

## RESUMO

Estudou-se a oxidação desidrogenante do n-butano sobre catalisadores baseados em molibdato de níquel ( $\text{NiMoO}_4$ ), preparado por co-precipitação. Para se melhorar o seu desempenho catalítico utilizaram-se diversas concentrações de vários tipos de promotores: metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, ou mesmo produtos carbonados. Os catalisadores foram cuidadosamente caracterizados pelas técnicas físico-químicas adequadas. Enquanto o catalisador dopado com metais alcalinos se apresentou extremamente selectivo aos produtos de desidrogenação, especialmente quando dopado com Cs, a dopagem com metais alcalino-terrosos revelou elevada especificidade para a formação de butadieno. Em ambos os casos observou-se contudo uma diminuição da actividade e registaram-se máximos nos resultados catalíticos, atribuídos a efeitos de sobredopagem. A deposição de coque no catalisador resultou, surpreendentemente, num aumento tanto da actividade como da selectividade, particularmente a butadieno. Observou-se que para a oxidação selectiva merecem especial destaque o papel da basicidade superficial e de espécies superficiais móveis e aniões  $\text{O}^{2-}$  lábeis. A actividade é fundamentalmente determinada pela área superficial e pela redutibilidade do sólido. O estudo cinético realizado com o  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  revelou que o mecanismo reaccional é extremamente complexo. As equações cinéticas derivadas concordam com um mecanismo de Mars e van Krevelen generalizado. Um estudo cinético com o catalisador dopado com 3% de Cs mostrou os principais efeitos cinéticos e mecanísticos resultantes da dopagem.

**Palavras Chave:** Molibdato de Níquel, Promotores, Césio, n-Butano, Oxidação Desidrogenante, Cinética.

## ABSTRACT

The n-butane oxidative dehydrogenation was studied over catalysts based on nickel molybdate ( $\text{NiMoO}_4$ ), prepared by coprecipitation. For improving its catalytic performance, different loadings of several promoters were used: alkali metals, alkaline earth metals, or even carbonaceous materials. The catalysts were carefully characterized by the appropriate physical and chemical techniques. While the alkali doped samples proved to be highly selective for dehydrogenation products, specially when Cs was used as promoter, doping with alkaline earth metals revealed a high specificity for butadiene formation. In both cases a decrease of activity was observed and maxima in catalytic data were recorded, due to overdoping effects. Surprisingly, coke deposition lead to an increase in the molybdate activity and selectivity, particularly to butadiene. It was observed that for selective oxidation are specially important the role played by surface basicity and by surface mobile species and labile  $\text{O}^{2-}$  anions. Activity is mainly determined by the surface area and by the reducibility of the solid. The kinetic study performed with  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  evidenced that the reaction mechanism is very complex. The derived kinetic equations agree with a generalized Mars and van Krevelen mechanism. A kinetic study with the 3% Cs doped catalyst showed the main kinetic and mechanistic effects resulting from doping.

**Keywords:** Nickel Molybdate, Promoters, Cesium, n-Butane, Oxidative Dehydrogenation, Kinetics.