

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS



**Oxidação Seletiva de n-Butano em Catalisadores  
VPO/SiO<sub>2</sub>-MgO para Obtenção de Anidrido Maleico**

Autora: Adriana Siviero Pagani  
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado  
apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química como parte  
dos requisitos exigidos para a  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Maio de 2002

UNIDADE BC  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
P14o  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 5-1029  
PROC 16-837102  
C \_\_\_\_\_ DI \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$11,00  
DATA 27/09/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00174298-1

BIB ID 259203

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P14o      Pagani, Adriana Siviero  
            Oxidação seletiva de n-butano em catalisadores  
            VPO/SiO<sub>2</sub>-MgO para obtenção de anidrido maleico /  
            Adriana Siviero Pagani.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

            Orientador: Gustavo Paim Valença.  
            Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
            Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

            1. Hidrocarbonetos. 2. Sílica. 3. Vanádio. 4. Óxido  
            de magnésio. 5. Catálise heterogênea. I. Valença,  
            Gustavo Paim. II. Universidade Estadual de Campinas.  
            Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

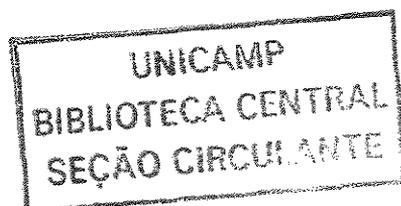
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS



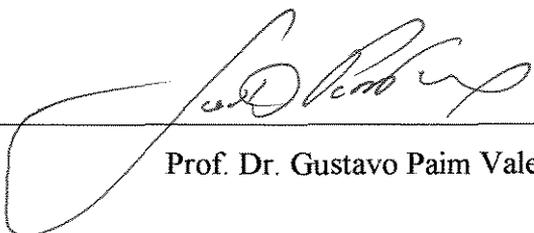
**UNICAMP**

**Oxidação Seletiva de n-Butano em Catalisadores  
VPO/SiO<sub>2</sub>-MgO para Obtenção de Anidrido Maleico**

Campinas - São Paulo  
Maio de 2002

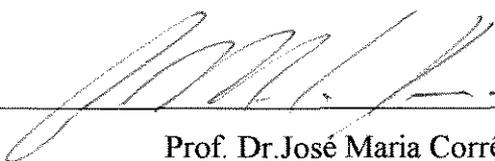


Dissertação de Mestrado defendida por Adriana Siviero Pagani e aprovada em 20 de maio de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



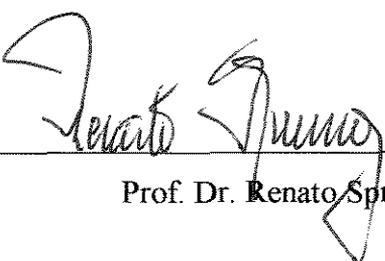
---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



---

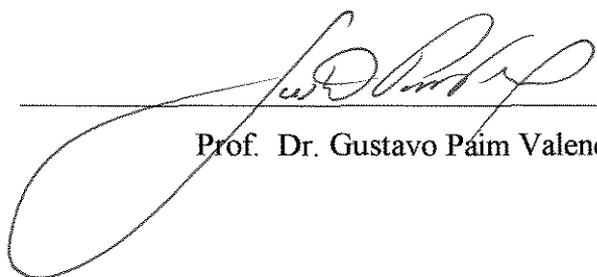
Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno



---

Prof. Dr. Renato Sprung

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em  
Engenharia Química.



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. ASPECTOS DA REAÇÃO	17
2.2. CONTROLE DA SELETIVIDADE	20
2.3. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO CATALISADOR VPO	21
2.4. CATALISADORES $(VO)_2P_2O_7$	23
2.4.1. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ mássico	23
2.4.2. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ suportado	26
2.4.2.1. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ Suportado em Sílica	28
2.4.2.2. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ Suportado em Óxido de Magnésio	29
2.4.2.3. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ Suportado em Óxido Misto $MgO-SiO_2$	30
2.5. CINÉTICA	31
MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. PREPARAÇÃO DOS SUPORTES	38
3.2. ADIÇÃO DA FASE ATIVA	40
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	43
3.3.1. Difração de raios-X	43
3.3.2. Fisissorção de $N_2$	43
3.3.3. Quimissorção	43
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	44
3.3.5. CROMATOGRAFIA	44
3.3.5.1. CALIBRAÇÃO	45
3.4. LINHA REACIONAL	47
3.4.1. CONDIÇÕES REACIONAIS	48
3.5. CÁLCULOS	49
RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
CONCLUSÕES	75
SUGESTÕES	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema das etapas reacionais.....	17
<b>Figura 2:</b> Oxidação de butano em espécies de vanádia dispersas .....	19
<b>Figura 3:</b> Estrutura idealizada do pirofosfato de vanadila. ....	25
<b>Figura 4:</b> Modelo de camada de óxido de vanádio. ....	27
<b>Figura 5:</b> Modelo cinético.....	32
<b>Figura 6:</b> Metodologia de preparação dos suportes. ....	39
<b>Figura 7:</b> Metodologia de impregnação dos suportes com a fase ativa. ....	42
<b>Figura 8:</b> Linha Reacional .....	48
<b>Figura 9:</b> Difratoograma das etapas de preparação da amostra 4%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /1MgO....	52
<b>Figura 10:</b> Difratoograma das etapas de preparação da amostra 4%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /1MgO- 1SiO <sub>2</sub> . ....	53
<b>Figura 11:</b> Variação da Área Superficial, com teor de SiO <sub>2</sub> . ....	54
<b>Figura 12:</b> Variação da Área de Mesoporos, com teor de sílica.....	57
<b>Figura 13:</b> Quimissorção de O <sub>2</sub> a 641 K, com teor de SiO <sub>2</sub> . ....	58
<b>Figura 14:</b> Fração de átomos expostos, com teor de SiO <sub>2</sub> . ....	60
<b>Figura 15:</b> Conversão em relação ao tempo da amostra 4%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MgO.....	61
<b>Figura 16:</b> Conversão em relação ao tempo da amostra 4%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> P.....	62
<b>Figura 17:</b> Conversão em relação ao teor de sílica. ....	62
<b>Figura 18:</b> Seletividade a anidrido maleico em relação ao teor de sílica.....	63
<b>Figura 19:</b> Rendimento em relação ao teor de sílica.....	63
<b>Figura 20:</b> Taxa de Giro em relação ao teor de sílica. ....	66
<b>Figura 21:</b> Taxa de Giro em função da Porcentagem da Área de Mesoporos.....	66
<b>Figura 22:</b> Microfotografia Superficial (SE) - Sílica Amorfa .....	69
<b>Figura 23:</b> Mapeamento Superficial dos elementos Si (amorfa), V, P, O. ....	69
<b>Figura 24:</b> Mapeamento Superficial da Sílica Amorfa. ....	69
<b>Figura 25:</b> Mapeamento Superficial do Oxigênio / Sílica amorfa. ....	69
<b>Figura 26:</b> Mapeamento Superficial do Fósforo / Sílica amorfa. ....	69
<b>Figura 27:</b> Mapeamento Superficial do Vanádio / Sílica amorfa. ....	69
<b>Figura 28:</b> Microfotografia Superficial (SE) - Sílica Porosa. ....	70
<b>Figura 29:</b> Mapeamento Superficial dos elementos Si (porosa), V, P, O. ....	70

<b>Figura 30:</b> Mapeamento Superficial da Sílica Porosa. ....	70
<b>Figura 31:</b> Mapeamento Superficial do Oxigênio / Sílica Porosa. ....	70
<b>Figura 32:</b> Mapeamento Superficial do Fósforo / Sílica Porosa. ....	70
<b>Figura 33:</b> Mapeamento Superficial do Vanádio / Sílica Porosa. ....	70
<b>Figura 34:</b> Microfotografia Superficial (SE) - 1Mg:1Si. ....	71
<b>Figura 35:</b> Mapeamento Superficial dos elementos Si (amorfa), MgO, V, P, O. ....	71
<b>Figura 36:</b> Mapeamento Superficial do Magnésio. ....	71
<b>Figura 37:</b> Mapeamento Superficial da Sílica Amorfa. ....	71
<b>Figura 38:</b> Mapeamento Superficial do Oxigênio / 1Mg:1Si.....	71
<b>Figura 39:</b> Mapeamento Superficial do Fósforo / 1Mg:1Si. ....	71
<b>Figura 40:</b> Mapeamento Superficial do Vanádio / 1Mg:1Si. ....	72
<b>Figura 41:</b> EDS da amostra 8%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> A .....	73
<b>Figura 42:</b> EDS da amostra 8%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> P .....	74
<b>Figura 43:</b> EDS da amostra 8%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /1Mg:1SiO <sub>2</sub> A.....	74
<b>Figura 44:</b> Cromatograma Peneira Molecular 5A.....	87
<b>Figura 45:</b> Cromatograma Porapak Q em série com Porapak QS.....	87
<b>Figura 46:</b> Conversão em relação ao tempo da amostra 4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> A.....	88
<b>Figura 47:</b> Conversão em relação ao tempo da amostra 8% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> A.....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais passos no mecanismo da oxidação de n-butano.....	17
<b>Tabela 2:</b> Ponto Úmido dos Suportes.....	41
<b>Tabela 3:</b> Curvas de Calibração. ....	46
<b>Tabela 4:</b> Curvas de Calibração. ....	47
<b>Tabela 5:</b> Fisissorção de N <sub>2</sub> a 77 K. ....	55
<b>Tabela 6:</b> Porcentagem de Microporos. ....	57
<b>Tabela 7:</b> Quimissorção de O <sub>2</sub> .....	59
<b>Tabela 8:</b> Conversão e Seletividade. ....	64

## AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas merecem ser lembradas neste agradecimento, mas este nunca será suficiente para expressar a real importância que cada uma delas teve neste longo, mas muito enriquecedor caminho. Os primeiros, como não poderia ser diferente, são meus pais José Francisco e Rosa Maria os grandes incentivadores e responsáveis pela força necessária para enfrentar as dificuldades, ou melhor, enfrentar os desafios que surgem em todo novo trabalho. As minhas irmãs Luciana e Camila pelo auxílio no desenvolvimento da tese e discussões sobre assuntos técnicos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pela oportunidade de fazer parte de sua equipe, pelo conhecimento transmitido, pelo apoio fundamental no desenvolvimento da etapa experimental e pela paciência de me ajudar na solução dos inúmeros problemas que surgiram.

Aos meus amigos de laboratório Chimentão, Juan, Géssie, Víctor, João, Roziléia, Emerson Sarmiento e Emerson Martim, que considero muito especiais, pela amizade, companheirismo, pela força na manutenção dos equipamentos e pelas várias discussões na tentativa de me auxiliar em certos problemas.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química, em especial ao Alexandre, por se mostrarem prontos no auxílio de problemas na instalação e manutenção de equipamentos no laboratório e que muitas vezes acrescentaram informações técnicas de grande utilidade.

## RESUMO

Catalisadores de óxidos de vanádio e fósforo, VPO, foram utilizados na reação de oxidação seletiva do n-butano em anidrido maleico. Óxidos de vanádio e fósforo foram depositados sobre sílica pura - porosa e amorfa - e sobre óxidos mistos de silício e magnésio, de forma a estudar a influência de sítios ácidos e básicos na reação de oxidação seletiva de butano. Os óxidos mistos foram preparados pela adição contínua de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com razões Mg:Si de 1:0, 4:1, 1:1, 1:4 e 1:8 por precipitação de uma suspensão de sílica amorfa em uma solução de nitrato de magnésio. A fase ativa foi adicionada pelo método de impregnação incipiente, com uma solução de metavanadato de amônia e ácido oxálico, nas percentagens mássicas de pentóxido de vanádio de quatro e oito por cento em massa. Os sólidos foram caracterizados por difração de raio-X, adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K, quimissorção de  $\text{O}_2$  e microscopia eletrônica de varredura. A reação de oxidação foi realizada a 725 K em um sistema contínuo à pressão ambiente com um fluxo total de alimentação de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e monitorada com um cromatógrafo a gás.

Foram obtidos dados de conversão, seletividade, taxa de reação e taxa de giro para cada catalisador. Obteve-se um maior grau de conversão de butano para os catalisadores com 4%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O catalisador com teor de silício de 0,89 e os suportados em sílica porosa apresentaram uma conversão maior a todas as amostras. As sílicas porosa e amorfa apresentaram as maiores percentagens de mesoporos. O fator mais importante para a conversão do butano foi a fração de mesoporos no catalisador. Mas a seletividade foi menor para os catalisadores com 4%  $\text{V}_2\text{O}_5$  do que aqueles impregnados com 8%  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O catalisador sobre o qual a reação teve maior seletividade em anidrido maleico foi o 8% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  no suporte com teor de sílica de 0,89. Este catalisador apresentou uma quantidade elevada de oxigênio quimissorvido, indicando uma maior quantidade de sítios ativos. Além disso, houve um aumento na percentagem de mesoporos após a impregnação, sugerindo que o acréscimo da quantidade de mesoporos podem ser provenientes do  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## ABSTRACT

Vanadium-phosphorous oxides are the most frequently used catalysts for the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. Mixed and pure oxides of silica and magnesia were used as supports to study the influence of acid and basic sites on the selective oxidation of n-butane. The supports were prepared by the precipitation of the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  by addition of diluted  $\text{NH}_4\text{OH}$  in a suspension containing magnesium nitrate and amorphous silica in the ratio Mg:Si of 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 1:8 and 0:1. The active phase was added by the incipient wetness method with the addition of a solution with ammonium metavanadate and oxalic acid in the ratio of four and eight in weight of vanadium pentoxide per gram of catalyst. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, adsorption of  $\text{N}_2$  at 77 K, chemisorption of  $\text{O}_2$  and electron scatter microscopy. The oxidation reaction was carried at 725 K in a continuous reactor at atmospheric pressure in a total feed flow rate of  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  and analysed by gas chromatography.

Datas for conversion, selectivity, rate of reaction and turnover rate were obtained for each catalyst. A great degree of conversion was obtained with the 4%  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts, the one with amorphous silica grade of 0,89 and those supported on porous silica showed the highest conversions among all the samples. The porous and amorphous silica showed the highest ratio of mesopores. The most important catalyst feature to high conversion of butane was the fraction of mesopores in the solid. But the selectivity was lower for the 4%  $\text{V}_2\text{O}_5$  than for the 8%  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts. The most selective was the 8%  $\text{V}_2\text{O}_5$  supported with a silica grade of 0,89, this catalyst had showed a high value of oxygen chemisorption pointing out a greater number of active sites. And an increase in the ratio of mesopores after impregnation suggesting that this can be attributed to the existence of  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## NOMENCLATURA

### Letras Latinas

$C_i$	concentração ( mol l <sup>-1</sup> )
$f_i$	fração volumétrica
$F$	fluxo ( mol s <sup>-1</sup> )
$k$	constante cinética da taxa ( s <sup>-1</sup> )
$K$	constante de equilíbrio
$n$	número de mols
$P$	pressão ( atm )
$P_i$	pressão parcial ( atm )
$r$	taxa de reação ( mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
$R$	constante ( atm mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$R$	rendimento ( % )
$S$	seletividade ( % )
$T$	temperatura ( K )
$V$	volume de dosagem da válvula do cromatógrafo ( cm <sup>3</sup> )
$X$	conversão ( % )
$W$	massa de catalisador ( g )

### Letras Gregas

$\alpha$	número de moléculas de O <sub>2</sub> para converter 1 mol de butano
$\lambda$	comprimento de onda ( m )

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

A obtenção do anidrido maleico é um processo industrial importante. O anidrido maleico foi primeiramente produzido através da desidratação do ácido maleico. Em 1920, Weiss e Dows descreveram a formação de anidrido maleico pela oxidação catalítica parcial de benzeno em ar [1].

A partir de 1933, o anidrido maleico passou a ser produzido comercialmente pela oxidação do benzeno sobre catalisadores de  $V_2O_5$ - $MoO_3$ . Desde a década de 70, o benzeno vem sendo substituído por hidrocarbonetos contendo quatro átomos de carbono - principalmente o butano - por ser mais econômico e ser uma matéria-prima ambientalmente mais desejável por produzir efluentes mais limpos [2, 3, 4, 5]. Hoje é produzido industrialmente pela oxidação catalítica de hidrocarbonetos e é ainda o único exemplo de oxidação industrial de um alcano leve. O butano é um dos componentes do gás natural, sendo obtido também pelo craqueamento catalítico de frações leves ou pesadas de petróleo. A transformação do butano em anidrido maleico é um processo complexo o qual requer um entendimento da estrutura do catalisador e das principais etapas da reação. Todos os catalisadores utilizados industrialmente para a oxidação do n-butano são sistemas que contêm óxidos de vanádio e fósforo, VPO, que são conhecidos por sua grande eficiência na produção do anidrido maleico [4].

A revisão da literatura de patentes indica que a seletividade molar para a produção de anidrido maleico em reatores de leito fixo a partir do butano está em torno de 67-75% sob condições industriais típicas. Nos últimos anos, foram desenvolvidos sistemas de leito fluidizado baseado em butano que apresentam a vantagem de operar em concentrações altas de butano (acima de 4%) e possuem custos iniciais mais baixos. No entanto, precisam ser superados problemas de perda na seletividade no uso de alta concentração de butano e problemas de atrito com os materiais óxidos (VPO) antes deste processo se tornar economicamente favorável. A tecnologia desenvolvida recentemente pela DuPont em leito fluidizado tornou-se a rota mais rentável para a produção do anidrido maleico na década de 90. Este processo opera com conversões mais baixas e seletividades mais altas que as normalmente encontradas em sistemas de leito fixo e fluidizado [4].

O crescimento do país nos últimos anos tem aumentado a demanda por produtos químicos derivados do petróleo e a indústria petroquímica tem estimulado o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes de produção. A capacidade mundial, em 1998, foi estimada em 1,2 milhões de metros cúbicos por ano, distribuídos da seguinte forma, 40% na Ásia, 29% na Europa Ocidental e 23% na América do Norte. A maior parte é utilizada na produção de resinas de poliéster, sendo usado também na produção de aditivos, lubrificantes e química agrícola. Nos últimos cinco anos, a demanda mundial por anidrido maleico cresceu em torno de 7,3% ao ano. O consumo Norte Americano cresceu com uma taxa média de 4% ao ano entre 1993 e 1998. Durante o mesmo período, o consumo na Europa Ocidental e Japão cresceu em uma média anual de 12% e 6,5%, respectivamente.

Tendo em vista o grande crescimento de mercado, foram iniciados alguns estudos em busca de novos catalisadores de vanádio e fósforo, VPO. Os catalisadores eram inicialmente utilizados sem suporte, o que levava a um gasto excessivo na produção dos catalisadores, uma vez que a reação ocorre somente na superfície catalítica. Passou-se, então, a estudar a utilização de um suporte para a diminuição da quantidade de vanádio necessária para esta oxidação, para a obtenção de um catalisador mais seletivo e para que uma resistência ao atrito maior para uso industrial.

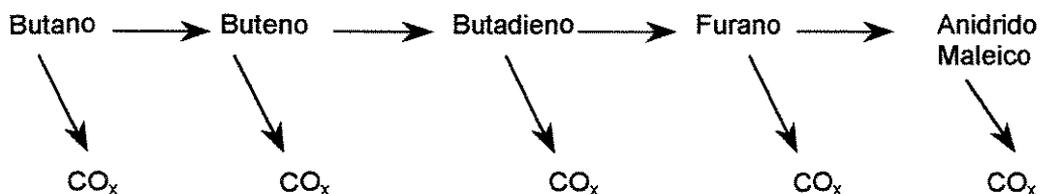
Assim, este trabalho tem por objetivo investigar a preparação e caracterização de catalisadores VPO suportados em sílica amorfa e porosa, óxido de magnésio e óxidos mistos de sílica-magnésio. Fatores como a razão P:V, razão  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ , condições de ativação da superfície na preparação dos catalisadores, a fração de átomos expostos e a porosidade superficial serão analisados.

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica**

## 2.1.Aspectos da Reação

O mecanismo de Mars-Van Krevelen para a oxidação de hidrocarbonetos tem duas etapas principais: primeiro a molécula de hidrocarboneto reduz um sítio superficial oxidado; em seguida o sítio superficial reduzido é reoxidado com oxigênio molecular gasoso [6]. Para a oxidação parcial do butano pode-se ter as seguintes etapas:



**Figura 1:** Esquema das etapas reacionais.

Provavelmente o butano é inicialmente desidrogenado para buteno e então oxidado para anidrido maleico através de intermediários, butadieno e furano (Figura 1), onde  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) é produzido, possivelmente, em todas as etapas [7, 8].

**Tabela 1:** Principais passos no mecanismo da oxidação de n-butano [9].

Passo do Mecanismo	Tipo de Oxidação
n-butano → butenos	Desidrogenação oxidativa
butenos → butadieno	Oxidação alílica
butadieno → furano	Inserção de oxigênio 1-4
	Oxidação alílica
furano → anidrido maleico	Inserção de oxigênio eletrofílico

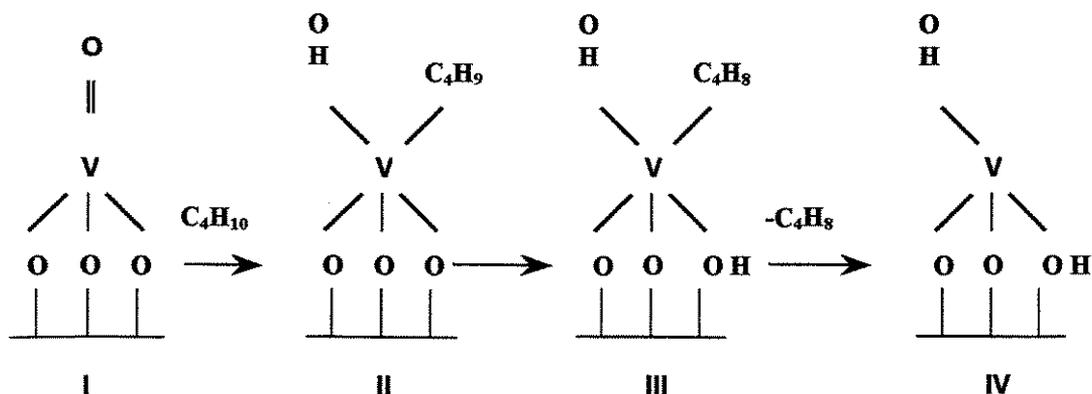
Na superfície de um óxido metálico uma molécula de hidrocarboneto ativado pode ligar-se ao metal ou ao oxigênio. Quando o hidrocarboneto está ligado à superfície por um átomo de oxigênio via uma ligação alquóxido a reação pode ocorrer de duas maneiras: uma eliminação de hidrogênio na posição  $\alpha$  produzindo um aldeído, ou uma eliminação de um hidrogênio na posição  $\beta$  produzindo uma olefina. Por outro lado, se o hidrocarboneto é ligado diretamente ao metal de transição (M) por uma ligação M-C, não há reação de eliminação. O intermediário é relativamente estável e permanece na superfície por um longo tempo, com a possibilidade de oxidação profunda [10]. Modelos de reação baseados em química quântica sugerem que o caminho reacional depende do tipo da molécula de hidrocarboneto e de sua orientação em relação à superfície [11].

No caso da oxidação do n-butano para anidrido maleico, o plano (100) do  $(VO)_2P_2O_7$  possui dois tipos de íons vanádio. O primeiro é um íon V com dupla ligação com o oxigênio tendo uma propriedade oxidativa e o segundo é um íon V coordenativamente insaturado. Além dos íons V há íons P coordenativamente insaturados que são sítios ácidos. Desta forma os íons V agem como ácido de Lewis e os íons P, pela retenção da água, como ácido protônico ( $H^+$ ) [12].

O primeiro passo mais provável para a oxidação envolve a ativação da molécula de butano pela quebra da ligação C-H. Pepera et al. encontraram um efeito cinético do deutério na oxidação do butano para o anidrido maleico em catalisadores VPO no carbono secundário da molécula de butano, sugerindo que a taxa de quebra da ligação  $C_2-H$  é maior que da  $C_1-H$ . Após quebrar a primeira ligação C-H, uma espécie alquil superficial é formada. A abstração do segundo hidrogênio levaria a produção de produtos desidrogenados como o 1-buteno, cis- ou trans-2-buteno. Uma nova abstração de hidrogênio produziria uma espécie adsorvida  $\pi$ -alil que levaria a produção de 1,3-butadieno. A formação de produtos contendo oxigênio ( $CO_x$ ) e oxigenados envolvem a inserção de um átomo de oxigênio nas espécies adsorvidas [13, 14].

A estrutura das espécies vanádia consiste em um grupo vanadila ligado a três íons oxigênio do suporte. A ativação de uma molécula de butano por estas

espécies levaria a formação de espécies II (Figura 2). A quebra de uma segunda ligação C-H resultaria na formação de espécies III (Figura 2) que formaria a espécie IV após a dessorção do alceno.



**Figura 2:** Oxidação de butano em espécies de vanádio dispersas [13].

Observa-se que para serem seletivos, reativos e capazes de realizar multifunções complexas na oxidação parcial de hidrocarbonetos os sítios ativos superficiais dos catalisadores devem possuir várias características como ativar a molécula de hidrocarboneto pela abstração de hidrogênio na posição apropriada na molécula; injetar ou remover elétrons dos intermediários superficiais fornecendo níveis de energia dos pares redox com o potencial adequado; orientar adequadamente a molécula reagente em relação à superfície; fazer uma adição nucleofílica de um íon óxido superficial que poderia ser facilmente extraído da superfície na dessorção dos intermediários oxigenados; ativar a molécula de oxigênio e orientá-la adequadamente na superfície em relação a molécula de hidrocarboneto na etapa de oxidação eletrofílica; permitir uma difusão rápida de  $\text{H}_2$  e uma fácil desidroxilação; reoxidar facilmente pela interação com o  $\text{O}_2$  gasoso através de uma rápida difusão de  $\text{O}_2$  para os sítios ativos. Todos os processos de oxidação são fortemente exotérmicos e uma retirada eficiente de calor deve acontecer para garantir o controle da temperatura e prevenir a reoxidação, assim como o aparecimento de pontos de aquecimento e danos ao catalisador [11].

## 2.2. Controle da Seletividade

O controle de seletividade é um ponto importante na oxidação de hidrocarbonetos. Alcançar uma alta seletividade na oxidação de hidrocarbonetos é um desafio e o resultado final depende de muitos fatores contraditórios, entre os quais está o favorecimento termodinâmico para a formação de dióxido de carbono e água.

A mistura hidrocarboneto-oxigênio geralmente reage por vários caminhos diferentes em um sistema onde competem reações paralelas e consecutivas. No entanto o catalisador deve controlar rigorosamente as taxas relativas, acelerando as séries de etapas elementares consecutivas levando ao produto desejado e impedindo aquelas em que há formação de produtos indesejados. As ligações C-H do reagente inicial são geralmente mais fortes que aquelas nos produtos intermediários, o que faz com que estes intermediários sejam propensos a uma rápida oxidação [11].

O catalisador ativo deve possuir uma proporção ótima entre  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$  para uma alta seletividade na oxidação do n-butano em anidrido maleico. Desempenhos ótimos estão associados a catalisadores que contêm uma razão entre 4 a 9 de íons  $V^{+5}:V^{+4}$  [4]. Catalisadores suportados que contêm vanádia bem dispersa produz uma seletividade total de desidrogenação maior do que aqueles que contêm  $V_2O_5$  cristalino (ou  $V_2O_{5-x}$ ) [13].

Existe uma discordância entre os autores sobre a importância da razão P:V, seu valor ótimo e a influência que tem na seletividade. Van Geen e Nobel estudaram catalisadores com proporção atômica P:V entre 0,3 e 2,4 e concluíram que a seletividade para anidrido maleico não depende da proporção P:V, mas somente do grau de conversão do hidrocarboneto. No entanto, Garbassi et al. encontraram que a conversão do n-butano aumenta uma ordem de grandeza quando a razão P:V excede a unidade, apesar da análise de estrutura fina da absorção estendida de raios-X não mostrar qualquer efeito estrutural do fósforo. Para Wenig e Schrader a razão P:V é um parâmetro chave na determinação da

seletividade e atividade do catalisador. A seletividade para anidrido maleico aumenta com o aumento do teor de fósforo, assim como a taxa de reação específica da oxidação seletiva e não seletiva decresce com o acréscimo de fósforo no intervalo entre 0,9 e 1,2 P:V. Os maiores valores de seletividade foram obtidos em catalisadores com razão P:V de 1,1. De acordo com Ai et al., a seletividade é máxima para P:V igual a 1,0. Este efeito é devido à presença de sítios ácidos fortes que são utilizados para ativar o n-butano. Finalmente, um valor ótimo de P:V em torno de 1,0 foi sugerido por Contractor et al. e por Trifiró et al. [4].

Devido à importância do excesso de fósforo para a seletividade, as superfícies de catalisadores modelos maximizam o uso do fósforo pelo preenchimento de todas as esferas de coordenação do vanádio com compartilhamento do oxigênio pirofosfático. Pela protonação da superfície de grupos pirofosfatos, uma quantidade razoável da superfície restante não carregada é acomodada. Assim o modelo de superfície descreve uma estrutura de pirofosfato de vanadila saturada de fósforo [15]. Foram obtidas seletividades especialmente altas com a formação da ligação VPO após a adição de ácido fosfórico [16].

Desta forma, podemos dizer que a seletividade depende de vários fatores que devem ser cuidadosamente analisados. Por exemplo, a razão P:V que deve ser sempre maior do que 1,0 e a razão  $V^{+4}:V^{+5}$  deve ser sempre entre 4 e 9. Assim, a preparação adequada dos catalisadores e uma vazão otimizada dos gases hidrocarboneto/oxigênio influenciam na obtenção de uma alta seletividade.

### 2.3. Características Gerais do Catalisador VPO

As propriedades dos catalisadores para oxidação seletiva dependem da polaridade da ligação C-H a ser ativada, da propriedade ácida, da força da ligação metal-oxigênio, do isolamento de sítios ativos, da adição de aditivos e da existência de defeitos na estrutura.

Quando a polaridade da ligação C-H a ser ativada é baixa os catalisadores óxidos geralmente precisam de maiores temperaturas por apresentarem

características como baixa mobilidade do oxigênio em sua estrutura, alto grau de redução, presença de sítios nucleofílicos e aceitação de apenas um elétron. Quando a polaridade é alta os catalisadores precisam de baixas temperaturas pois a mobilidade de oxigênio é alta, existe um baixo nível de redução, os sítios são eletrofílicos e há aceitação de dois elétrons.

Muitos catalisadores de oxidação seletiva encontram-se no estado intermediário de oxidação. Nos catalisadores VPO para oxidação de n-butano, o estado de oxidação predominante do vanádio é +4 e o fósforo serve para moderar reoxidabilidade e a redutibilidade do catalisador [10]. O catalisador  $(VO)_2P_2O_7$  sólido pode ser analisado também em sua propriedade ácida, sendo necessário examinar sua concentração, sua força e seu tipo ácido. O  $(VO)_2P_2O_7$  apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted em uma proporção de 2:1, mas quando em contato com a água, a proporção muda para 1:2 (Delmon et al., Puttock e Rochester). Medidas de TPD de  $NH_3$  da superfície de  $(VO)_2P_2O_7$  mostraram três tipos diferentes de sítios ácidos. Portanto, o  $(VO)_2P_2O_7$  é utilizado para reações de moléculas contendo oxigênio tais como, desidratação, formação de éter e esterificação a temperaturas relativamente baixas [12].

O isolamento de sítios ativos é um fator importante para a obtenção de alta seletividade. Os átomos de oxigênio devem ser distribuídos sobre a superfície do catalisador para limitar o número de átomos de oxigênio no sítio ativo. O número de átomos de oxigênio deve ser somente o número necessário para obter estequiometricamente o produto e pode ser controlado isolando-se o sítio de várias maneiras, tal como, operando num estado de oxidação intermediário; selecionando óxidos metálicos com um limite intrínseco de agrupamentos de átomos de oxigênio, ou modificando a superfície de um óxido com um reagente, no caso o fósforo [10].

O P entra na preparação do catalisador como um aditivo interativo e pode ser definido como um óxido metálico superficial que coordena preferencialmente com as espécies vanádia superficiais do que com o suporte óxido. Assim, o fósforo não forma compostos mistos tridimensionais de vanadatos, mas somente altera o comprimento da ligação V-O das espécies vanádia superficiais. No entanto, a

interação entre o fósforo e as espécies vanádia superficiais pode resultar na formação de fases cristalinas  $\text{VOPO}_4$ , devido à presença da fase vanádia superficial após a calcinação pela forte interação entre os dois compostos. O aparecimento desta fase pode ser evitado somente através da adição do fósforo ao suporte óxido antes da adição do precursor da vanádia [6].

Encontrou-se pela marcação por  $^{18}\text{O}_2$  do  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  que a oxidação do n-butano envolve somente sítios catalíticos próximos da superfície que não trocam oxigênio com o retículo cristalino abaixo da superfície. Os sítios de vanádio na superfície são separados por grupos fosfatos e requerem que todo o oxigênio necessário para a oxidação do n-butano esteja na vizinhança do sítio de adsorção. Isto deve limitar a reoxidação do n-butano e explicar a alta seletividade obtida no catalisador VPO. A existência de defeitos também foi estudada e foi proposto, baseado na difração de raios-X de amplo espectro, que o catalisador mais ativo  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  possui uma estrutura defeituosa. Os defeitos aumentam a acidez de Lewis de catalisadores VPO calcinados e facilitam a formação da fase ativa [10].

## 2.4. Catalisadores $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$

### 2.4.1. Catalisador $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ mássico

Inicialmente utilizava-se somente catalisadores mássicos para a oxidação parcial de butano que apresentava algumas diferenças do catalisador suportado, principalmente no que se refere a preparação. O catalisador  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  não suportado pode ser preparado de várias maneiras, e as características finais serão diferentes de acordo com cada método [4]. O óxido de vanádio é formado facilmente e a interconversão entre fases cristalinas contendo  $\text{V}^{+4}$  e  $\text{V}^{+5}$  também o é [4, 17, 51]. Em catalisadores equilibrados, no estado estacionário, a oxidação do butano para anidrido maleico depende da distribuição superficial local  $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$  no plano (100) [5, 19, 20, 21]. A reação ocorre em ciclos redução e oxidação  $\text{V}^{+4} \rightarrow \text{V}^{+5}$  onde o oxigênio terminal tem um papel fundamental na oxidação

seletiva [18]. Toda transferência de elétrons entre a molécula de butano e a superfície envolve a presença de ambos sítios distância determinada [19]. Além dos sítios com  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$  a presença também da espécie  $V^{3+}$  parece ser importante (Cavani et al.) [22].

No sistema VPO, existem diversas variáveis de síntese que afetam o estado químico do sólido que levam a um catalisador ativo e, portanto, a característica de desempenho e o mecanismo de reação. Por exemplo, o uso de um solvente orgânico durante a preparação em vez de um sistema aquoso resulta em diferentes graus de cristalinidade e em defeitos de estrutura da fase ativa.

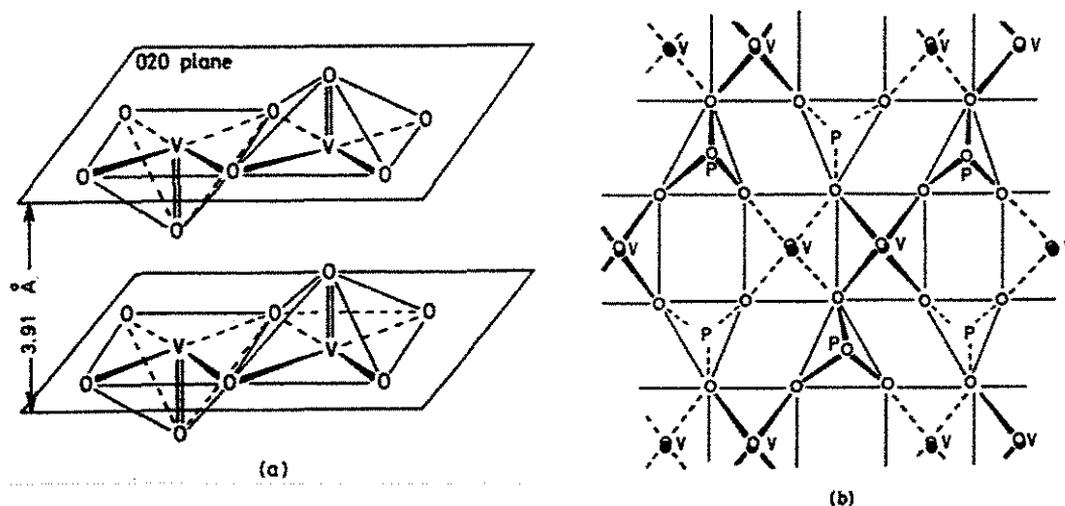
Em geral, a estrutura do cristal ortofosfato de vanadila consiste em grupos  $VO_6$  e  $PO_4$  arranjados em camadas  $[VOPO_4]_{\infty}$ , unidas por ligações de hidrogênio longas. A estrutura em camadas leva a uma intercalação química, com formação de camadas sólidas alternadas orgânicas e inorgânicas ou a formação de compostos inorgânicos solvatados intercalados.

Vanádio (+V) hidrogênio fosfato, o qual é o precursor mais usado como fase ativa para oxidação de n-butano, possui uma estrutura feita de um arranjo de átomos que é muito similar ao que foi proposto para  $\gamma$ - $VOPO_4$ . Deve ser obtido através do fosfato desidratado de  $V^{+5}$  pela redução com álcoois orgânicos ou através da redução de  $V_2O_5$  seguida da adição de orto- $H_3PO_4$ .

A intercalação química é particularmente importante na descrição estrutural e catalítica relacionadas à química do  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  e de suas fases derivadas. Dois efeitos principais observados na preparação do  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  devem estar diretamente ligados às propriedades de intercalação. Primeiro, a não estequiometria é facilmente acomodada como evidenciado pela preparação de compostos com proporção atômica P:V entre 0.9 e 1.2 sem nenhuma modificação aparente de propriedades estruturais e morfológicas. Segundo, as condições de preparação têm um efeito pronunciado na microestrutura, na morfologia, na reatividade do estado sólido, e a presença de desordem no empilhamento dos planos cristalinos. Na verdade, a redução do  $V^{+5}$  deve ser realizada pelo uso, por exemplo, de HCl aquoso ou álcool isobutílico. Nos dois casos, é obtido um

hidrogênio-fosfato de vanadila quase puro, mas com microestruturas diferentes [4].

A transformação das fases  $V^{+4}$  e  $V^{+5}$  em pirofosfato de vanadila é um passo importante na formação de catalisadores ativos. O pirofosfato de vanadila é constituído de cadeias V-O-V na direção c, e os átomos de V octaédricos são ligados em pares através de uma aresta comum, formando cadeias duplas nesta direção. Os grupos vanadila são orientados trans em relação uns aos outros, como representado na Figura 3.



**Figura 3:** Estrutura idealizada do pirofosfato de vanadila. (a) somente grupos vanadila; (b) conectividade do octaedro e tetraedro com a camada contendo os grupos dímeros de vanadila [4, 5, 23].

A cela unitária do  $(VO)_2P_2O_7$  é ortorrômbica e topologicamente similar (no seu plano bc) àquela do  $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$  (no plano ab). A mudança do formato linear do vanádio octaédrico na conversão do hemidrato para o pirofosfato resulta em uma pequena expansão de um dos eixos, mas a outra dimensão plana mostra uma pequena mudança de acordo com a relação pseudomórfica entre as duas estruturas cristalinas. Isto indica um mecanismo “topotático” de transformação, e este resultado foi confirmado com microscopia eletrônica de varredura. A camada decresce de 0,569 nm no hemidrato para 0,391 nm no pirofosfato. Isto é coerente com a remoção da molécula de água compartilhada pelos pares de vanádio e preenchendo o lugar da coordenação resultante de

vanádio com átomos de oxigênio dos grupos vanadila da camada acima. Esta transformação requer somente um pequeno deslocamento dos átomos. Como a conversão do hemidrato para pirofosfato pode ocorrer sem a quebra de uma ligação V-O-P, a ordem/desordem estrutural e a morfologia do precursor são mantidas durante a transformação. Isto significa que é possível controlar algumas características estruturais e morfológicas do pirofosfato de vanadila pelo controle da natureza específica da fase do precursor  $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, os átomos vanadila terminais no octaedro em par, de formato facetado, do hidrogênio-fosfato de vanadila tem uma disposição “syn”, enquanto no pirofosfato de vanadila estão na posição “anti”. Este arranjo na direção de empilhamento das camadas resulta na formação inicial de cristais de  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  com muitos defeitos. Alternativamente, Bordes e Courtine discutiram estes efeitos em termos de diferentes fases cristalinas ( $\beta$ - e  $\gamma$ - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), na qual a forma possui uma rede estrutural “versus” uma estrutura em camadas para a fase  $\gamma$ . De acordo com esses autores,  $\beta$ - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  forma-se através de um mecanismo cristalográfico do  $\beta$ - $\text{VOPO}_4$ , enquanto  $\gamma$ - $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  forma-se pela desidratação do vanadila hidrogênio fosfato ou redução do  $\gamma$ - $\text{VOPO}_4$  [4]. Misono mostrou que o  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  é reversivelmente oxidado a  $\delta$ - $\text{VOPO}_4$  durante a oxidação do butano [17].

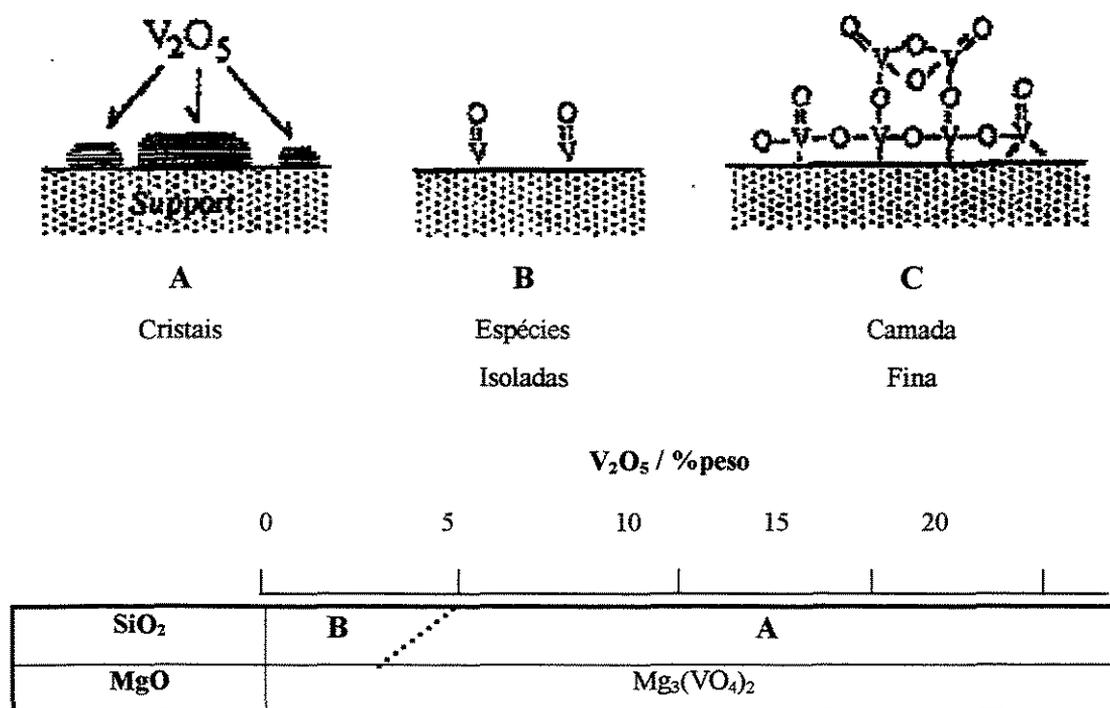
#### 2.4.2. Catalisador $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ suportado

O uso de um suporte no catalisador VPO implica em muitas vantagens, como o aumento da resistência ao atrito para o uso em reatores de leito fluidizado, textura controlável do catalisador levando ao decréscimo de limitações de transferência de massa interna e externa, substituição da camada abaixo da superfície por um suporte inerte, o qual aumenta a vida útil, diminui a quantidade de vanádio no catalisador apresentando uma alta dispersão de vanádio na matriz sílica [24], aumenta a resistência física do catalisador e melhora as características de transferência de calor [25]. A estabilidade térmica combinada com a alta

dispersão de vanádio fazem deste catalisador um dos mais promissores para a oxidação em fase gasosa [26].

A porosidade e a área superficial do material a ser utilizado para oxidação de hidrocarbonetos também é de grande importância, pois a taxa de reação é função da área superficial acessível. Quanto maior for a área superficial interna acessível, maior será a quantidade de reagentes convertidos por unidade de tempo e massa unitária de catalisador. Outro fator é a estrutura dos poros que incluem propriedades como distribuição de tamanho de poros, conectividade e formato; influenciando na seletividade das reações [27].

Catalisadores VPO suportados representam um caso especial, pois dependendo da natureza do suporte óxido, são encontradas tanto espécies VPO moleculares bem dispersas como espécies em fase cristalina [28], como é apresentado pictoricamente no modelo abaixo



**Figura 4:** Modelo de camada de óxido de vanádio e as regiões de carga de vanádio onde existe a presença de sobrecamadas [29].

### 2.4.2.1. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ Suportado em Sílica

As espécies vanádia formadas na superfície da sílica consistem exclusivamente de grupos tetraédricos  $VO_x$  isolados tendo três ligações com o suporte e uma ligação terminal  $V=O$ . O comprimento da ligação para o  $V-O$ -suporte é de 0,179 nm e nas espécies tetraédricas  $V=O$  é de 0,160 nm [28]. A estrutura da vanádia formada em amostras de suportes óxidos metálicos foram investigadas com diferentes técnicas, como difração de raios-X, Raman, EXAFS, NMR V e ESR. Em amostras suportadas em sílica, somente duas formas de vanádia foram observadas: uma forma estrutural altamente dispersa  $(Si-O)_3\equiv V=O$ , na qual o íon vanádio tem coordenação tetraédrica e  $V_2O_5$  na forma cristalina [13, 29, 30].

Devido à fraca interação da vanádia com a sílica,  $V_2O_5$  cristalino é detectado por Raman quando a quantidade de vanádio for ligeiramente inferior àquela necessária para a obtenção de uma monocamada. Considerando que uma monocamada corresponde a um teor de 15 a 29% em peso de V nas sílicas AWS e Cabosil, respectivamente, baseado em um distanciamento de V-V de 0,34 nm (também observado no  $NH_4VO_3$ ),  $V_2O_5$  cristalino é formado nestes suportes de sílica. Por exemplo, Wachs e Kung detectaram a presença somente da espécie  $(Si-O)_3\equiv V=O$  nos catalisadores 0,53V-Cab e 0,58V-AWS através do pico  $1040\text{ cm}^{-1}$  com a utilização de Raman. No entanto, encontraram ambas as espécies para as amostras com 6,4V-Cab e 6,4V-AWS [13].

De acordo com Wachs a cobertura superficial máxima de um óxido metálico na sílica é significativamente menor que a observada em outros suportes óxidos, geralmente em torno de uma ordem de grandeza inferior. A baixa cobertura superficial deve-se a baixa densidade e reatividade das hidroxilas superficiais da sílica em relação àquelas de outros suportes. Alguns métodos de preparação podem aumentar a cobertura superficial, como a utilização de uma sílica que possua alta concentração superficial de hidroxilas, preparação não aquosa envolvendo precursores organometálicos e disposição eletroquímica de óxidos em estados reduzidos. Estes métodos de preparação, no entanto, somente

aumentam a cobertura superficial em aproximadamente um quarto da monocamada e não mudam a estrutura molecular das espécies superficiais óxido-metálicas. Portanto a baixa reatividade da sílica em relação a outros suportes previne a formação de uma monocamada completa de espécies superficiais óxido-metálicas na sílica [31].

A área específica de um catalisador contendo somente óxido de vanádio não difere significativamente de um catalisador de óxido de vanádio suportado que foi subseqüentemente impregnado com uma solução de ácido fosfórico diluído. A impregnação com fósforo diminui a área superficial específica em apenas 10%, o que deve ser atribuído à mudança estrutural do óxido aplicado com a impregnação com ácido fosfórico [24].

#### **2.4.2.2. Catalisador $(VO)_2P_2O_7$ Suportado em Óxido de Magnésio**

Os óxidos mistos de vanádio e magnésio foram os primeiros sistemas relatados a apresentarem alta seletividade para a desidrogenação oxidativa de alcano [32]. O óxido de magnésio (MgO) é freqüentemente usado como material de suporte para catalisadores metálicos do tipo monocamada [33].

O  $V_2O_5$  por ser um óxido ácido, reage prontamente com o óxido básico MgO. Dependendo da composição da mistura, vários vanadatos de magnésio podem ser formados. O diagrama de fases do sistema indica que o ortovanadato de magnésio ( $Mg_3(VO_4)_2$ ), o pirovanadato de magnésio ( $Mg_2V_2O_7$ ) e o metavanadato de magnésio ( $MgV_2O_6$ ) são compostos estáveis [30, 32, 34, 35]. A fase  $Mg_3(VO_4)_2$  é a única com comportamento catalítico. A fase  $Mg_3(VO_4)_2$  consiste de íons vanádio em sítios tetraédricos (V-O; 0,170-0,181 nm) e íons Mg em sítios octaédricos. O surgimento de um único pico com a utilização de EXAFS (0,18 nm) indica a formação somente de  $Mg_3(VO_4)_2$  [29].

A reação entre os precursores vanádio e magnésio foi investigada utilizando-se análise térmica diferencial. Para uma mistura contendo 40% em peso de  $V_2O_5$ , o calor atribuído à formação de  $\alpha$ - $Mg_2V_2O_7$  foi observado em torno da

temperatura de 675 K, e para  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$  em torno de 875 K [32]. A coordenação da vanádia V-Mg-O no retículo cristalino abaixo da superfície de catalisadores óxidos metálicos consiste em unidades  $\text{VO}_4$ ,  $\text{VO}_5$  e  $\text{VO}_6$ . Portanto catalisadores de vanádio suportados em óxidos de magnésio possuem espécies vanádia superficiais e no retículo cristalino abaixo da superfície [6].

As propriedades ácido-base do suporte ou dos cátions metálicos nos vanadatos controlam a proporção das diferentes espécies de vanádio formada. Desta forma, em um suporte com características ácidas o  $\text{V}_2\text{O}_5$  é formado e obtém-se catalisadores com seletividade relativamente baixas, enquanto que em suportes com características básicas como o  $\text{MgO}$ , são formados ortovanadatos como fase principal.

Materiais com alta área superficial podem ser preparados por impregnação de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$  ou oxalato de Mg com metavanadato de amônio ou oxalato de vanádio. Após a impregnação, a calcinação a 825 K produz uma alta área superficial [32, 33, 36, 37, 38]. Usa-se também a adsorção de compostos de vanádio de soluções não aquosas e a co-precipitação de Mg-nitrato e  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ; ou do Mg-oxalato e oxalato de vanadila.

#### 2.4.2.3. Catalisador $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ Suportado em Óxido Misto $\text{MgO-SiO}_2$

Girgis et al. estudaram as propriedades texturais dos óxidos mistos  $\text{MgO-SiO}_2$  e constataram através de espectros de RDX das amostras preparadas a 1270 K que com teor de  $\text{MgO}$  menor que 34,6 mol% há presença de enstatita e  $\alpha$ -cristobalita. Para amostras com teor de  $\text{MgO}$  entre 48,0 e 54,2 mol%, constata-se a presença de forsterita e enstatita e amostras com mais de 54,2 mol% de  $\text{MgO}$  apresentam picos característicos de magnésia e forsterita [39, 40, 41].

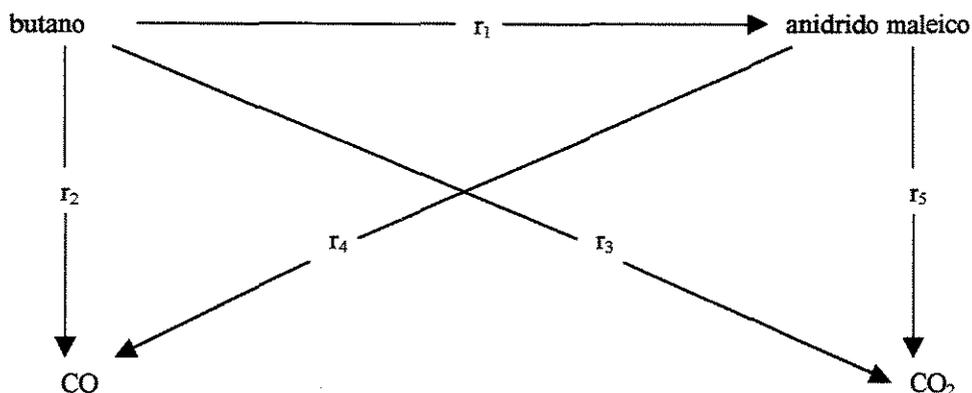
Amostras com elevados teores de sílica são caracterizadas por alta área superficial e maior resistência ao tratamento térmico acima de 870 K. Para temperaturas superiores a 1070 K, a presença de baixo teor de sílica (10-20 mol%) resulta em materiais mais resistentes à sinterização [46, 47].

Devido à alta repulsão da sílica em relação a vanádia as espécies superficiais de vanádia irão migrar para o outro suporte óxido (neste caso MgO), já que para este existe uma grande tendência a formar uma monocamada estável. A grande repulsão entre a sílica e as espécies superficiais de vanádia também é responsável pela transformação das espécies superficiais de vanádia em grandes partículas cristalinas de  $V_2O_5$ , quando estão presentes pequenos cristais de  $V_2O_5$  [6].

Os resultados obtidos por B. Solsona et al. indicaram que a presença de sílica modifica a natureza dos vanadatos de magnésio. Isto é consequência de uma possível reação entre a sílica e o magnésio durante a etapa de calcinação. Devido a esta interação, está presente uma razão atômica efetiva Mg/V menor que a encontrada em catalisadores VMgO puros, favorecendo a formação de vanadatos de magnésio com razões de Mg/V menores. Quanto maior o teor de sílica, menor é a formação de orto- $Mg_3(VO_4)_2$  [42].

## 2.5. Cinética

Escardino et al. estudaram a reação em um reator de leito fluidizado usando um catalisador com P:V=0.8. Uma rede triangular de reação foi proposta. Com baixas pressões parciais de hidrocarboneto o comportamento da reação de oxidação de n-butano foi predito com três reações simples de pseudoprimeira ordem. A quimissorção de oxigênio foi identificada como a etapa determinante com altas pressões de butano e a concentrações típicas de n-butano, a taxa de consumo foi controlada pela reação entre butano na fase gasosa e o oxigênio adsorvido na superfície [4].



**Figura 5:** Modelo cinético utilizado por Lerou et al. no estudo da oxidação seletiva de n-butano para anidrido maleico em catalisadores VPO.

#### Modelo de Adsorção

$$r_1 = k_1 K_B P_B P_{O_2} / N \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 K_B P_B P_{O_2} / N \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 K_B P_B P_{O_2} / N \quad (3)$$

$$r_4 = k_4 K_{AM} P_{AM} P_{O_2} / N \quad (4)$$

$$N = 1 + K_B P_B + K_{AM} P_{AM} + K_{H_2O} P_{H_2O} \quad (5)$$

Ou seja, nesse modelo assume-se que nem CO nem CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> estão adsorvidos na superfície do catalisador. Wohlfahrt e Hofmann estudaram um catalisador com P:V=1,06 e estenderam a faixa de concentração de hidrocarboneto

e oxigênio investigada por Escardino et al. e acharam que o n-butano é oxidado de acordo com a equação da taxa do tipo:

$$-r_B = \frac{k \cdot P_B \cdot P_O^{0,285}}{1 + K \cdot P_B} \quad (6)$$

e o anidrido maleico é oxidado de acordo com a equação da taxa do tipo:

$$-r_{AM} = \frac{k \cdot P_{AM} \cdot P_O^{0,285}}{1 + K \cdot P_B} \quad (7)$$

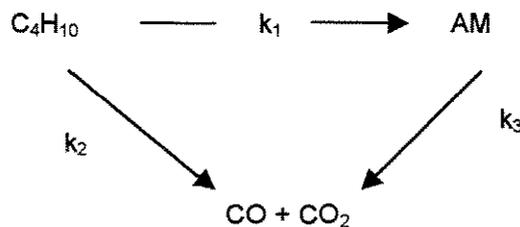
Estudos cinéticos recentes foram conduzidos em catalisadores com seletividades altas e rendimentos altos para anidrido maleico (50-60% de rendimento molar). Uma inibição substancial da reação de oxidação pelo anidrido maleico e pela água foi encontrada por Sharma e Cresswell, Lerou e Buchanan e Sundaresan. O modelo de adsorção proposto por Lerou fornece o melhor ajuste aos resultados experimentais, e é baseado no modelo reacional da figura 5.

A maioria dos estudos cinéticos encontraram uma ordem de reação 1 em relação ao n-butano. No entanto, há algumas discordâncias. As mais relevantes são quanto a ordem de reação em relação a pressão parcial de oxigênio e quanto as energias de ativação. Uma baixa ordem de reação do oxigênio para a taxa de consumo de n-butano foi encontrada por Wohlfahrt e Hofmann e por Centi et al. (0,28 e 0,23; respectivamente). Por outro lado encontrou-se uma ordem de reação de 0,5 para o modelo Sharma e 1,0 de acordo com o modelo de adsorção proposto por Lerou. O modelo cinético de Buchanan e Sundaresan de duas etapas redox leva a uma expressão da taxa da forma:

$$r = \frac{k \cdot C_B}{\left[ \left( \frac{1 + K_1 \cdot C_B}{C_O^n} \right) + \left( \frac{K_2 \cdot C_{AM}}{C_O^n} \right) \right]} \quad (8)$$

onde o expoente  $n$  da concentração de oxigênio pode ser 0,5 ou 1,0 e não afeta o ajuste dos dados. O modelo redox é baseado em experimentos transientes mostrando que catalisadores VPO fornecem oxigênio para a oxidação de butano mesmo na ausência de  $O_2$  na mistura de alimentação.

Usando um modelo de reação de primeira ordem em um reator tubular contínuo Hutchings chegou a seguinte expressão para a taxa de consumo constante do *n*-butano [43, 44]:



$$k_1 + k_2 = GHSV \cdot \ln \left( \frac{1}{1-X} \right) \quad (9)$$

onde GHSV é a velocidade espacial horária do gás e  $X$  é a conversão do butano.

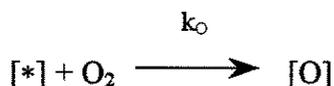
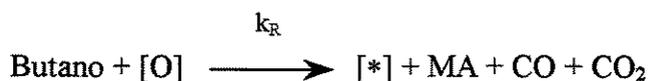
As energias de ativação são diferentes também de acordo com os diversos grupos de pesquisa, mas pode ser correlacionada à dependência observada da concentração de oxigênio. Energias de ativação mais baixas foram encontradas por Wohlfahrt e Hofmann e por Centi et al.. Energias de ativação mais altas foram relatadas por Buchanan e Sundaresan e Lerou.

Catalisadores equilibrados são aqueles nos quais a valência +4 do vanádio é bem estável e sua oxidação para  $V^{5+}$  é menos dependente da razão hidrocarboneto/oxigênio na mistura reacional. Estes catalisadores apresentam maiores seletividades para o anidrido maleico, especialmente em altas conversões. Os resultados de Buchanan e Sundaresan e Lerou se ajustam a catalisadores deste tipo. Eles tem pouca dependência do comportamento catalítico (seletividade e conversão) na mudança da taxa hidrocarboneto/oxigênio. Lerou relata que o rendimento do anidrido maleico diminui somente para conversões maiores que 95%. Para um tempo de contato maior que aquele correspondente à conversão

total, o rendimento do anidrido maleico diminui drasticamente. Resultados comparáveis são apresentados por Buchanan e Sundaresan.

Por outro lado, os resultados cinéticos de Centi et al. devem ser interpretados como indicativo de um comportamento de um catalisador “fresco”, onde a taxa de oxidação do vanádio é devida a defeitos na estrutura. A dependência do rendimento de anidrido maleico na conversão mostra um máximo bem definido para uma conversão em torno de 80%. Um pequeno aumento na conversão diminui drasticamente o rendimento do anidrido maleico para 10% para conversão total [4].

Em estudo realizado por Wang e Barteau foi proposto que a oxidação do butano para anidrido maleico no estado estacionário com co-alimentação de butano e oxigênio pode ser representada pelo seguinte esquema de reação:



A taxa de consumo de butano pode ser expressa por:

$$-dP_B/dt = (k_R k_O P_B^S P_{O_2}^n) / (k_O P_{O_2}^n + \alpha k_R P_B^S) \quad (10)$$

onde  $k_R$  e  $k_O$  são as constantes da taxa,  $P_{O_2}$  e  $P_B$  são as pressões parciais para o oxigênio e o butano, respectivamente, e  $\alpha$  é o número de mols de oxigênio necessário para converter um mol de butano. Os resultados de microbalanço mostraram que no estado estacionário, o catalisador está em um estado oxidado, isto é, a cobertura superficial fracional de oxigênio é próxima de unidade, e  $\alpha k_R P_B^S \ll k_O P_{O_2}^n$ . A expressão da taxa acima pode ser escrita da seguinte forma:

$$-dP_B/dt = k_R P_B^S \quad (11)$$

Com esta simplificação, a constante da taxa da oxidação no estado estacionário é a mesma para a oxidação do butano com o oxigênio do retículo cristalino. Os resultados experimentais mostraram que a energia de ativação aparente para o estado estacionário é de aproximadamente 88 kJ/mol e para o estado transiente 85 kJ/mol, podendo ser consideradas iguais e dentro do erro experimental. Isto sugere que no estado estacionário, a taxa de oxidação do butano no catalisador VPO é determinada pela ativação do butano. Baseado nas medidas cinéticas de efeito isotópico, Pepera et al. concluíram que a ativação inicial do butano pela quebra C-H é a etapa determinante da taxa [45].

A comparação dos resultados cinéticos reforçam a importância do nível de redução da superfície do catalisador na seletividade para anidrido maleico e na atividade do catalisador. De um ponto de vista mecanicista, os resultados cinéticos da maioria dos autores indicam que a ativação do n-butano é a etapa determinante, entretanto algumas discordâncias estão presentes na literatura a respeito da ativação do oxigênio como uma etapa determinante.

## **Capítulo 3**

### **Materiais e Métodos**

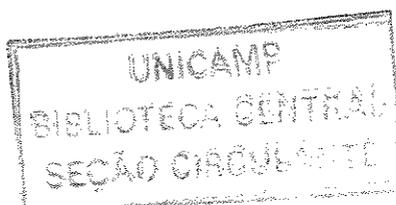
### 3.1. Preparação dos Suportes

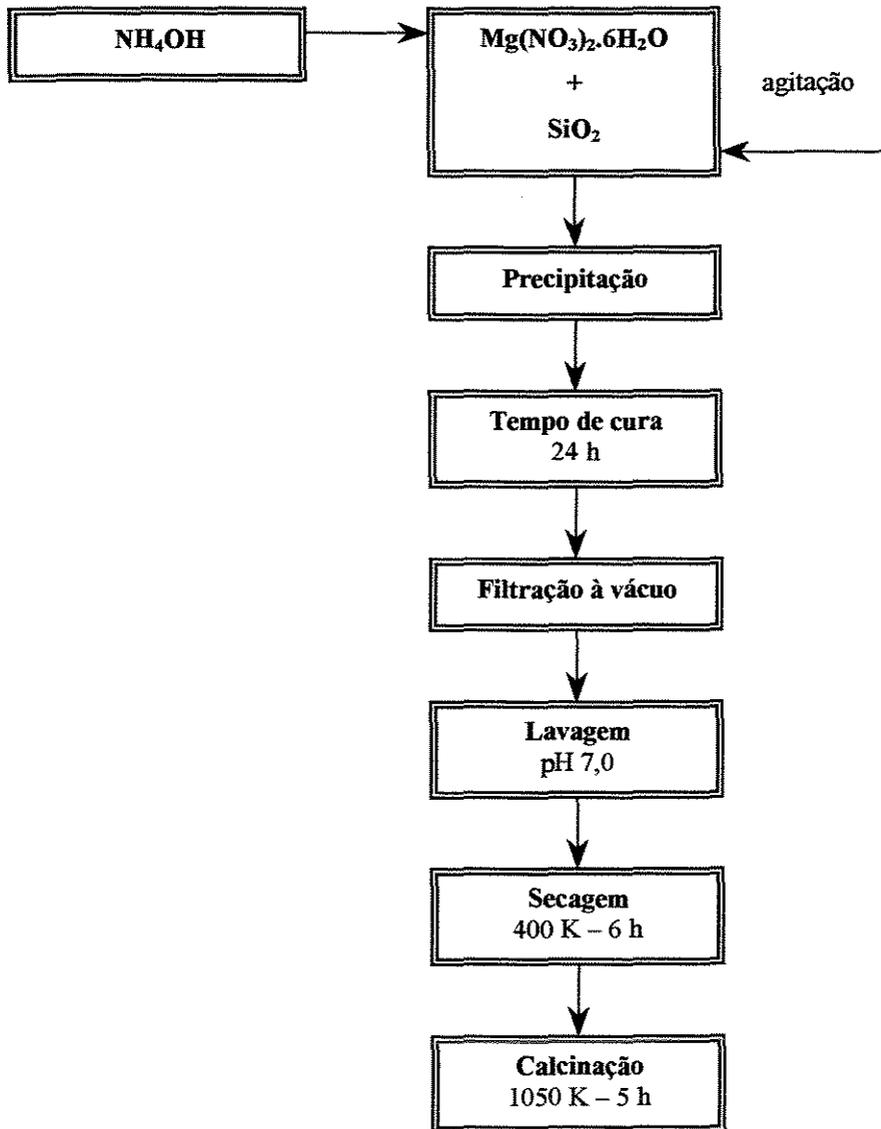
Os suportes de MgO-SiO<sub>2</sub> foram preparados por precipitação de uma suspensão de sílica amorfa (Aerosil 200 da *Degussa*) em uma solução aquosa de nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, P.A. *Merck*, pureza mínima 99% e teores máximos de impurezas: 0,001% Cl; 0,002% SO<sub>4</sub>; 0,002% Ba; 0,005% Ca e 0,001% NH<sub>4</sub>), pela adição de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, P.A. *Merck*, com 25% de NH<sub>3</sub> e teores máximos de impureza: 0,01% de CO<sub>3</sub>; 0,001% de Mg e 0,02% de compostos não voláteis) para a obtenção das proporções Mg:Si de 1:0, 4:1, 1:1, 1:4, 1:8 e 0:1 (sílica amorfa e porosa) [46].

A sílica amorfa foi preparada somente através da adição de água até a formação de um gel e sua secagem em estufa por 12 h a uma temperatura de 400 K e logo após uma calcinação por 5 h a 1050 K. A sílica porosa (Rhodia, Z175AB P1100) foi somente calcinada. O nitrato de magnésio foi diluído em água destilada até uma concentração de 4 M. Para que todo o nitrato fosse dissolvido foi necessário um banho térmico a uma temperatura de ≈335 K por 10 minutos. O hidróxido de amônio foi diluído em uma proporção 1:35 tendo um pH próximo de 11,45 (acima do pH 12,0 pode ocorrer dissolução da sílica) [48].

Adicionou-se o nitrato de magnésio e a sílica amorfa na proporção desejada e gotejou-se a solução de nitrato de amônio sob agitação constante. Nesta etapa foi importante o controle de pH para que fosse mantido entre 9,0-10,0. Acima desta faixa o equilíbrio da reação é deslocado para a formação de nitrato de magnésio e abaixo pode não ocorrer reação com todo o nitrato de magnésio.

Deixou-se o precipitado formado em solução por no mínimo 24 h e filtrou-se a vácuo em um filtro de papel quantitativo (*Whatman n° 42*), repetindo a filtragem até que o filtrado ficasse totalmente transparente. O precipitado foi lavado com água até pH≈7,0 para eliminar o excesso de NH<sub>4</sub>OH. Deixou-se na estufa por 12 h a uma temperatura de 400 K para a secagem e calcinou-se por 5 h a 1050 K (Figura 4).

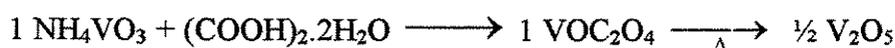




**Figura 6:** Metodologia de preparação dos suportes.

### 3.2. Adição da Fase Ativa

A solução precursora foi preparada de acordo com o método utilizado por Ted Oyama [49] para a obtenção de pentóxido de vanádio suportado. O ácido oxálico,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (P.A. *AnalytiCals*, pureza mínima de 99.5%, e teores máximos de impureza: 0,0005% de Cl; 0,0005% de Pb) é reagido com uma pasta de metavanadato de amônio,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , (P.A. *Merck*, pureza mínima de 99%, e teores máximos de impureza: 0,003% de Cl; 0,005% de  $\text{PO}_4$ ; 0,005% de  $\text{SO}_4$ ; 0,003% Fe; 0,002% Pb) para formar a solução de oxalato de vanadila. As quantidades dos reagentes adicionados estão de acordo com a estequiometria da reação e as porcentagens utilizadas foram de 4%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  e 8%  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ .



O ácido oxálico foi diluído até seu ponto de solubilidade e aquecido a 350 K, o metavanadato foi gotejado com água para que ficasse em forma de uma pasta, também foi aquecido a 350 K. Logo após o aquecimento adicionou-se o ácido oxálico ao metavanadato e manteve-se o aquecimento até que a solução reagisse por completo. A solução resfriou a temperatura ambiente e então foi diluída até o ponto úmido correspondente a cada suporte utilizado.

Para obter o valor do ponto úmido, gotejou-se água em um grama de cada suporte. O volume total de água gotejada corresponde à capacidade de adsorção do sólido (Tabela 2).

**Tabela 2:** Ponto Úmido dos Suportes.

Suporte	Volume – Ponto Úmido (cm <sup>3</sup> de água por grama de suporte)
SiO <sub>2</sub> A	2,2
SiO <sub>2</sub> P	3,0
1Mg:8Si	1,8
1Mg:4Si	1,3
1Mg:1Si	1,2
4Mg:1Si	1,1
1Mg:0Si	1,5

Foi feita a impregnação com a solução de oxalato de vanadila até o ponto úmido, secou-se por 24 h a 400 K e então analisou-se por RDX, logo após foi feita uma calcinação de 2 h a 625 K e 5 h a 925 K para que o oxalato de vanadila fosse transformado em pentóxido de vanádio. A análise de RDX também foi feita após a calcinação para verificar qualquer alteração. Feito isso, a amostra foi impregnada com ácido fosfórico 85% em uma razão P:V=1.1 diluído até o ponto úmido, foi feita uma nova secagem de 24 h e outra análise de RDX. O catalisador foi finalmente calcinado a 700 K por 6 h para a obtenção da fase ativa na oxidação parcial do n-butano e analisado por RDX (Figura 5).

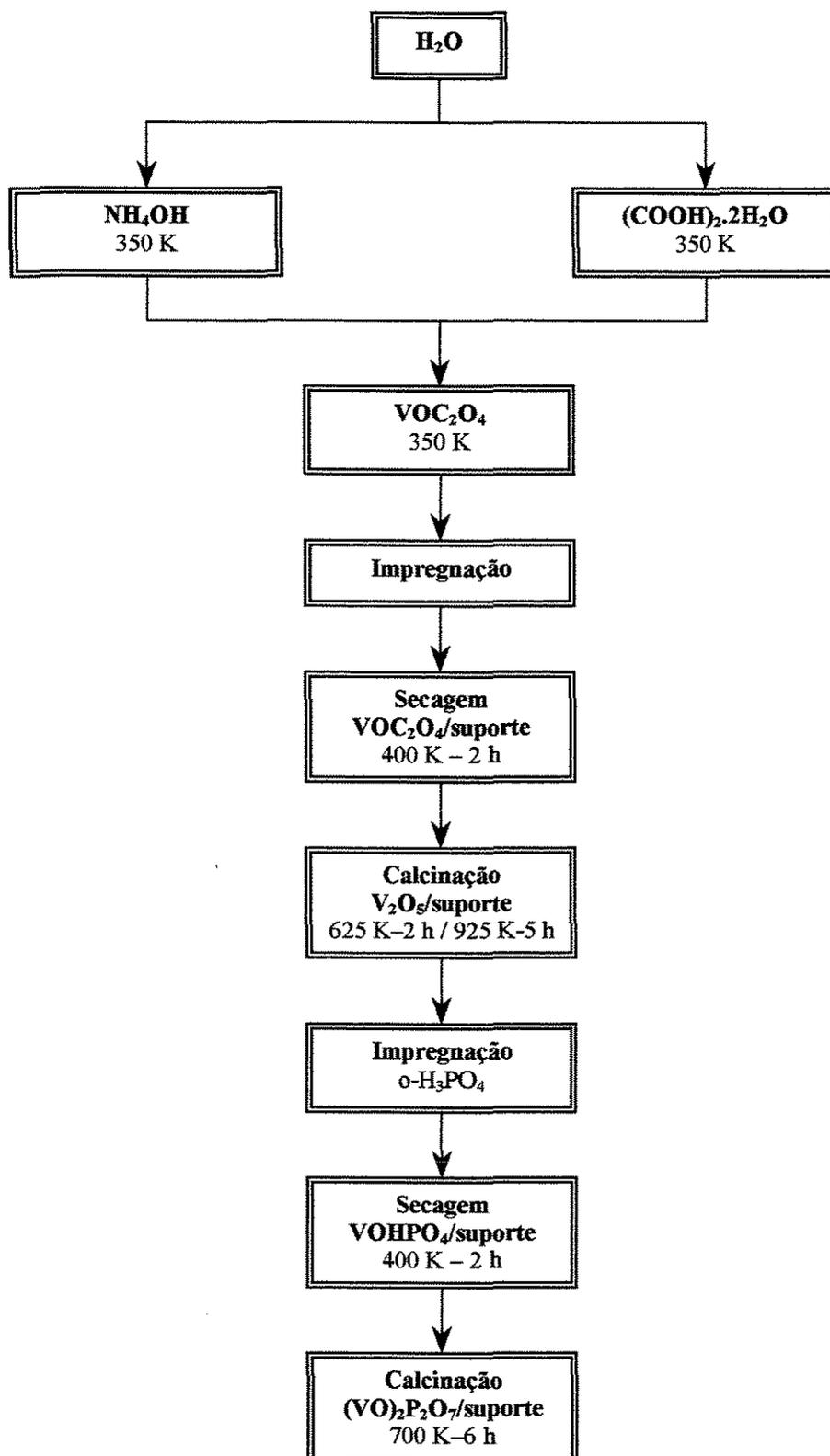


Figura 7: Metodologia de impregnação dos suportes com a fase ativa.

### 3.3. Caracterização dos sólidos

#### 3.3.1. Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro de raios-X *Phillips Analytical* modelo X'Pert PW3050 (projeto Fapesp n°95/6023-2) localizado no Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Realizou-se uma varredura contínua do espectro, utilizando a metodologia do pó, a uma velocidade de  $0,020^\circ \text{ s}^{-1}$  com incidência de radiação  $K\alpha\text{-Cu}$  com  $\lambda=1,5406 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

#### 3.3.2. Fisissorção de $\text{N}_2$

As medidas de área superficial BET, do volume de poros e do diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento de adsorção volumétrica *Micromeritics*, modelo ASAP 2010C. A fisissorção de  $\text{N}_2$  envolve a interação da molécula de nitrogênio com a superfície porosa através de forças de Van der Waals. Existe um deslocamento de elétrons em relação ao adsorbato e a superfície mas não há compartilhamento de elétrons [53]. Cerca de 0,300g de cada amostra foram tratadas previamente em uma mufla a 673 K por 5h e então pré-tratadas no equipamento a 600 K por mais de 2h sob vácuo de  $1 \times 10^{-1} \text{ mbar}$ . Quando a pressão de 3 mbar foi atingida, iniciou-se um aquecimento a 600 K e o material foi mantido nestas condições por aproximadamente 2h antes de iniciar a medida de adsorção de  $\text{N}_2$ .

#### 3.3.3. Quimissorção

A quimissorção foi realizada em um equipamento *Micromeritics* ASAP 2010C de acordo com o método de S. Ted Oyama [49] que demonstrou que para

atingir a redução completa das espécies vanádia superficiais na sílica sem que ocorra a redução do retículo abaixo da superfície a temperatura de redução com  $H_2$  necessária era de 641 K, e que a mesma temperatura para a análise de  $O_2$  deveria ser utilizada. A programação da análise foi a seguinte, evacuação a 373 K por 15 minutos, evacuação a 641 K por 120 minutos, redução com  $H_2$  a 641 K por 120 minutos, evacuação a 641 K por 120 minutos e finalmente a análise na temperatura de 641 K. A dispersão foi definida como a razão do número de mols de oxigênio molecular adsorvido pelo número de mols de  $V_2O_5$  por grama de catalisador.

### 3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento Leo440i na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, foram obtidas microfotografias utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE), com voltagem de 20,00 kV, foco de 25 mm ou 10 mm e magnitude de 5,00 k X. O EDS e o mapeamento químico de superfície foram realizados no equipamento Leo 440 na Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.3.5. Cromatografia

O estudo da taxa de uma reação em fase gasosa depende da escolha de uma coluna cromatográfica capaz de separar todos os reagentes e produtos da reação. Uma das colunas mais utilizadas no estudo da reação de oxidação parcial do butano é a Porapak QS [16, 23, 50]. A obtenção dos dados foi feita através de dois cromatogramas, um na Peneira Molecular de cinco minutos e outro na Porapak QS em série com uma Porapak Q com duração de vinte e cinco minutos.

Desta forma definiu-se as condições de operação do cromatógrafo CG 35: temperaturas do vaporizador 468 K, coluna 393 K, válvulas injetoras 423 K e

detetor de condutividade térmica 508 K em uma corrente de 193 mA, com um fluxo de He utilizado como gás de arraste de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , levando em conta uma separação eficiente de todos os produtos obtidos na reação. Os dados foram analisados através do programa computacional Borwin<sup>TM</sup>.

Os produtos da oxidação parcial do n-butano apresentaram uma boa separação, ver em anexo, com a utilização da Porapak QS e Porapak Q, com exceção do monóxido de carbono (2,78) que surgiu na cauda do pico do oxigênio (2,16) e dificultou a sua quantificação. Mas a utilização da peneira molecular proporcionou uma separação com tempos de retenção bem distintos, oxigênio (1,17) e monóxido de carbono (2,85).

### 3.3.5.1. Calibração

A calibração foi feita através de uma curva da área dos compostos pelo número de mols. Calibrou-se primeiramente os reagentes através da injeção de uma quantidade conhecida, e semelhante a obtida na reação, em  $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e variou-se as concentrações três vezes pelo aumento e diminuição da quantidade de hélio, a cada variação as vazões eram novamente verificadas até que o novo valor permanecesse constante e o fluxo total determinado. Para cada concentração foram feitos três cromatogramas e ao final fez-se uma média destes valores. Determinou-se o volume de dosagem de cada válvula, através da injeção de água dentro do tubo de dosagem desconectado da válvula até ser observado o aparecimento da primeira gota do outro lado, este volume corresponde à quantidade injetada em cada coluna. Encontrou-se um volume de  $1,82 \text{ cm}^3$  para dosagem da válvula de injeção na Porapak QS e Q e um volume de  $1,0 \text{ cm}^3$  para dosagem da válvula de injeção na Peneira Molecular. Após a determinação destes volumes foram necessários cálculos das frações volumétricas dos gases nas diversas concentrações para que o número de mols fosse calculado. Os gases foram tomados como ideais a temperatura ambiente (temperatura de medida da vazão volumétrica). As fórmulas utilizadas foram as seguintes:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad (12)$$

onde P é a pressão em atm, V é o volume de dosagem da válvula de injeção em  $\text{cm}^3$ , R é a constante em  $\text{atm cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , T é a temperatura em K.

$$n_i = \frac{PV}{RT} * f_i \quad (13)$$

onde  $f_i$  é a fração volumétrica em cada concentração.

As curvas de calibração obtidas para os gases encontram-se resumidas na tabela:

**Tabela 3:** Curvas de Calibração.

Composto	Curvas de Calibração – Gases			
	Porapak QS+Q	Correlação	Pencira 5A	Correlação
Oxigênio	$y = 2,49 \times 10^{-11} x + 2,55 \times 10^{-7}$	0,9993	$y = 2,71 \times 10^{-11} x + 7,57 \times 10^{-8}$	0,9999
Butano	$y = 8,56 \times 10^{-12} x + 2,07 \times 10^{-9}$	0,9999	---	---
CO	$y = 2,81 \times 10^{-11} x + 4,84 \times 10^{-8}$	0,9999	$y = 1,56 \times 10^{-11} x + 2,65 \times 10^{-9}$	0,9999
CO <sub>2</sub>	$y = 2,36 \times 10^{-11} x + 1,64 \times 10^{-8}$	0,9999	---	---
Buteno	$y = 4,29 \times 10^{-11} x + 1,78 \times 10^{-8}$	0,9995	---	---
Butadieno	$y = 3,02 \times 10^{-11} x - 4,99 \times 10^{-9}$	0,9987	---	---

onde y é o numero de mols e x é a área cromatográfica em  $\mu\text{V min}$ .

A calibração para o anidrido foi feita através de uma solução de acetona na concentração de 0,1 M. Injetou-se a mesma solução em três volumes diferentes, repetindo-se as injeções três vezes para cada volume, obteve-se uma média para cada concentração e traçou-se o gráfico número de mols de anidrido pela área cromatográfica.

**Tabela 4:** Curvas de Calibração.

Composto	Curvas de Calibração – Solução	
	Porapak QS+Q	Correlação
Anidrido Maleico	$y=6,42 \times 10^{-11} x - 1,58 \times 10^{-8}$	0,9987

### 3.4. Linha Reacional

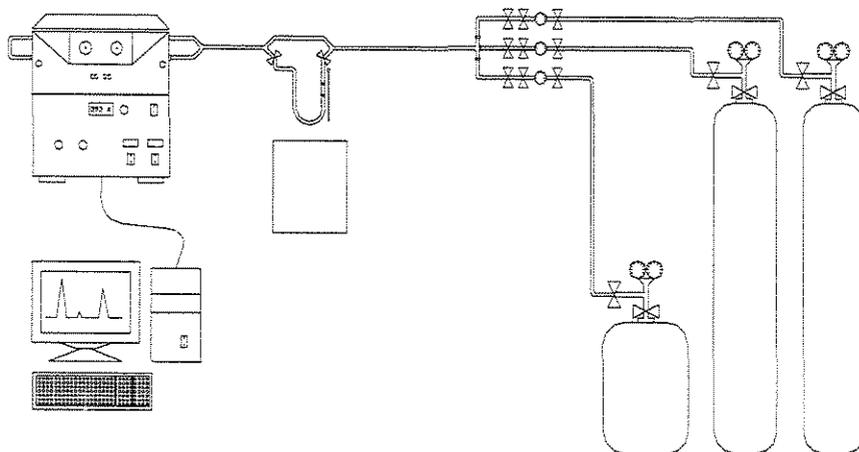
A linha reacional possui entrada para três gases através de um painel onde estão instalados, para cada gás, uma válvula globo de aço inox, uma válvula agulha para ajuste das vazões e um manômetro Norgren. O painel é conectado aos cilindros de hélio e oxigênio, situados em uma construção fora do laboratório, através de linhas de cobre com diâmetro de 1/4”, com exceção do n-butano.

Por ser um gás liquefeito sob pressão, o n-butano apresentou uma variação muito grande de acordo com a variação da temperatura ambiente ao longo do dia. Para minimizar o problema a linha por onde entra o gás foi isolada para que sua vazão de entrada não fosse afetada, o mesmo fez-se com o cilindro, que foi armazenado em um recipiente onde a temperatura foi mantida em torno de 298 K.

Utilizou-se um reator de quartzo em U com 8 mm de diâmetro externo e 30 cm de comprimento com três válvulas abre/fecha de Teflon, onde é possível interromper o fluxo do reator e utilizar o “by-pass” para a quantificação inicial dos reagentes. Externo ao reator e na altura do leito catalítico foi colocado um termopar tipo K (níquel-cromo/ níquel-alumínio) controlado por um medidor e controlador de temperatura PID da marca *Coel*, modelo LTDI.

A saída do reator é conectada a uma linha de cobre (1/8”) aquecida a 423 K para evitar que o anidrido maleico condense (esta temperatura foi verificada através de uma TGA que indicou que a 423 K não havia mais massa de anidrido maleico). Na saída do reator antes da linha de cobre colocou-se também um forte

aquecimento, deixando assim um aquecimento desde a saída do forno até a entrada no tubo de cobre.



**Figura 8:** Linha Reacional

### 3.4.1. Condições Reacionais

Introduziu-se 0,300 g de catalisador entre duas camadas de aproximadamente 1 cm de lã de quartzo utilizada para fixação. Ajustou-se as vazões de alimentação na razão de  $C_4H_{10}:O_2:He = 1:4:15$  em um fluxo total de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Na temperatura de reação de 723 K. Fixou-se o tempo de retenção aparente  $W/F$  em  $2,8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{O_4}^{-1}$  [37, 42].

O catalisador foi pré-tratado por uma hora a 473 K na presença de  $He:O_2 = 79:21$  em um fluxo total de  $38 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Logo em seguida abaixou-se o forno, esperou-se que o reator atingisse a temperatura ambiente, fechou-se o reator, abriu-se o “by-pass” e iniciou-se o fluxo da mistura reacional. Obteve-se cromatogramas dos reagentes em duplicatas nas duas colunas, então elevou-se o forno novamente e iniciou-se o aquecimento até a temperatura de reação. Ao atingir a temperatura os dados reacionais foram analisados primeiramente na Peneira Molecular e depois na Porapak QS e Q, este procedimento foi repetido até o final da reação.

### 3.5. Cálculos

Calculou-se a conversão considerando o número de mols de entrada do reagente menos o número de mols de saída dividido pelo número de mols de entrada, que foi obtido através da calibração dos compostos considerando o volume do “loop” do cromatógrafo para os gases, como mostram as tabelas 3 e 4.

$$X_i = \frac{N_{0i} - N_i}{N_{0i}} \quad (\%) \quad (14)$$

A seletividade foi obtida através da fração entre o número de mols de anidrido maleico produzido obtido através da calibração (Tabelas 3 e 4) pelo somatório dos produtos.

$$S = \frac{n_{\text{anidridomaleico}}}{\sum n_{\text{produtos}}} \quad (\%) \quad (15)$$

O rendimento foi considerado como o produto entre a conversão e a seletividade.

$$R = X \times S \quad (\%) \quad (16)$$

Calculou-se a taxa de reação da seguinte forma:

$$F_{A0} = \mathcal{G}.C_{A0} \quad (17)$$

$$r = \frac{F_{A0}X}{W} \quad (18)$$

onde  $F_{A0}$  é o fluxo molar em  $\text{mol s}^{-1}$ ,  $\mathcal{Q}$  é a vazão em  $\text{l s}^{-1}$ ,  $C_{A0}$  é a concentração em  $\text{mol l}^{-1}$ ,  $r$  é a taxa da reação em  $\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  e  $W$  é a massa do catalisador em g.

A taxa de giro (número de moléculas de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ou de  $\text{O}_2$  reagido por sítio ativo por segundo) é dada, então, por:

$$TOR = \frac{r}{N_{\text{O}_2}} \quad (19)$$

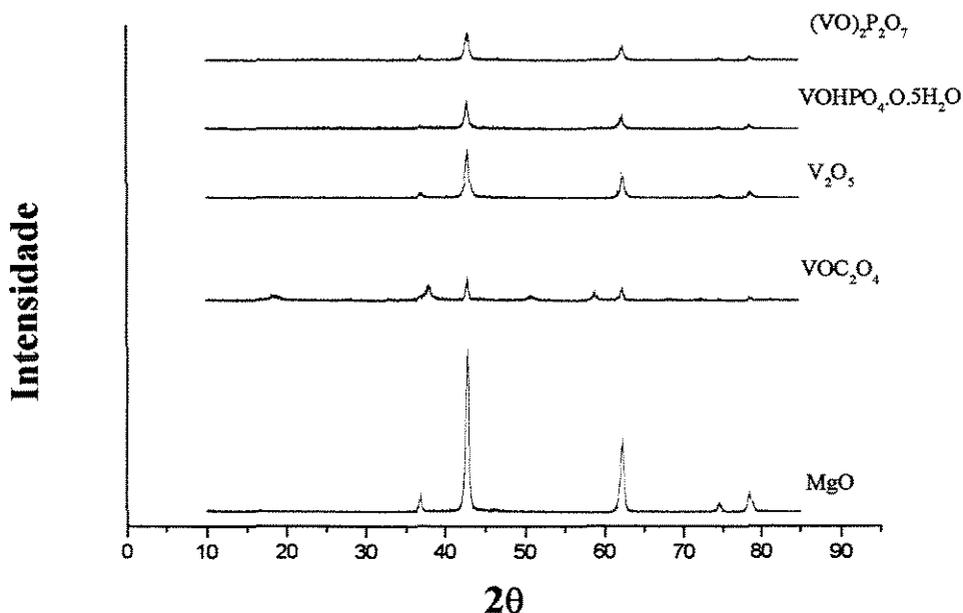
onde TOR é a taxa de giro em  $\text{s}^{-1}$ ,  $r$  é a taxa em  $\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  e  $N_{\text{O}_2}$  é o número de mols quimissorvido em  $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ .

## **Capítulo 4**

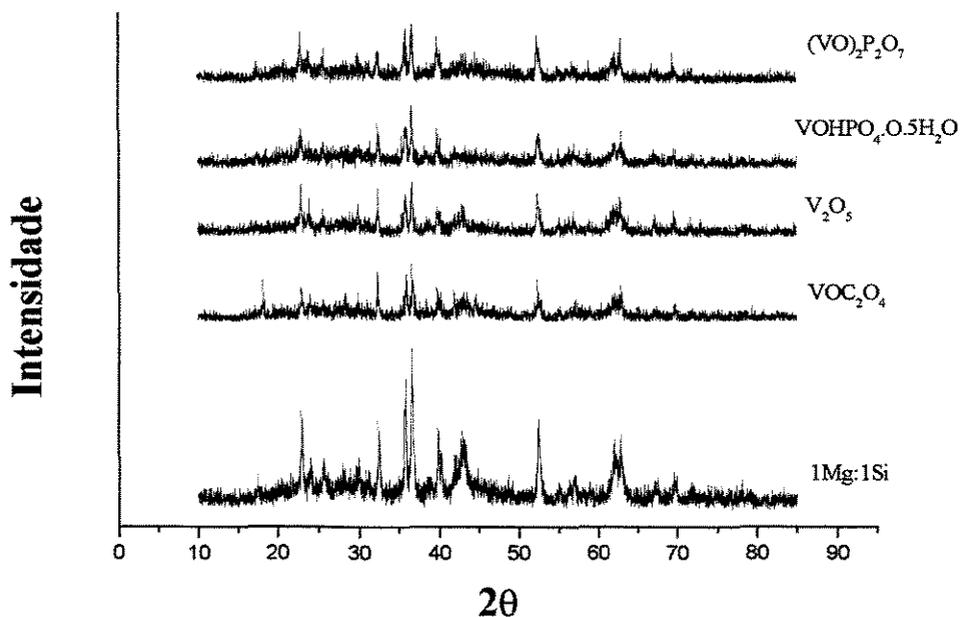
### **Resultados e Discussões**

Os resultados de difração de raios-X para todos os suportes antes da impregnação estão de acordo com àqueles encontrados anteriormente [46, 47]. As fases identificadas foram a periclase no suporte de óxido de magnésio puro (Figura 9) com os ângulos  $2\theta$  nos seguintes valores  $36,9^\circ$ ,  $42,9^\circ$ ,  $62,3^\circ$ ,  $74,7^\circ$ ,  $78,6^\circ$ , correspondendo, respectivamente, aos planos (111), (200), (220), (311), (222), (020). Foi observada também a fase silicato de magnésio no suporte 1Mg:1Si (Figura 10) com os ângulos  $2\theta$  nos seguintes valores  $22,9^\circ$ ,  $32,3^\circ$ ,  $35,7^\circ$ ,  $36,7^\circ$ ,  $39,7^\circ$ ,  $40,0^\circ$ ,  $41,8^\circ$ ,  $52,3^\circ$ ,  $61,9^\circ$ ,  $62,8^\circ$ , correspondendo, respectivamente, aos planos (021), (130), (131), (112), (122), (140), (211), (222), (004), (062) de acordo com o JCPDS.

Após cada etapa de impregnação foi realizada uma análise RDX e observou-se apenas uma diminuição na intensidade dos picos referentes ao suporte. Os picos característicos do vanádio não foram identificados por RDX, sugerindo uma dispersão uniforme do óxido vanádio-fósforo no interior dos poros do suporte com partículas de diâmetros inferiores a 5 nm ou baixa cristalinidade do óxido formado.



**Figura 9:** Difratograma das etapas de preparação da amostra 4%  $V_2O_5/1MgO$ .

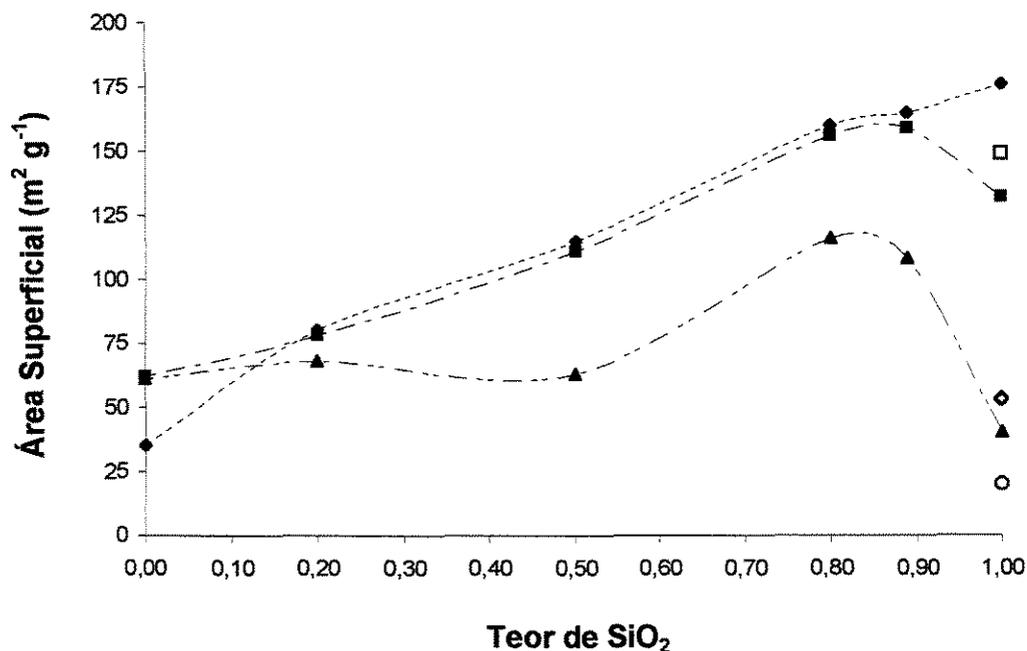


**Figura 10:** Difratograma das etapas de preparação da amostra 4% $V_2O_5$ /1MgO-1SiO<sub>2</sub>.

A análise de fisissorção foi realizada para os sólidos antes e após a introdução da fase ativa. Observou-se que o material é macroporoso com o diâmetro superior a 50 nm, apresentando uma pequena percentagem de mesoporos ( $\approx 10\%$ ), diâmetro dos poros na faixa de 2-50 nm. A introdução de 4% de  $V_2O_5$  nos suportes pouco afetou a área superficial, que apresentaram variações percentuais em torno de 3,5 % em relação ao suporte antes da impregnação, com exceção dos suportes de MgO, SiO<sub>2</sub> porosa e SiO<sub>2</sub> amorfa (Figura 11) que apresentaram variações de 77,1 %, 64,4 %, 25,0 %, respectivamente. Ao contrário, a introdução de 8% de  $V_2O_5$  resultou em uma diminuição na área superficial de todos os sólidos, com exceção do MgO. Essa tendência foi mais acentuada no caso da SiO<sub>2</sub> amorfa e da SiO<sub>2</sub> porosa (Figura 11).

A pequena variação na área superficial dos sólidos após a introdução de 4% de  $V_2O_5$  sugere que as partículas pequenas de  $V_2O_5$  pouco contribuem para o entupimento dos poros dos sólidos. Ao introduzir 8% de  $V_2O_5$  a variação acentuada tanto no volume total de poros quanto na área superficial sugere que os

poros devem estar sendo obstruídos por partículas suficientemente grandes de  $V_2O_5$ . Os poros que estão sendo obstruídos, no entanto, devem ser pequenos uma vez que não se observa por difração de raios-X a formação de partículas de  $V_2O_5 > 5$  nm.



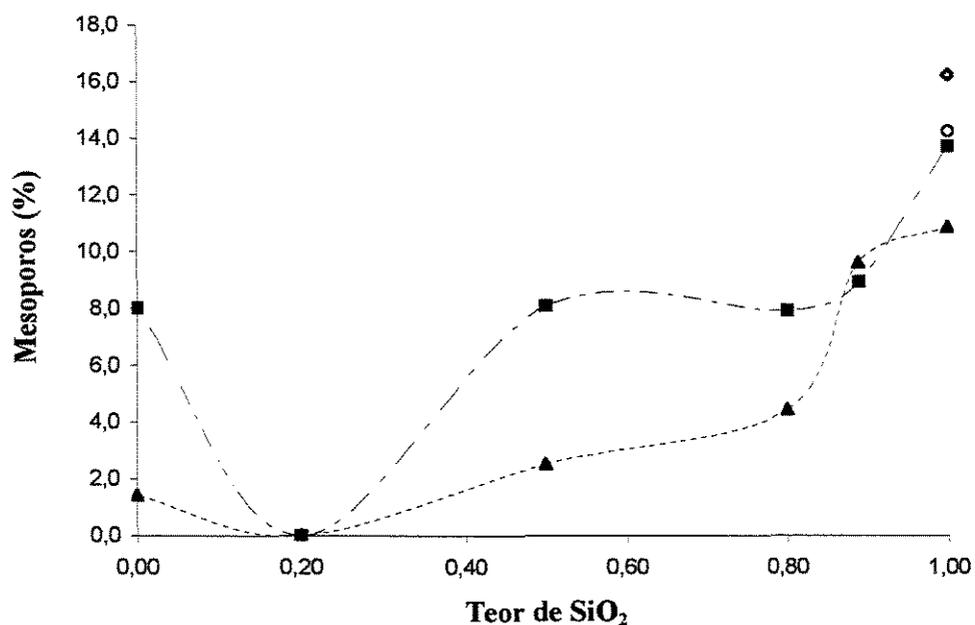
**Figura 11:** Variação da Área Superficial, com teor de SiO<sub>2</sub> no suporte puro (◆), 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/suporte (■), 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/suporte (▲), SiO<sub>2</sub>P pura (□), 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◇) e 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ SiO<sub>2</sub>P (○).

**Tabela 5:** Fisissorção de N<sub>2</sub> a 77 K.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de Poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro dos Poros (nm)</b>
SiO <sub>2</sub> A	176,39 ± 1,98	1,500	34,00
4%SiO <sub>2</sub> A	132,20 ± 1,89	1,194	36,11
8%SiO <sub>2</sub> A	40,39 ± 0,57	0,094	9,33
SiO <sub>2</sub> P	149,41 ± 2,35	0,731	20,00
4%SiO <sub>2</sub> P	53,46 ± 0,73	0,363	27,20
8%SiO <sub>2</sub> P	20,30 ± 0,27	0,046	8,97
1M:8S	165,25 ± 1,12	0,771	18,67
4%1M:8S	158,81 ± 1,54	0,602	15,17
8%1M:8S	108,40 ± 1,13	0,571	21,08
4%1M:4S	155,62 ± 0,84	0,578	14,85
8%1M:4S	118,11 ± 1,12	0,495	16,77
4%1M:1S	111,42 ± 0,31	0,418	15,00
8%1M:1S	62,66 ± 0,65	0,325	20,76
4%4M:1S	77,80 ± 0,33	0,233	11,98
8%4M:1S	67,91 ± 0,24	0,224	13,19
1M:0S	35,04 ± 0,28	0,270	30,83
4%1M:0S	61,87 ± 0,19	0,379	24,51
8%1M:0S	60,59 ± 0,09	0,301	19,84

A percentagem de área de mesoporos foi obtida pelo método  $t$  (“tickness equation”) que tem como objetivo fazer uma contagem da camada adsorvida nas paredes dos poros para o cálculo da distribuição de tamanhos de poro. A expressão para o cálculo da espessura da camada adsorvida mais utilizada é a de Harkins e Jura que desenvolveram um método de determinação de área de um sólido sem a necessidade do uso de uma área molecular ( $\sigma$ ) como no método BET [52].

Observou-se que para os sólidos com suportes 0,0, 0,5, 0,8 e 1,0 de  $\text{SiO}_2$  amorfa e para a sílica porosa, o aumento da quantidade de  $\text{V}_2\text{O}_5$  resulta em uma diminuição na percentagem de área de mesoporos presentes no sólido. A diminuição do volume de mesoporos sugere um preenchimento preferencial dos poros com menor diâmetro. Em particular o sólido contendo 0,20 de  $\text{SiO}_2$  não apresentou mesoporos em sua estrutura (Figura 12). Somente a amostra com teor de sílica 0,89 apresentou um aumento na área de mesoporos com a adição de 8% de pentóxido de vanádio, mas com uma variação de área inferior a 7,5 %, portanto, experimentalmente pode-se considerar que neste catalisador não houve variação na percentagem da área de mesoporos. No entanto, a área BET (Figura 11) para este mesmo catalisador apresentou a diminuição de área característica dos catalisadores com 8% de pentóxido de vanádio, o que demonstra ser um comportamento atípico e que, de alguma maneira, esta composição de 0,89  $\text{SiO}_2$  amorfa está influenciando na estrutura e diferenciando a impregnação com o teor de vanádio de 8%.

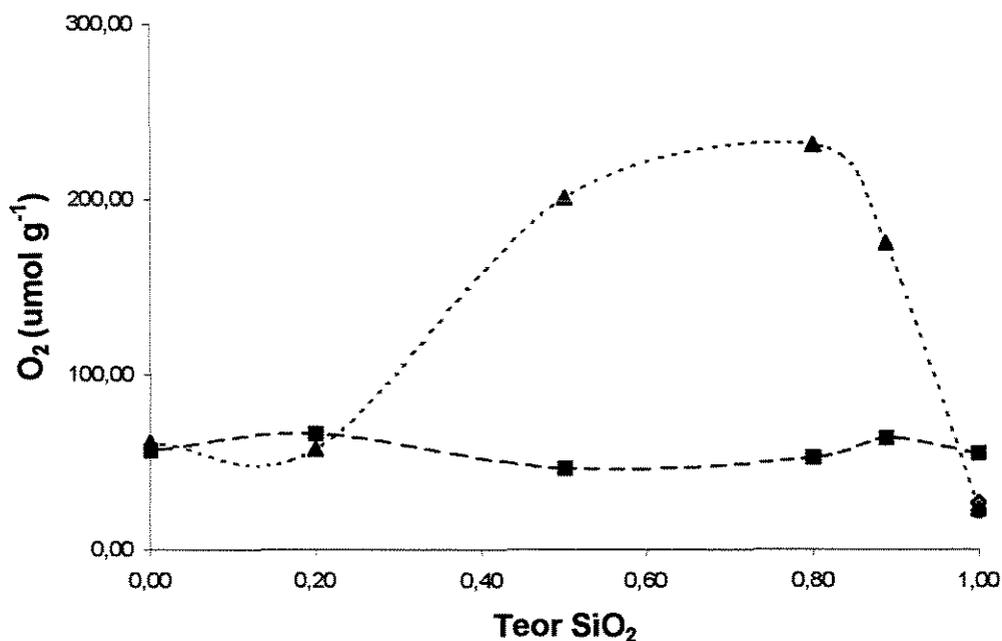


**Figura 12:** Variação da Área de Mesoporos, com teor de SiO<sub>2</sub> para 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/suporte (■), 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/suporte (▲), 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◇), 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (○).

**Tabela 6:** Porcentagem de Área de Mesoporos.

Teor de Sílica	Área de Mesoporos / %	
	4% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1,00	10,88	13,72
Porosa	16,24	14,27
0,89	9,62	8,92
0,80	4,44	7,92
0,50	2,53	8,09
0,20	0,00	0,00
0,00	1,42	0,80

A quimissorção é uma técnica que envolve o compartilhamento de elétrons entre a molécula de adsorbato e a superfície, há a formação de uma ligação química, e não pode exceder a espessura correspondente à uma molécula [53]. A análise foi realizada para todas as amostras após a impregnação. A técnica de quimissorção de Ted Oyama [49] para pentóxido de vanádio suportado em sílica foi utilizada para todas as amostras. Portanto, os catalisadores suportados em óxido de magnésio e óxidos mistos de sílica-magnésio podem não estar sendo completamente reduzidos o que pode causar uma pequena perda na medida de sítios ativos, mas não irá influenciar a avaliação final dos dados cinéticos. A quantidade quimissorvida de  $O_2$  foi praticamente constante para os catalisadores com 4% de  $V_2O_5$ , com valores entre 47 e 67  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . Ao contrário, os catalisadores com 8% de  $V_2O_5$  e teores de sílica de 0,89, 0,80 e 0,50 apresentaram uma quimissorção de oxigênio elevada entre 175 e 231  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , o que indica uma maior quantidade de sítios ativos.



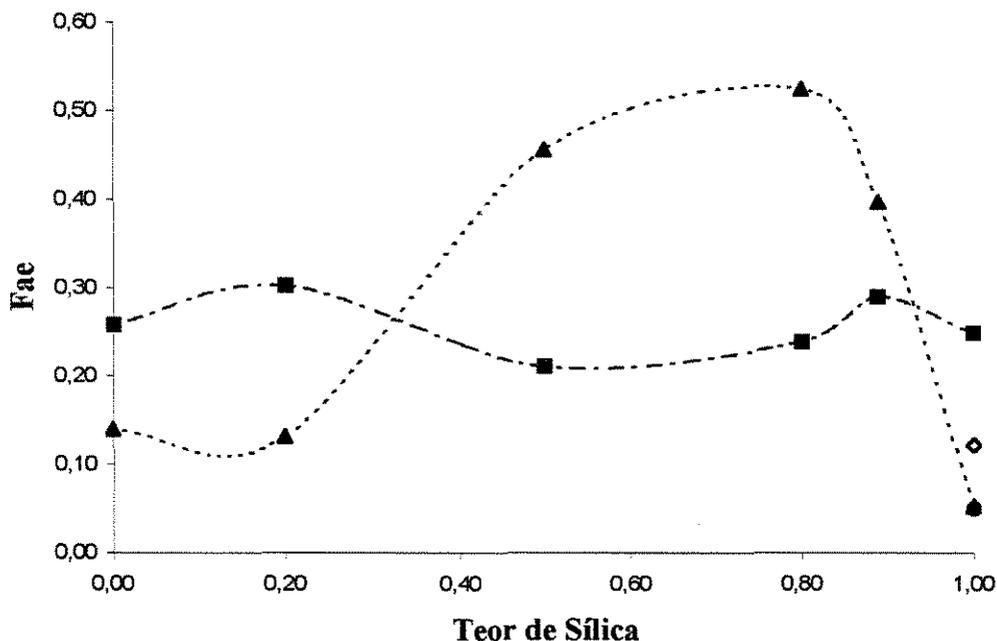
**Figura 13:** Quimissorção de  $O_2$  a 641 K, com teor de  $SiO_2$  em 4%  $V_2O_5$ /suporte (■) e 8%  $V_2O_5$ /suporte (▲), 4%  $V_2O_5$ / $SiO_2P$  (◇), 8%  $V_2O_5$ / $SiO_2P$  (○).

**Tabela 7:** Quimissorção de O<sub>2</sub>.

Amostra	O <sub>2</sub> (μmol g <sup>-1</sup> )	Fração de Átomos Expostos (Fae)
4%SiO <sub>2</sub> A	54,88 ± 1,00	0,25
8%SiO <sub>2</sub> A	23,20 ± 0,72	0,05
4%SiO <sub>2</sub> P	26,77 ± 1,52	0,12
8%SiO <sub>2</sub> P	21,86 ± 0,88	0,05
4%1M:8S	63,80 ± 0,53	0,29
8%1M:8S	174,89 ± 0,88	0,40
4%1M:4S	52,65 ± 1,82	0,24
8%1M:4S	231,11 ± 0,70	0,53
4%1M:1S	46,40 ± 0,50	0,21
8%1M:1S	200,77 ± 1,08	0,46
4%4M:1S	66,48 ± 1,53	0,30
8%4M:1S	57,55 ± 1,49	0,13
4%1M:0S	56,66 ± 1,08	0,26
8%1M:0S	61,12 ± 0,55	0,14

A fração de átomos expostos, fae, foi definida como a razão do número de mols de oxigênio molecular adsorvido por grama de amostra pelo número de mols de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por grama de catalisador. Não há uma tendência regular na fração de átomos expostos (Figura 14). Em alguns sólidos o aumento do teor de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resultou um aumento na fae ao passo que em outros um aumento no teor de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> resultou em uma queda na fae. Exceto para a SiO<sub>2</sub> porosa, a fae foi de 0,26±0,05 nos catalisadores com 4% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sugerindo que as partículas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> devem ter tamanhos semelhantes em todos os suportes independentemente do teor de SiO<sub>2</sub>. No caso de SiO<sub>2</sub> porosa, como a fração de mesoporos era maior, os poros menores

podem ter sido preenchidos preferencialmente com a obstrução de alguns deles pela formação das partículas de  $V_2O_5$  no seu interior. Esse resultado está de acordo com a maior redução na área superficial desse suporte com a introdução de  $V_2O_5$  quando comparado com os demais sólidos que tiveram uma fração de mesoporos menor antes da introdução de  $V_2O_5$ . Para os catalisadores com 8% de  $V_2O_5$ , ao contrário, a fae passa por um máximo com o teor de  $SiO_2$  no suporte.

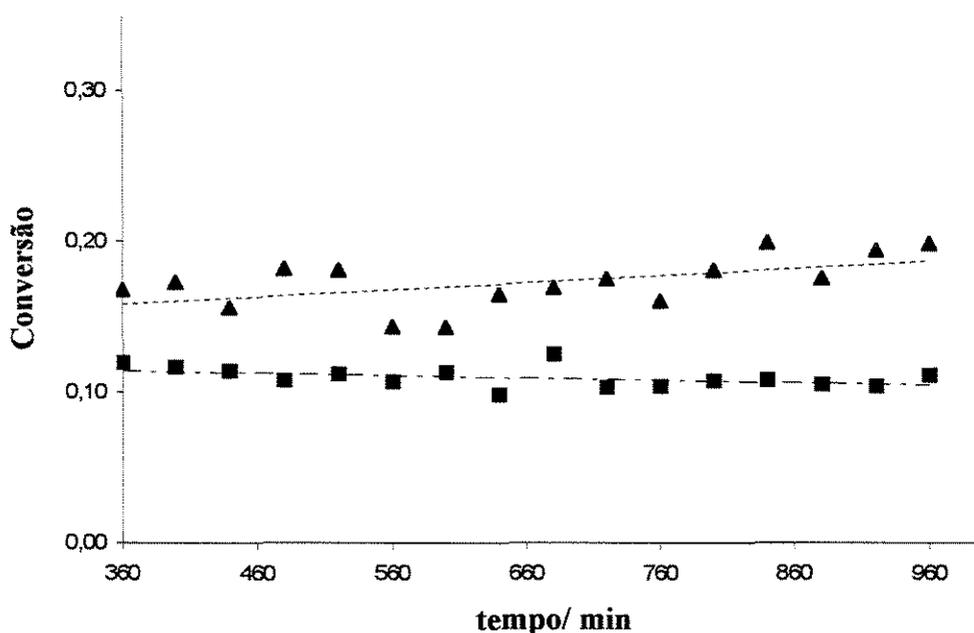


**Figura 14:** Fração de átomos expostos, com teor de  $SiO_2$  em 4% $V_2O_5$ /suporte (■) e 8% $V_2O_5$ /suporte (▲), 4% $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub>P (◇), 8% $V_2O_5$ /SiO<sub>2</sub>P (○).

A fração de átomos expostos para  $V_2O_5$  suportados sobre a sílica amorfa diminui com o aumento da quantidade de  $V_2O_5$  o mesmo ocorrendo com a área superficial. A área superficial do catalisador contendo 4% de  $V_2O_5$  sobre sílica amorfa é o dobro da área do catalisador contendo 4% de  $V_2O_5$  sobre sílica porosa. A fração de átomos expostos também foi o dobro para o catalisador contendo 4% de  $V_2O_5$  sobre sílica amorfa. Com 8% de  $V_2O_5$  sobre sílica amorfa houve uma queda acentuada na fração de átomos expostos indicando a formação de grandes partículas cristalinas, já que este tipo de sílica não possui mesoporos e macroporos que ajudam na dispersão do óxido metálico na fase de impregnação da solução

aquosa. O mesmo comportamento não se repete para a sílica porosa com 8% de  $V_2O_5$ , a diminuição da fração de átomos expostos é bem menor. Uma menor fração de átomos expostos resulta de um aumento do tamanho de partícula. Dependendo do tamanho das partículas é possível que vários poros menores do suporte sejam bloqueados resultando numa diminuição do volume de poros e da área superficial.

A reação apresentou uma conversão estável durante os testes catalíticos que a princípio foram realizados por dezesseis horas (Figura 15). Posteriormente os experimentos passaram a ser realizados por seis horas (Figura 16). Algumas pequenas variações na conversão do butano devem-se a uma oscilação na alimentação de butano pela alta sensibilidade as variações da temperatura ambiente.



**Figura 15:** Conversão em relação ao tempo da amostra 4%  $V_2O_5/MgO$ . Conversão de butano (▲) e oxigênio (■).

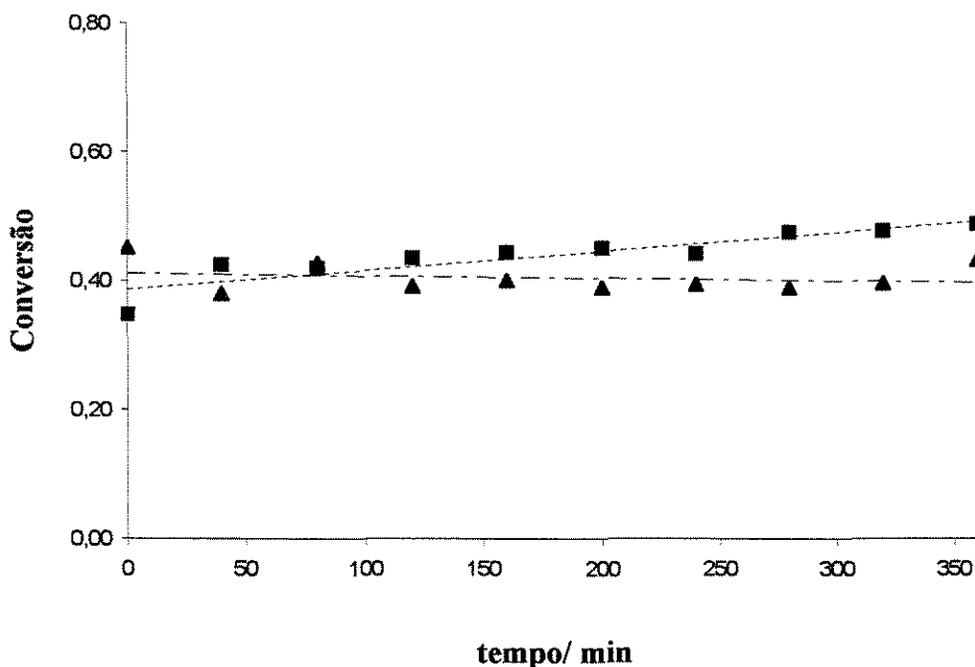


Figura 16: Conversão em relação ao tempo da amostra 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P. Conversão de butano (▲) e oxigênio (■).

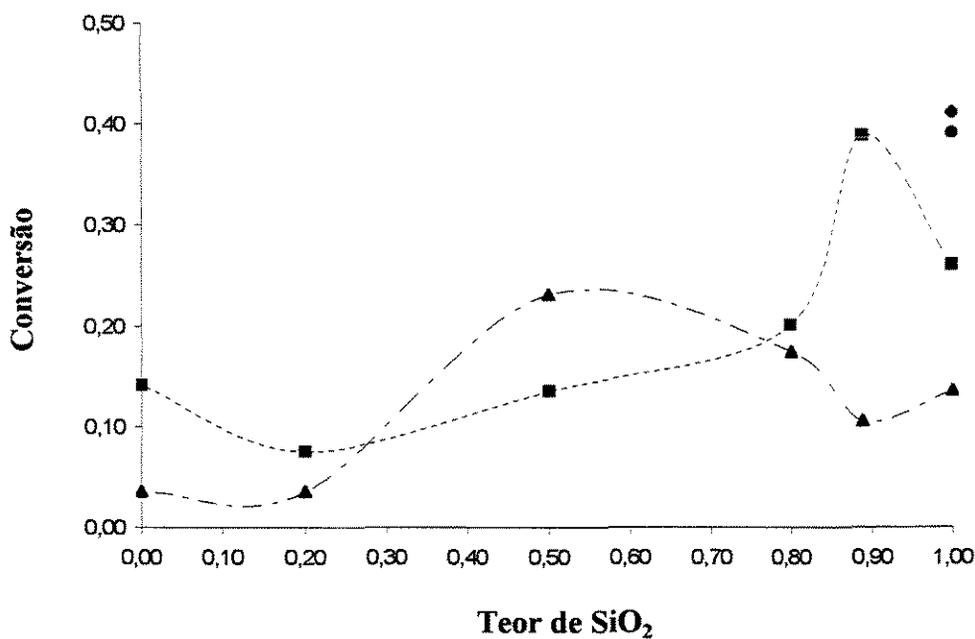
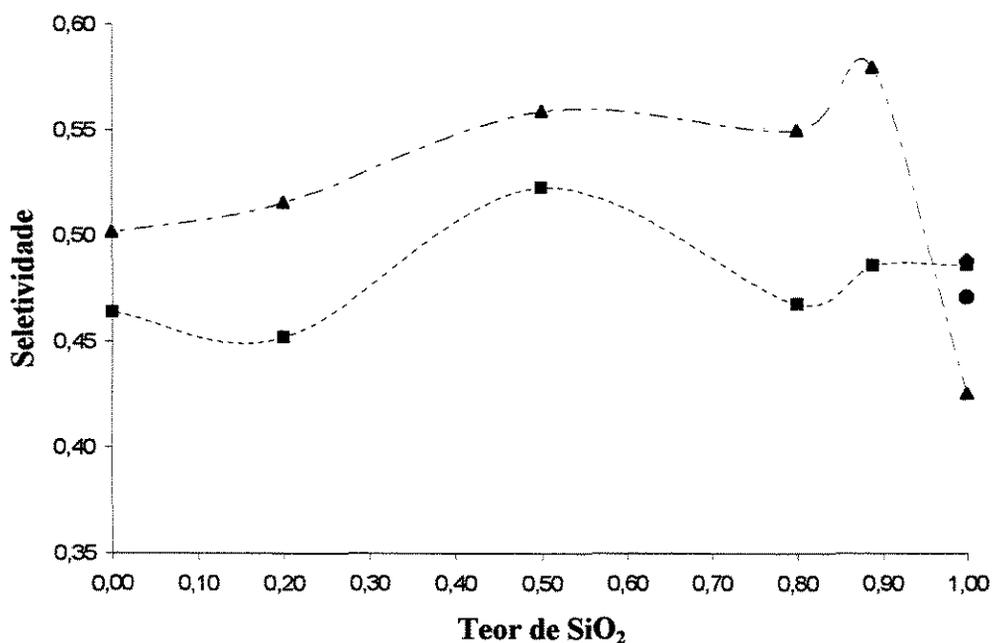
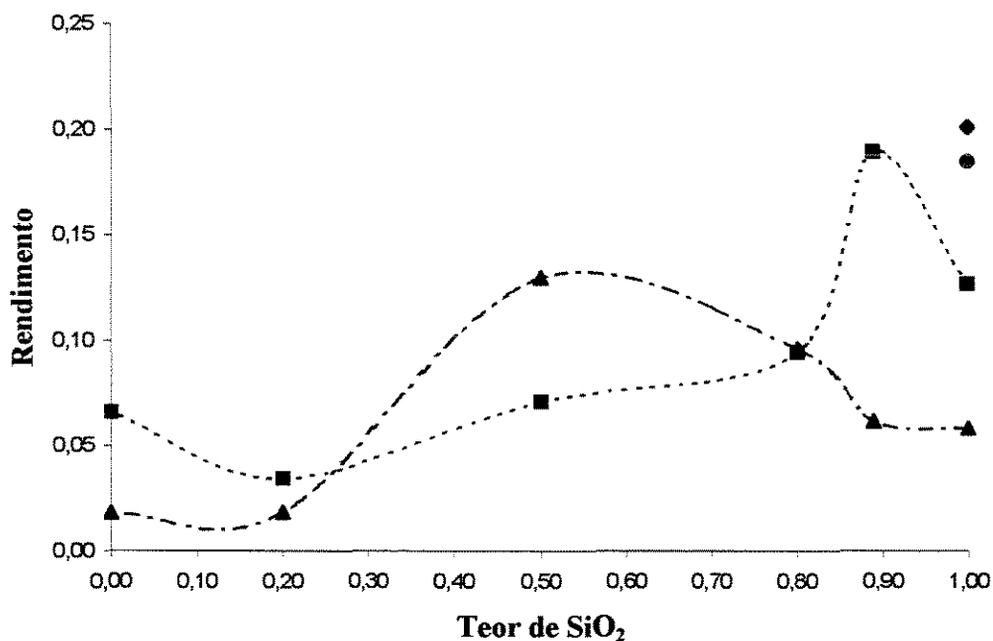


Figura 17: Conversão em relação ao teor de sílica. 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (■); 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (▲); 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◆); 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◐).



**Figura 18:** Seletividade a anidrido maleico em relação ao teor de sílica. 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (■); 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (▲); 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◆); 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (●).



**Figura 19:** Rendimento em relação ao teor de sílica. 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (■); 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (▲); 4% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◆); 8% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (●).

**Tabela 8:** Conversão e Seletividade.

	Conversão		Seletividade
	n-Butano	Oxigênio	Anidrido Maleico
4%SiO <sub>2</sub> A	0,2603	0,3199	0,4865
8%SiO <sub>2</sub> A	0,1361	0,1211	0,4258
4%SiO <sub>2</sub> P	0,4112	0,3865	0,4882
8%SiO <sub>2</sub> P	0,3911	0,2306	0,4714
4%1M:8S	0,3887	0,2183	0,4861
8%1M:8S	0,1056	0,1041	0,5802
4%1M:4S	0,2010	0,0949	0,4681
8%1M:4S	0,1744	0,1737	0,5501
4%1M:1S	0,1351	0,0100	0,5229
8%1M:1S	0,2316	0,1010	0,5592
4%4M:1S	0,0753	0,0237	0,4521
8%4M:1S	0,0354	0,0174	0,5158
4%1M:0S	0,1411	0,1165	0,4638
8%1M:0S	0,0354	0,0174	0,5016

Os catalisadores com teor de 4% de vanádio apresentaram uma conversão mais elevada do que os sólidos com 8% de vanádio, com exceção do catalisador com 50% de sílica. Os suportados em sílica porosa não tiveram uma diferença muito grande em relação ao teor de vanádio, mas em comparação aos catalisadores suportados em sílica amorfa a conversão foi superior a maioria das amostras e equivalente somente ao catalisador com 8% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 89% de sílica amorfa (Figura 17, Tabela 8).

Os produtos formados na reação foram CO, CO<sub>2</sub>, buteno, butadieno e anidrido maleico. Todos foram quantificados e utilizados para determinar a seletividade a anidrido maleico. A seletividade apresentou um comportamento oposto ao da conversão, os catalisadores mais seletivos foram os impregnados com 8% de vanádio nos suportes mistos de sílica amorfa com exceção do suportado em sílica amorfa pura que apresentou a seletividade mais baixa de todas as amostras (Figura 18). O catalisador mais seletivo foi o 8% vanádio com o teor de sílica de 0,89, que apresentou uma conversão de 10,56% (Tabela 8).

Considerando o rendimento das reações os catalisadores impregnados com 4% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram um rendimento maior que os impregnados com 8% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, demonstrando desta forma serem mais adequados a oxidação parcial do butano. No entanto, o catalisador com 0,50 SiO<sub>2</sub> amorfa (presença da fase periclase) teve um comportamento oposto aos demais catalisadores, apresentando um resultado semelhante aos catalisadores impregnados com 8% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, assim como o catalisador com teor de sílica de 0,80 cujo rendimento foi igual para os dois teores de vanádio. A sílica porosa apresentou um rendimento elevado em comparação aos demais catalisadores para os dois teores de vanádio (Figura 19).

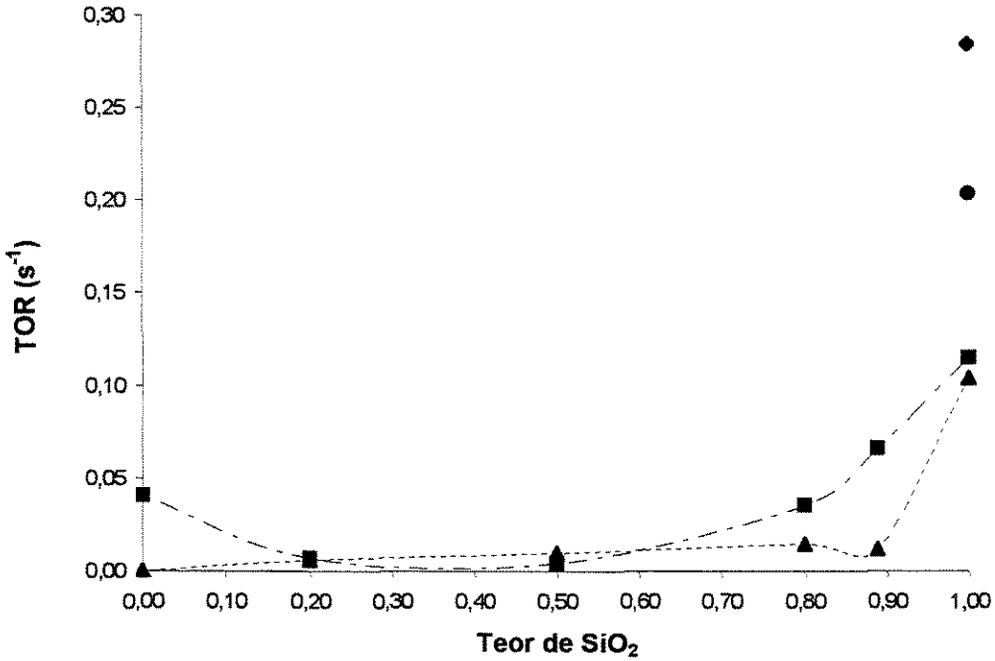


Figura 20: Taxa de Giro em relação ao teor de sílica. 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (■); 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A (▲); 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (◆); 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P (●).

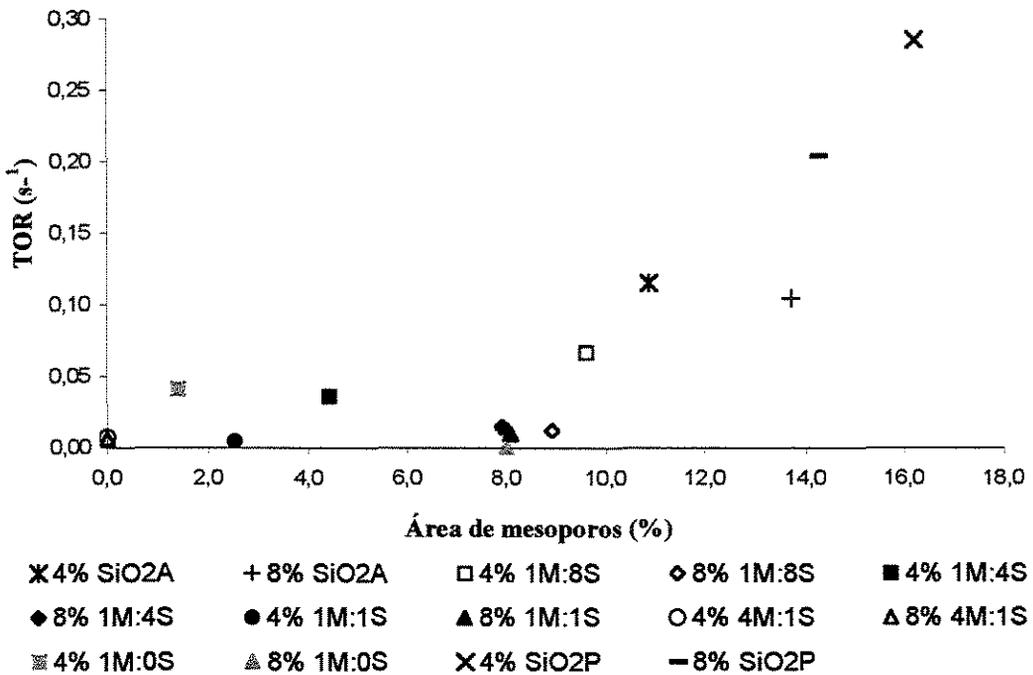


Figura 21: Taxa de Giro em função da Porcentagem da Área de Mesoporos.

Os resultados das taxas de giro de  $O_2$  (Figura 20) mostraram uma tendência de queda da taxa em relação ao suporte utilizado. Com a diminuição do teor de sílica houve uma diminuição da taxa de giro, ao contrário do teor de  $V_2O_5$ , que dependendo do suporte teve a mesma taxa de giro tanto para os catalisadores contendo 4% de  $V_2O_5$  quanto para aqueles contendo 8% de  $V_2O_5$ , sugerindo que a influência do suporte foi maior que a influência do teor de vanádio, ou que a da fração de átomos expostos.

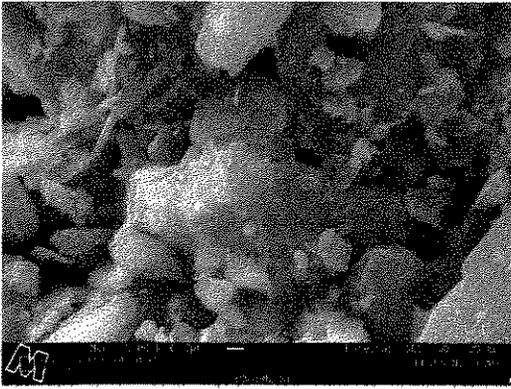
A sílica porosa apresenta a menor fração de átomos expostos. No entanto, possui as maiores taxas de reação e de giro para o oxigênio. Ao contrário, o catalisador 8% 1M:8S apresentou um valor alto da fração de átomos expostos, mas as taxas de reação e de giro foram baixas. O mesmo não aconteceu com o catalisador 4% 1M:8S, cuja taxa de giro foi pelo menos 5,5 vezes maior do que 8% 1M:8S e apresentou uma fração de átomos expostos  $\approx 0,3$ . No entanto, este catalisador apresentou também uma maior percentagem de mesoporos, sugerindo uma tendência entre a taxa de giro e a fração da área de mesoporos (Figura 21). À medida que aumenta a fração de mesoporos no catalisador a taxa de giro aumenta sugerindo que as reações desse processo necessitam de vários sítios ativos situados próximos entre si. Apesar de especulativo, a fração de mesoporos no catalisador parece ser um fator importante para a reação de oxidação parcial de butano. Outros fatores incluem a acidez do suporte e a interação das partículas de  $V_2O_5$  com o suporte, mas que necessitam mais estudos para a avaliação de sua importância nessa reação.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que a superfície do catalisador não possuía uma ordenação e característica definida, mas percebeu-se, que a dispersão dos elementos na superfície foi alta, com algumas diferenças de distribuição entre um suporte e outro (Figuras X e Y). A sílica amorfa com 8% de  $V_2O_5$  apresentou uma concentração maior de vanádio nas regiões onde a sílica estava em menores quantidades, o que pode estar indicando uma repulsão entre os dois elementos, observou-se também que o oxigênio localiza-se na superfície da sílica. Para a amostra de sílica porosa 8% de  $V_2O_5$  todos os elementos possuem uma

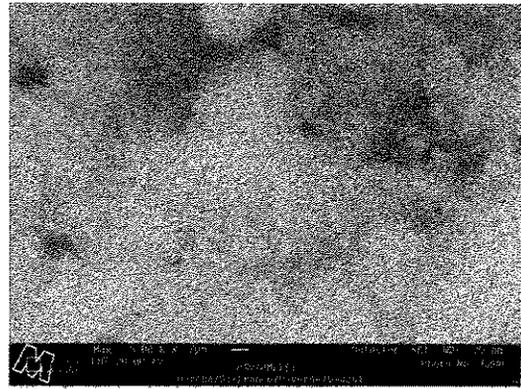
distribuição uniforme na superfície, sendo talvez este o motivo pelo qual a sílica porosa apresentou o maior rendimento nos testes catalíticos.

O suporte misto sílica-magnésio (1Mg:1Si) apresentou uma característica diferente em relação ao elemento fósforo, pois ficou mais concentrado na região onde a presença de sílica não era acentuada, mas onde o magnésio era mais intenso. Isto pode indicar uma preferência do ácido fosfórico em relação ao magnésio presente no suporte do que em relação à sílica.

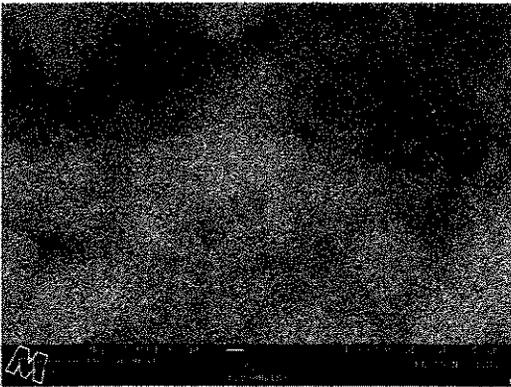
A utilização do EDS (*energy-dispersive spectrometer*) permitiu a confirmação da composição dos catalisadores através da obtenção do espectro dos elementos (Intensidade  $\times$  Energia (keV)). A técnica baseia-se no fato dos raios-x criarem espaços vazios de pares de elétrons em um semicondutor intrínseco. Este vazio eletrônico é trocado pela voltagem do eletrodo coletor para a medição como um pulso, quanto maior a energia dos raios-x, maior a carga do pulso. O pulso é então amplificado e registrado como intensidade na banda de energia apropriada [54]. Para as amostras analisadas (Figuras W e Z) pode-se observar os elementos, oxigênio em 0,48 keV, magnésio em 1,20 keV, o silício em 1,68 keV, o fósforo em 1,94 keV e o vanádio em 4,86 keV. Foram identificados outros dois elementos, ouro e o paládio, que são os constituintes da liga utilizada na metalização, mas que não interferem na análise. Para todos os outros catalisadores o espectro obtido confirmou a presença somente dos compostos desejados nos catalisadores VPO.



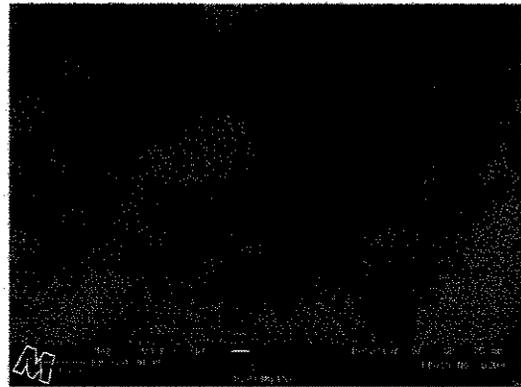
**Figura 22:** Microfotografia Superficial (SE) do catalisador VPO suportado em Sílica Amorfa



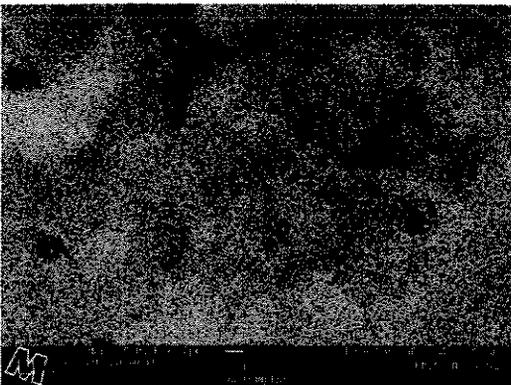
**Figura 23:** Mapeamento Superficial dos elementos Si (amorfa), V, P, O.



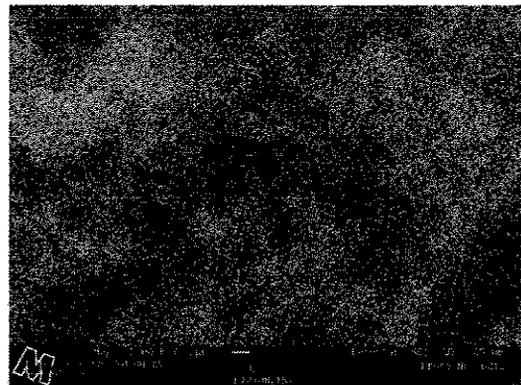
**Figura 24:** Mapeamento Superficial da Sílica Amorfa.



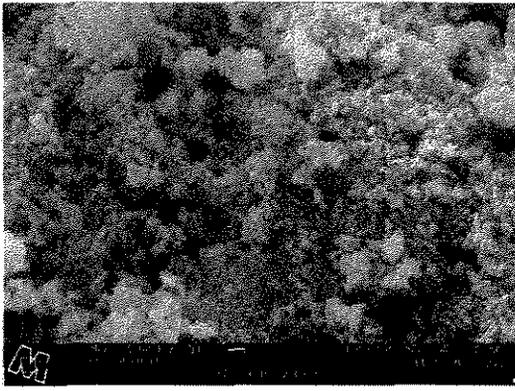
**Figura 25:** Mapeamento Superficial do Oxigênio no suporte de sílica amorfa .



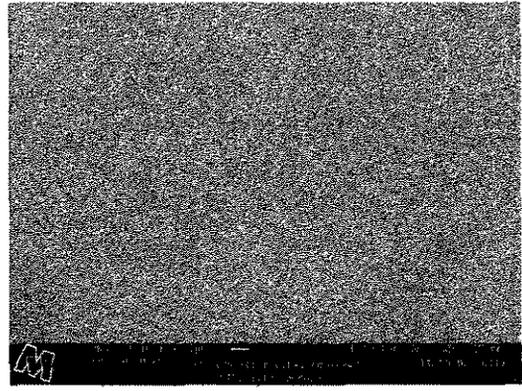
**Figura 26:** Mapeamento Superficial do Fósforo no suporte de sílica amorfa .



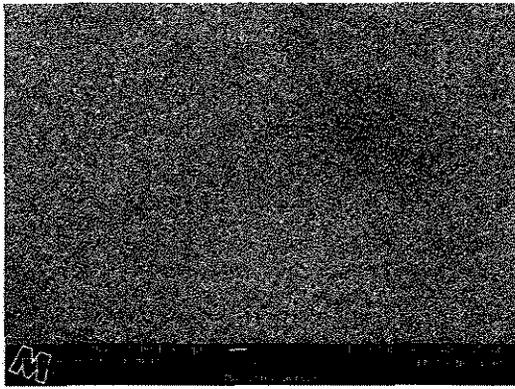
**Figura 27:** Mapeamento Superficial do Vanádio no suporte de sílica amorfa .



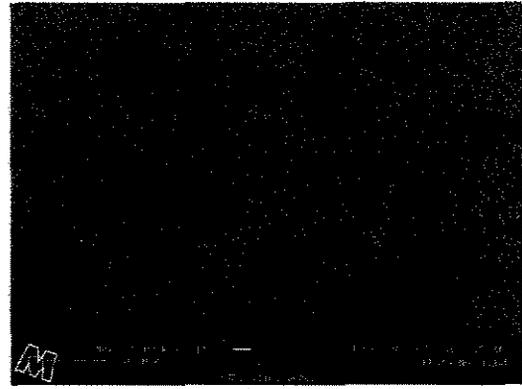
**Figura 28:** Microfotografia Superficial (SE) do catalisador VPO suportado em sílica porosa.



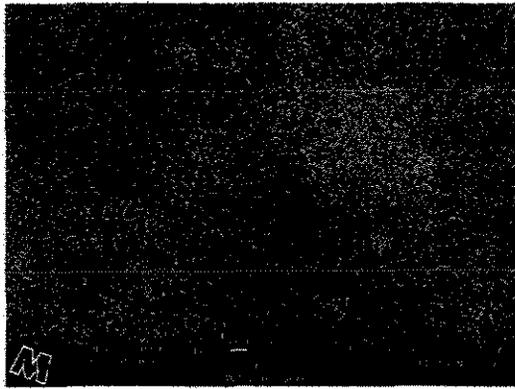
**Figura 29:** Mapeamento Superficial dos elementos Si (porosa), V, P, O.



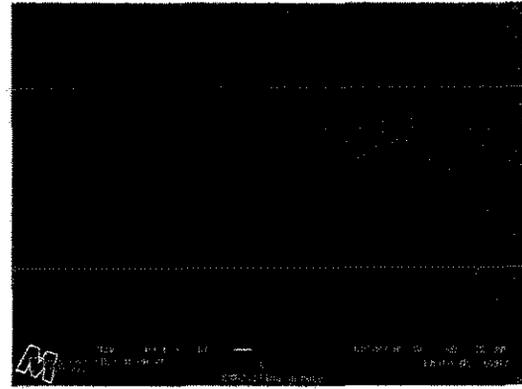
**Figura 30:** Mapeamento Superficial da Sílica Porosa.



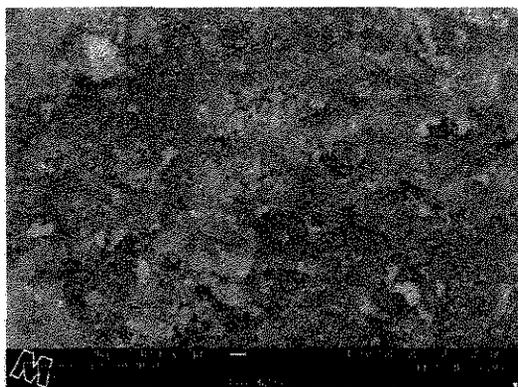
**Figura 31:** Mapeamento Superficial do Oxigênio suportado em Sílica Porosa.



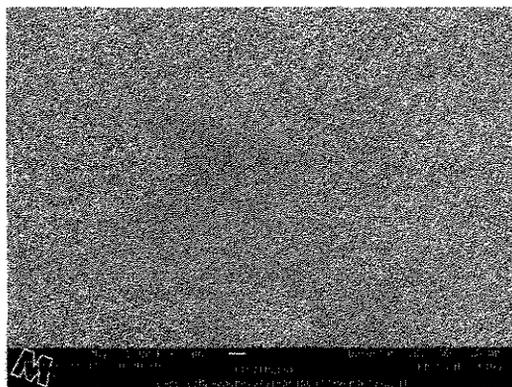
**Figura 32:** Mapeamento Superficial do Fósforo suportado em Sílica Porosa.



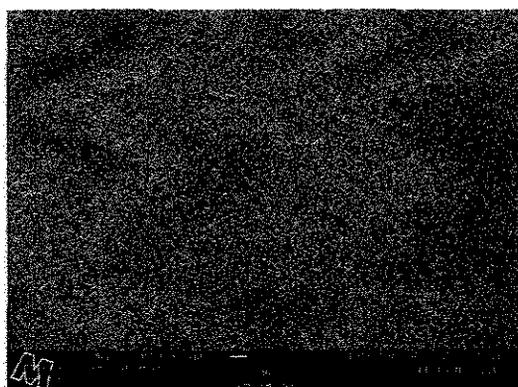
**Figura 33:** Mapeamento Superficial do Vanádio suportado em Sílica Porosa.



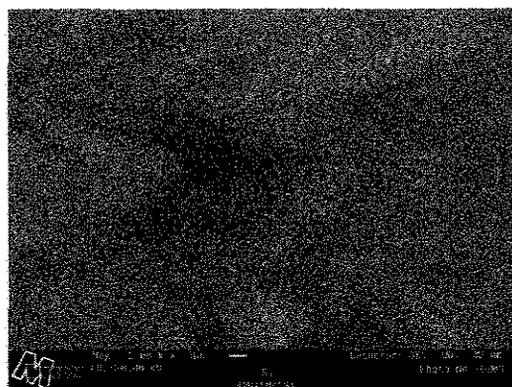
**Figura 34:** Microfotografia Superficial (SE) do catalisador VPO no suporte 1Mg:1Si.



**Figura 35:** Mapeamento Superficial dos elementos Si (amorfa), MgO, V, P, O.



**Figura 36:** Mapeamento Superficial do Magnésio.



**Figura 37:** Mapeamento Superficial da Sílica Amorfa.



**Figura 38:** Mapeamento Superficial do Oxigênio no suporte 1Mg:1Si.



**Figura 39:** Mapeamento Superficial do Fósforo no suporte 1Mg:1Si.



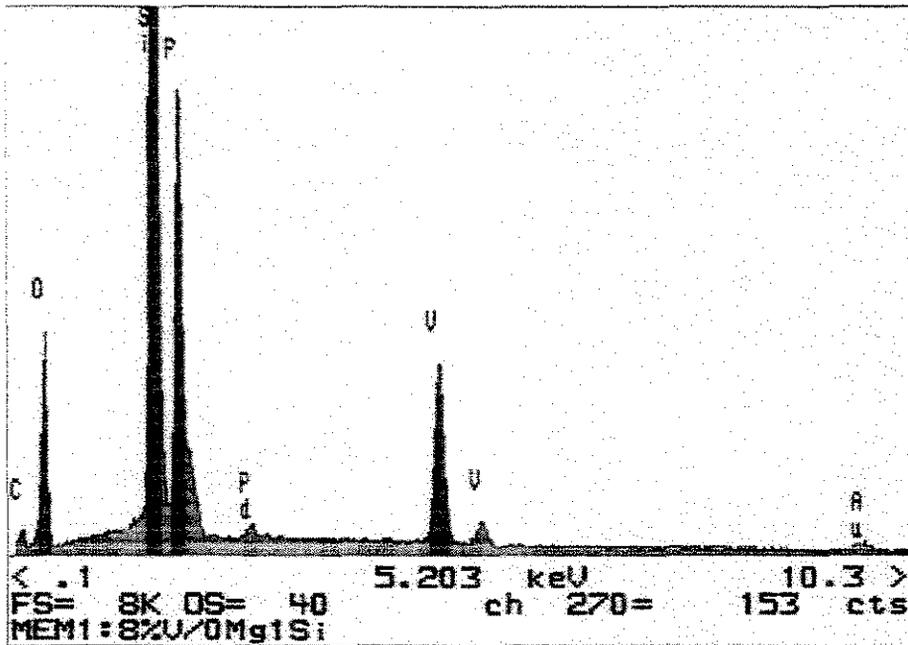


Figura 41: EDS da amostra 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>A

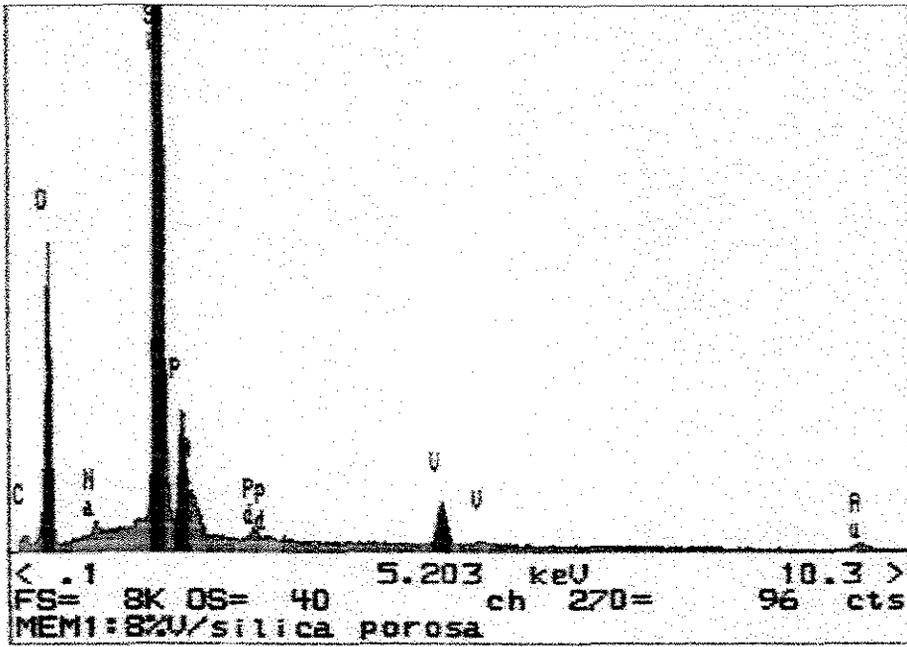


Figura 42: EDS da amostra 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>P

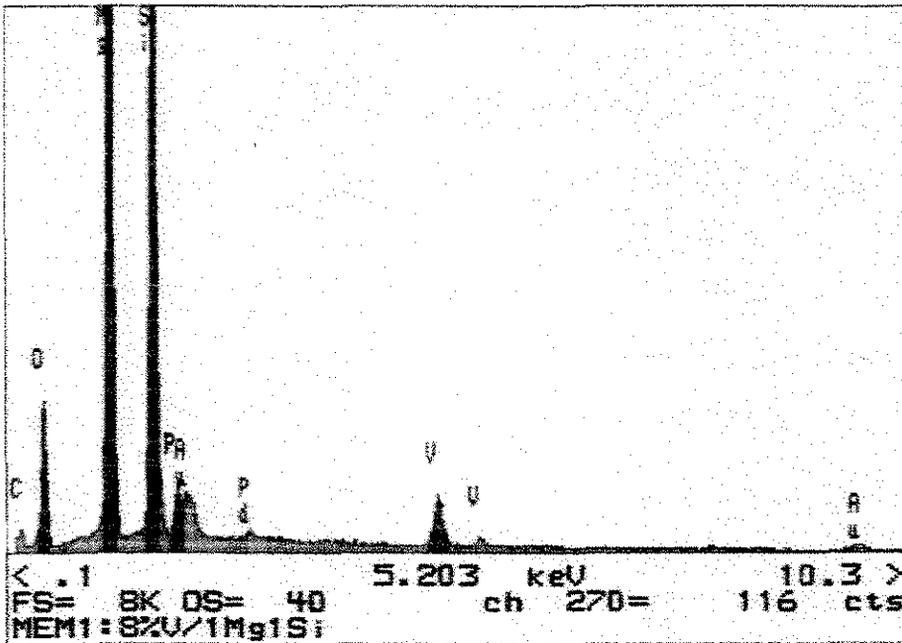


Figura 43: EDS da amostra 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/1Mg:1SiO<sub>2</sub>A

## **Capítulo 5**

### **Conclusões**

A reação de oxidação parcial do n-butano para anidrido maleico em catalisadores VPO apresentou conversão e seletividade a anidrido maleico de acordo com as informações encontradas na literatura. Com a variação na razão Mg:Si da composição do suporte pode-se observar que este fator teve uma grande influência na estrutura final do catalisador e na obtenção dos dados cinéticos.

Foram identificadas somente duas fases cristalinas através de difração de raios-X, a fase periclase para o suporte de magnésio puro e a fase silicato de magnésio para a razão 1Mg:1Si. As demais amostras apresentaram o halo característico da sílica amorfa. Todos os catalisadores não apresentaram variações nos difratogramas após a impregnação, indicando que o vanádio foi bem disperso na superfície e que as partículas são inferiores a 5 nm.

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura confirmou esta característica estrutural, não há uma fase cristalina e somente a formação de um material amorfo com fase ativa bem dispersa. Através do EDS foi confirmada a presença das substâncias adicionadas ao suporte.

A percentagem de área de mesoporos favoreceu a taxa de giro da reação, a sílica porosa com 4% e 8% de pentóxido de vanádio apresentou a maior taxa de giro e a maior percentagem de área de mesoporos, demonstrando ser este o catalisador com maior rendimento. Considerando os suportes constituídos de sílica amorfa e óxido de magnésio, observou-se que para estas amostras o acréscimo de óxido de magnésio fez com que a taxa de giro diminuísse. Os catalisadores 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0Mg:1Si, 4%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1Mg:8Si e 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1Mg:1Si apresentaram um rendimento superior as demais amostras, o que não significa as maiores taxas de giro, pois o catalisador 8%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-1Mg:1Si apesar de eficiente apresentou uma taxa de giro inferior aos demais.

Os catalisadores VPO mostraram-se adequados à reação de oxidação de n-butano nas condições utilizadas neste trabalho. Apresentaram alta estabilidade em relação ao tempo e a existência de mesoporos para esta reação indicou ser um fator muito importante.

## **Capítulo 6**

### **Sugestões**

Para que haja um melhor entendimento dos catalisadores VPO e de suas propriedades as análises como Raman, EXAFS, ESR, TEM e TPR podem ser utilizadas. Assim, seria possível a determinação do estado de oxidação do vanádio, a dispersão dos elementos e a interação entre eles.

Outra proposta de trabalho para este tipo de oxidação seria a utilização de um outro suporte como o material MCM-41 com alumínio, que recentemente foi testado por Weiyang et al. [54], desta forma seria feita uma comparação da porosidade dos suportes para determinar a real influência desta propriedade do sólido para a oxidação parcial; uma vez que o suporte MCM-41 possui características definidas de porosidade. É um material mesoporoso (20-100 nm) em um arranjo ordenado de poros hexagonais.

## **Capítulo 7**

### **Referências Bibliográficas**

- [1] WEISS, J. M., DOWNS, C. R. *Ind. Eng. Chem.*, 12, 228 (1920).
- [2] JOHNSON, J. W., JOHNSTON, D. C., JACOBSON, A. J. Preparation of  $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and its transformation to the maleic anhydride catalyst  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ . *Preparation of Catalysts IV*, p. 181-190, 1987.
- [3] HODNETT, B. K. Vanadium-phosphorus oxide catalysts for the selective oxidation of  $\text{C}_4$  hydrocarbons to maleic anhydride. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.27, n.3, p.373-424, 1985.
- [4] CENTI, G., TRIFIRÒ, F., EBNER, J. R., FRANCHETTI, V. M. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from  $\text{C}_4$  hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide. *Chem. Rev.*, v.88, p.55-80, 1988.
- [5] BUSCA, G., CAVANI, F., CENTI, G., TRIFIRÒ, F. Nature and mechanism of formation of vanadyl pyrophosphate active phase in n-butane selective oxidation. *Journal of Catalysis*, v.99, p.400-414, 1986.
- [6] WACHS, I. E., WECKHUUSEN, B. M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. *Applied Catalysis A: General*, v.157, p.67-90, 1997.
- [7] MISONO, M., MIYAMOTO, K., TSUJI, K., GOTO, T., MIZUNO, N., OKUHARA, T. Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride over well-characterized vanadium-phosphorus mixed oxides. *New Developments in Selective Oxidation*, p.605-615, 1990.
- [8] OKUHARA, T., MISONO, M. Key reaction steps and active surface phase of vanadyl pyrophosphate for selective oxidation of butane. *Catalysis Today*, v.16, p.61-67, 1993.
- [9] TRIFIRÒ, F. Key properties of V-P mixed oxides in selective oxidation of  $\text{C}_4$  and  $\text{C}_5$  n-paraffins. *Catalysis Today*, v.16, p.91-98, 1993.
- [10] OYAMA, S. T. Factors Affecting Selectivity in Catalytic Partial Oxidation and Combustion Reactions. Cap. I, p.3-19.
- [11] HABER, J., Selectivity in Heterogeneous Catalytic Oxidation of Hydrocarbons, Cap. II, p.20-33.

- [12] MATSUURA, I. Vanadyl pyrophosphate as an acidic and oxidic catalysts. *Catalysis Today*, v.16, p.123-129, 1993.
- [13] OWENS, L., KUNG H. H. The effect of loading of vanadia on silica in the oxidation of butane. *Journal of Catalysis*, v.144, p.202-213, 1993.
- [14] MOTA, S., ABON, M., VOLTA, J. C., DALMON, J. A. Selective oxidation of n-butane on a V-P-O catalyst: study under fuel-rich conditions. *Journal of Catalysis*, v.193, p.308-318, 2000.
- [15] EBNER, J. R., THOMPSON, M. R. An active site hypothesis for well-crystallized vanadium phosphorus oxide catalyst systems. *Catalysis Today*, v.16, p.51-60, 1993.
- [16] WACHS, I. E., JEHNG, J.-M., DEO, G., WECKHUYSEN, B. M., GULIANTS, V. V., BENZIGER, J. B., SUNDARESAN, S. Fundamental studies of butane oxidation over model-supported vanadium oxide catalysts: molecular structure-reactivity relationships. *Journal of Catalysis*, v.170, p.75-88, 1997.
- [17] MILLS, P. L., RANDALL, H. T., MCCRACKEN, J. S. Redox kinetics of VOPO<sub>4</sub> with butane and oxygen using the TAP reactor system. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.3709-3721, 1999.
- [18] SATSUMA, A., TANAKA, Y., HATTORI, T., MURAKAMI, Y. Activity of surface species of (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the oxidation of n-butane. *Applied Surface Science*, v.121/122, p.496-499, 1997.
- [19] ZHANG-LIN, Y., FORISSIER, M., VÉDRINE, J. C., VOLTA, J. C. On the mechanism of n-butane oxidation to maleic anhydride on VPO catalysts, II. Study of the evolution of the VPO catalysts under n-butane, butadiene and furan oxidation conditions. *Journal of Catalysis*, v.145, p.267-275, 1994.
- [20] ALBONETTI, S., CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VENTUROLI, P., CALESTANI, G., GRANADOS, M. L., FIERRO, J. L. G. A comparison of the reactivity of "nonequilibrated" and "equilibrated" V-P-O catalysts: structural evolution, surface characterization, and reactivity in the selective

- oxidation of n-butane and n-pentane. *Journal of Catalysis*, v.160, p.52-64, 1996.
- [21] GULIANTS, V. V., BENZIGER, J. B., SUNDARESAN, S., WACHS, I. E., JEHN, J.-M., ROBERTS, J. E. The effect of the phase composition of model VPO catalysts for partial oxidation of n-butane. *Catalysis Today*, v.28, p.275-295, 1996.
- [22] CAVANI, F., LIGI, S., MONTI, T., PIERELLI, F., TRIFIRÒ, F., ALBONETTI, S., MAZZONI, G. Relationship between structural/surface characteristics and reactivity in n-butane oxidation to maleic anhydride. The role of  $V^{3+}$  species. *Catalysis Today*, v.61, p.203-210, 2000.
- [23] CAVANI, F., CENTI, G., TRIFIRÒ, F. Structure sensitivity of the catalytic oxidation of n-butane to maleic anhydride. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.492-494, 1985.
- [24] OVERBEEK, R. A., PEKELHARING, A. R. C. J., VAN DILLEN, A. J., GEUS, J. W. Preparation, characterization and testing of newly developed silica-supported V-P-O catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.135, p.231-248, 1996.
- [25] BUENO, J. M. C., BETHKE, G. K., KUNG, M. C., KUNG, H. H. Supported VPO catalysts for selective oxidation of butane III: Effect of preparation procedure and  $SiO_2$  support. *Catalysis Today*, v.43, p.101-110, 1998.
- [26] WILDBERGER, M. D., MALLAT, T., GÖBEL, U., BAIKER, A. Oxidation of butane and butadiene to furan over vanadia-silica mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.168, p.69-80, 1998.
- [27] KEIL, F. J. Diffusion and reaction in porous networks. *Catalysis Today*, v.53, p.245-258, 1999.
- [28] GULIANTS, V. V. Structure-reactivity relationships in oxidation of  $C_4$  hydrocarbons on supported vanadia catalysts. *Catalysis Today*, v.51, p.255-268, 1999.

- [29] INUMARU, K., MISONO, M., OKUHARA, T. Structure and catalysis of vanadium oxide overlayers on oxide supports. *Applied Catalysis A: General*, v.149, p.133-149, 1997.
- [30] BLASCO, T., NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 157, p.117-142, 1997.
- [31] WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, v.27, p.437-455, 1996.
- [32] KUNG, H. H., KUNG, M. C. Oxidative dehydrogenation of alkanes over vanadium-magnesium-oxides. *Applied Catalysis A: General*, v.157, p.105-116, 1997.
- [33] SAID, A. A., Abd EL-WAHAB, M. M. M. Structures accompanying the solid-solid interactions in the  $V_2O_5$ -MgO system. *Thermochimica Acta*, v.249, p.313-323, 1995.
- [34] ARENA, F., FRUSTERI, F., PARMALIANA, A. Structure and dispersion of supported-vanadia catalysts. Influence of the oxide carrier. *Applied Catalysis A: General*, v.176, p.189-199, 1999.
- [35] CLARK, G. M., MORLEY, R. A study of the MgO- $V_2O_5$  system. *Journal of Solid State Chemistry*, v.16, p.429-435, 1976.
- [36] CORMA, A., NIETO, J. M. L., PAREDES, N. Preparation of V-Mg-O catalysts: Nature of active species precursors. *Applied Catalysis A: General*, v.104, p.161-174, 1993.
- [37] NIETO J. M. L., DEJOZ, A., VASQUEZ, M. I., O'LEARY, W., CUNNINGHAM, J. Oxidative dehydrogenation of n-butane on MgO-supported vanadium oxide catalysts. *Catalysis Today*, v.40, p.215-228, 1998.
- [38] LEMONIDOU, A. A. Oxidative dehydrogenation of  $C_4$  hydrocarbons over VMgO catalyst – kinetic investigations. *Applied Catalysis A: General*, v.216, p.277-284, 2001.

- [39] GIRGIS, B. S., YOUSSEF, A. M., ALAYA, M. N. Studies on the mixed oxide catalyst MgO-SiO<sub>2</sub>. I-Texture variations in relation to composition and thermal treatment. *Bulletin de la Société Chimique de France*, n.11-12, p.1722-1726, 1976.
- [40] GIRGIS, B. S., YOUSSEF, A. M., ALAYA, M. N. Studies on the mixed catalyst MgO-SiO<sub>2</sub>. II-Hydrothermal treatment and simultaneous changes in texture and structure. *Bulletin de la Société Chimique de France*, n.9-10, p.880-885, 1977.
- [41] GIRGIS, B. S., YOUSSEF, A. M., ALAYA, M. N. Studies on the mixed oxide catalyst MgO-SiO<sub>2</sub>. III- Acid-base characteristics of thermally treated solids. *Bulletin de la Société Chimique de France*, n.3-4, p.63-67, 1979.
- [42] SOLSONA, B., DEJOZ, A., VÁSQUEZ M. I., MÁRQUEZ, F., NIETO, J. M. L. SiO<sub>2</sub>-supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalysts for the oxydehydrogenation of short chain alkanes. *Applied Catalysis A: General*, v.208, p.99-110, 2001.
- [43] HUTCHINGS, G. J. Vanadium Phosphorus oxide catalysts for the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride. *Catalysis Today*, v.16, p.139-146, 1993.
- [44] HUTCHINGS, G. J., HIGGINS, R. Selective oxidation of n-butane to maleic anhydride with vanadium phosphorus catalysts prepared by comminution in the presence of dispersants. *Applied Catalysis A: General*, v.154, p.103-115, 1997.
- [45] WANG, D., BARTEAU, M. A. Kinetics of butane oxidation by a vanadyl pyrophosphate catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 197, p.17-25, 2001.
- [46] MARTIM, EMERSON. Acoplamento Oxidativo de Metano sobre Catalisadores de Li/MgO-SiO<sub>2</sub>. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 99 p. Tese (Mestrado).
- [47] LEGRACIE, FABIANA BOSCHIERO. Acoplamento Oxidativo de Metano sobre Catalisadores de Li-Mn/MgO-SiO<sub>2</sub>. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 80 p. Tese (Mestrado).

- [48] SIDJABAT, O., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S. The preparation and properties of magnesia catalysts supports. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.56, p.241-245, 1993.
- [49] OYAMA, S. T., GREGORY, T. W., LEWIS, K. B., BELL, A. T., SOMORJAI, G. A. Oxygen chemisorption and laser raman spectroscopy of unsupported and silica-supported vanadium oxide catalysts. *J. Phys. Chem.*, v.93, p.6786-6790, 1989.
- [50] MATSUURA, I., YAMAZAKI, M. Reactivity and structure of vanadyl pyrophosphate as a butane oxidation catalyst. *New Developments in Selective Oxidation*, p.563-571, 1990.
- [51] ABDELOUAHAB, F. B., OLIER R., GUILHAUME, N., LEFEBVRE, F., VOLTA, J. C. A study by in situ laser Raman spectroscopy of VPO catalysts for n-butane oxidation to maleic anhydride. I. Preparation and characterization of pure reference phases. *Journal of Catalysis*, v.134, p.151-167, 1992.
- [52] WEBB, P. A., ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Tecnology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA.
- [53] GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, 1967.
- [54] LYMAN, C. E., NEWBURY, D. E., GOLDSTEIN, J. I., WILLIAMS, D. B., ROMIG, A. D., ARMSTRONG, J. T., ECHLIN, P., FIORI, C. E., JOY, D. C., LIFSHIN, E., PETERS, K. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. Plenum Press, New York and London.
- [55] NIE, W., WANG, X., JI, W., YAN, Q., CHEN, Y., AU, C. T. A study on VPO specimen supported on aluminum-containing MCM-41 for partial oxidation of n-butane to MA. *Catalysis Letters*, v.76, n.3-4, p. 201-206, 2001.



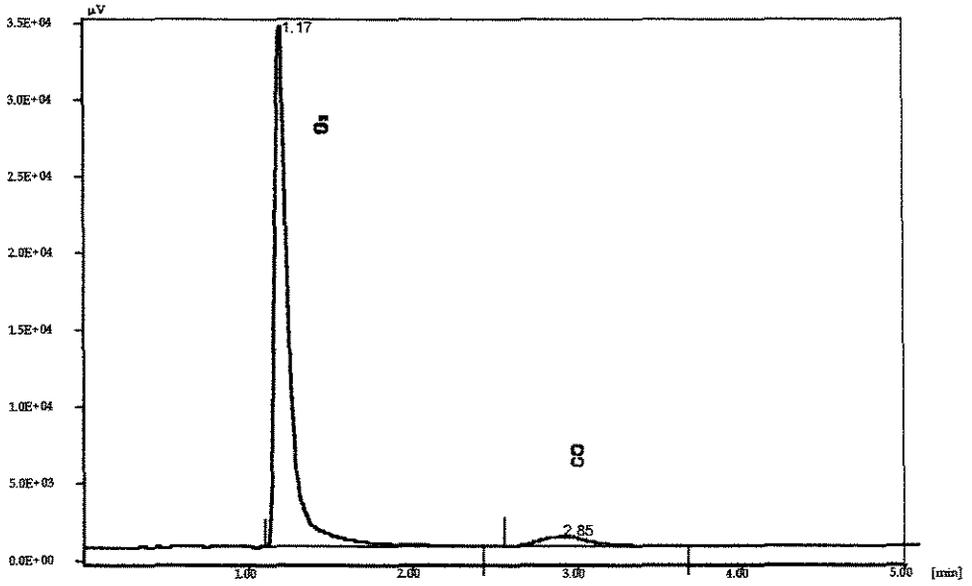


Figura 44: Cromatograma Peneira Molecular 5A.

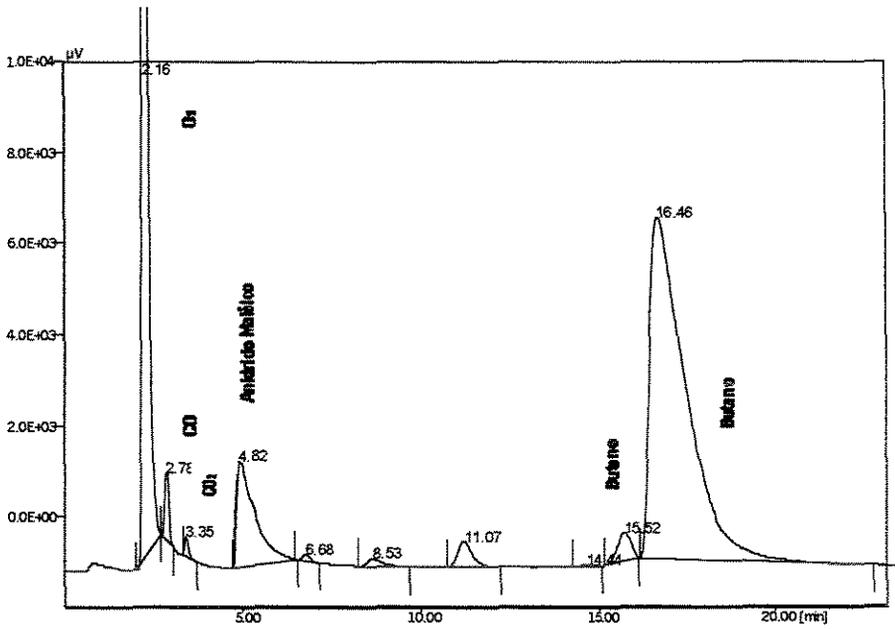
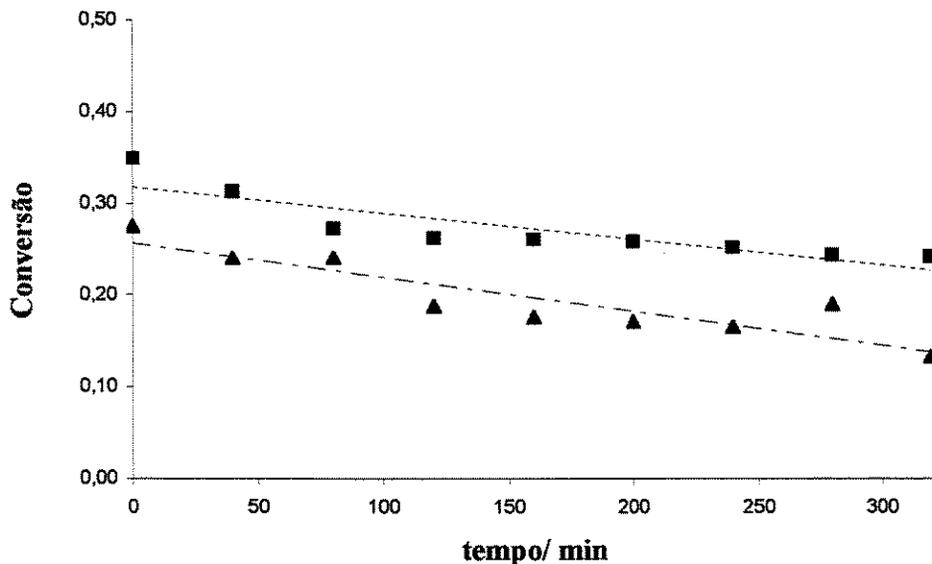
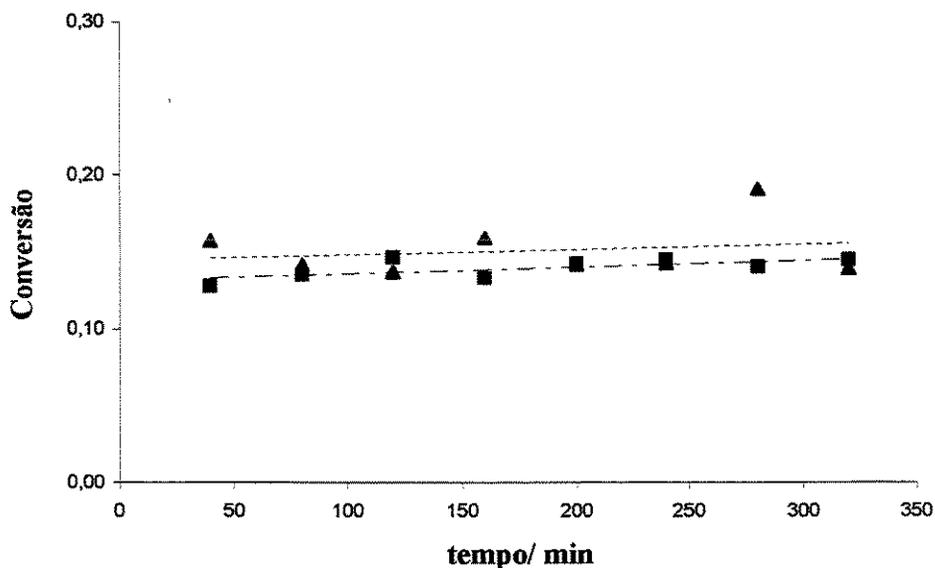


Figura 45: Cromatograma Porapak Q em série com Porapak QS.



**Figura 46:** Conversão em relação ao tempo da amostra 4%  $V_2O_5/SiO_2A$ . Conversão de butano (▲) e oxigênio (■).



**Figura 47:** Conversão em relação ao tempo da amostra 8%  $V_2O_5/SiO_2A$ . Conversão de butano (▲) e oxigênio (■).