



UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE DO n-BUTANO SOBRE CATALISADORES DE MOLIBDATO DE NÍQUEL

LUIS MIGUEL PALMA MADEIRA
(Licenciado)

Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química

Orientador : Doutor Manuel Farinha Portela

Júri:

Presidente: Reitor da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutor Manuel Farinha Portela

Doutora Rosa Maria Martín-Aranda

Doutora Rosa Maria Oliveira Quinta Ferreira

Doutor Clemente Manuel Pedro Vicente Nunes

Doutor João Carlos Moura Bordado

Doutora Maria do Rosário Gomes Ribeiro

Janeiro de 1998

Figura 5.4 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar e 0,15 bar na velocidade de conversão de butano sobre o α -NiMoO ₄ .	170
Figura 5.5 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de CO e CO ₂ sobre o α -NiMoO ₄ .	171
Figura 5.6 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de buteno-1 e buteno-2- <i>trans</i> sobre o α -NiMoO ₄ .	172
Figura 5.7 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de buteno-2- <i>cis</i> e butadieno sobre o α -NiMoO ₄ .	173
Figura 5.8 - Influência do tempo de contacto na conversão e no rendimento a produtos de desidrogenação com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	174
Figura 5.9 - Influência do tempo de contacto na selectividade aos produtos reaccionais com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	175
Figura 5.10 - Influência do tempo de contacto na selectividade aos produtos de desidrogenação com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	176
Figura 5.11 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar na velocidade de conversão de butano sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	177
Figura 5.12 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de CO e CO ₂ sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	178
Figura 5.13 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de buteno-1 e buteno-2- <i>trans</i> sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	179
Figura 5.14 - Influência da pressão parcial de oxigénio e de butano nas velocidades de formação de buteno-2- <i>cis</i> e butadieno sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	180
Figura 5.15 - Representação de Arrhenius para o consumo de butano em processos com e sem oxigénio na fase gasosa com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	181
Figura 5.16 - Influência da conversão de butano na selectividade aos produtos reaccionais com o α -NiMoO ₄ e com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	184
Figura 5.17 - Influência da conversão de butano na selectividade aos produtos de desidrogenação com o α -NiMoO ₄ e com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	185
Figura 5.18 - Influência da conversão de butano no rendimento aos produtos reaccionais com o α -NiMoO ₄ e com o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	186

Figura 6.1 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar e 0,15 bar nas velocidades de formação dos produtos de desidrogenação sobre o α -NiMoO ₄ .	199
Figura 6.2 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar nas velocidades de formação dos produtos de desidrogenação sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	200
Figura 6.3 - Gráficos de Arrhenius das constantes cinéticas k_o e k_r para os produtos de desidrogenação com o NiMoO ₄ e com o 3% Cs-NiMoO ₄ .	203
Figura 6.4 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar e 0,15 bar nas velocidades de formação dos óxidos de carbono sobre o α -NiMoO ₄ .	204
Figura 6.5 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar nas velocidades de formação dos óxidos de carbono sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	205
Figura 6.6 - Gráficos de Arrhenius das constantes cinéticas k_o e k_r para os óxidos de carbono com o NiMoO ₄ e com o 3% Cs-NiMoO ₄ .	207
Figura 6.7 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar e 0,15 bar na velocidade de consumo de butano sobre o α -NiMoO ₄ .	209
Figura 6.8 - Influência da pressão parcial de oxigénio com $P_{\text{butano}} = 0,05$ bar e da pressão parcial de butano com $P_{\text{O}_2} = 0,05$ bar na velocidade de consumo de butano sobre o 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	209
Figura 6.9 - Gráficos de Arrhenius das constantes cinéticas k_o e k_r para o butano com o NiMoO ₄ e com o 3% Cs-NiMoO ₄ .	210
Figura I.1 - Esquema da instalação usada nos ensaios de desorção a temperatura programada.	221
Figura II.1 - Esquema da célula de condutividade eléctrica.	225
Figura III.1 - Esquema da instalação usada nos ensaios de redução a temperatura programada.	227
Figura IV.1 - Esquema da instalação utilizada nos ensaios catalíticos.	232
Figura IV.2 - Esquema do reactor catalítico.	234
Figura IV.3 - Cromatogramas típicos de análise.	235

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1 - Mecanismo reaccional genérico para a OD de alcanos.	21
Esquema 1.2 - Possíveis esquemas mecanísticos para a OD de butano.	23
Esquema 3.1 - Mecanismo de redução do NiMoO_4 .	99
Esquema 5.1 - Mecanismo reaccional genérico.	186
Esquema 6.1 - Mecanismo reaccional evidenciando a formação do intermediário comum.	208

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1.1 - Resultados típicos da OD de propano.	59
Quadro 3.1 - Áreas específicas de BET do NiMoO_4 puro e dopado com metais alcalinos.	77
Quadro 3.2 - Energias de ligação para o $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado com 3% de alcalino.	79
Quadro 3.3 - Energias de ligação e razões atômicas obtidas por XPS para o $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado com cério.	80
Quadro 3.4 - Integração das curvas de TPD de CO_2 até 650 °C para o $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado com cério.	86
Quadro 3.5 - Energias de activação de condução para o $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado com cério.	89
Quadro 3.6 - Mecanismos e produtos intermediários da redução do NiMoO_4 pelo hidrogénio.	95
Quadro 3.7 - Resultados de TPR para o $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado com cério.	97
Quadro 3.8 - Áreas específicas de BET e razões atômicas metal/Mo do $\alpha\text{-NiMoO}_4$ puro e dopado.	101
Quadro 3.9 - Bandas de Raman do NiMoO_4 e do MoO_3 .	105
Quadro 3.10 - Material queimado por TG no NiMoO_4 após diversos tratamentos.	112
Quadro 3.11 - Áreas específicas de BET do NiMoO_4 fresco e após diversos tratamentos.	121
Quadro 4.1 - Conversão de butano a diversas temperaturas num reactor carregado com quartzo e sem catalisador.	129
Quadro 4.2 - Resultados catalíticos sobre as fases α do NiMoO_4 puro e dopado.	133
Quadro 4.3 - Resultados catalíticos sobre as fases β do NiMoO_4 puro e dopado.	134
Quadro 4.4 - Temperaturas a que se obteve uma conversão de butano constante no NiMoO_4 puro e dopado com Cs.	144
Quadro 5.1 - Energias de activação aparentes com o 3% Cs- $\alpha\text{-NiMoO}_4$.	182
Quadro 5.2 - Conversão e rendimento a cada produto para o 3% Cs- $\alpha\text{-NiMoO}_4$ quando se alimenta o reactor com buteno-1 ou buteno-2- <i>cis</i> .	183
Quadro 6.1 - Parâmetros obtidos do ajuste das equações (6.1) e (6.2) às velocidades experimentais.	191
Quadro 6.2 - Constantes cinéticas obtidas por ajuste da equação (6.16) aos dados experimentais dos produtos de desidrogenação.	201
Quadro 6.3 - Factores pré-exponenciais e energias de activação para os produtos de desidrogenação.	204

Quadro 6.4 - Constantes cinéticas obtidas por ajuste da equação (6.18) aos dados experimentais dos óxidos de carbono com ambos os catalisadores.	206
Quadro 6.5 - Factores pré-exponenciais e energias de activação para os óxidos de carbono com ambos os catalisadores.	207
Quadro 6.6 - Constantes cinéticas obtidas por ajuste da equação (6.20) aos dados experimentais do butano com ambos os catalisadores.	210
Quadro 6.7 - Factores pré-exponenciais e energias de activação para o butano com ambos os catalisadores.	210
Quadro V.1 - Velocidades de formação dos produtos de oxidação selectiva sobre α -NiMoO ₄ .	240
Quadro V.2 - Velocidades de formação dos óxidos de carbono e de consumo de butano sobre α -NiMoO ₄ .	241
Quadro V.3 - Velocidades de formação dos produtos de oxidação selectiva sobre 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	242
Quadro V.4 - Velocidades de formação dos óxidos de carbono e de consumo de butano sobre 3% Cs- α -NiMoO ₄ .	243

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xix
ÍNDICE DE QUADROS	xxi
 INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO 1 - ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	 5
1.1 - Importância dos Processos Catalíticos Heterogéneos	5
1.1.1 - Desidrogenações Catalíticas	6
1.1.2 - Oxidações Catalíticas	8
1.2 - Oxidação Desidrogenante de Alcanos Leves	12
1.2.1 - Considerações Gerais	12
1.2.2 - Reacções Homogéneas dos Alcanos com Oxigénio	14
1.3 - Oxidação Desidrogenante do Butano	14
1.3.1 - Sistemas Catalíticos Empregues	15
1.3.2 - Produtos da Reacção, Actividades e Selectividades Catalíticas	16
1.3.3 - Cinética e Mecanismo Reaccional	18
1.3.4 - Natureza dos Centros Activos e Selectivos	25
1.3.5 - Factores que Afectam a Selectividade/Conversão	26
1.3.5.1 - <i>Composição do Catalisador</i>	26
1.3.5.2 - <i>Condições Operatórias</i>	26
1.3.5.3 - <i>Redutibilidade do Catalisador</i>	27
1.3.5.4 - <i>Reactividade e Disponibilidade de Oxigénio</i>	28
1.3.5.5 - <i>Natureza das Espécies de Oxigénio Envolvidas</i>	28
1.3.5.6 - <i>Factores Estéreo-Químicos</i>	29
1.3.5.7 - <i>Basicidade Superficial</i>	30

1.3.5.8 - <i>Condutividade Eléctrica do Catalisador</i>	33
1.3.5.9 - <i>Estrutura da Superfície</i>	34
1.3.5.10 - <i>Densidade de Centros</i>	34
1.3.5.11 - <i>Outros</i>	34
1.4 - Estudo do Sistema Ni-O-Mo	35
1.4.1 - Preparação dos Catalisadores	35
1.4.2 - Activação Térmica - Transição de Fases	42
1.4.3 - Caracterização dos Catalisadores	44
1.4.3.1 - <i>Composição de Fases dos Catalisadores com Diferentes Razões Ni/Mo</i>	44
1.4.3.2 - <i>Outros Resultados da Caracterização Físico-Química</i>	47
1.4.3.3 - <i>Caracterização da Fase de Alta Temperatura</i>	52
1.4.4 - Aplicação dos Catalisadores	52
1.4.4.1 - <i>Oxidação de Hidrocarbonetos</i>	53
1.4.4.2 - <i>Oxidação Desidrogenante de Alcanos Leves</i>	56
1.4.5 - Cinética e Mecanismo da Oxidação Desidrogenante de Alcanos Leves	61
1.5 - Conclusões	62
 CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	65
2.1 - Introdução	65
2.2 - Escolha da Composição e do Método de Preparação do Catalisador	65
2.3 - Procedimento Experimental	67
2.4 - Dopagem com Diversos Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos	68
2.5 - Preparação da Fase β	69
 CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	71
3.1 - Molibdato de Níquel Puro	71
3.1.1 - Análise Química	71
3.1.2 - Difracção de Raios X (XRD)	71
3.1.3 - Área Específica (S_{BET})	73
3.1.4 - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	74
3.1.5 - Espectroscopia Fotoelectrónica (XPS)	75
3.1.6 - Outras Técnicas de Caracterização	75
3.1.7 - Conclusões	75

3.2 - Molibdato de Níquel Dopado com Metais Alcalinos	76
3.2.1 - Análise Química	76
3.2.2 - Área Específica (S_{BET})	76
3.2.3 - Difrakção de Raios X (XRD)	77
3.2.4 - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	78
3.2.5 - Espectroscopia Fotoelectrónica (XPS)	78
3.2.6 - Conclusões	79
3.3 - Outros Efeitos da Dopagem com Césio	80
3.3.1 - Espectroscopia Fotoelectrónica (XPS)	80
3.3.2 - Difrakção de Raios X a Alta Temperatura (HTXRD)	80
3.3.3 - Desorção a Temperatura Programada (TPD) de NH_3 e CO_2	83
3.3.4 - Medidas de Condutividade Eléctrica	86
3.3.5 - Redução a Temperatura Programada (TPR)	92
3.3.6 - Desorção a Temperatura Programada de Oxigénio (TPD- O_2)	98
3.3.7 - Conclusões	98
3.4 - Molibdato de Níquel Dopado com Metais Alcalino-Terrosos	100
3.4.1 - Análise Química	100
3.4.2 - Área Específica (S_{BET})	101
3.4.3 - Espectroscopia Fotoelectrónica (XPS)	101
3.4.4 - Difrakção de Raios X (XRD)	102
3.4.5 - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	103
3.4.6 - Espectroscopia Raman com Transformadas de Fourier (FT Raman)	105
3.4.7 - Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível (UVDRS)	106
3.4.8 - Desorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD- CO_2)	108
3.4.9 - Conclusões	109
3.5 - Efeitos da Deposição de Coque no Molibdato de Níquel	110
3.5.1 - Deposição de Coque e Gasificação	111
3.5.2 - Análise Termogravimétrica (TG e DTG)	112
3.5.3 - Difrakção de Raios X (XRD)	114
3.5.4 - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR)	119
3.5.5 - Área Específica (S_{BET})	120
3.5.6 - Conclusões	121
3.6 - Conclusões Finais	121

CAPÍTULO 4 - ESTUDO DA ACTIVIDADE CATALÍTICA	125
4.1 - Introdução	125
4.2 - Características da Reacção	126
4.3 - Condições Experimentais Impostas	127
4.4 - Ensaio Preliminares	129
4.4.1 - Ensaio em Branco	129
4.4.2 - Verificação da Ausência de Controlo Difusional	129
4.4.3 - Reprodutibilidade dos Ensaio	130
4.4.4 - Estabilidade do Catalisador	130
4.5 - Comportamento Catalítico do Molibdato de Níquel Puro e Dopado com Metais Alcalinos	131
4.5.1 - Introdução	131
4.5.2 - Resultados Catalíticos	131
4.5.2.1 - <i>Estudo das Fases α e β do Molibdato de Níquel Puro</i>	132
4.5.2.2 - <i>Efeitos Gerais dos Promotores Alcalinos</i>	135
4.5.3 - Conclusões	139
4.6 - Efeitos Catalíticos Específicos da Dopagem com Césio	140
4.6.1 - Introdução	140
4.6.2 - Resultados Catalíticos	140
4.6.3 - Conclusões	146
4.7 - Comportamento Catalítico do Molibdato de Níquel Dopado com Metais Alcalino-Terrosos	149
4.7.1 - Introdução	149
4.7.2 - Resultados Catalíticos	150
4.7.2.1 - <i>Efeito da Natureza do Promotor</i>	150
4.7.2.2 - <i>Efeito da Concentração de Promotor</i>	153
4.7.3 - Conclusões	154
4.8 - Efeitos Catalíticos da Deposição de Coque	156
4.8.1 - Introdução	156
4.8.2 - Resultados Catalíticos	157
4.8.2.1 - <i>Ensaio com o NiMoO_4</i>	157
4.8.2.2 - <i>Ensaio com Pré-Deposição de Coque</i>	158
4.8.3 - Conclusões	162

4.9 - Conclusões Finais	162
 CAPÍTULO 5 - ESTUDO CINÉTICO DA REACÇÃO: EFEITOS DA DOPAGEM DO NiMoO₄ COM CÉSIO	165
5.1 - Introdução	165
5.2 - Estudo Cinético com o Molibdato de Níquel Puro	165
5.2.1 - Influência do Tempo de Contacto	166
5.2.2 - Influência da Temperatura	168
5.2.3 - Influência das Pressões Parciais dos Reagentes	169
5.3 - Estudo Cinético com o NiMoO₄ Dopado com 3% de Cs	173
5.3.1 - Influência do Tempo de Contacto	174
5.3.2 - Influência da Temperatura	175
5.3.3 - Influência das Pressões Parciais dos Reagentes	176
5.3.4 - Comportamento na Ausência de Oxigénio	180
5.3.5 - Ensaios com Buteno-1 e Buteno-2- <i>cis</i>	182
5.4 - Conclusões	183
 CAPÍTULO 6 - ESTABELECIMENTO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS E MECANISMO REACCIONAL	189
6.1 - Introdução	189
6.2 - Equações Cinéticas Empíricas	190
6.3 - Modelo Cinético	193
6.3.1 - Produtos de Desidrogenação (C ₄ 's)	198
6.3.2 - Óxidos de Carbono (CO _x)	204
6.3.3 - Butano	208
6.4 - Conclusões	211
 CAPÍTULO 7 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	215
7.1 - Conclusões Globais	215
7.2 - Perspectivas Futuras	217
 ANEXO I - ENSAIOS DE DESORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	221
I.1 - Descrição da Instalação	221

I.2 - Procedimento Experimental	222
I.3 - Expressão de Resultados	223
 ANEXO II - ENSAIOS DE CONDUTIVIDADE ELÉCTRICA	225
II.1 - Descrição da Instalação	225
II.2 - Procedimento Experimental	226
 ANEXO III - ENSAIOS DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	227
III.1 - Descrição da Instalação	227
III.2 - Procedimento Experimental	228
III.3 - Expressão de Resultados	229
 ANEXO IV - ENSAIOS CATALÍTICOS	231
IV.1 - Descrição da Instalação	231
IV.2 - Reactor Catalítico	233
IV.3 - Procedimento Experimental	234
IV.4 - Técnica de Análise	234
IV.5 - Definições e Expressão dos Resultados	236
 ANEXO V - RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO	239
V.1 - NiMoO_4	239
V.2 - 3% Cs - NiMoO_4	242
 BIBLIOGRAFIA	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção de produtos químicos nos E.U.A. em 1991.	6
Figura 1.2 - Processos utilizados na produção catalítica dos principais produtos químicos orgânicos nos E.U.A. em 1991.	7
Figura 1.3 - Gráfico de selectividade-conversão para a OD de butano.	17
Figura 1.4 - Efeito dos parâmetros de precipitação no tipo de precursor obtido.	38
Figura 3.1 - Difractogramas de raios X do precursor e do catalisador obtidos a 21 °C.	72
Figura 3.2 - Difractogramas de raios X de α -NiMoO ₄ a 21 °C e β -NiMoO ₄ a 710 °C.	73
Figura 3.3 - Espectro de FTIR do α -NiMoO ₄ .	74
Figura 3.4 - Espectro de XPS do Mo 3d do α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% de alcalino.	79
Figura 3.5 - Difractogramas de raios X do α -NiMoO ₄ a 21 °C e de todos os catalisadores a 710°C: NiMoO ₄ , 1% Cs-NiMoO ₄ , 3% Cs-NiMoO ₄ e 6% Cs-NiMoO ₄ .	82
Figura 3.6 - Difractogramas de raios X das fases α e β a diferentes temperaturas: α -6% Cs-NiMoO ₄ a 21 °C e a 625 °C; β -NiMoO ₄ a 710 °C e a 425 °C.	83
Figura 3.7 - Perfis de TPD: NH ₃ adsorvido a 30 °C; CO ₂ adsorvido a 30 °C e a 250 °C.	85
Figura 3.8 - Variação da condutividade eléctrica a 390 °C e a 450 °C com o teor superficial de cézio.	88
Figura 3.9 - Gráficos semilogarítmicos da condutividade eléctrica em função de 1/T para os diferentes catalisadores: NiMoO ₄ , 1% Cs-NiMoO ₄ , 3% Cs-NiMoO ₄ e 6% Cs-NiMoO ₄ .	88
Figura 3.10 - Perfil de TPR do NiO utilizado como padrão.	93
Figura 3.11 - Difractogramas de raios X do NiO fresco e após redução com 5% H ₂ até 675 °C.	93
Figura 3.12 - Perfis de TPR do α -NiMoO ₄ puro e dopado com cézio: 1% Cs, 3% Cs e 6% Cs.	94
Figura 3.13 - Difractogramas de raios X do α -NiMoO ₄ fresco e após redução com 5% H ₂ até diversas temperaturas: 545 °C, 620 °C, 725 °C e 800 °C.	96
Figura 3.14 - Difractogramas de raios X a 21 °C do α -NiMoO ₄ puro e dopado com Ba: 3 % e 12 %.	103
Figura 3.15 - Espectros de FTIR do α -NiMoO ₄ puro e dopado com: 3 % Ca, 3 % Sr e 3% Ba.	104
Figura 3.16 - Espectros de FTIR do α -NiMoO ₄ puro e dopado com Ba: 3 %, 6 %, 9 % e 12 %.	104
Figura 3.17 - Espectros de Raman do α -NiMoO ₄ puro e dopado com 12 % Ba.	106
Figura 3.18 - Espectros de reflectância difusa no ultravioleta-visível do α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% Ba ou 3% K.	107

Figura 3.19 - TPD de CO ₂ do α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% de promotor e com diferentes teores de Ba.	108
Figura 3.20 - Evolução típica da pressão e da temperatura no leito catalítico durante os tratamentos de deposição de coque e gasificação.	112
Figura 3.21 - Perfis de DTG do NiMoO ₄ no tratamento com ar correspondentes a diferentes tempos de deposição de coque: 10 min, 20 min, 30 min e 60 min.	113
Figura 3.22 - Difractogramas de raios X dos catalisadores com diferentes tempos de deposição de coque e após o processo de gasificação.	115
Figura 3.23 - Difractogramas de raios X dos catalisadores utilizados na oxidação desidrogenante de butano.	117
Figura 3.24 - Espectros de FTIR do NiMoO ₄ fresco e usado na oxidação do butano	120
Figura 4.1 - Conversão de butano e distribuição de produtos com o α -NiMoO ₄ .	130
Figura 4.2 - Influência da temperatura reaccional na conversão de butano e na selectividade com as fases α e β do NiMoO ₄ não dopado.	135
Figura 4.3 - Influência do teor e da natureza do promotor alcalino na conversão de butano com as fases α e β .	136
Figura 4.4 - Distribuição de produtos a igual conversão sobre o α -NiMoO ₄ puro e dopado com K.	136
Figura 4.5 - Influência da conversão de butano na selectividade a produtos de oxidação selectiva com ambas as fases do NiMoO ₄ puro e dopado com 1% de promotor.	137
Figura 4.6 - Influência do teor e da natureza do metal alcalino no rendimento a hidrocarbonetos C ₄ com as fases α e β .	139
Figura 4.7 - Variação da velocidade de conversão de butano com a temperatura para as fases α e β .	141
Figura 4.8 - Variação das energias de activação aparentes com o teor de cézio nas fases α e β .	142
Figura 4.9 - Efeito do teor superficial de cézio na selectividade com a fase α a cada produto e ao total de C ₄ 's; e com a fase β a cada produto e ao total de C ₄ 's.	143
Figura 4.10 - Dependência do rendimento a C ₄ 's da conversão de butano nas fases α e β .	145
Figura 4.11 - Influência do teor superficial de cézio na velocidade de conversão de butano com as fases α e β a diferentes temperaturas.	146

Figura 4.12 - Condutividade eléctrica a diferentes temperaturas e selectividade a produtos de desidrogenação a conversão de butano de 5% em função da quantidade de CO ₂ adsorvido a 30 °C pelo α -NiMoO ₄ puro e dopado com Cs.	147
Figura 4.13 - Velocidades de conversão de butano a diferentes temperaturas com o α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% de promotor.	151
Figura 4.14 - Selectividade a produtos de desidrogenação e a butadieno, a igual conversão de butano, com o α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% de promotor.	152
Figura 4.15 - Velocidades de conversão de butano por unidade de área a diferentes temperaturas com o α -NiMoO ₄ puro e dopado com 3% de promotor.	152
Figura 4.16 - Influência do teor de bário na velocidade de conversão de butano do α -NiMoO ₄ .	153
Figura 4.17 - Velocidades de conversão de butano por unidade de área com o α -NiMoO ₄ puro e dopado com diversos teores de bário.	154
Figura 4.18 - Influência do teor de bário na selectividade do α -NiMoO ₄ a produtos de desidrogenação e a butadieno a igual taxa de conversão de butano.	154
Figura 4.19 - Conversão de butano e distribuição de produtos obtidos com o α -NiMoO ₄ após um ciclo de deposição e gasificação de coque.	159
Figura 4.20 - Conversão de butano e distribuição de produtos com o α -NiMoO ₄ após um ciclo de deposição e gasificação de coque variando-se o tempo de contacto.	159
Figura 4.21 - Conversão de butano e distribuição de produtos com o α -NiMoO ₄ após dois ciclos de deposição-gasificação de coque.	160
Figura 4.22 - Conversão de butano e distribuição de produtos adicionando-se ao α -NiMoO ₄ 10% (em peso) de um carvão.	161
Figura 4.23 - Velocidades de conversão de butano por unidade de área para o α -NiMoO ₄ sem pré-tratamento, com um ciclo de pré-tratamento ou com dois ciclos de pré-tratamento.	161
Figura 5.1 - Influência do tempo de contacto na conversão e no rendimento a produtos de desidrogenação com o α -NiMoO ₄ .	167
Figura 5.2 - Influência do tempo de contacto na selectividade aos produtos reaccionais com o α -NiMoO ₄ .	167
Figura 5.3 - Influência do tempo de contacto na selectividade aos produtos de desidrogenação com o α -NiMoO ₄ .	169