

# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE VANÁDIO E POTÁSSIO SOBRE Nb-AI NA DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO

M. A. de OLIVEIRA<sup>1</sup>, J. A. J. RODRIGUES<sup>2</sup> e G. G. CORTEZ<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Escola de Engenharia de Lorena - USP, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-LCP

E-mail para contato: \*cortez@dequi.eel.usp.br

**RESUMO** – Catalisadores baseados em óxidos metálicos têm sido muito utilizados nos últimos anos para a desidrogenação oxidativa de alcanos leves. Dentre os principais catalisadores, estão os sistemas contendo  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  e  $Al_2O_3$ . O processo de desidrogenação oxidativa do propano representa uma via alternativa importante para a produção de propileno utilizando menores temperaturas de reação, porém sua prática vem sendo limitada pela diminuição dos valores de seletividade ao propeno com o aumento da conversão do reagente para altas temperatura de reação. Este trabalho teve como objetivo principal criar uma metodologia de síntese de novos suportes  $Nb_2O_5-Al_2O_3$  e catalisadores  $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$  dopados com potássio para serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de volumetria de  $N_2$ , difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP). A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP).

## 1. INTRODUÇÃO

A desidrogenação catalítica de parafinas é um caminho alternativo para produção de olefinas leves e tem sido usada comercialmente desde a década de 1930, enquanto o processo de desidrogenação catalítica empregando oxigênio (desidrogenação oxidativa) vem sendo aplicado recentemente nos últimos anos (Bhasin et al., 2001; Cherian et al., 2003).

O processo convencional de desidrogenação catalítica de parafinas é um processo endotérmico (com um consequente consumo de combustível para fornecer o calor de reação) e limitado termodinamicamente. Neste contexto, a reação de desidrogenação oxidativa do do propano representa uma via alternativa importante para a produção de propileno, pois é um processo exotérmico e não apresenta limitações termodinâmicas (Bettahar et al., 1996). Catalisadores de óxidos metálicos puros ou suportados têm sido muito utilizados nos últimos anos para a desidrogenação oxidativa de alcanos leves, sendo os mais comuns o óxidos metálicos  $V_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$  suportados. Atualmente a grande maioria dos catalisadores de óxidos inorgânicos apresenta maior atividade catalítica sob elevadas temperaturas, embora nessas condições a seletividade a propeno seja prejudicada pela formação de subprodutos como CO e  $CO_2$ .

Metais alcalinos são frequentemente utilizados como promotores em reações de oxidação seletiva com o objetivo de proporcionar melhores seletividades catalíticas aos mecanismos de reação (Zhao et al., 2006). A adição de potássio, ou metais alcalinos de uma forma geral, em catalisadores de óxidos mistos tem sido reportada como sendo benéfica em termos de seletividade para produção de olefinas na desidrogenação oxidativa do propano e n-butano, em função da redução da acidez e do aumento da basicidade na superfície dos catalisadores (Grzybowska et al., 1994; Lemonidou; Nalbandian; Vasalos, 2000).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos principais avaliar as propriedades texturais de catalisadores  $V_2O_5/Nb_2O_5-Al_2O_3$  e a influência do metal alcalino potássio no sistema V-Nb-Al através de diferentes técnicas de caracterização e na reação de desidrogenação de propano para a produção de propeno.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese dos catalisadores

A alumina foi obtida pelo método de precipitação, a partir de soluções aquosas dos precursores nitrato de alumínio nonahidratado e hidróxido de sódio. O precursor hidróxido de alumínio foi transformado em uma alumina ativa após tratamento térmico a  $600^\circ C$  em forno durante 5 h. A síntese dos suportes  $\gamma NbAl$  ( $\gamma = 15\%$  e  $45\%$  de  $Nb_2O_5$ ) foi realizada por impregnação incipiente em  $\gamma-Al_2O_3$  de uma solução de cloreto de nióbio ( $NbCl_5$ ) dissolvida em etanol anidro. A impregnação foi realizada gotejando-se lentamente, com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*, o volume apropriado da solução de cloreto de nióbio em etanol sobre a amostra de  $Al_2O_3$ , contida em béquer de 250 mL, de modo a não exceder o volume poroso da alumina, garantindo assim uma efetiva absorção da solução pelos poros do sólido. Após o término da impregnação as amostras foram calcinadas a  $600^\circ C$  em forno, sob fluxo de  $O_2$ , por 5h.

Para a impregnação do vanádio nos suportes foi utilizado o método de impregnação via úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de  $NH_4VO_3$  aquecida a  $70^\circ C$ . Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do roto evaporador, foi adicionada a massa do suporte  $\gamma NbAl$  em forma de pó. A massa do sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subsequentes, fosse fixada em 4 átomos de vanádio por  $nm^2$ , o que corresponde a  $16\%$  (p/p) de  $V_2O_5$  em relação ao suporte. Ao final da etapa de impregnação, o pó residual foi seco a  $110^\circ C$  por 24h em estufa, e depois calcinado a  $450^\circ C$  por 5h em forno. O catalisador final foi identificado como  $V/\gamma NbAl$ .

A síntese dos catalisadores dopados com potássio foi realizada através da adição conjunta de KOH e  $NH_4VO_3$  em água aquecida a  $70^\circ C$  num balão do rotoevaporador. Após a dissolução dos reagentes, foi adicionada a massa do suporte  $\gamma NbAl$  em forma de pó, seguindo-se o mesmo procedimento para a síntese dos catalisadores  $V/\gamma NbAl$ . A massa de hidróxido de potássio foi calculada de maneira que a concentração de  $K_2O$  nos catalisadores fosse de  $1,5\%$  (p/p). O catalisador obtido foi identificado como  $KV/\gamma NbAl$ .

## 2.2 Caracterização físico-química

Os produtos obtidos foram caracterizados por volumetria de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ , para obtenção das medidas de áreas superficiais, volume de poros e distribuição de volume de poros, pelos métodos BET e BJH, por difratometria de raios-X, pelo método do pó, para a identificação das fases cristalinas, com auxílio da biblioteca do JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards (PCPDFWIN, 2002) e por redução à temperatura programada (RTP), para determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes nos catalisadores.

## 2.3 Avaliação catalítica na desidrogenação oxidativa do propano

Os catalisadores (150 mg) foram avaliados na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) entre as temperaturas de reação de 300 a  $520^{\circ}\text{C}$ . A mistura de gases  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$  alimentada ao reator foi de 6,1,4 (molar), com fluxos parciais de 25 mL/min, 4,65 mL/min e 18,54 mL/min, respectivamente, resultando num fluxo total de 48 mL/min. O propano e os produtos não convertidos foram analisados por um cromatógrafo gasoso em linha, modelo Varian 450, equipado com um DTC, utilizando-se uma coluna Cromossorb 107 e uma peneira molecular 4A. Os produtos principais de reação foram propeno, água, CO e  $\text{CO}_2$ . A conversão do propano foi calculada a partir de um balanço de quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na saída do reator e no fluxo de alimentação do reagente. Baseado nas concentrações de entrada e saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão total ( $X_A$ ), a seletividade ( $S_p$ ) e o rendimento aos produtos ( $R_p$ ) foram calculados através das seguintes equações:

$$X_A (\%) = \left( \frac{n_R}{n_{R0}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$S_p (\%) = \left( \frac{n_P}{n_I} \right) \left( \frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$R_p (\%) = X_A \cdot S_p \quad (3)$$

onde  $n_R$ ,  $n_{R0}$  são os números de moles do reagente consumidos e alimentados, respectivamente;  $n_P$  o número de moles dos produtos formados; e  $N_{CP}$  e  $N_{CR}$  são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no reagente alimentado, respectivamente.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial específica ( $S_g$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) dos suportes calcinados a  $600^{\circ}\text{C}$  e dos catalisadores calcinados a  $450^{\circ}\text{C}$ . A impregnação do vanádio resulta na redução da área específica e no volume de poros, o que pode estar associada a uma maior dificuldade na sua penetração nos poros dos suportes devido à formação de espécies vanadatos poliméricas superficiais de maior tamanho (Argyle et al., 2002). A

presença do vanádio pode ter causado um colapso no interior dos poros do catalisador após a calcinação, resultando num pequeno aumento no seu diâmetro médio, melhor observado para o catalisador V/45NbAl. A adição de potássio e vanádio ao óxido suporte resulta num moderado decréscimo da área específica em comparação aos catalisadores da série V/yNbAl, enquanto que o volume e o diâmetro médio de poros permaneceram praticamente constantes.

Tabela 1 – Área superficial total, volume de poros e diâmetro médio de poros das amostras.

Amostras	Sg ( m <sup>2</sup> /g )	Vp ( cm <sup>3</sup> /g )	Dp ( nm )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213	0,37	6,9
15NbAl	173	0,32	7,0
V/15NbAl	157	0,29	7,1
KV/15NbAl	154	0,28	7,1
45NbAl	135	0,22	6,6
V/45NbAl	106	0,19	7,0
KV/45NbAl	103	0,19	7,1

Nos resultados de volumetria de nitrogênio dos suportes e catalisadores foram obtidas isotermas de adsorção do tipo IV. Esse tipo de isoterma ocorre em sistemas com poros mesoporosos (de 2 a 5 nm), ou macroporosos (diâmetro superior a 50 nm), em que o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Para os suportes e catalisadores observa-se histerese do tipo H3,  $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,9$ , tal forma de histerese está associada à formação de poros mais largos, e indica a adsorção de nitrogênio em poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas. Na distribuição de volume de poros das amostras pelo modelo BJH, os suportes e catalisadores apresentaram um comportamento bimodal, indicando a presença de duas regiões com diâmetros distintos de poros, ambas mesoporosas, sendo a primeira delas com poros na faixa de 30 a 45Å de diâmetro e a segunda região com poros na faixa de 50 a 100Å de diâmetro. A adição de nióbio resulta na diminuição no volume de poros para os suportes yNbAl, embora não tenha sido observada uma grande alteração no diâmetro de poros para a série. Nota-se também uma pequena diminuição no volume de poros nas séries V/yNbAl e KV/yNbAl pela adição de vanádio do potássio e vanádio sobre os suportes.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) do suporte alumina calcinada a 600 °C e do seu respectivo precursor hidróxido de alumínio seco. O perfil de DRX apresentado pela Figura 1-(a) mostra que o precursor da alumina é formado pelas fases cristalinas baierita e boehmita, exibindo picos mais intensos em 2θ igual a 18,8° (100%), 20,35° (70%), 40,8° (65%), característicos da fase cristalina baierita, conforme ficha JCPDS n° 12-0457 e picos menos intensos em 2θ em torno de 38 e 49°, que podem ser atribuídos à presença da fase boehmita, a qual, conforme ficha JCPDS n° 05-0190, apresenta picos com baixas intensidades em 2θ igual a 38,3° (53%) e 48,9° (32%). A fase boehmita se transforma em gama alumina após calcinação a 600 °C por 5 h (Figura 1-b). Como pode ser observado pela análise do DRX, o suporte alumina apresenta-se praticamente no estado amorfo, com início de formação de planos cristalográficos em 2θ iguais a 66,8° (100%), 45,8° (80%) e 37,6° (65%), característicos das fases cristalinas γ e η, conforme indicado pelas fichas JCPDS n° 10-0425 e

21-0010, respectivamente.

As Figuras 2 e 3 apresentam os difratogramas de raios X (DRX) dos óxidos  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  mássico e  $\gamma$ NbAl calcinados a  $600^\circ\text{C}$ , e dos catalisadores V/ $\gamma$ NbAl e KV/ $\gamma$ NbAl, calcinados a  $450^\circ\text{C}$ . O DRX do 15NbAl, Figura 2-(c), apresenta picos mais intensos em  $2\theta$  iguais a  $66,8$  e  $45,8^\circ$ , conforme ficha JCPDS n° 10-0425, característico de um material parcialmente amorfo. Nota-se também a ausência de picos referentes à fase cristalina do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Figura 1-(b), ficha JCPDS 07-0061, que pode estar associada a uma boa dispersão das espécies de óxido de nióbio na estrutura da alumina.

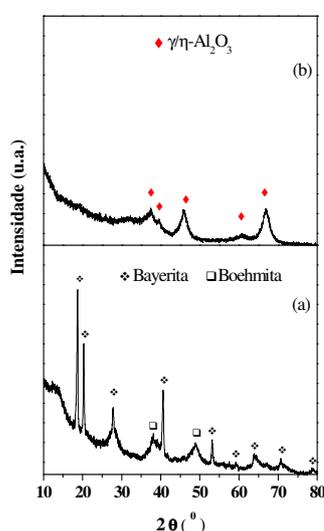


Figura 1- DRX: (a) Precursor  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{AlOOH}$ , (b)  $\gamma/\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

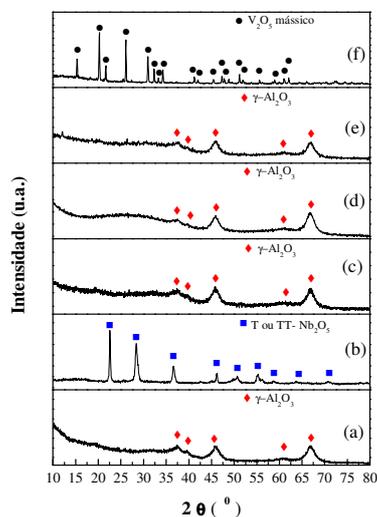


Figura 2- DRX: (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) 15NbAl, (d) V/15NbAl, (e) KV/15NbAl e (f)  $\text{V}_2\text{O}_5$  mássico.

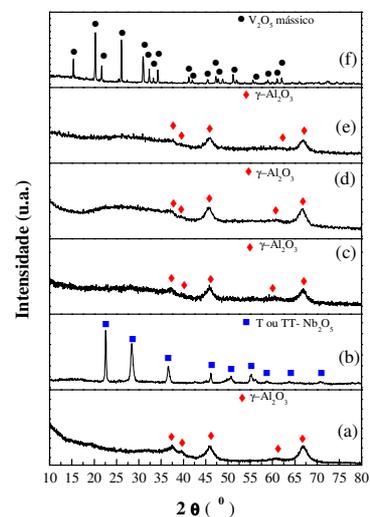


Figura 3- DRX: (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , (c) 15NbAl, (d) V/45NbAl, (e) KV/45NbAl e (f)  $\text{V}_2\text{O}_5$  mássico.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores V/15NbAl e KV/15NbAl, Figuras 2-(d) e 2-(e), também apresentaram os mesmos picos referentes à fase cristalina  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e nenhum pico referente ao  $\text{V}_2\text{O}_5$  mássico, Figura 2-(f) (ficha JCPDS n° 09-387). A ausência de picos de difração referentes a essas fases cristalinas deve estar relacionada à alta dispersão do óxido e/ou ao pequeno tamanho do cristalito (inferior a 5 nm), características essas que os tornam amorfos à difração de raios X. Através da análise do perfil de DRX do catalisador KV/15NbAl, observa-se também que a interação entre o  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre o suporte não apresentou compostos cristalinos detectáveis à análise de raios X. Os perfis de DRX do suporte 45NbAl e dos catalisadores V/45NbAl e K-V/45NbAl, representados pelas Figuras 3-(c), 3-(d) e 3-(e), respectivamente, se mostram semelhantes em relação aos perfis dos

suportes e catalisadores contendo 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que resulta também numa alta dispersão dos óxidos de nióbio, vanádio e do potássio na estrutura das amostras.

O perfil de RTP do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mássico mostrou a existência de três temperaturas máximas de redução, a 655°C, a 690°C e a 823°C, que correspondem às seguintes etapas de redução das espécies de vanádio: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (675°C); V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> → V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (705°C); V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (780°C). Estes perfis também foram identificados por Koranne (1994). O perfil de redução do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou um único pico de redução na temperatura de 844°C, o qual corresponde à redução de Nb<sup>+5</sup> para Nb<sup>+4</sup> na nióbia mássica (Haber et al., 1997). O perfis de RTP dos suportes γNbAl não apresentam picos de temperatura referente ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que indica uma boa dispersão do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na superfície da alumina. Os catalisadores V/γNbAl exibiram um único pico de redução do vanádio, correspondente à redução do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, que se desloca para maiores temperaturas em função do aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A temperatura máxima de redução (T<sub>máx</sub>) varia de 565°C, no catalisador V/15NbAl, para 615°C, no catalisador V/45NbAl. A diminuição na T<sub>máx</sub> do catalisador contendo maior teor de nióbio é atribuída a menor redutibilidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e a forte interação metal-suporte gerada nos catalisadores suportados em óxido de nióbio (Chary et al., 2004). Tal fato está associado à maior dificuldade no consumo de H<sub>2</sub> pelas espécies de vanádio devido à presença do potássio em sua superfície (Cortez et al., 2003). O surgimento de um segundo pico de redução no catalisador pode estar atribuído a uma diminuição na força de interação entre as espécies de vanádio na superfície do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, causada pela presença do potássio na estrutura do catalisador. O perfil de redução dos catalisadores KV/γNbAl apresentaram dois picos de temperatura correspondentes à redução do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e à redução do V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> à V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A interação entre o potássio e o vanádio diminui a redutibilidade dos catalisadores, visto que houve o deslocamento do pico referente à primeira etapa de redução das espécies de vanádio para maiores temperaturas.

A Tabela 2 apresenta os valores do rendimento ao propeno, ao dióxido e ao monóxido de carbono e da seletividade ao propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) na temperatura para 10% de conversão do propano.

Tabela 2 - Atividade catalítica para conversão de 10% do propano.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Rendimento (%)			Seletividade ao C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	
15NbAl	459	0	2,4	6,3	0
45NbAl	482	0	3,2	6,2	0
4V/15NbAl	332	6,7	1,0	1,5	71,8
4V/45NbAl	330	7,6	1,0	1,5	71,3
KV/15NbAl	371	7,9	1,0	1,2	80,8
KV/45NbAl	370	8,3	0,8	1,0	82

Os resultados da Tabela 2 mostram que os suportes γNbAl não apresentaram conversão à olefina na DOP, sendo o suporte 15NbAl o mais ativo na produção de CO<sub>x</sub> por apresentar a menor temperatura a 459°C. A adição de vanádio aos suportes resultaram no aumento da atividade catalítica e na seletividade ao propeno. Foi observado também que os catalisadores da série 4V/γNbAl apresentaram valores semelhantes de temperatura para a conversão de 10% do reagente, embora o catalisador 4V/45NbAl tenha exibido o maior rendimento ao propeno a menor temperatura. As

amostras impregnadas com potássio apresentaram uma diminuição na atividade catalítica para temperaturas baixas, o que está relacionada à menor redutibilidade das espécies superficiais de vanádio nos catalisadores dopados com o metal alcalino, conforme foi discutido em TPR. Apesar de apresentarem uma queda na atividade catalítica, os catalisadores da série KV/yNbAl se mostraram mais seletivos ao propeno na reação, sendo que, dentre eles, o mais eficiente foi o KV/45NbAl, que exibiu a maior seletividade à olefina e, conseqüentemente, a menor produção de CO e CO<sub>2</sub> na temperatura de reação necessária para conversão de 10% do propano. Tal catalisador também mostrou-se o mais ativo entre as amostras dopadas com potássio.

Estudos realizados com catalisadores V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com potássio mostraram uma redução na atividade catalítica dos catalisadores dopados com o metal alcalino e um aumento no rendimento ao propeno na reação de desidrogenação oxidativa do propano (Cortez et al., 2003). Os valores de temperatura necessários para uma conversão de 10% do propano foram 375°C, para o catalisador sem a presença do potássio, e 400°C para o catalisador dopado com 1% do metal alcalino, teor de potássio próximo ao calculado para os catalisadores utilizados neste trabalho. Os autores também relataram o aumento no rendimento à olefina através da adição do potássio, sendo obtido um rendimento de 7% ao propeno na temperatura de 375°C. Tal aumento foi atribuído à queda na acidez superficial promovida pelo metal alcalino, o que, segundo os autores, evitou um maior grau de combustão da olefina devido a sua maior dessorção sobre a superfície do catalisador.

#### 4. CONCLUSÕES

O método de precipitação mostrou-se adequado devido a sua simplicidade operacional aliada ao bom resultado obtido em termos de área específica para o suporte alumina. A metodologia de síntese empregada gerou suportes e catalisadores com perfis de DRX semelhantes, nos quais se observaram apenas picos referentes à fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que indica uma elevada dispersão das espécies superficiais de nióbio, de vanádio e de potássio nas amostras sintetizadas. Nos resultados de RTP a presença do potássio alterou o perfil de redução em relação aos catalisadores não dopados com o metal alcalino.

A partir dos resultados da atividade catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano, verificou-se também o efeito promotor do potássio nos catalisadores pelo aumento na seletividade ao propeno, em virtude da menor acidez nos materiais, proporcionada pelo metal alcalino, que resulta numa maior dessorção da olefina sobre a superfície do catalisador, impedindo a sua combustão e formação de CO<sub>x</sub>. O catalisador mais eficiente na DOP foi o KV/45NbAl que apresentou uma menor produção de CO<sub>x</sub> e maior produção de propeno para uma conversão de 10% de propano.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao LCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e a CAPES pela bolsa concedida a M. A. de Oliveira.

#### 6. REFERÊNCIAS

ARGYLE, M. D.; CHEN, K.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Effect of catalyst structure on oxidative

dehydrogenation of ethane and propane on alumina supported vanadia. *Journal of catalysis*, v. 208, p. 139-149, 2002.

BETTAHAR, M. M.; COSTENTIN, G.; SAVARY, L.; LAVALLEY, J. C. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 145, n. 1-2, p. 1-48, 1996.

BHASIN, M. M.; MCCAIN, J. H.; VORA, B. V.; IMAI, T.; PUJADO, P. R.. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1-2, p. 397-419, 2001.

CHARY, K. V. R.; KISHAN, G.; KUMAR, C. P.; SAGAR, G. V.; NIEMANTSVERDIET, J. W. Studies on catalytic functionality of  $V_2O_5/Nb_2O_5$  catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 216, n. 1, p. 139-146, 2004.

CHERIAN, M.; RAO, M. S.; DEO, G. Niobium oxide as support material for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1-4, p. 397-409, 2003.

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

GRZYBOWSKA, B.; GRZYBOWSKA, B.; SAMSON, K.; SLOCZYNSKI, J.; STOCH, J.; WCISLO, K. Effect of Potassium Addition to  $V_2O_5/TiO_2$  and  $MoO_3/TiO_2$  Catalysts on Their Physicochemical and Catalytic Properties in Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 82, p.151-158, 1994.

HABER, J.; WITKO, M.; TOKARZ, R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 157, n. 1-2, p. 3-22, 1997.

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

LEMONIDOU, A. A.; NALBANDIAN, L.; VASALOS, I. A. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium oxide based catalysts - Effect of support and alkali promoter. *Catalysis Today*, v. 61, n. 1-4, p. 333-341, 2000.

PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, JCPDS, International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2002 (CD-ROM).

ZHAO, Z.; LIU, J.; DUAN, A. J.; XU, C. M.; KOBAYASHI, T.; WACHS, I. E. Effects of alkali metal cations on the structures, physico-chemical properties and catalytic behaviors of silica-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of ethane and the complete oxidation of diesel soot. *Topics in Catalysis*, v. 38, n. 4, p. 309-325, 2006.