a coexistência de oxigênios comuns entre V_2O_5 e TiO_2 , responsáveis pela transferência de massa, energia ou elétrons por meio de um mecanismo de oxi-redução (FIG.3).

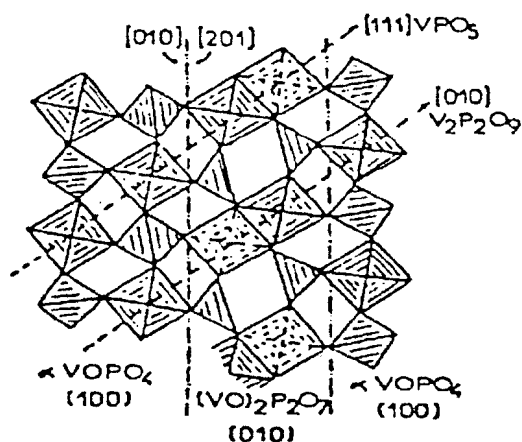


FIGURA 2. Interface coerente entre as fases α - VOPO_4 - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ⁽⁶⁾.

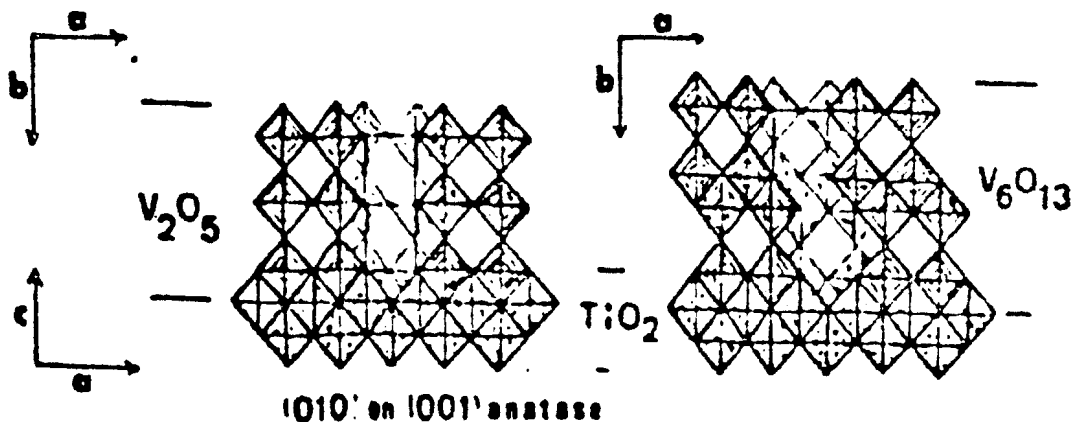


FIGURA 3. Interface coerente entre as fases $V_2O_5 - TiO_2$ ⁽⁶⁾

2.2. Espécies VO_x suportadas

2.2.1. Preparação por ancoragem

Os óxidos de vanádio suportados formam um grupo de catalisadores industrialmente importantes para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos⁽⁸⁻¹⁰⁾.

De uma forma geral, as técnicas de preparação de catalisadores suportados envolvem duas etapas: uma, que consiste na dispersão do elemento ativo sobre o suporte, que pode ser por impregnação, adsorção contínua, mistura física, ou ancoragem, e outra que consiste na calcinação.

A dispersão por ancoragem promove a interação química entre a espécie ativa e os grupos hidroxila presentes no suporte.

Alguns autores têm obtido espécies VO_x sobre vários suportes por ancoragem de solução de $VOCl_3$ em CCl_4 ^(11,12) ou benzeno^(13,14), solução não-aquosa de $VO(OBu)_3$ ^(13,15,16), entre outros.

Uma única deposição das substâncias precursoras por ancoragem resulta no máximo na formação de uma monocamada de espécies VO_x . Deposições sucessivas dessas substâncias levam à formação de multicamadas através dos grupos OH presentes na monocamada^(13,15,16). A segunda camada formada, bem como as seguintes, são estruturalmente diferentes da primeira que é ligada diretamente ao suporte⁽¹⁶⁾.

2.2.2. Estrutura da monocamada VO_x suportada

A interação do V_2O_5 com um suporte pode modificar totalmente as propriedades catalíticas do óxido, e a estabilização do composto formado pode ser vista em termos da diminuição da energia livre⁽¹⁷⁾.

A formação e propriedades da monocamada VO_x têm sido objetos de muitos estudos na última década^(11,18-20). O resultado destes

estudos mostraram que a estrutura das espécies VO_x formadas é influenciada principalmente pelo teor de vanádio depositado e pela natureza do suporte, indicando que a nível da monocamada, existe uma forte interação entre o suporte e a fase ativa, responsável pela mudança de estrutura e reatividade do óxido de vanádio.

Bond^(8,13,21-23) estudou o sistema VO_x/TiO_2 , preparado por ancoragem com $VOCl_3$, por XPS e espectroscopia Raman, concluindo: (i) para a formação de uma monocamada equivalente sobre TiO_2 (9,8m²/g) são necessários 1,7% em peso de V_2O_5 ; (ii) abaixo da monocamada, as espécies VO_x são melhor formuladas como oxo-hidróxidos ligados a dois oxigênios superficiais (FIG.4) e, (iii) quando o teor de vanádio excede o equivalente a uma monocamada, ocorre a formação de "torres", cobrindo uma pequena fração da monocamada (FIG.5).

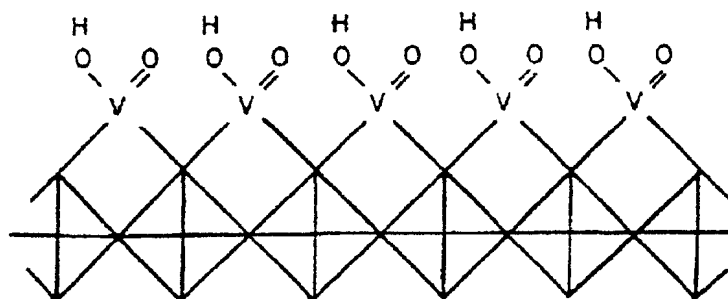


FIGURA 4. Espécies oxo-hidróxidos

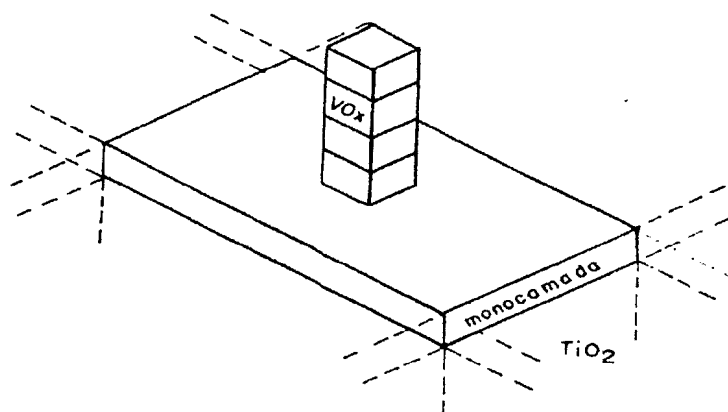


FIGURA 5. Formação de "torres" de espécies VO_x sobre TiO_2 ⁽¹³⁾.

Vários estudos de RMN⁵¹V de óxidos de vanádio suportados em TiO_2 (anatásio) e TiO_2 (rutila) já foram realizados. Eckert e col.⁽²⁴⁾ observaram que as espécies VO_x formadas são, predominantemente, octaédricas distorcidas, sendo que a presença de impurezas nos suportes promove a formação de espécies tetraédricas, que se formam preferencialmente a baixos teores de vanádio.

Kozlowski e col.⁽¹¹⁾ observaram que a monocamada VO_x suportada em TiO_2 (anatásio) por ancoragem com $VOCl_3$ não possui estrutura característica de V_2O_5 cristalino. Por EXAFS e XANES os autores concluíram que a unidade básica das espécies presentes é formada por duas ligações terminais $V=O$ e duas ligações ponte $V-O-V$.

Haber e col.⁽¹²⁾ estudaram por EXAFS a estrutura de óxidos de vanádio depositados sobre Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 pela técnica de ancoragem com VOCl_3 . Para o sistema suportado em alumina, os autores encontraram espécies diméricas do tipo pirovanadato (V_2O_7). Sobre titânia, foram observadas espécies isoladas (VO_4) e sobre sílica os dados revelaram a presença de V_2O_5 cristalino.

Went e col.⁽¹⁸⁾ estudaram os mesmos sistemas que Haber⁽¹²⁾ preparados por impregnação. A análise dos sólidos por espectroscopia Raman mostrou a presença de três tipos de espécies VO_x sobre os suportes: monoméricas, cadeias de vanadatos uni- e bidimensionais e cristalitos de V_2O_5 .

Eckert e Wachs⁽¹⁹⁾ observaram por RMN^{51}V , para óxido de vanádio suportado em Al_2O_3 e TiO_2 , que baixas coberturas de vanádio favorecem uma coordenação tetraédrica para as espécies VO_x superficiais, enquanto para altas coberturas a tendência é que se formem espécies octaédricas. Os estudos mostram ainda que a tendência à formação de espécies octaédricas obedece à seguinte ordem para os suportes empregados: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{TiO}_2(\text{rutila}) < \text{TiO}_2(\text{anatásio})$.

A natureza dos catalisadores VO_x/SiO_2 e $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação, foi também estudada pela técnica RMN^{51}V por Koranne e colaboradores⁽²⁵⁾. Os resultados indicaram, para o sistema suportado em SiO_2 , a presença de microcristais de V_2O_5 mesmo a teores reduzidos de vanádio. Para o sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, os espectros indicam a presença de espécies tetraédricas a baixos teores de vanádio e, a altos teores, espécies poliméricas ou do tipo V_2O_5 .

Eon e col.⁽²⁶⁾, investigando a coordenação de vanádio no sistema $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por adsorção contínua, concluíram, por espectroscopia Raman, RMN^{51}V e UV-visível, que a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é coberta, principalmente, por espécies V^{5+} tetraédricas e que grupos V-O-V de arranjos bidimensionais ocorrem a altas coberturas e são sugeridos como os sítios ativos para a oxidação catalítica do propano.

Inomata e col.⁽²⁷⁾ estudaram o sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação e observaram por DRX e RPE que a fase V_2O_5 se forma apenas a partir de concentrações de 35% molar de vanádio. A baixas concentrações, os autores observaram a formação de íons V^{4+} , que se descaracterizam acima de 5% molar de vanádio.

O sistema $\text{VO}_x/\text{AlNbO}_4$ preparado por ancoragem com VOCl_3 , estudado por Oliveira e col.⁽²⁸⁾ mostrou, através de RMN^{51}V , a presença de um sinal em -486 ppm, atribuído a vanádio em coordenação octaédrica.

Por análise de RMN^{51}V , Chary e col.⁽²⁹⁾ observaram para sistemas $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por ancoragem com VOCl_3 , a formação de estruturas VO_x tetraédricas distorcidas a concentrações de V_2O_5 entre 3 e 5%. Acima de 15% os autores observaram a formação de V_2O_5 cristalino.

Jehng e col.⁽³⁰⁾ estudaram o sistema $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$, preparado por impregnação, e observaram por RMN^{51}V e espectroscopia Raman, que a teores de vanádio inferiores a 3% em peso, as espécies VO_x formadas na superfície são de estrutura polimérica similar à do $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (FIG.6). A teores superiores a 3% em peso, os autores identificaram estruturas VO_4 tetraédricas. Até 15% em peso não foi identificada a presença de V_2O_5 cristalino.

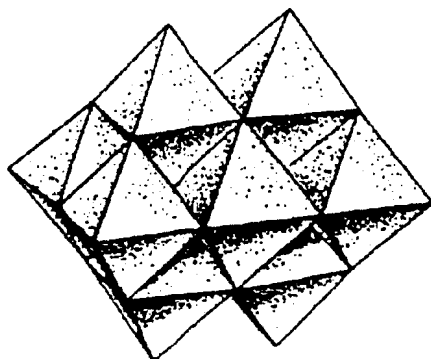


FIGURA 6. Estrutura polimérica do ânion $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (a).

a) Inorganic Chemistry, 5,976(1966).

2.3. Reação de oxidação desidrogenante de alcanos leves

A desidrogenação oxidativa catalítica tem sido um desafio na conversão de alcanos, tendo em vista as altas temperaturas requeridas na ativação destes hidrocarbonetos, que podem favorecer a oxidação completa dos intermediários desidrogenados. Este problema pode ser contornado pelo uso de catalisadores capazes de ativar alcanos a temperaturas mais baixas, em que os produtos de desidrogenação não reajam tão rapidamente, ou diminuir a reatividade destes produtos pela redução de seu tempo de residência sobre a superfície do catalisador⁽³¹⁾.

Uma molécula de alcano é primeiro ativada pela quebra de uma ligação C-H para formar uma espécie alquila. Esta espécie pode perder outro hidrogênio e desorver como um produto desidrogenado, ou reagir com um oxigênio da rede para formar uma ligação C-O e, eventualmente, um produto oxigenado ou um produto de oxidação total.

Chaar e col.⁽³¹⁾ estudaram a oxidação desidrogenante de butano a buteno e butadieno sobre catalisadores do tipo V-Mg-O. Foram observadas seletividades em butenos e butadieno da ordem de 60% a temperaturas em torno de 540°C. Os autores atribuíram esta alta seletividade à fácil desorção destes produtos da superfície básica e à diminuição da atividade oxidante da

superfície, devido à ausência de espécies V=O. Em continuidade a estes estudos, os autores pesquisaram a oxidação desidrogenante de butano sobre uma série de ortovanadatos, entre 500 e 540°C⁽³²⁾. Com estes estudos os autores observaram que a seletividade em buteno sobre NdVO₄, SmVO₄, V-Mg-O e MgVO₄ foi a mesma e que os catalisadores V-Mg-O⁽³¹⁾ foram muito mais seletivos a butadieno que os ortovanadatos estudados.

Iwamoto e col.⁽³³⁾ examinaram os efeitos de vários óxidos na formação de etileno e acetaldeído a partir de etano e uma das observações dos autores foi a alta atividade do sistema MoO₃/SiO₂.

Mendelovici e Lunsford⁽³⁴⁾ também observaram que o sistema MoO₃/SiO₂ é um catalisador eficiente para a oxidação de etano a 400°C, mas não conseguiram reproduzir a alta atividade observada por Iwamoto e colaboradores⁽³¹⁾.

Thorsteinson e col.⁽³⁵⁾ mostraram que a oxidação desidrogenante de etano sobre óxidos mistos mássicos de molibdênio, vanádio e nióbio, (Mo_{0,73}V_{0,18}Nb_{0,009}), a 286°C, resultou em uma seletividade em eteno de 100%. Estes óxidos foram então suportados em γ -Al₂O₃ e, quando testados para a mesma reação a 400°C, mostraram uma seletividade de 68% em eteno a 50% de conversão. Testes realizados na ausência de nióbio, tanto para os

catalisadores mássicos como para aqueles suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraram menores seletividades. Segundo os autores, a presença de nióbio estabiliza a estrutura do sólido junto ao processo de oxi-redução e permite que um catalisador totalmente oxidado ou reduzido retorne rapidamente ao seu estado inicial.

Castiglioni e colaboradores⁽³⁶⁾ estudaram a atividade catalítica na desidrogenação oxidativa de etano sobre vários ortovanadatos de terras raras (CeVO_4 , PrVO_4 , NdVO_4) e seus respectivos óxidos (CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3). Os principais produtos formados sobre todos os sólidos foram CO , CO_2 e C_2H_4 . O rendimento em C_2H_4 aumentou com o aumento de temperatura para todos os catalisadores. Os autores propuseram um mecanismo para formação de etileno, segundo o qual o oxigênio reticular é o responsável pela formação da olefina, sendo o oxigênio molecular e/ou o fracamente adsorvido o responsável pela formação de óxidos de carbono.

Chaar e col.⁽³²⁾ estudaram também a ação dos catalisadores V-Mg-O na oxidação desidrogenante de propano a propeno entre 500 e 540°C e obtiveram 65% de seletividade em propeno a 10% de conversão. Neste estudo, os autores sugerem que o componente ativo é a fase ortovanadato de magnésio ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) devido: i) à ausência de espécies $\text{V}=\text{O}$, que quando

presentes favorecem a oxidação total, ii) e às propriedades básicas do catalisador, que permitem a dessorção das moléculas de propeno.

Volta e col.⁽³⁷⁾, seguindo a mesma linha de estudos de Chaar⁽³²⁾ e baseados em dados obtidos por DRX, IV e RMN⁵¹V, entre outros, concluíram que a fase pirovanadato de magnésio ($Mg_2V_2O_7$) é a fase ativa para a reação, visto que, segundo os autores, a presença de estruturas VO_x tetraédricas isoladas na fase ortovanadato de magnésio ($Mg_3V_2O_8$) são desfavoráveis à oxidação seletiva.

Corma e col.⁽³⁸⁾ prepararam catalisadores V-Mg-O por diferentes métodos. Os sólidos com baixa razão atômica V/Mg (0,02 a 0,5) foram os mais ativos e seletivos para a oxidação desidrogenante de propano. Para os autores a maior seletividade pode estar relacionada ao menor caráter nucleofílico das espécies oxigênio na superfície do catalisador e à presença de espécies VO_4 tetraédricas isoladas.

Recentemente Gao e col.⁽³⁹⁾ também estudaram o sistema V-Mg-O para a oxidação desidrogenante de propano. Os catalisadores foram preparados pelo método do citrato, que permite a formação controlada de fases. Os autores concluíram que a seletividade da fase ortovanadato de magnésio ($Mg_3V_2O_8$) pode ser melhorada pela coexistência com a fase

pirovanadato de magnésio($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), sugerindo a existência de algum efeito de sinergia entre as fases.

Smits e col.⁽⁴⁰⁾ estudaram a performance de catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, preparados por diferentes métodos, para a reação de oxidação desidrogenante de propano. Os autores concluíram que os melhores catalisadores foram aqueles com menor teor de vanádio (1% molar) nos quais o elemento ativo estava distribuído homogeneamente na superfície.

Oliveira e col.⁽⁴¹⁾ imobilizaram espécies VO_x por ancoragem de VOCl_3 sobre óxidos do tipo AlNbO , calcinados a diferentes temperaturas. Os melhores resultados para a reação de oxidação desidrogenante de propano a 500°C foram obtidos com os suportes calcinados a 600 e 650°C : 65% de seletividade em propeno a 10% de conversão. Os autores observaram neste caso, que a fase AlNbO_4 não estava totalmente formada, sendo detectada presença de Al_2O_3 isolada, sugerindo uma mistura dos amorfos Al_2O_3 e Nb_2O_5 .

Eon e col.^(26'42) estudaram as propriedades catalíticas dos sistemas $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{VO}_x/\text{AlNbO}_4$, preparados por adsorção contínua e ancoragem com VOCl_3 , respectivamente. Os dois catalisadores mostraram comportamentos distintos na oxidação desidrogenante de propano. O sistema

suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi muito mais ativo do que aquele suportado em AlNbO_4 , proporcionando ainda um abaixamento da temperatura reacional da ordem de 100°C em relação ao sistema V-Mg-O. Os autores concluíram que o sítio ativo para a reação é formado por grupos V-O-V em catalisadores com alto teor de vanádio. Estes resultados são consistentes com aqueles propostos por Volta e colaboradores⁽³⁷⁾, segundo os quais o sítio ativo de catalisadores V-Mg-O é a fase pirovanadato de magnésio, cuja estrutura é formada por longas ligações em ponte V-O-V.

Morais^(43,44) estudou a oxidação desidrogenante de propano sobre catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ com diferentes teores de vanádio sobre duas formas alotrópicas do óxido de zircônio, monoclinico e tetragonal, comparados com uma amostra comercial contendo uma mistura de fases de óxido de zircônio. A melhor seletividade em propeno foi observada sobre a fase tetragonal do óxido de zircônio a 1% de V_2O_5 . Este resultado foi atribuído à melhor dispersão do vanádio sobre esta fase, que origina espécies mais distorcidas e facilmente redutíveis.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais empregados na preparação e caracterização dos sólidos estudados.

3.1. Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com meia e uma monocamada equivalente, pelo método de ancoragem com VOCl_3 . Estes sólidos receberam a seguinte codificação (TABELA 1):

TABELA 1: Codificação dos catalisadores

Nº de monocamadas	Suporte	Código
1	Al_2O_3	1VA
$\frac{1}{2}$	Al_2O_3	$\frac{1}{2}$ VA
1	Nb_2O_5	1VN
$\frac{1}{2}$	Nb_2O_5	$\frac{1}{2}$ VN

3.1.1. Sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

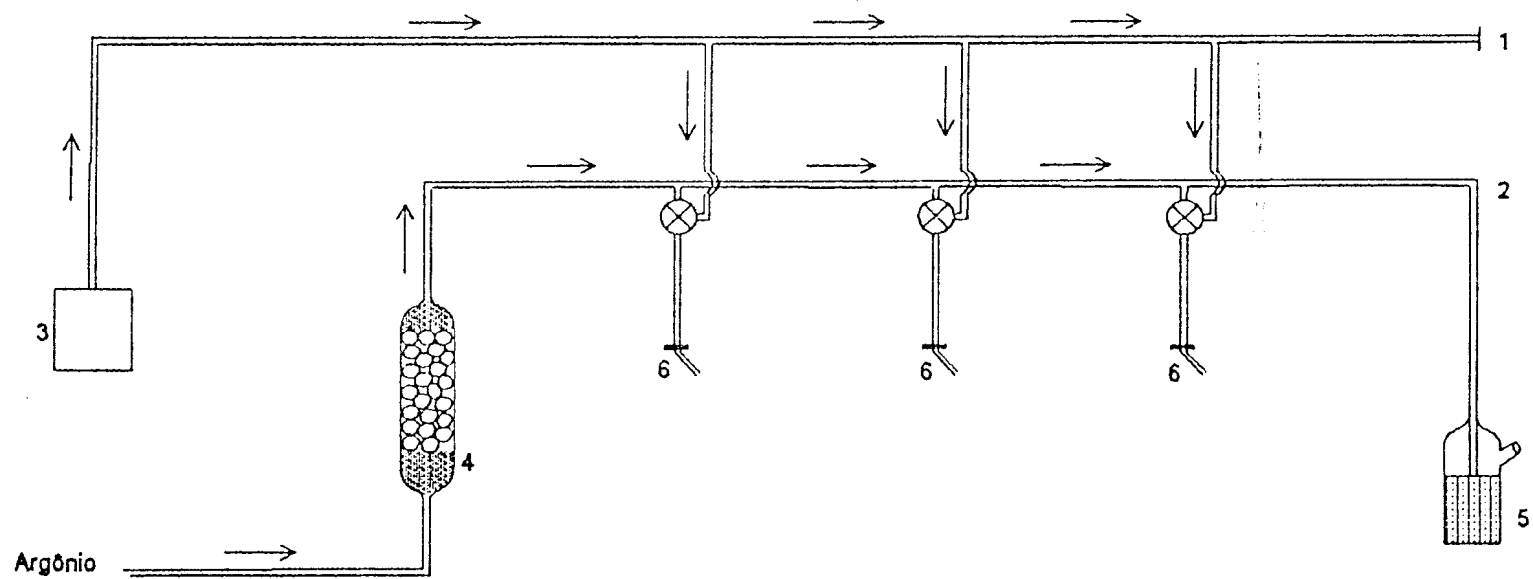
O suporte Al_2O_3 , cedido pela Fábrica Carioca de Catalisadores, com área específica em torno de $180\text{m}^2/\text{g}$, foi calcinado a 1000°C por 16 horas em mufla, com o objetivo de reduzir sua área.

Depois de calcinado, o suporte foi tratado em uma célula de vidro Pyrex (FIGURA 7) a 200°C por 3 horas sob vácuo primário. Em seguida, a temperatura ambiente, o suporte foi transferido para o tubo de Schlenk (FIGURA 8) onde foi feita a adição de cerca de 30 ml de cicloexano previamente seco sob refluxo com sódio metálico por 4 horas. O tubo de Schlenk contendo o suporte e o solvente, mantidos sob atmosfera de argônio seco, recebeu, com o auxílio de uma seringa, um excesso de VOCl_3 (2,0 ml). A mistura formada pelo suporte, solvente e VOCl_3 foi mantida em agitação por 16 horas a temperatura ambiente. Em seguida o material foi lavado várias vezes com cicloexano tratado, filtrado e seco em estufa a 120°C por 2 horas. O precursor obtido foi hidrolisado (200°C por 5 horas sob fluxo de ar úmido) e, finalmente, calcinado a 550°C por 5 horas sob fluxo de ar.

O procedimento descrito acima foi aplicado na preparação de catalisadores com meia e uma monocamada equivalente de fase ativa, sendo

que para os de meia monocamada, o volume de VOCl_3 usado foi calculado a partir do teor de vanádio imobilizado no catalisador com uma monocamada.

O esquema do equipamento utilizado na ancoragem é mostrado na FIGURA 7.



- 1. Linha de vácuo
- 2. Linha de argônio
- 3. Bomba de vácuo
- 4. Filtro - peneira molecular
- 5. Reservatório com mercúrio
- 6. Tubos flexíveis

FIGURA 7 - Esquema do equipamento usado na ancoragem⁽⁴⁵⁾.

3.1.2. Sistema $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$

O suporte Nb_2O_5 foi obtido a partir do ácido nióbio (cedido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia), tendo sofrido um tratamento prévio de lavagem com água destilada e, após secagem a 100°C , foi calcinado a 350°C por 5 horas sob fluxo de ar. Em seguida, foi feita a imobilização de vanádio seguindo o mesmo procedimento citado anteriormente para o sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, diferenciando apenas na etapa final de calcinação do precursor, que foi de 550°C por 5 horas.

3.2. Caracterização Físico-química dos Suportes

3.2.1. Área específica (BET)

A medida da área específica dos sólidos foi obtida pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) que se baseia na fisissorção de N_2 sobre o sólido e na formação de multicamadas⁽⁴⁸⁾.

As análises foram feitas em um equipamento CG 2000, com N_2 a 77k e aproximadamente 30 mg de amostra. Os sólidos foram previamente tratados a 300°C por 3 horas sob fluxo de N_2 .

3.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica, que permite a identificação de compostos cristalinos, consiste na irradiação de uma amostra, promovendo, para os ângulos que satisfazem a equação de Bragg, uma reflexão resultante de um número quase infinito de planos paralelos⁽⁴⁵⁾.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação de Bragg})$$

As análises de difração de raios-x foram realizadas em um difratômetro Phyllips modelo PW 729, fonte de radiação Cuka e $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$.

3.2.3. Ponto Isoelétrico (PIE)

O PIE é o valor de pH em que a carga superficial líquida de um óxido é nula.

A determinação do PIE foi feita pelo método de titulação de massa. Este método consiste na medida do valor de pH para diferentes frações de óxido adicionadas a um volume de água destilada conhecido, até se atingir o pH de equilíbrio⁽⁴⁷⁾.

Para as medidas de pH foi utilizado um potenciômetro marca Procyon digital.

3.2.4. Termo-Redução Programada (TPR)

A análise por TPR permite investigar a redutibilidade dos sólidos, podendo informar sobre as espécies ativas presentes.

O sistema empregado para análise de TPR é mostrado esquematicamente na FIGURA 8. O fluxo redutor consistiu de uma mistura de 5,0% de H₂ em nitrogênio com uma vazão total de 30 ml/min. O sinal foi analisado por um detetor de condutividade térmica, corrente de 100 mA e atenuação 8. O sólido, colocado em um reator de quartzo em forma de U (FIGURA 9), com massa equivalente a 10 mg de vanádio, foi previamente tratado a 100°C sob fluxo de N₂. Após o pretratamento o sólido foi aquecido de 25 a 1050° C a uma taxa de 15° C/min em um forno monitorado por um programador-controlador de temperatura General Controls, modelo 560.

3.2.5. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite estudar a natureza e acidez dos grupos hidroxila.

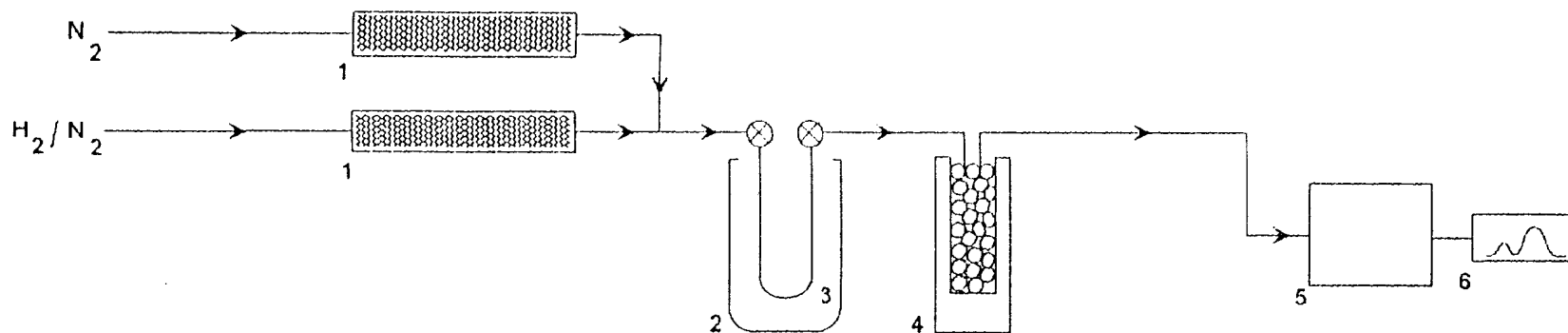
Foi utilizado um aparelho Nicolet, modelo Magna 750 com transformada de Fourier. Os sólidos foram analisados na região entre 4000 e 3500 cm^{-1} , na forma de pastilhas puras, contendo aproximadamente 20 mg de massa. A pastilha foi colocada em uma célula de vidro especial (FIGURA 12) onde foi submetida ao seguinte tratamento: 300° C sob vácuo primário por 2 horas e 300°C sob vácuo secundário também por 2 horas para o suporte Al_2O_3 e 200° C sob vácuo primário por 4 horas para o suporte Nb_2O_5 .

3.2.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Esta técnica baseia-se no bombardeamento da amostra com um feixe de fótons X, no caso, a emissão K_{α} do Al (1486,6 eV). Sob este impacto, os elétrons dos níveis energéticos são emitidos e analisados em número e energia por um detetor. A energia cinética medida é diretamente

proporcional à energia de ligação dos elétrons. Os dados obtidos dão indicação sobre a valência e densidade atômica^(48,49).

As análises foram realizadas em um espectrômetro ESCA-36 de McPherson Co, pressão na câmara de análise de $\approx 10^{-7}$ Torr.



1. Filtro
2. Forno
3. Reator em forma de U
4. Peneira molecular
5. Cromatógrafo - Condutividade Térmica (DTC)
6. Registrador

FIGURA 8 - Esquema do aparelho de termo-redução programada⁽⁴⁵⁾.

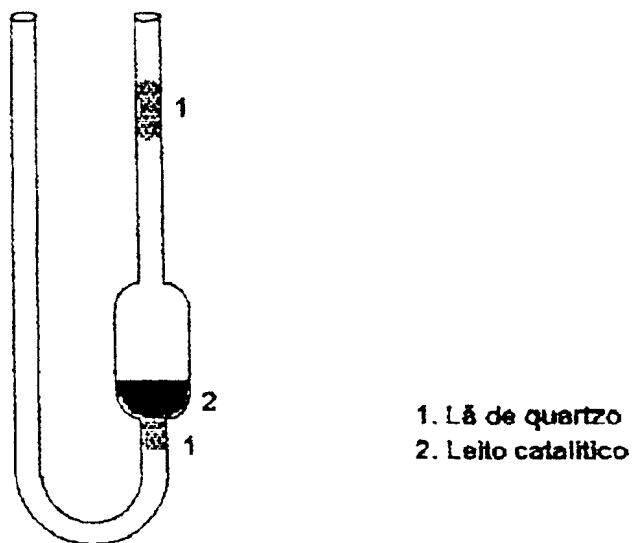


FIGURA 9 - Micro reator de quartzo⁽⁴⁵⁾.

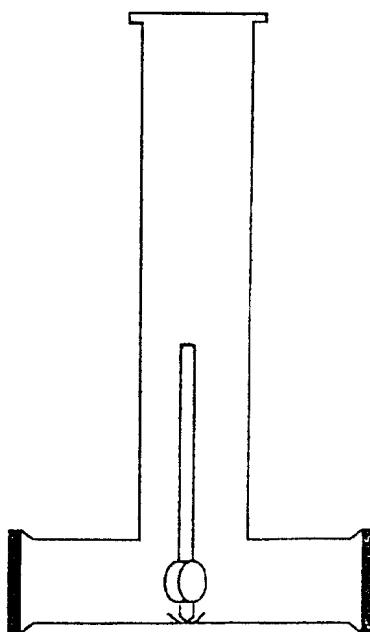


FIGURA 10 - Célula de vidro usada no FTIR.

3.3. Caracterização físico-química dos catalisadores

Além das técnicas usadas na caracterização físico-química dos suportes, os catalisadores foram avaliados por análise química para determinação do teor de vanádio depositado e por Ressonância Magnética Nuclear ^{51}V .

3.3.1. Análise química

A dosagem de vanádio foi feita usando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 175.

3.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V (RMN ^{51}V)

Esta técnica informa sobre a coordenação das espécies óxido de vanádio formadas.

As análises foram realizadas em um aparelho BRUKER MSL 300, em condição estática, operando a 78,86 Mhz. Foi usado um ângulo de pulso de $22,5^\circ$, e VOCl_3 como referência.

4. RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos pela caracterização físico-química.

4.1. Área Específica (BET)

Na TABELA 2 são apresentados os resultados de área específica dos suportes e catalisadores estudados.

TABELA 2. Área específica

Sólido	Área Específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	58
1VA	47
½ VA	50
Nb ₂ O ₅	93
1VN	16
½ VN	22

4.2. Análise Química

A TABELA 3 mostra os teores de vanádio imobilizados e o grau de cobertura (%) atingido em cada catalisador (calculado a partir do valor da área projetada $VO_{2,5} = 0,165\text{nm}^2$).

TABELA 3. Análise química

catalisador	teor V (% p/p)	θ_0
1VA	3,34	1,13
½ VA	1,74	0,59
1VN	3,46	0,73
½ VN	1,70	0,36

4.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de DRX dos sólidos Al_2O_3 , IVA e 1/2 VA são apresentados na FIGURA 11 e dos sólidos Nb_2O_5 e IVN são mostrados na FIGURA 12, bem como da fase T- Nb_2O_5 para comparação. Não foi obtido o difratograma do sólido 1/2 VN.

4.4. Ponto Isoelétrico (PIE)

Os valores de PIE são apresentados na TABELA 4 e as curvas pH x massa são dadas nas FIGURAS 13 e 14.

TABELA 4. Ponto isoelétrico

Sólido	PIE
Al_2O_3	9,9
1VA	5,3
$\frac{1}{2}$ VA	5,9
Nb_2O_5	3,2
1VN	2,6
$\frac{1}{2}$ VN	2,8

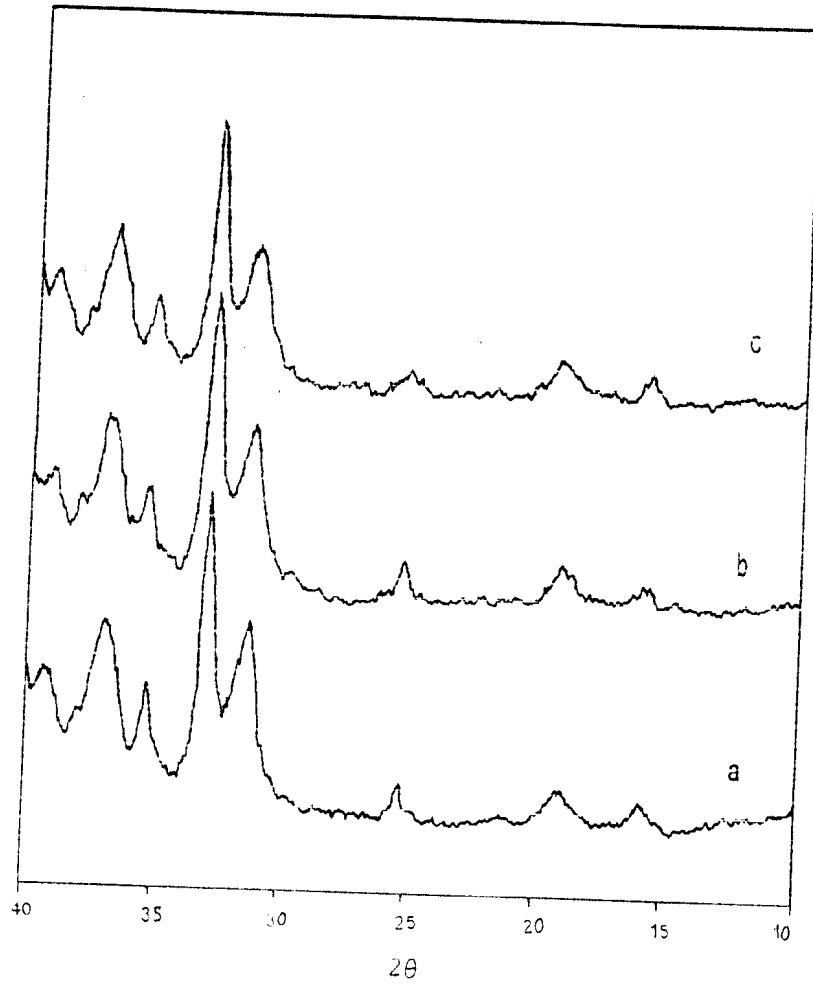


FIGURA 11 - Difração de raios-X dos sólidos: a) Al_2O_3 ; b) 1/2 VA, c) 1VA

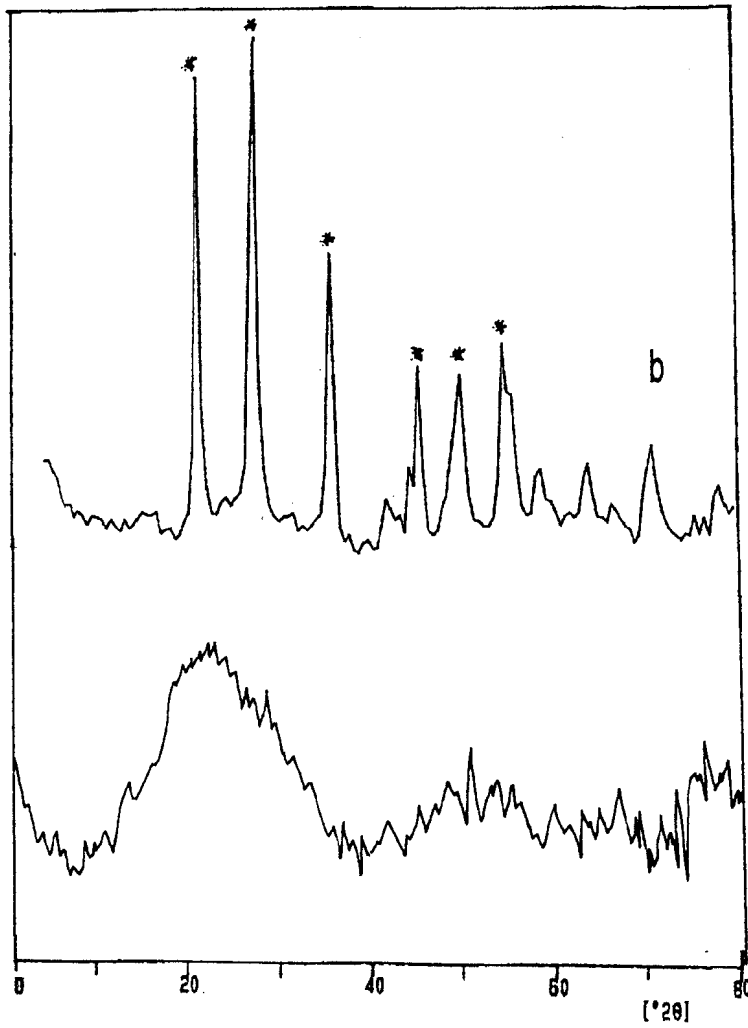


FIGURA 12 - Difração de raios-X dos sólidos: a) Nb₂O₅, b) 1VN. (*) corresponde à fase T-Nb₂O₅.

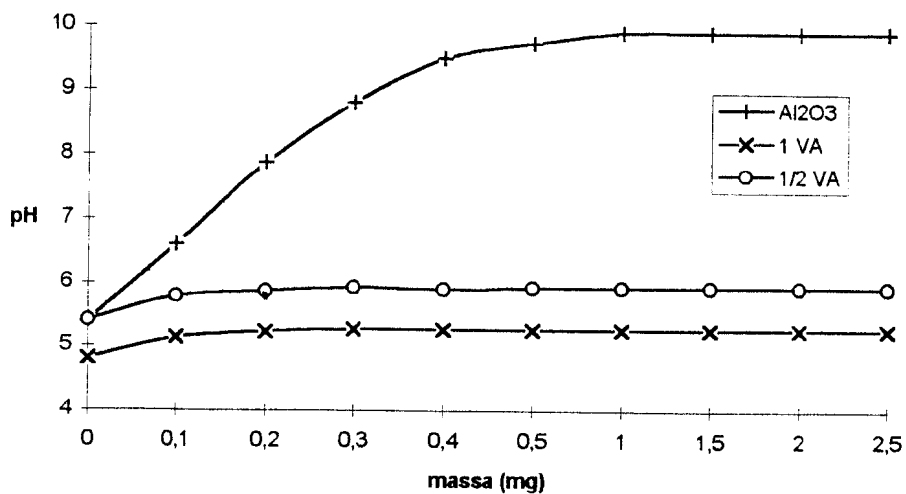


FIGURA 13 - Ponto Isoelétrico dos sólidos Al₂O₃, 1VA e 1/2 VA

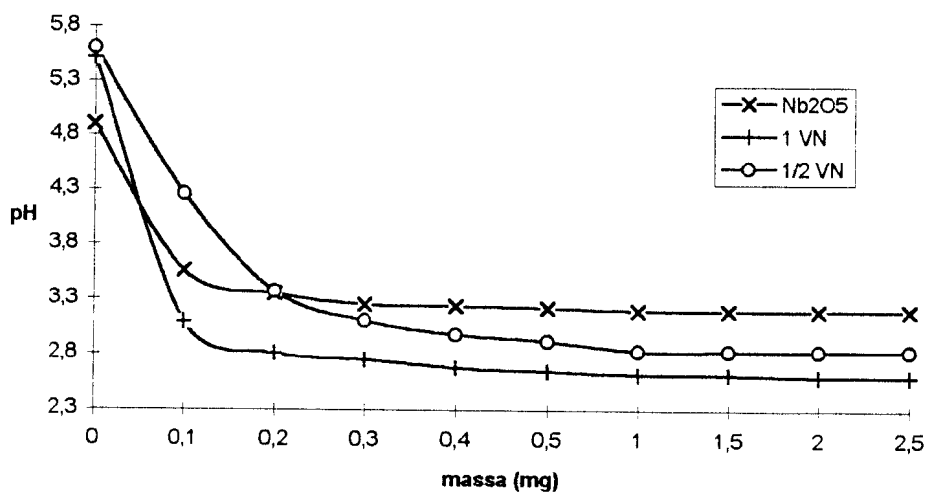


FIGURA 14 - Ponto Isoelétrico dos sólidos Nb₂O₅, 1 VN e 1/2 VN

4.5. Termo-Redução Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos sólidos estudados são mostrados nas FIGURAS 15 e 16, bem como o perfil do V_2O_5 , a título de comparação.

4.6. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos sólidos são mostrados nas FIGURAS 17 e 18.

4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

Os espectros de XPS dos sólidos são mostrados nas FIGURAS 19 e 20. As energias de ligação e as razões atômicas são dadas nas TABELAS 5 e 6, respectivamente.

TABELA 5. Resultados de XPS para os sólidos estudados.

Sólido	Energia de ligação (eV)			
	V2p _{3/2}	Nb 3d _{5/2}	Al 2p	O 1s
Al ₂ O ₃	-	-	74,4	530,8
1VA	516,7	-	73,9	530,9
Nb ₂ O ₅	-	207,0	-	530,6
1VN	517,2	206,8	-	530,1
½ VN	517,0	206,5	-	530,2
V ₂ O ₅ ^(a)	517,0	-	-	-
Nb ₂ O ₅ ^(b)	-	207,0	-	-

(a)Ref.:⁵⁰
(b)Ref.:⁵¹

TABELA 6. Razões atômicas

Sólidos	Razões atômicas			
	Nb/O	V/Nb	Al/O	V/Al
Al ₂ O ₃	-	-	0,71	-
1VA	-	-	0,60	0,04
½ VA	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	0,44	-	-	-
1VN	0,41	0,14	-	-
½ VN	0,41	0,11	-	-

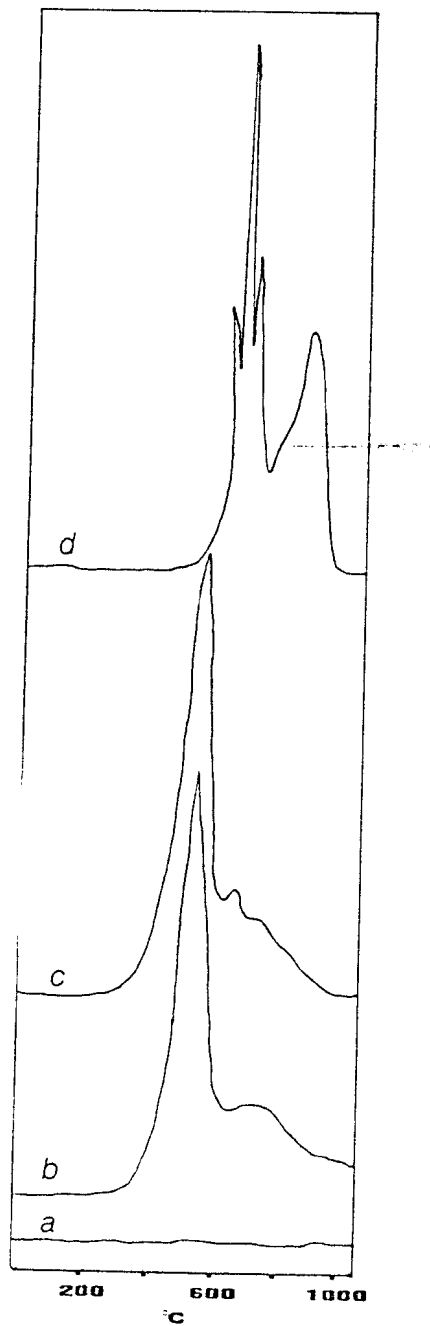


FIGURA 15 - Curvas de redução dos sólidos: a) Al_2O_3 ; b) 1/2 VA, c) 1VA e d) V_2O_5 .

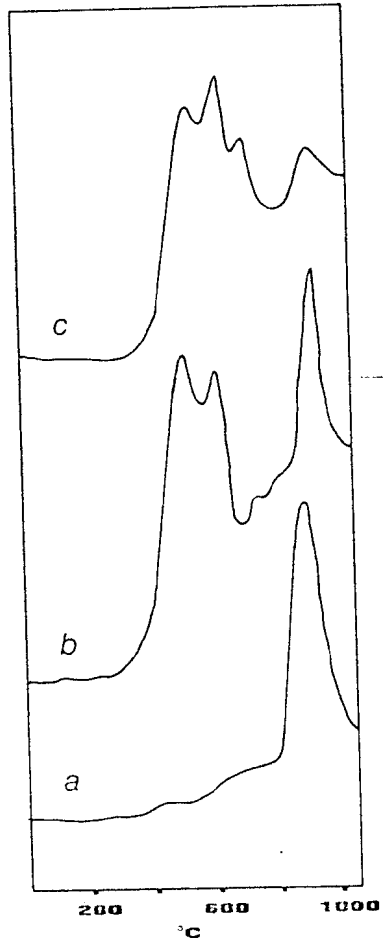


FIGURA 16 - Curvas de redução dos sólidos: a) Nb_2O_5 ; b) 1/2 VN e c) 1VN.

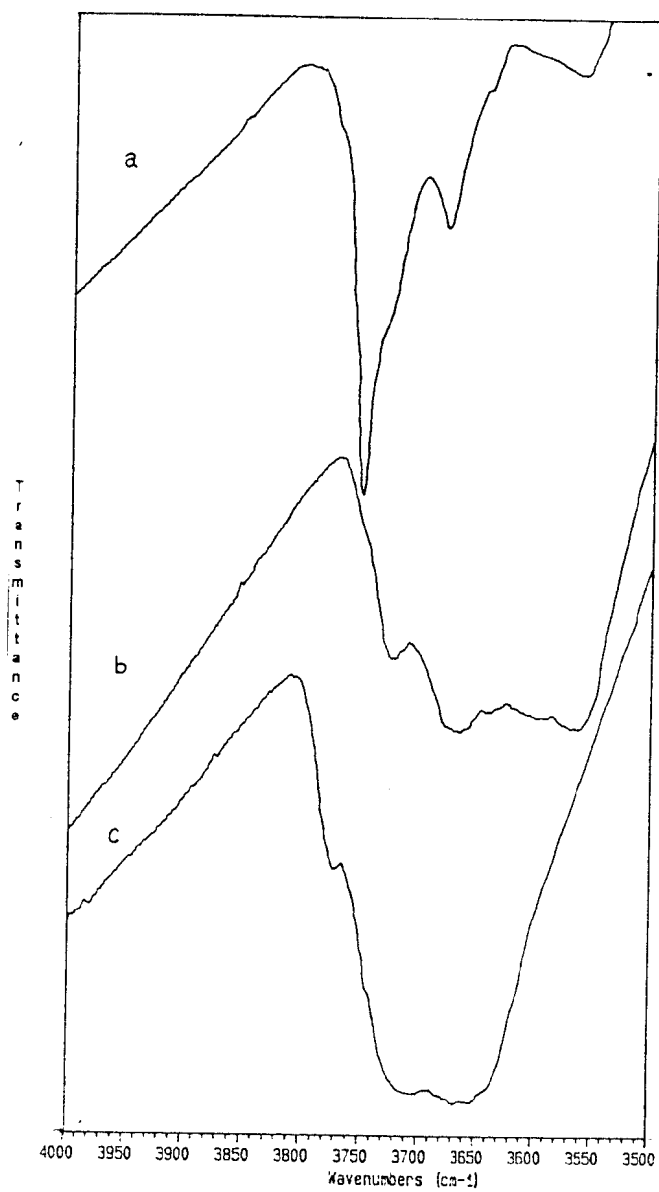


FIGURA 17 - Espectros de FTIR dos sólidos: a) Al₂O₃; b) 1/2 VA e c) 1VA.

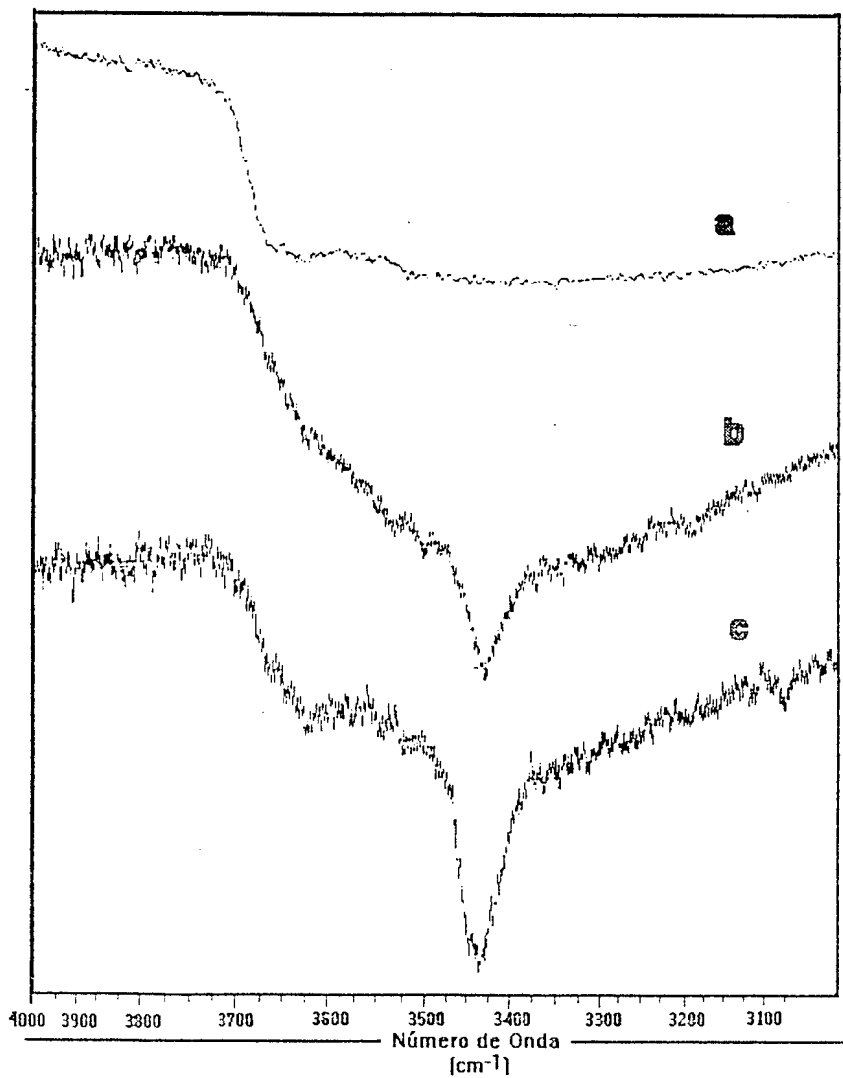


FIGURA 18 - Espectros de FTIR dos sólidos: a) Nb₂O₅; b) 1/2 VN e c) 1VN.

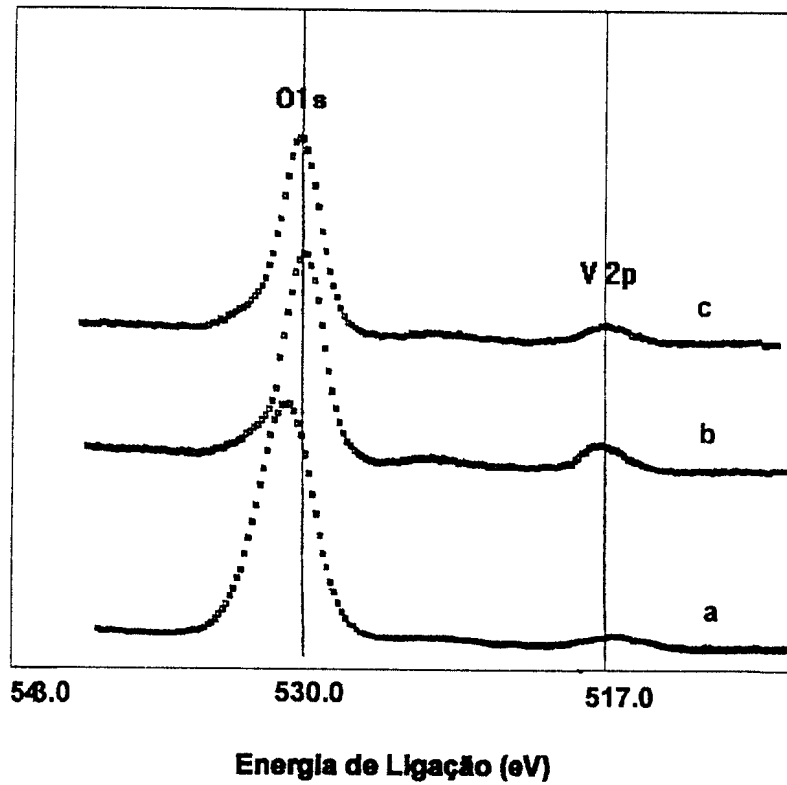


FIGURA 19 - Espectros de XPS. Energias de ligação do O 1s e V 2p_{3/2}. a) 1VN; b) 1/2 VN e c) Nb₂O₅.

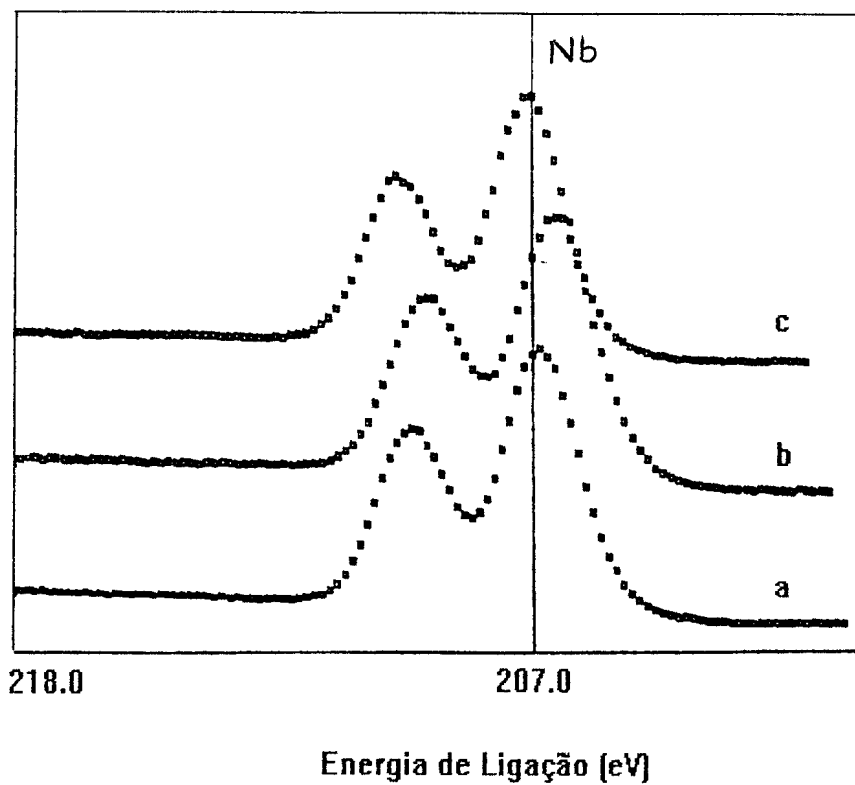


FIGURA 20 - Espectros de XPS. Energias de ligação dos sólidos: a) 1VN; b) 1/2VN e c) Nb₂O₅.

4.8. Ressonância Magnética Nuclear ^{51}V (RMN ^{51}V)

As FIGURAS 21 e 22 mostram os espectros de RMN ^{51}V dos sólidos 1/2VA, 1 VA e 1 VN, respectivamente.

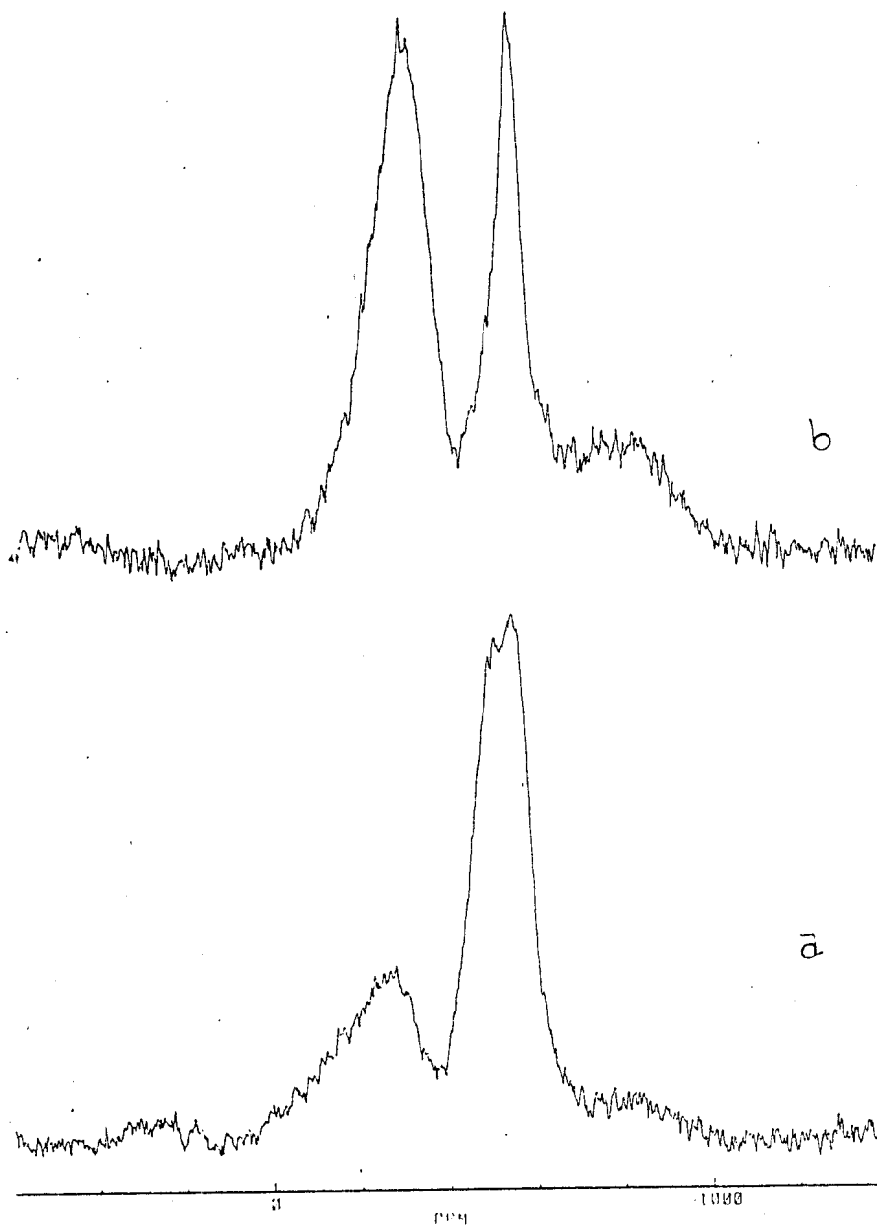


FIGURA 21 - Espectros de RMN ^{51}V . a) 1/2 VA e b) 1VA.

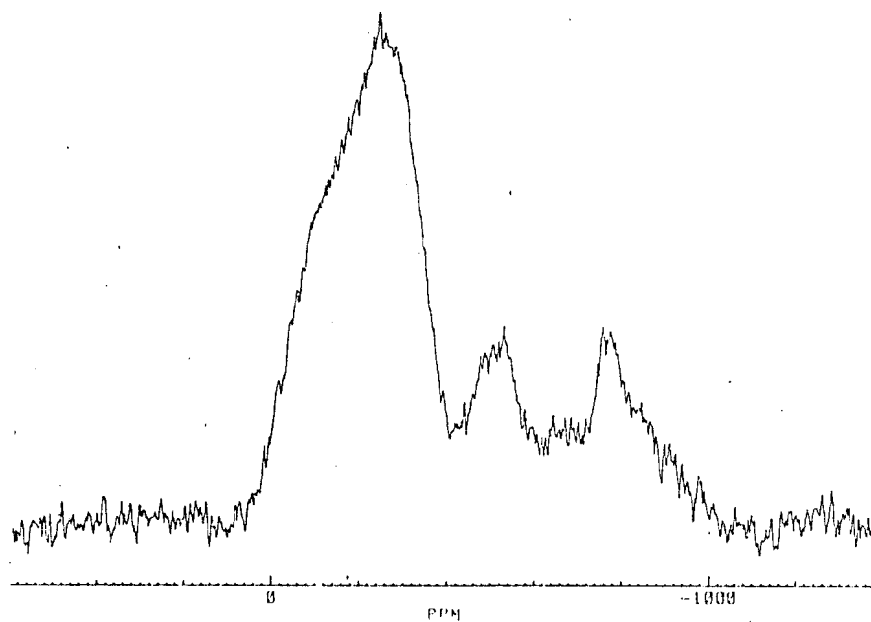


FIGURA 22 - Espectro de RMN ^{51}V do sólido $1/2 \text{ VN}$.

5 . DISCUSSÃO

5.1. Suportes

O tratamento térmico a que foi submetido o suporte Al_2O_3 promoveu uma considerável redução de sua área específica, que passou de $180\text{m}^2/\text{g}$ para $58\text{m}^2/\text{g}$. O mesmo foi observado para o sólido Nb_2O_5 , que apresentou uma alteração de área de $200\text{m}^2/\text{g}$ para $93\text{m}^2/\text{g}$.

A análise de difração de raios-X indica para o suporte alumina a predominância da fase θ (FIGURA 11). Já para o suporte Nb_2O_5 calcinado a 350°C os dados revelam ausência de cristalinidade (sólido amorfo) (FIGURA 12).

Os resultados do ponto isoelétrico (TABELA 4) mostram para Al_2O_3 o valor de 9,9. Este valor é próximo à faixa citada pela literatura^(47,52-53) para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6,5,-9,5), indicando a presença de hidroxilas com caráter básico na superfície. Para o sólido Nb_2O_5 o valor de 3,2 encontrado revela um caráter mais ácido quando comparado à Al_2O_3 .

A análise por TPR compara os óxidos Al_2O_3 e Nb_2O_5 , escolhidos como suportes, com o V_2O_5 , cujo elemento químico vanádio, além de ser responsável pela atividade dos catalisadores, pertence ao mesmo grupo do nióbio. Os resultados dos ensaios realizados mostram claramente o comportamento inerte da Al_2O_3 , o mesmo não ocorrendo com o Nb_2O_5 e o V_2O_5 . Estes por sua vez apresentaram perfis de redução diferentes, sendo em ambos os casos constatado, através do balanço de massa em hidrogênio consumido, a redução do número de oxidação +5 para +3. No caso do Nb_2O_5 foi observado um único pico de redução em torno de 950°C (FIGURA 16), enquanto que o V_2O_5 apresentou quatro etapas distintas de redução em 700 , 733 , 767 e 928°C (FIGURA 15).

Os resultados obtidos por FTIR revelam para Al_2O_3 (FIGURA 17) bandas distintas em 3752 , 3732 , 3681 e 3644 cm^{-1} , sendo a mais intensa situada em 3752 cm^{-1} . Na literatura⁽⁵⁴⁾, bandas situadas em 3752 e 3732 cm^{-1} são atribuídas a hidroxilas com caráter mais básico. Este dado é consistente com o alto valor do ponto isoelétrico obtido para este material. Para o sólido Nb_2O_5 foi observada uma banda larga entre 3600 - 3100 cm^{-1} (FIGURA 18) atribuída por Gonzalez⁽⁴⁸⁾ à grande população de grupos OH superficiais, provavelmente interligados por pontes de hidrogênio.

5.2 - Catalisadores

5.2.1. Catalisadores suportados em Al_2O_3 (1VA e $\frac{1}{2}$ VA)

Os valores de área específica dos catalisadores 1 VA e $\frac{1}{2}$ VA (TABELA 2) estão próximos ao do suporte puro, indicando que a área destes sólidos não foi significativamente afetada pelo método de preparação.

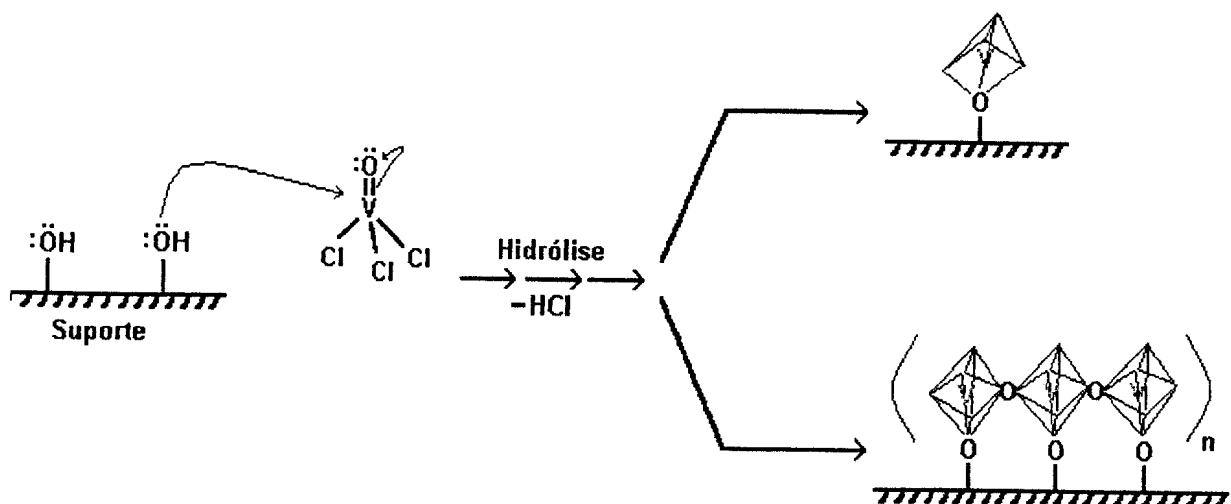
O valor do grau de cobertura, $\theta_0 = 1,13$ (TABELA 3), encontrado para o catalisador 1VA, preparado com excesso de VOCl_3 , mostrou-se próximo ao valor teórico $\theta = 1,0$, correspondente a uma monocamada equivalente. Para o sólido $\frac{1}{2}$ VA, preparado a partir dos resultados da análise química do catalisador 1VA, o valor de $\theta_0 = 0,59$ (TABELA 3) corresponde praticamente à metade do valor encontrado para o sólido anterior. Estes resultados indicam que o método de ancoragem empregado mostrou-se eficiente no controle da imobilização de espécies VO_x sobre a Al_2O_3 .

A comparação dos difratogramas de raios-X entre os sólidos 1VA, $\frac{1}{2}$ VA e Al_2O_3 (FIGURA 11) permite identificar somente a predominância da fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, não mostrando bandas relativas a estruturas organizadas de óxidos de vanádio.

Os dados relativos ao ponto isoelétrico dos sólidos 1VA (PIE = 5,3) e ½ VA (PIE = 5,9) (TABELA 4) mostram valores mais baixos quando comparados a Al₂O₃ (PIE = 9,9). É também observado que os valores encontrados após a imobilização de vanádio se estabilizam praticamente num mesmo patamar. Estes resultados indicam que após a imobilização de vanádio, o sistema resultante apresentou uma característica ácida intermediária entre o suporte puro (PIE=9,9) e a fase V₂O₅ (PIE entre 1,0 e 2,5^(53,55)). Estes dados guardam coerência com os trabalhos de Stobb-Kreamers e colaboradores⁽⁵⁶⁾, onde foi observado um comportamento semelhante para o sistema VO_x/γ-Al₂O₃, tendo o PIE variado de 7,0 no suporte puro para 4,8.

Os perfis de TPR (FIGURA 15) mostram, tanto para o sólido 1VA quanto para o sólido ½ VA, um pico de redução máxima em 590°C (T_{max}) e outro na faixa de 710 - 770° C. Estes resultados mostram que os teores de vanádio imobilizados nestes sólidos (1VA e ½ VA) não afetam as temperaturas máximas de redução. Estes resultados não permitem isoladamente definir as espécies VO_x formadas, entretanto, os perfis obtidos mostram claramente que estas espécies não correspondem à fase V₂O₅ pura nem à de vanadatos isolados ou dimerizados⁽⁵⁸⁾.

Os espectros de FTIR dos sólidos 1VA e ½ VA (FIGURA 17) são analisados comparativamente ao espectro do suporte Al_2O_3 . O catalisador 1VA mostra o desaparecimento da banda em 3752 cm^{-1} e a manutenção da banda na região de 3732 cm^{-1} . Foi observado o surgimento de duas novas bandas largas em torno de 3655 e 3590 cm^{-1} , atribuídas às hidroxilas ligadas ao vanádio. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por Oliveira e colaboradores⁽⁴¹⁾ para sistemas $\text{VO}_x/\text{AlNbO}_4$. Para o catalisador ½ VA foi observado um quadro semelhante, restando uma população maior das hidroxilas em 3729 cm^{-1} . As duas novas bandas que surgiram após a deposição de vanádio, 3670 e 3564 cm^{-1} , são também atribuídas a hidroxilas ligadas ao vanádio. Estes resultados confirmam uma forte interação entre VOCl_3 e as hidroxilas superficiais, sugerindo que as espécies VO_x foram imobilizadas por meio de ligações químicas, conforme o esquema proposto abaixo, segundo o qual o grupo OH da superfície do suporte age como um nucleófilo e ataca a molécula de VOCl_3 para formar espécies VO_x .



Esquema 4 - Proposta simplificada do mecanismo de ancoragem.

Os dados de XPS relativos à energia de ligação do nível $V2p_{3/2}$ (TABELA 5) revelam para o vanádio número de oxidação +5, conforme dados da literatura^(23,59). A razão atômica V/Al de 0,04 é indicativa de uma boa dispersão, levando-se em conta a área específica do suporte (58m²/g). A literatura⁽⁵⁵⁾ tem mostrado razões atômicas V/Al da ordem de 0,11 para sistemas $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ de elevada área específica (180m²/g), associando este valor a uma boa dispersão. Com a diminuição da área para 58m²/g, é razoável encontrar uma menor razão V/Al, em função do aumento do cristalito.

A análise dos espectros de RMN⁵¹V (FIGURAS 21 e 22) mostra para 1VA e ½ VA a presença marcante de dois picos em torno de -290 e -544

ppm. Estes valores são atribuídos à coordenação de vanádio octaédrico e tetraédrico, respectivamente. No caso do sólido 1VA observa-se a participação equilibrada dos sítios tetraédricos e octaédricos. Para o sólido ½ VA a relação anterior entre os sítios tetraédricos e octaédricos é desfeita, predominando estruturas tetraédricas. Estes resultados estão consistentes com a literatura^(19,25) onde, para baixos teores de vanádio imobilizado, observa-se uma predominância das estruturas tetraédricas, independente da técnica de deposição empregada.

5.2.2 - Catalisadores suportados em Nb₂O₅ (1VN e ½ VN)

Os valores de área específica obtidos para os sólidos 1VN e ½ VN (TABELA 2) são menores do que aquele obtido para o suporte puro. Este resultado era esperado uma vez que a temperatura de calcinação dos catalisadores (550°C) foi superior a do suporte (350°C).

Os resultados de análise química (TABELA 3) mostram que os teores de vanádio imobilizado nos sólidos 1VN e ½ VN foram próximos àqueles correspondentes a uma e a meia monocamada, respectivamente. Estes dados indicam que o método de ancoragem permitiu um controle satisfatório na deposição de espécies VO_x sobre Nb₂O₅ calcinado a 350°C

O espectro de difração de raios-X (FIGURA 12) mostra para o catalisador 1VN sinais relativos à fase T-Nb₂O₅ (60), que se formou à temperatura de calcinação dos catalisadores (550°C).

O estudo do PIE dos catalisadores 1VN e ½ VN (FIGURA 14) mostra que a presença de vanádio nestes sólidos foi responsável pela diminuição do PIE em relação ao suporte puro (TABELA 4), revelando a influência da fase ativa no aumento da acidez destes catalisadores.

Os resultados de TPR para os sólidos 1VN e ½ VN (FIGURA 16) mostram claramente, quando comparados com o suporte puro, o aparecimento de novos picos de redução, sendo mantida em ambos a banda relativa ao Nb₂O₅ (em torno de 950°C). Estes resultados são indicativos de tipos de sítios VO_x distintos, provavelmente pelo grau de condensação, sugerindo estruturas policondensadas.

A análise dos resultados de FTIR (FIGURA 18) mostra para os sólidos estudados a presença de uma banda larga em 3440cm⁻¹, não observada no suporte puro. Outros autores⁽⁴¹⁾ observaram a presença de bandas nesta região para o sistema VO_x/AlNbO₄, preparado por ancoragem de VOCl₃, e as atribuíram a grupos OH ligados ao vanádio. Esta banda, situada na região de número de onda mais baixo que aquelas observadas

para os sólidos 1VA e $\frac{1}{2}$ VA, é, segundo Andersson e colaboradores⁽⁵⁴⁾, característica de hidroxilas de caráter mais ácido. Estes resultados são consistentes com os valores de PIE observados para os catalisadores 1VN e $\frac{1}{2}$ VN em comparação com os sólidos 1VA e $\frac{1}{2}$ VA. Não foi possível, no entanto, uma análise mais precisa sobre a interação de VOCl_3 com as hidroxilas superficiais do Nb_2O_5 , já que o espectro de FTIR deste suporte apresentou uma banda larga, não distinguindo tipos diferentes de hidroxilas superficiais.

Os valores observados por XPS para as energias de ligação do nível $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ são praticamente constantes para os sólidos 1VN e $\frac{1}{2}$ VN (TABELA 5). Este dado caracteriza a presença predominante de vanádio pentavalente. Com relação à razão atômica V/Nb, os resultados obtidos (0,11 - 0,14) indicam uma boa dispersão de vanádio nos sólidos estudados, tornando-se por base os estudos realizados por Huuhtanen e colaboradores⁽⁶¹⁾, onde foi observado para catalisadores $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ de baixas áreas ($\sim 2,0\text{m}^2/\text{g}$) valores V/Nb entre 0,1 e 0,17, relativos à faixa de 0,5-1,0 monocamada equivalente de vanádio, com uma relação praticamente linear ao número de monocamadas, sugerindo uma alta dispersão de vanádio na superfície.

Entre os sólidos suportados em nióbia (Nb_2O_5), apenas 1VN foi analisado por RMN⁵¹V (FIGURA 23). Foram observados dois sinais predominantes, -244 e -528 ppm, atribuídos a espécies octaédricas e tetraédricas, respectivamente, e um terceiro sinal em -755 ppm de interpretação dúbia na literatura atual. O alargamento do pico em -244 ppm pode ser indicativo de um aumento no grau de condensação das espécies, tendo por base os estudos de Eckert e Wachs⁽¹⁹⁾.

6. ATIVIDADE CATALÍTICA

6.1. Procedimento experimental

O desempenho catalítico dos sólidos foi testado para a reação de oxidação desidrogenante do propano a propeno. A reação ocorreu em um microreator de quartzo em forma de U (FIGURA 9), de leito fixo, regime diferencial, a pressão atmosférica e temperatura de 450°C.

O sistema (FIGURA 24) é alimentado por uma mistura de 2 % molar de propano em ar, cujas concentrações são controladas por válvulas do tipo agulha, sendo a variação de pressão obtida através de tubos capilares instalados nos circuitos de ambos os reagentes e medida através de tubos em U contendo ftalato de di-butila como líquido manométrico. A massa catalítica variou de forma a favorecer conversões de 10 %.

Os compostos orgânicos (propano e propeno) foram analisados em linha por um cromatografo de ionização por chama modelo CG 37, cujos parâmetros operacionais são descritas abaixo:

Sistema de injeção composto por uma válvula de 6 vias com "loops" previamente calibrados

Coluna: Porapak Q com 1/8" de diâmetro externo e 3m de comprimento

Temperatura da coluna : 70°C

Gás de arraste : nitrogênio, vazão de 30 ml/min.

Temperatura do detetor: 160°C

Os produtos inorgânicos (CO, CO₂, O₂ e N₂) foram analisados em linha em um cromatógrafo de condutividade térmica modelo CG 35 cujas condições operacionais são citadas abaixo:

Sistema de injeção composto por duas válvulas rotativas de 6 vias interligadas entre si, de modo a favorecer injeções em etapas distintas.

Colunas:

Porapak QS de 1/8" de diâmetro externo e 3m de comprimento.

Peneira molecular de 5Å, 60/80 mesh e 4m de comprimento

Temperatura das colunas: 40°C.

Gás de arraste : hidrogênio, vazão de 30ml/min.

O procedimento de análise dos produtos inorgânicos foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa a coluna Porapak QS separa CO₂ e H₂O e, na segunda etapa a peneira molecular separa CO, N₂ e O₂.

6.2. Resultados e discussão

A TABELA 7 mostra os resultados do teste catalítico para a reação de oxidação desidrogenante do propano.

TABELA 7. Resultado do teste catalítico (450°C e 10% de conversão).

Catalisador	A _i (x10 ¹⁴) (mol/m ² s)	Massa (mg)	Seletividade (%)			Σ (%)
			PE	CO ₂	CO	
1VA	2,44	52	38	26	35	99,8
½ VA	1,11	107	44	31	25	99,6
1VN	6,61	57	38	47	13	99,7
½ VN	3,51	77	45	22	36	100,3

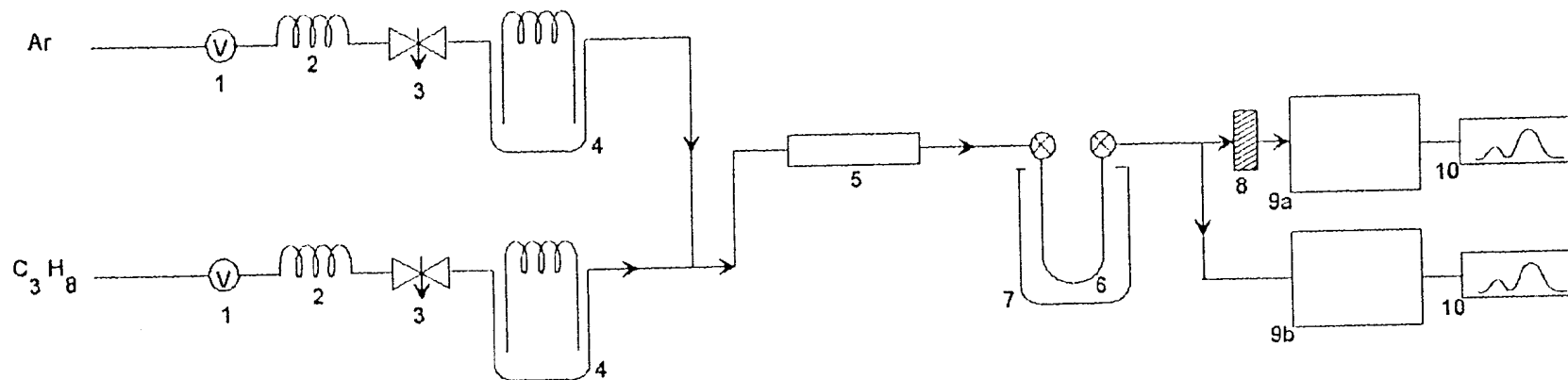
PE = Propeno ; A_i= Atividade intrínseca

Os resultados de atividade catalítica representam valores médios de vários ensaios obtidos ao longo de 5 horas de experiência a temperatura constante de 450°C. Os suportes puros mostraram-se inertes para a reação nesta temperatura. Procurou-se trabalhar a isoconversão de 10%, modificando-se as massas dos catalisadores. O balanço de massa em

carbono, em torno de 100%, indica a inexistência de outros produtos além do propeno, CO e CO₂. A comparação das atividades intrínsecas entre os sólidos de uma mesma série (1VA, ½ VA e 1VN, ½ VN) revela sua forte dependência com os teores de vanádio imobilizados. Já a comparação dessas atividades entre os sólidos de séries diferentes (1VA, 1VN e ½ VA, ½ VN) mostra que os catalisadores suportados em Nb₂O₅ são mais ativos. Esta maior atividade poderia estar relacionada a : maior dispersão do elemento ativo, teor deste elemento e tipo de sítio formado. O fator dispersão fica excluído, visto que ambas as séries apresentaram boa dispersão. O teor de vanádio imobilizado também não justifica esta alta atividade uma vez que os resultados de análise química mostram valores próximos para ambas as séries. Quanto ao tipo de sítio formado a caracterização dos sólidos identificou diferenças marcantes com relação à acidez (PIE) e à estrutura (RMN⁵¹V), decorrentes da influência dos respectivos suportes. Como de um modo geral a estrutura se relaciona mais fortemente com a seletividade, pode-se atribuir à acidez a responsabilidade pela maior atividade observada para os sólidos 1VN e ½ VN.

Com relação à seletividade em propeno, o conjunto de resultados obtidos não permite definir de forma clara uma correlação com a natureza dos sítios formados. É possível, no entanto, notar que: i) a diferença de acidez entre as duas séries não influencia, de forma significativa, esta seletividade e,

i) existe uma certa tendência das estruturas VO_x tetraédricas à formação de propeno.



1. Válvula reguladora de gás.
2. Capilares.
3. Válvula agulha.
4. Medidor de vazão.
5. Misturador.
6. Reator em forma de U.
7. Forno.
8. Frasco lavador de gases.
9. Cromatógrafos:
 - a) DTC - Condutividade térmica
 - b) FDI - Ionização de chama
10. Registrador.

FIGURA 23 - Sistema catalítico propano-propeno⁽⁴⁵⁾.

7. CONCLUSÃO

O conjunto dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização físico-química permite verificar, para o sistema $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, que a imobilização controlada de espécies VO_x pelo método de ancoragem a partir de VOCl_3 foi eficiente, possibilitando a formação de uma e de meia monocamada equivalente. Ficou evidente a participação das hidroxilas superficiais do suporte durante o procedimento de ancoragem, bem como a formação de novas hidroxilas, provavelmente ligadas ao vanádio. Foi também observado um forte aumento da acidez após a deposição de vanádio, estando as espécies formadas bem dispersas e apresentando sítios com coordenação octaédrica e tetraédrica. Os resultados de RMN⁵¹V sugerem um certo grau de condensação das espécies VO_x , principalmente para o sólido 1VA.

Para o sistema $\text{VO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5$ os resultados da caracterização físico-química mostram que o método de ancoragem é eficiente somente para o suporte calcinado a baixas temperaturas. Foi observado, neste caso, uma boa

dispersão do elemento ativo e a formação da fase T-Nb₂O₅ predominante após a calcinação dos catalisadores (550°C). Houve um relativo aumento da acidez em relação ao suporte e as espécies formadas apresentaram dois tipos de coordenação: octaédrica (predominante) e tetraédrica, sendo que o grande alargamento observado por RMN⁵¹V e os perfis de TPR para o sólido 1VN sugerem a presença de espécies condensadas.

Com relação a atividade catalítica, foi possível correlacionar o aumento desta com o aumento da acidez. Já no caso da seletividade, as diferenças de acidez observadas não influenciaram significativamente, existindo no entanto uma certa tendência das estruturas VO_x tetraédricas, obtidas geralmente com menores teores de vanádio imobilizado, facilitarem a formação de propeno. Foi também observado que não houve uma diferença considerável na seletividade em propeno, em função do uso da Al₂O₃ ou do Nb₂O₅ como suportes, sendo em ambos os casos verificado uma forte tendência a oxidação total.

8. SUGESTÕES

Continuar os estudos com menores teores de vanádio, visando imobilizar espécies isoladas ou menos condensadas e verificar um possível ganho na seletividade a propeno.

Introduzir fósforo por co-ancoragem com o objetivo de aumentar a acidez sem aumentar o teor de vanádio e observar um possível aumento na atividade.

Aprofundar os estudos de RMN⁵¹V para melhor compreender as estruturas formadas.

Identificar a natureza dos sítios ácidos através da adsorção de moléculas sonda (amônia, piridina).

Introduzir a técnica de TPO (Termo-Oxidação Programada) para verificar a reversibilidade dos sítios formados após a redução e obter informação adicional sobre as estruturas locais destes sítios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Shreve, R.N.; Brink, J.A., *Indústria de Processos Químicos*, Mc Graw-Hill, Inc., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1977).
- 2 - Ross, J.R.H.; Smits, R.H.H.; Seshan, K.; *Catal. Today*, **16**, 503(1993).
- 3 - Weiss, F.; Marion, J.; Metzger, J.; Cognion, J.-M.; *Kinet. i Katal.*, **14**, 45(1973).
- 4 - Haber, J.; Janas, J.; Schiavello, M.; Tilley, R.J.D.; *J. Catal.*, **82**, 395 395(1983).
- 5- Haber, J.; *Catalysis by Transition Metal Oxides. Solid State in Catalysis.*
In: ACS Symposium Series nº279, ed. R.K.Grasselli e J.F. Bradzil, 1985.
- 6 - Courtine, R.J.; *Catalysis by Transition Metal Oxides. Solid State Chemistry in Catalysis.* In: ACS Symposium Series nº279, ed. R.K. Grasselli e J. F. Bradzil, 1985.
- 7 - Bordes, E.; Courtine, P. J.; *J. Catal.*, **57**, 236(1979).
- 8- Bond, G.C.; Konig, P.; *J. Catal.*, **77**, 309(1982).
- 9 - Gasior, M.; Gasior, I.; Grzybowska, B.; *Appl. Catal.*, **10**, 87(1984).
- 10- Ward, M.B.; Liu, M.J.; Lunsford, J.H.; *J. Catal.*, **50**, 306(1977).
- 11- Kozlowski, R.; Pettifer, R.F.; Thomas, J.M.; *J. Phys. Chem.*, **87**, 5176(1983).
- 12- Haber, J.; Kozłowska, A.; Kozłowski, R.; *J. Catal.*, **102**, 52(1986).

- 13- Bond, G.C.; Zurita, J.P.; Flamerz, S.; Gellings, P.J.; Bosch, H.; van Ommen, J.G.; Kip, B.J.; *Appl. Catal.*, **22**, 361(1986).
- 14- Busca, G.; Marchetti, L.; Centi, G.; Trifirò, F.; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1*, **81**, 1003(1985).
- 15- Kijenski, K.; Baiker, A.; Glinski, M.; Dollenmeier, P.; Wokaun, A.; *J. Catal.*, **101**, 1(1986).
- 16- Scharml-Marth, M.; Wokaun, A.; Baiker, A.; *J. Catal.*, **124**, 86(1990).
- 17- Bond, G.C.; Tahir, S.F.; *Appl. Catal.* **71**, 1(1991).
- 18- Went, G.T.; Oyama, S.t.; Bell, A.T.; *J.Phys.Chem.*, **94**, 4240(1990).
- 19- Eckert, H.; Wachs, I.E.; *J. Phys.Chem.*, **93**, 6796(1989).
- 20- Oliveira, P.G.P.; Lefebvre,F.; Primet, M.; Eon, J.G.; Volta, J.C.; *J. Catal.*, **130**, 293(1991).
- 21- Bond, G.C.; Sarkany, A.J.; Parfitt, G.D.; *J. Catal.*,**57**, 476(1979).
- 22- Bond, G.C.; Flamerz, S.; *Appl. Catal.*, **46**, 89(1989).
- 23- Bond, G.C.; Zurita, J.P.; Flamerz, S.; *Appl. Catal.*, **27**, 353(1986).
- 24- Eckert, H.; Deo, G.; Wachs, I. E.; Hirt, A. M.; *Coll. and Surf.*, **45**, 347(1990).
- 25- Koranne, M. M.; Goodwin, J. G., Jr.; Marcelin, G.; *J. Catal.*, **148**, 369(1994).
- 26- Eon, J.G.; Olier, R.; Volta, J.C.; *J. Catal.*,**145**, 318(1994).
- 27- Inomata, M.; Mori, K.; Miyamoto, A.; Murakami, Y.; *J. Phys. Chem.*, **87**, 761(1983).

- 28- Oliveira, P.G.P.; Lefebvre, F.; Eon, J. G.; Volta, J.C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p 1480(1990).
- 29- Chary, K. V. R.; Rao, V. V.; Mastikhin, V. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p202(1989).
- 30- Jehng, J.M.; Turek, A.M.; Wachs, I.E.; *Appl. Catal.*, **83**, 179(1992).
- 31- Chaar, M.A.; Patel, D.; Kung, M.C.; Kung, H.H.; *J.Catal.*, **105**, 483(1987).
- 32- Chaar, M.A.; Patel, D.; Kung, H.H.; *J.Catal.*, **109**, 463(1988).
- 33- Iwamoto, M.; Taga, T.; Kagawa, S.; *Chem. Lett.*, p1467(1982).
- 34- Mendelovici, L.; Lunsford, J.H.; *J.Catal.*, **94**, 37(1985).
- 35- Thorsteinson, E. M.; Wilson, T.P.; Young, F.G.; Kasai, P.H.; *J. Catal.*, **52**, 116(1978).
- 36- Castiglioni, J.; Kieffer, R.; Poix, P.; Estudos sobre a desidrogenação oxidativa de etano na presença de vanadatos e óxidos de terras raras.In: *Simpósio Iberoamericano sobre Catálise*, 14 Concepcion, Chile, 1994. Actas, v.II, p.801.
- 37- Siew Hew Sam, D.; Soenen, V.; Volta, J.C.; *J.Catal.*, **123**, 417(1990).
- 38- Corma, A.; Lopez Nieto, J.M.; Paredes, N.; *J. Catal.*, **144**, 425(1993).
- 39- Gao,X.; Ruiz, P.; Xin,Q.; Guo, X.; Delmon, B.; *J.Catal.*, **148**, 56(1994).
- 40- Smits, R.H.H., Seshan, K.; Leemreize, H.; Ross, J.R.H.; *Catal. Today*, **16**, 513(1993).
- 41- Oliveira, P.G.P.; Eon, J.G.; Volta, J.C.; *J. Catal.*, **137**, 257(1992).

- 42- Eon, J.G.; Oliveira, P.G.P.; Lefebvre, F.; Volta, J.C.; A Comparison of γ - Al_2O_3 and AlNbO supported vanadium oxides for oxidative dehydrogenation of propane. In: *World Congress, 2 - European Workshop Meeting, 4.*, Benalmadema (1993).
- 43- Morais, J.F., Tese de doutorado, Universite Claude Bernard, Lyon(1995).
- 44- Morais, J.F.; Volta, J.C.; Estudos sobre desidrogenação oxidativa de propano sobre óxido de vanádio suportado em óxido de zircônio. In: *Simpósio Iberoamericano sobre Catálise, 14.* Concepcion, Chile, 1994. Actas, VII, p.727.
- 45- Raposo, C.M.O.; Tese de Mestrado, UFPB(1994).
- 46- Cardoso, D., *Introdução à Catálise Heterogênea*, São Carlos, UFSCar (1987).
- 47- Noh, J.S.; Schwarz, J.A.; *J. Coll. Int. Sci.*, **130**, 157(1989).
- 48- Gonzalez, W.A.; Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro(1990).
- 49- Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian (1987).
- 50- Fontaine, R.; Caillat, R.; Guittet, M.J.; *J. Elect. Spectros.*, **10**, 349(1977).
- 51- Chiarello, G.; Robba, D.; De Michele, G.; Parmigiani, P.; *Appl. Surf. Science*, **64**, 91(1993).
- 52- James, R.O.; Parks, G.A.; *Surface Coll. Sci.*, **12**, 119(1982).
- 53- Parks, G.A.; *Chem. Rev.*, **65**, 177(1965).

- 54- Andersson, J.R.; *Catalysis. Science and Technology*, 4. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1983).
- 55- Gil-Lambías, F.J.; Escudey, A.M.; Fierro, J.L.G.; Agudo, A.L.; *J.Catal.*, **95**, 529(1985).
- 56- Stobbe-Kreemers, A.W.; van Leerdam, G.C.; Jacobs, J.-P.; Brongersma, H.H.; Scholten, J.J.F.; *J.Catal.*, **152**, 130(1995).
- 57- Roozeboom, F.; Mittelmeijer-Hazeleger, M.C.; Moulijn, J.A.; Medema, J., de Beer, V.H.J.; Gellings, P.J.; *J.Phys.Chem.*, **84**,2783(1980).
- 58- Almeida, V.C.; Volta, J.C.; Eon, J.G.; Oliveira, P.G.P.; In: *Seminário Brasileiro de Catálise*, 7., Gramado. Anais. Rio de Janeiro, IBP,v.1 (1993).
- 59- Lopez Nieto, J.M.; Kremenic, 'G.; Fierro, J.L.G.; *Appl.Catal.*, **61**, 235 (1990).
- 60- Ko, E.I.; Weissman, J.G.; *Catal. Today*, **8**, 27(1990).
- 61- Huuhtanen, J.; Andersson, S.L.T.; *Appl. Catal.*, **98**, 159(1993).