



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
GECCAT-Grupo de Estudos em Cinética e Catálise**



---

**EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES  
CATALÍTICAS DE ÓXIDOS DE FERRO CONTENDO ALUMÍNIO**

**DOUTORANDO: Alleyrand Sergio Ramos Medeiros**

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel**

**SALVADOR**

**2011**

“Apenas os livros-texto e o Paraíso são ideais  
A solidez é um estado imperfeito.  
Dentro do Real partido e deslocado  
Dominam os *crístais não-estequiométricos*  
Átomos errantes mancham e precipitam;  
Estranhas lacunas, éxcitons, vagueiam soltos; devido  
Às ligações pendentes, um Substrato químico  
Corrói e catalisa – Defeitos superficiais  
Ajudam o crescimento epitaxial a fincar garras adsorvíveis.”

John Updike

## **AGRADECIMENTOS:**

- A prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel pela atenção e pela valiosa orientação recebida ( “aquela que corrige meus erros ,está mais perto de Deus”);
- À minha esposa Sandra pela imensa paciência;
- Aos funcionários e professores do Instituto de Química que de alguma forma contribuíram para este trabalho;
- Ao colega Joselito pelas áreas superficiais;
- À minha sogra Dona Nena e ao meu sogro Sr Agapito;
- A meu filho Thiago
- À colega Sirlene pelo apoio crucial nas fases finais, sem você não teria conseguido
- À colega Antônia, Ana Paula, Márcia e Amalia pelas análises de TPR.
- Ao funcionário Cristóvão pelo apoio.
- À amiga Manuela pelos gráficos da avaliação catalítica;
- As bibliotecárias Alice, Ana, Judite, Egídia e aos demais funcionários pela gentileza no atendimento.

## SIMBOLOS E ABREVIATURAS

**FK-** Amostra de óxido de ferro preparada pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio

**KF-** Amostra de óxido de ferro preparada pela adição do hidróxido de potássio sobre nitrato de ferro

**FKH** – Amostra de óxido de ferro preparada pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água

**FAK** – Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar ( $Fe/Al = 10$ ) preparada pela adição da solução dos precursores metálicos juntos sobre com hidróxido de potássio.

**KFA** – Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar  $Fe/Al=10$  preparada pela adição do hidróxido de potássio sobre a solução dos precursores metálicos

**FAKS** - Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar  $Fe/Al=10$  preparada pela adição separada da solução dos precursores metálicos sobre hidroxido de potássio

**FAKH** - Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar  $Fe/Al=10$  preparada pela adição da solução dos precursores metálicos e hidróxido de potássio sobre a água.

**FKAI** – Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar  $Fe/Al=10$  preparada pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio seguido de impregnação com alumínio.

**KFAI** - Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar  $Fe/Al=10$  preparada pela adição da solução de hidróxido de potássio sobre o precursor metálico seguido de impregnação com alumínio .

**FAKHI** - Amostra de óxido de ferro contendo alumínio com razão molar Fe/Al=10 preparada pela adição da solução dos precursores metálicos e hidróxido de potássio sobre a água seguido de impregnação com alumínio.

**UHV** - Ultra alto vácuo

**BET** – Brunauer, Emmet e Teller

**TPR** – Redução a Temperatura Programada

**EB** – Etilbenzeno

**TG** - Análise Termogravimétrica

**DTA** - Análise Térmica Diferencial

**DRX** - Difração de raios-X

**FTIR** – Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformadas de Fourier

**Sg** – Área superficial específica

**a.-** Atividade catalítica

**C.-** Conversão

**a/Sg.-** Atividade por área do catalisador

**S** - Seletividade catalítica

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Esquema mostrando as etapas de produção do estireno (CBE, 2011).

**Figura 2.** Esquema mostrando os possíveis caminhos de reação da desidrogenação catalítica de etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (Oliveira et al., 2003).

**Figura 3.** Esquema do reator usado no processo SNOW (Sanfilippo, 2007).

**Figura 4.** Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno (Kuhrs, C 2001).

**Figura 5.** Modelo proposto para descrever as transformações sofridas pelo catalisador de óxido de ferro, durante a desidrogenação do etilbenzeno (Kuhrs et. al., 2000).

**Figura 6.** Esquema mostrando a preparação das amostras dos precursores de óxido de ferro preparadas pela mistura das soluções do sal metálico e de hidróxido de potássio, em diferentes ordens. F = ferro; K = hidróxido de potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

**Figura 7.** Esquema mostrando a preparação das amostras dos precursores de óxido de ferro contendo alumínio preparadas pela mistura da solução de hidróxido de potássio com as soluções dos sais metálico em diferentes ordens seguidas de impregnação. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

**Figura 8.** Esquema do teste microcatalítico empregado na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. (A- Saturador; B- Banho de aquecimento; C- Bomba peristáltica; D- Câmara de mistura ; E- Condensador ; F- Coletor do forno; G- Banho de refrigeração; H- Forno e reator do saturador; I – Controlador ; J – Controlador Câmara de mistura).

**Figura 9.** Espectro de FTIR (a) dos precursores de óxido de ferro preparados pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH) e (b) dos precursores de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem da mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com solução de nitrato de alumínio.

**Figura 10.** Espectros de FTIR (a) dos sólidos baseados em óxido de ferro (após a calcinação) preparados pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH) e (b) do óxido de ferro (após da calcinação) contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Figura 11.** Curvas termogravimétricas dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Figura 12.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Figura13.** Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Figura 14.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F = ferro; A = alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Figura 15.** Difrátogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), , ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH).

**Figura 16 -** Difrátogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Figura 17.** Difrátogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro, após a desidrogenação de etilbenzeno a 530 °C, preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). A letra U indica os catalisadores usados na reação.

**Figura 18.** Difrátogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10, após a desidrogenação de etilbenzeno a 530° C. F = ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. A letra U indica os catalisadores após a reação.

**Figura 19.** Perfis de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Figura 20.** Perfis dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10, obtidos por diferentes ordens de mistura dos reagentes. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente.

**Figura 21** – Perfis dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

**Figura 22.** Espectroscopia fotoeletrônica de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH

**Figura 23.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.

**Figura 24.** Seletividade a estireno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água, em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno.

**Figura 25.** Curvas de seletividade a benzeno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno. ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.

**Figura 26.** Curvas de seletividade a tolueno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno. ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.

**Figura 27.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio. ○ FAK, Δ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.



**Figura 28.** Seletividade a estireno obtida função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, Δ KFA, □ FAKH, ☆ FAKS, ⊗ FKAI, ◇ KFAI.

**Figura 29.** Curvas de seletividade a benzeno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, Δ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.

**Figura 30.** Curvas de seletividade a tolueno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, Δ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.

**Figura 31.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com solução de nitrato de alumínio. ⊗ FKAI, Δ KFAI.

**Figura 32.** Seletividade a estireno dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio (Fe/Al (molar)= 10), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 oC. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação

**Figura 33.** Curvas de seletividade a benzeno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação. ⊗ FKAI, Δ KFAI.

**Figura 34.** Curvas de seletividade a tolueno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação. ⊗ FKAI, Δ KFAI.

**Figura 35.** Estrutura cristalina da fase ferrita de potássio ( $\beta$ -K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>). (a) sem cromo; (b) com baixa concentração de cromo; (c) com elevada quantidade de cromo (Serafin, 2006).

**Figura 1A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 2A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 3A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 4A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 5A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 6A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

**Figura 7A.** Curvas de atividade em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água. FKH. ■ FK, ★ KF, ▲ FKH.

**Figura 8A.** Curvas de atividade em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ☆ FAKS, ⊗ FKAI, ◇ KFAI.

## LISTA DE TABELA

**Tabela 1.** Nomenclatura das amostras dos precursores de óxido de ferro preparadas pela mistura de soluções do sal metálico e de hidróxido de potássio em diferentes ordens. F = ferro; K = hidróxido de potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

**Tabela 2.** Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Tabela 3.** Resultados de análise química das amostras de óxido de ferro preparadas pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH).

**Tabela 4.** Resultados de análise química das amostras de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Tabela 5.** Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro após a desidrogenação de etilbenzeno a 530 °C preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH. Ficha JCPDF = 10 – 0425.

**Tabela 6.** Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de adição; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. Ficha JCPDF = 10 - 0425

**Tabela 7.** Distâncias interplanares dos catalisadores usados baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF), pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). JCPDF = 26 – 1136.

**Tabela 8.** Áreas superficiais específicas dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), antes (Sg) e após (Sg\*) a desidrogenação do etilbenzeno e sua variação durante a reação ( $\Delta Sg$ ).

**Tabela 9.** Áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo potássio e alumínio na razão molar Fe/Al= 10 antes (Sg) e após (Sg\*) a desidrogenação do etilbenzeno e sua variação durante a reação ( $\Delta Sg$ ). F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

**Tabela 10.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Tabela 11.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente.

**Tabela 12.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

**Tabela 13.** Valores de energia de ligação (eV) dos níveis internos e razão atômica na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Tabela 14.** Valores de conversão (C), atividade (a), atividade por área ( $a/Sg^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530°C.

**Tabela 15.** Valores de conversão (C), atividade (a), atividade por área ( $a/Sg^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530°C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

**Tabela 16.** Valores de conversão (C), diminuição da conversão ( $\Delta C$ ), atividade (a), atividade por área ( $a/Sg^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), rendimento a estireno ( $Y_{ES}$ ) e seletividade a benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530°C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

**Tabela 17.** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH) antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

**Tabela 18.** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro e contendo alumínio (Fe/Al=10), obtidos por precipitação, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente

**Tabela 19** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro e contendo alumínio (Fe/Al=10), obtidos por impregnação de alumínio, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

## RESUMO

Foi estudado o efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo potássio com o objetivo de obter sólidos eficientes para catalisar a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, a principal rota comercial para a produção de estireno. Este monômero é um produto químico de alto valor comercial utilizado na manufatura de polímeros e resinas, entre outras aplicações. Devido à toxidez dos catalisadores comerciais, existe a necessidade de investigar sólidos alternativos. As amostras baseadas em óxido de ferro contendo alumínio (Fe/Al (molar)= 10), ou não, foram preparados por hidrólise de nitrato de ferro e de alumínio com hidróxido de potássio pela adição de soluções: (i) do agente precipitante sobre a solução dos sais metálicos; (ii) dos sais metálicos (separadas) sobre a solução de hidróxido de potássio; (iii) dos sais metálicos (misturadas) sobre a solução do agente precipitante; (iv) dos sais metálicos (misturadas) e da solução do agente precipitante sobre a água; (v) do nitrato de ferro e da solução de hidróxido de potássio sobre a água, seguida de impregnação do gel obtido com solução de nitrato de alumínio; (vi) do nitrato de ferro e da solução de hidróxido de potássio sobre a água, seguida da impregnação do gel com solução de nitrato de alumínio e (vii) do agente precipitante sobre a solução do sal de ferro, seguido da impregnação com solução de nitrato de alumínio. As amostras foram caracterizadas por análise química, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, medidas de área de superficial específica, difração de raios X, redução a temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Os catalisadores foram avaliados em um microreator de leito fixo, a 1 atm e 530 ° C, utilizando uma razão molar vapor d'água/ etilbenzeno de 10. Após a reação, os catalisadores foram caracterizados por medidas de área superficial específica e difração de raios-X. Em todos os casos, foi produzida hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e não foi detectada nenhuma fase contendo potássio ou alumínio. Observou-se que a ação do alumínio sobre a hematita depende amplamente do método de preparação. A área superficial específica pode variar, dependendo da forma de introdução de alumínio no sólido: ela pode aumentar ou diminuir, dependendo do emprego da impregnação ou da precipitação, respectivamente. A redutibilidade dos sólidos também varia com o alumínio, dependendo do método de preparação; a amostra mais redutível é obtida pela adição da solução de hidróxido de potássio sobre a solução de nitrato de ferro e de alumínio, enquanto a menos redutível é obtida pela adição dos reagentes sobre a água, na ausência de alumínio. O método de preparação também afeta a ação do alumínio sobre a atividade de hematita na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor. Em geral, quando o alumínio é adicionado ao sólido por precipitação são obtidos catalisadores mais ativos, em relação ao método de impregnação. Em todos os casos, o papel de alumínio, bem como do método de preparação, em afetar a atividade catalítica está mais relacionado à atividade intrínseca do que à área superficial específica. Dentre os métodos estudados, aquele em que uma solução de hidróxido de potássio é adicionada a uma solução de nitrato de ferro e alumínio, produziu catalisadores mais ativos em presença ou não de alumínio. Estes materiais apresentaram elevado rendimento a estireno, mas também foram seletivos aos subprodutos. O catalisador mais promissor para a produção de estireno foi aquele preparado por adição de uma solução de nitrato de ferro e alumínio a uma solução de hidróxido de potássio. Este método produziu um catalisador que levou ao rendimento a estireno mais elevado, com baixa seletividade a benzeno e tolueno e alta estabilidade, alcançada após 5000 s de reação.

Palavras-chave: estireno, alumínio, hematita, preparação

## ABSTRACT

The effect of the preparation method on the catalytic properties of potassium-containing iron oxides was studied aiming to improve these solids to catalyze the dehydrogenation of ethylbenzene with steam, the main commercial route to produce styrene. This monomer is a high value chemical used in the manufacture of polymers and resins, among other applications. Because of the toxicity of the commercial catalysts, there is need of investigating alternatives solids. Samples based on iron oxide with aluminum (Fe/Al (molar) = 10), or not, were prepared by hydrolysis of iron and aluminum nitrates with potassium hydroxide by the adding solutions of: (i) potassium hydroxide on the metal salts solutions; (ii) metal salts (separated) on the potassium hydroxide solution; (iii) metal salts (mixed) on the potassium hydroxide solution; (iv) all reactants on the water; (v) iron nitrate and potassium hydroxide, followed by impregnation of the gel obtained with an aluminum nitrate solution; (vi) of iron nitrate solution and potassium hydroxide on the water, followed by impregnating the gel with aluminum nitrate solution and (vii) potassium hydroxide on the iron nitrate solution, followed by impregnation with a solution of aluminum nitrate. Samples were characterized by chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, specific surface area measurements, X-ray diffraction, temperature programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalysts were evaluated in a fixed bed microreactor at 1 atm and 530 °C, using a steam to ethylbenzene molar ratio of 10. After reaction, the catalysts were characterized by specific surface area measurements and X-ray diffraction. In all cases, hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) was produced and no phase containing potassium or aluminum was found. It was noted that the action of aluminum on hematite largely depends on the preparation method. The specific surface area can change depending on the way of introducing aluminum in the solid: it can increase or decrease depending if impregnation or precipitation is used, respectively. The reducibility of the solids also changes with aluminum depending on the preparation method; the most reducible solid is obtained by adding potassium hydroxide solution on iron and aluminum nitrate solution, while the less reducible is obtained by adding the reagents on the water in the absence of aluminum. The preparation method also affects the action of aluminum on the activity of hematite in ethylbenzene dehydrogenation in the presence of steam. In general, when aluminum is added to the solid by precipitation more active catalysts are obtained as compared to the impregnation method. For all cases the role of aluminum, as well as of the preparation method, in affecting the activity is more related to the intrinsic activity than to the specific surface area. Among the methods studied, that one in which a potassium hydroxide solution in added to a solution of iron and aluminum nitrate led to the formation of the most active catalysts in the presence or absence of aluminum. These materials also showed high styrene yields but were also selective to by-products. The most promising catalyst to produce styrene was prepared by adding an aqueous solution containing iron nitrate and aluminum on a potassium hydroxide solution. This method produced a catalyst that leads to the highest yield in styrene with a low selectivity to benzene and toluene and high stability, achieved after 5000 s of reaction.

Keywords: styrene, aluminum, hematite, preparation

## SUMÁRIO

<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xii</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 Geral .....	3
1.2.2 Específico .....	3
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Importância comercial do estireno .....	4
2.2 Processos de obtenção comercial do estireno.....	6
2.2.1 Obtenção do estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água .....	6
2.2.2 Obtenção do estireno a partir da epoxidação do propeno.....	9
2.3 Processos alternativos de obtenção do estireno.....	10
2.3.1 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno usando oxigênio ou dióxido de carbono.....	11
2.3.2 Desidrogenação do etilbenzeno seguida pela oxidação do hidrogênio .....	15
2.3.3 Desidrogenação do etilbenzeno usando reatores de membrana .....	17
2.3.4 Outros processos alternativos de obtenção do estireno .....	17
2.4 Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno .....	20
2.5 Catalisadores ativos na desidrogenação do etilbenzeno.....	23
2.6 Desativação do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno .....	30
2.6.1 A deposição de coque sobre os catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno.....	30
2.6.2 A perda ou redistribuição dos promotores dos catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno.....	32
2.6.3 Variações no estado de oxidação do ferro no catalisador de desidrogenação do etilbenzeno .....	34



2.6.4 A degradação física do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno .....	35
3.0 PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1 Procedência dos materiais utilizados .....	38
3.2 Preparação das amostras .....	38
3.2.1 Preparação dos precursores .....	38
3.2 Caracterização das amostras .....	41
3.3.1 Análise química .....	41
3.3.1.1 Determinação dos teores de ferro e alumínio .....	41
3.3.1.2 Determinação do teor de potássio .....	42
3.3.2 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformadas de Fourier na região do médio .....	44
3.3.3 Análise térmica .....	45
3.3.4 Difração de Raios X .....	47
3.3.5 Medidas de Área Superficial Específica .....	48
3.3.6 Redução à Temperatura Programada .....	50
3.3.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X .....	51
3.4 Avaliação do desempenho dos catalisadores .....	52
4.0 Resultados .....	55
4.1 Análise Química Elementar .....	55
4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier .....	56
4.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial .....	58
4.4 Difração de Raios X .....	62
4.5 Medidas de Área Superficial Específica .....	67
4.6 Redução Termoprogramada .....	70
4.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X .....	75
4.8 Atividade e Seletividade Catalíticas .....	75
5.0 DISCUSSÃO .....	89
6.0 CONCLUSÕES .....	98
7.0 PERSPECTIVAS .....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103
ANEXO 1 .....	116
ANEXO 2 .....	119

## INTRODUÇÃO

O primeiro processo comercial do estireno, através da desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, foi implementado em 1930, independente e simultaneamente, pela *Badische Anilint und Soda-Fabrik* (Fábrica de anilinas e Soda de Baden – BASF), na Alemanha e pela *Dow Chemical*, nos Estados Unidos da América (Meima e Menon, 2001). Em 1938, a *Dow Chemical*, nos Estados Unidos da América, implementou outro processo de obtenção desse monômero, através do craqueamento do etilbenzeno em presença de óxido de zinco como catalisador (Elvers, 1994).

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, sobre catalisadores baseados em óxidos de ferro, é responsável por mais de 90 % da produção mundial do estireno, estimada em cerca de 23 milhões de toneladas por ano. Desde a implementação da primeira planta industrial, o processo e o catalisador vem sendo continuamente aperfeiçoados, de modo a reduzir os custos de operação; entretanto, o processo ainda apresenta diversos problemas, estimulando a pesquisa por catalisadores e/ou processos alternativos. Um dos principais problemas do processo está relacionado ao fato da reação ser endotérmica e limitada pelo equilíbrio, o que torna a conversão baixa, em torno de 60 %, mesmo em processos conduzidos em temperaturas elevadas (Elvers, 1994; Chao, 1985). Ocorrem, também, reações indesejáveis, que levam à produção de tolueno, benzeno e coque, que prejudicam o rendimento e podem levar à desativação do catalisador. O uso de grandes quantidades de vapor d'água e a necessidade de reciclagem do reagente constitui outras desvantagens desse catalisador.

Visando superar esses problemas, muitas tentativas têm sido feitas, desde a implementação do primeiro processo industrial, para desenvolver catalisadores que melhorem o desempenho do processo de desidrogenação do etilbenzeno. Diversos catalisadores, tais como

aqueles baseados em cobalto, cobre, ferro e zinco têm sido estudados, em presença ou não de promotores. Entretanto, os catalisadores baseados em óxido de ferro, óxido de potássio e óxido de cromo têm se mostrado como os mais eficientes, quando comparados a outros sistemas, sendo mais ativos seletivos e resistentes ao depósito de coque. Este sólido vem sendo usado em plantas comerciais, desde a comercialização do processo, há cerca de 60 anos (Lee, 1973).

Em trabalho anterior (Medeiros, 2005), observou-se que catalisadores baseados em hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), contendo alumínio, são promissores para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Neste caso, observou-se que o papel do alumínio, em alterar as propriedades texturais e catalíticas do óxido de ferro, depende do agente precipitante utilizado (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, cloreto de cálcio e hidróxido de amônio). A maioria dos catalisadores obtidos foi mais ativa que uma amostra comercial, sendo o carbonato de potássio e o hidróxido de potássio os agentes precipitantes mais eficientes para preparar esses sólidos.

De modo a obter catalisadores otimizados baseados em óxidos de ferro contendo alumínio estudou-se, neste trabalho, o efeito do método de preparação sobre as propriedades catalíticas desses sólidos. Os catalisadores foram preparados através do processo sol-gel ou impregnação, empregando-se hidróxido de potássio como agente precipitante (Egawa, 1991; Berthelot, 1869; Kearby, 1995; Hirano, 1986).

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Geral**

Desenvolver catalisadores ativos e seletivos destinados à síntese do estireno, a partir da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.

### **1.2.2 Específico**

Estudar o efeito do método de preparação sobre as propriedades catalíticas de óxidos de ferro dopados com alumínio na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, para a produção do estireno.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Importância comercial do estireno

O estireno ( $C_6H_5CHCH_2$ ) é um hidrocarboneto aromático insaturado, que se apresenta como líquido incolor, facilmente polimerizável (CBE, 2011); é considerado um dos produtos mais importantes da indústria petroquímica (Hong et. al., 2008).

Esse monômero é um dos intermediários químicos de mais alto valor comercial, devido ao seu largo emprego na fabricação de borrachas sintéticas, plásticos e resinas copoliméricas. Cerca de 74 % da produção do estireno é utilizada para produzir o poliestireno, seu principal derivado. Devido à sua versatilidade, o poliestireno é utilizado como matéria prima em uma extensa linha de produtos dos mais variados segmentos como espumas, borrachas, tubulações, peças de automóveis, recipientes para alimentos, peças para geladeiras, brinquedos, tintas, vernizes e saltos para sapatos, entre outros (Cavani e Triffiró, 1995).

Cerca de três milhões de toneladas de estireno são produzidas por ano, na Ásia, quinze bilhões de toneladas na Europa e oito bilhões de toneladas são produzidas na América; a produção mundial atingiu cerca de 20 milhões de toneladas por ano, em 1993. Em 2000, foram consumidas aproximadamente 21 milhões de toneladas de estireno, um aumento de 50 % desde 1993. Esse monômero é utilizado em grande maioria na Europa Ocidental, mas a demanda no mercado asiático vem mostrando um amplo crescimento. A *Dow Chemical*, *Texugo*, *ABB Lummus Crest*, *PO/Estireno* e a *BASF* são as principais empresas que dominam o mercado mundial de estireno (Chunga, 2006).

No Brasil, a principal empresa produtora desse monômero é a Companhia Brasileira de Estireno (CBE), que foi fundada, em 1957, com uma capacidade nominal de produção de 5.000

t/ano. Desde a fundação até 1988, a produção de estireno cresceu continuamente, alcançando o recorde de 11.228 t. Localizada em São Paulo, é a pioneira na indústria petroquímica brasileira, sendo o primeiro produtor do monômero no hemisfério sul. A planta possui uma capacidade de produção de 120.000 t/a de estireno, que é utilizado na fabricação de embalagens de poliestireno, plásticos de engenharia (EPS, ABS, SAN, SBR) e matéria-prima para resinas de poliéster (CBE, 2011).

Além dessa, as empresas Estireno do Nordeste S/A e a Innova S.A. produzem estireno, no Brasil. A Estireno do Nordeste S/A foi constituída em 1976 com o objetivo de implantar unidades de fabricação de estireno e de poliestireno no Pólo Petroquímico de Camaçari (BA) (Lima e Neto, 2002). Atualmente, a *Dow Química S.A.* é a única acionária dessa empresa. Recentemente, essa empresa decidiu pela "hibernação" da fábrica de monômero de estireno, em razão da falta de competitividade em relação à matéria-prima local, baixa escala de produção, idade da planta e o excesso de estireno no mercado internacional. A maior parte do estireno produzido em Camaçari era utilizada pela própria *Dow Química S.A.*, nas fábricas de poliestireno e látex instaladas no Guarujá que, utilizará matéria-prima produzida nas unidades da *Dow Chemical S.A.* nos Estados Unidos da América, Holanda e Alemanha (Ordoñez, 2007; *Dow Chemical S.A.*, 2007).

A empresa Innova S.A. foi constituída no Brasil em 28 de abril de 1997, pela *Petrobras Energía International* (Petrobrás/ INNOVA, 2011), com o fim de produzir e comercializar etilbenzeno, estireno, poliestireno e outros produtos petroquímicos. Essa empresa opera as primeiras plantas integradas para a produção de poliestireno na América Latina e deslocou o eixo de produção do País, antes localizado em Cubatão (SP) e Camaçari (BA), para a região Sul, centro do Mercosul, gerando considerável número de empregos diretos e indiretos. Cerca de 68 mil t/ano da produção são comercializadas para a fabricação de borrachas, resinas poliéster e

acrílica e outros. O seu moderno complexo petroquímico permite que as unidades sejam as mais competitivas do País, já que recebem as principais matérias-primas (eteno e benzeno) diretamente da Copesul (RS) e estão localizadas no mesmo local, processando etilbenzeno, estireno e poliestireno. A planta de etilbenzeno com uma capacidade de produção de 190.000 t/ano, e a planta de estireno (250.000 t/ano), iniciaram a produção em janeiro/2000 enquanto a planta de poliestireno, com capacidade para produzir 120.000 t/ano, começou a operar em outubro/ 2000. A empresa Innova S.A aumentou em 100% a sua capacidade de produção de etilbenzeno, estireno e poliestireno no Brasil desde 2009, com financiamento próprio, aumentando a produção e exportação do poliestireno.

## **2.2 Processos de obtenção comercial do estireno**

O estireno é produzido comercialmente por dois processos principais: (i) desidrogenação catalítica do etilbenzeno com vapor d'água, sobre óxidos de ferro contendo óxidos de potássio e de cromo (Ikenaga, N., 2000) e (ii) como sub-produto da epoxidação de propeno mas, em menor escala, cerca de  $1,2 \times 10^6$  t/ano. As empresas *ARCO Chemical e Shell* são detentoras desse processo (Mark, 1989; Cavani e Triffiró, 1995; Othmer, 1995).

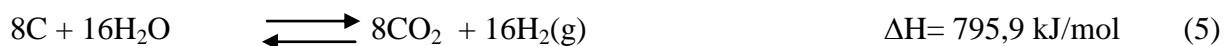
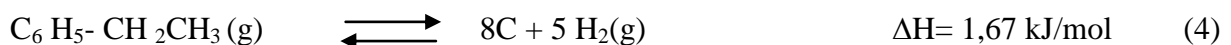
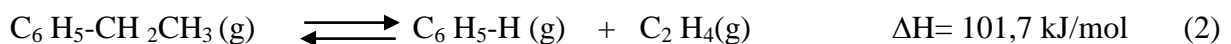
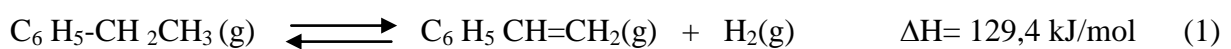
### **2.2.1 Obtenção do estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água**

A produção do estireno, a partir da desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, é um dos dez mais importantes processos da indústria petroquímica. A reação (Equação 1) é altamente endotérmica ( $\Delta H = 129,4$  kJ/mol) e limitada pelo equilíbrio, o que

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

resulta em taxas de conversão tipicamente baixas (50 a 60 %), raramente excedendo 60 %, mesmo em processos empregando altas temperaturas (Lee, 1973). Além da reação principal, podem ocorrer reações paralelas, mostradas nas Equações 2 a 5, que diminuem o rendimento do processo e levam à desativação do catalisador. As reações mostradas nas Equações 1 e 2 são fortemente endotérmicas e favorecidas por altas temperaturas e baixas pressões, enquanto aquelas descritas pelas Equações 4 e 5 são endotérmicas e ocorrem em baixas temperaturas.

Essas reações ocorrem simultaneamente com a formação de coque (Equação 4) que é removido pela combustão com vapor, de acordo com a reação da Equação 5 (Kearby, 1995). As Equações 1 a 5 mostram que a reação global é fortemente endotérmica. Nas condições da reação, o vapor d'água superaquecido alimentado ao reator, presente em todas as plantas comerciais, fornece o calor necessário para o processo. A tecnologia do processo tem evoluído no sentido de diminuir a relação molar vapor /hidrocarboneto para valores inferiores a seis; freqüentemente, isto resulta na diminuição dos custos do processo, pois o vapor em excesso eleva substancialmente o seu custo energético (Hirano, 1986).



Industrialmente, a reação é conduzida em reator adiabático de leito fixo, com fluxo radial ou axial, operando a 1,4 atm e com valores típicos de razão molar vapor d'água/etilbenzeno entre 5:1 e 12:1. As temperaturas de reação variam entre 600 e 650 °C, não devendo exceder o valor



máximo, para evitar a ocorrência de reações de craqueamento. Em geral, são empregadas taxas de fluxo de vapor de forma a proporcionar um tempo de contato da ordem de 1 s evitando, assim, a polimerização do estireno (Lee, 1973). O vapor d'água, na temperatura entre 800 e 950 °C é previamente misturado ao etilbenzeno pré-aquecido (150 °C) em uma razão molar vapor/EB igual a 14:1 (Lee, 1973; Herzog e Raso, 1984).

Os principais efeitos do aumento da relação vapor d'água/hidrocarboneto são o aumento da seletividade, mantendo o mesmo nível da conversão (ou a conversão no mesmo nível da seletividade) e a estabilidade do catalisador. Entretanto, o uso de vapor apresenta algumas vantagens e desvantagens. Como vantagens pode-se citar: (i) o deslocamento do equilíbrio da reação para concentrações mais altas do produto, pela diminuição das pressões parciais do etilbenzeno e do hidrogênio; (ii) a possibilidade da ocorrência contínua da reação entre o vapor d'água e os hidrocarbonetos e coque formado (a partir de reações secundárias), catalisadas pelo carbonato de potássio; (iii) o aumento da velocidade de formação da fase ativa ( $KFeO_2$ ); (iv) estabilização da temperatura, que é mantida no valor necessário para promover um elevado nível de conversão e alta velocidade de reação; (v) a proteção das paredes do reator, evitando o seu aquecimento excessivo, que poderia levar à pirólise do etilbenzeno; (vi) o fornecimento de parte do calor necessário para a reação endotérmica e (vii) a proteção do catalisador, evitando sua super-redução e consequente desativação, mantendo-o em um estado de oxidação altamente seletivo ao estireno. Como desvantagens do excesso do vapor, pode-se destacar: (viii) o consumo do etilbenzeno e do estireno através das reações de reforma e (ix) a interação com o carbonato de potássio (presente no catalisador) para formar hidróxido de potássio livre ou segregado, que é mais volátil e mais solúvel que o carbonato de potássio sendo, portanto, arrastado no processo, reduzindo a vida útil do catalisador (Hirano, 1986; Cavani e Triffiró, 1995).

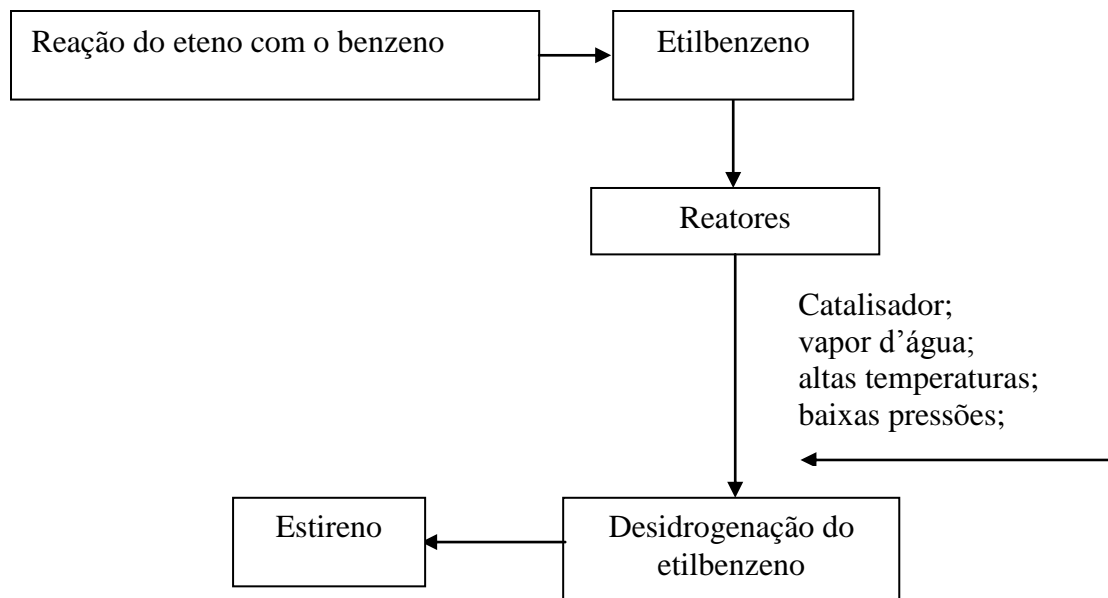
Na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, o catalisador é o principal responsável pela melhoria do processo, através do aumento da taxa de conversão de etilbenzeno, da seletividade a estireno, e reduzir a relação molar vapor d'água/etilbenzeno e da velocidade espacial. Vários catalisadores vêm sendo testados na busca de uma melhoria no processo e de uma redução de custos. Entretanto, os catalisadores mais ativos ainda são aqueles baseados em óxidos de ferro.

Nas plantas industriais, os catalisadores que vêm sendo utilizados desde a comercialização do processo, há mais de 40 anos, são constituídos de 87 a 90 % de óxido de ferro,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 2 a 3 % de óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e de 6 a 8 % de óxido de potássio,  $\text{K}_2\text{O}$ . O óxido de cromo atua como promotor estrutural evitando a sinterização do sólido, enquanto o óxido de potássio favorece o aumento da atividade intrínseca do catalisador e contribui para diminuição do depósito de coque (Gárdos e Mezó, 1987; Muhler et. al., 1989).

A tecnologia empregada na produção comercial do estireno é dividida em duas etapas. Na primeira, ocorre a reação do eteno com o benzeno produzindo etilbenzeno; na segunda etapa, o etilbenzeno alimenta os reatores onde, em presença de catalisador e vapor d'água sob altas temperaturas e baixas pressões, é desidrogenado, transformando-se em estireno (CBE, 2011). As etapas de produção do estireno são mostradas na Figura 1.

### **2.2.2 Obtenção do estireno a partir da epoxidação do propeno**

Na epoxidação do propeno, o etilbenzeno é oxidado para formar o hidroperóxido de etilbenzeno, em presença de peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular. Essa etapa é seguida pela epoxidação do propeno, que envolve a reação do hidroperóxido de etilbenzeno com propeno, sobre um catalisador baseado em titânio e sílica, produzindo óxido do propeno e



**Figura 1.** Esquema mostrando as etapas de produção do estireno (CBE, 2011).

1-fenil-etanol; este composto é, então, desidratado sobre um catalisador de alumina, produzindo o estireno. Esse processo apresenta algumas desvantagens, tais como a dependência da oferta do óxido do propeno, a instabilidade do catalisador de molibdênio e o custo elevado do processo, devido à demanda energética, relacionada ao aquecimento inicial dos reagentes e à geração de vapor d'água (Gil'Manov, 2007). Apesar disso, ele vem sendo empregado pela Shell Química, desde 1979. Após as expansões recentes, quatro plantas (nos Países Baixos e em Singapura) totalizam uma capacidade instalada combinada de 870 kt do óxido do propeno e de 1900 kt do estireno (manutenção programada) por ano (Bujink, 2004).

### 2.3 Processos alternativos de obtenção do estireno

O processo atual da desidrogenação do etilbenzeno apresenta diversos problemas, tais como: (i) a necessidade de se reciclar o reagente devido às limitações termodinâmicas, que

levam a baixas conversões; (ii) a necessidade do emprego de elevadas razões de vapor d'água/hidrocarboneto; (iii) a elevada endotermicidade da reação e (iv) a desativação irreversível do catalisador, que apresenta vida útil de aproximadamente dois anos (Cavani e Triffiró, 1995).

A fim de superar as dificuldades associadas ao processo comercial, muitas alternativas vêm sendo considerado. Uma delas consiste em substituir o vapor d'água por oxigênio, ou outro agente oxidante, originando o processo conhecido como desidrogenação oxidativa. Neste caso, a reação de desidrogenação se torna exotérmica e sem limitações termodinâmicas, de modo pode-se atingir conversões completas ou conduzir o processo em temperaturas mais baixas. Outra alternativa é conduzir a reação de desidrogenação, seguido pela oxidação do hidrogênio, a fim fornecer o calor da reação e, em alguns casos (de acordo com a solução escolhida), deslocar o equilíbrio da reação. Uma outra opção é utilizar catalisadores de membrana, a fim deslocar o equilíbrio e conduzir a reação em temperatura mais baixa. Considerando essas possibilidades, três diferentes tecnologias são consideradas relativamente atuais como formas alternativas para substituir o processo clássico de desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno: (i) a desidrogenação oxidativa catalítica e estequiométrica do etilbenzeno, em presença de oxigênio ou dióxido de carbono; (ii) a desidrogenação do etilbenzeno, seguida pela oxidação do hidrogênio e (iii) a desidrogenação em reatores de membrana (Cavani e Triffiró, 1995).

Além desses processos, o estireno pode ser obtido através de outras reações, tais como: (i) processo estireno-butadieno; (ii) processo estireno-tolueno; (iii) processo estireno-etano/benzeno e (iv) processo estireno-gasolina de pirólise (James e Castor, 1994).

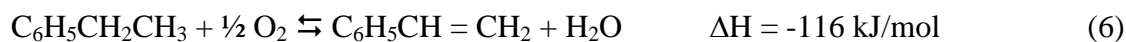
### **2.3.1 Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno usando oxigênio ou dióxido de carbono**

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno é uma alternativa proposta para superar

algumas desvantagens do processo clássico de desidrogenação do etilbenzeno, principalmente, a elevada endotermicidade da reação e a separação dos produtos. Neste caso, o equilíbrio da reação é deslocado em direção ao produto principal utilizando um agente oxidante, que reage seletivamente com o hidrogênio de acordo com uma reação exotérmica (Cavani e Triffiró, 1995).

Pode se destacar três processos de desidrogenação oxidativa: (i) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio; (ii) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono e (iii) desidrogenação do etilbenzeno, seguida pela oxidação do hidrogênio (Cavani e Triffiró, 1995).

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para produzir estireno, conduzida em presença de oxigênio, é uma reação exotérmica, como mostra a Equação 6 que pode ser conduzida em temperaturas mais baixas que aquela do processo convencional (Cavani e Triffiró, 1995).



O emprego dessa reação permite obter estireno em uma conversão quase completa, diminuindo os custos da separação, quando comparados aos processos convencionais, em que se obtêm conversões inferiores a 65 %. Além disso, pode-se suprimir ou minimizar o uso de vapor superaquecido e alcançar seletividades a estireno mais altas (Vrieland e Menon 1991; Cavani e Triffiró, 1995).

Diversos catalisadores tais como alumina (Lisovskii e Aharon, 1994), óxidos mistos baseado em magnésio e vanádio (Oganowski, Hanuza e Kepinski, 1998) e fosfatos de zircônio (Emig e Hofmann, 1983) foram avaliados na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio. Os catalisadores baseados em carbono se mostraram especialmente

promissores, sendo ativos e seletivos na faixa de 350-400 °C, embora fossem relativamente sensíveis ao oxigênio (Zhao, 2007).

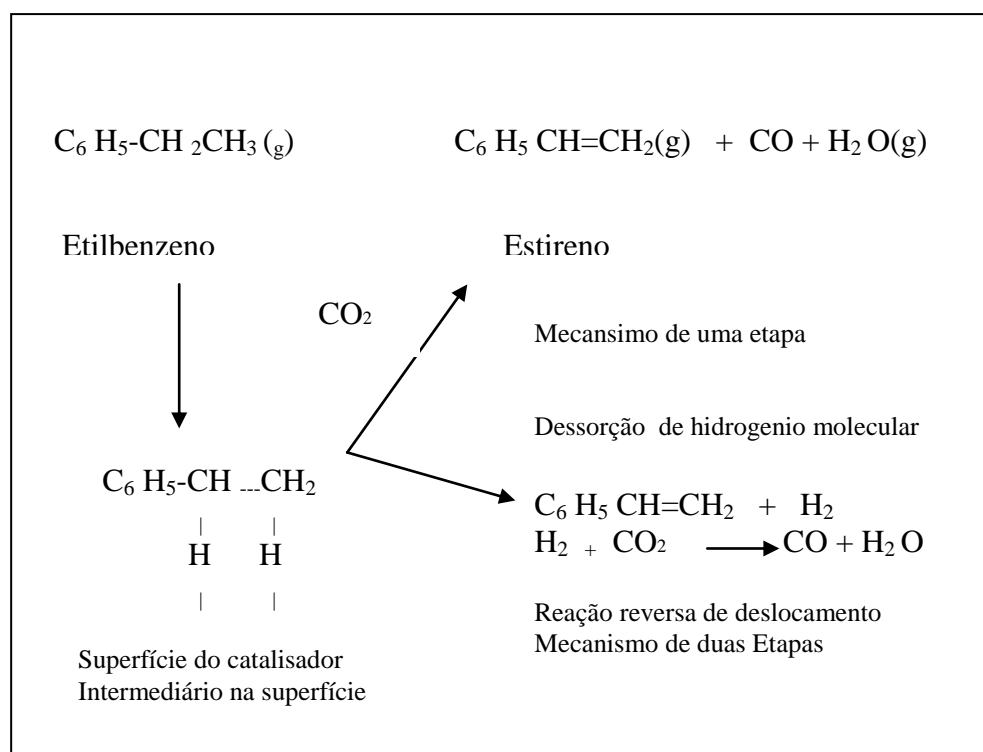
Apesar da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno não ser limitada pela termodinâmica, permitindo operações em temperaturas mais baixas, o processo apresenta o inconveniente de empregar oxigênio, um poderoso agente oxidante, que favorece a perda da seletividade ao estireno devido à produção de dióxido de carbono e de compostos oxigenados (Chang, 2003).

O processo de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, por sua vez, envolve o uso de um oxidante alternativo (dióxido de carbono) em substituição ao vapor d'água. Este processo conduz a uma diminuição significativa do gasto energético ( $1,5 \times 10^9$  cal/t-estireno), quando comparado ao processo convencional ( $1,9 \times 10^8$  cal/t-estireno) (Mimural, 1998).

Foi proposto (Oliveira et. al., 2003) que a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, em presença de dióxido de carbono, poderia ocorrer através de duas rotas (Figura 2): uma envolvendo a desidrogenação direta do etilbenzeno (Equação 7) e outra a combinação de desidrogenação do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, como mostram as Equações 8 e 9. O dióxido de carbono é usado como oxidante e como diluente, além de ser um produto de baixo custo e responsável pelo efeito estufa (Chang, 2003; Hong, 2008). O hidrogênio produzido na reação é removido como água, através da reação reversa de deslocamento do monóxido e carbono com vapor d'água, deslocando o equilíbrio da reação para formação dos produtos (Carja, 2003).



Diversos trabalhos (Oliveira et. al., 2003; Bomfim et. al., 2003; Sun et. al., 2004; Santos et. al., 2008; Ramos et. al., 2008; Liao et. al., 2008) mostraram que a ocorrência de uma ou outra rota de reação depende da natureza do catalisador. Os sistemas do tipo  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , por exemplo, se mostraram ativos na reação, podendo-se inferir que o mecanismo envolvendo duas rotas, ou seja, a combinação de desidrogenação do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água era o dominante (Oliveira et. al., 2003). Por outro lado, no caso de catalisadores do tipo  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , concluiu-se que a reação estaria ocorrendo pelos dois mecanismos (Bomfim et. al., 2003). Outros trabalhos (Sun et. al., 2004; Santos et. al., 2008; Ramos et. al., 2008; Liao et. al., 2008) mostraram que uma série de catalisadores pode favorecer o mecanismo combinado da reação de desidrogenação do etilbenzeno com a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, em função da natureza do catalisador.



**Figura 2.** Esquema mostrando os possíveis caminhos de reação da desidrogenação catalítica de etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (Oliveira, 2003).

Vários catalisadores foram avaliados e se mostraram ativos na reação de desidrogenação do etilbenzeno, em presença do dióxido de carbono, tais como óxidos de ferro suportados em alumina, lantânia, nióbia, titânia, magnésia e zircônia, óxidos mistos baseados em zircônia, por exemplo, contendo manganês, cério titânio e óxidos mistos suportados dentre outros (Mimura, 1998; Mimura e Saito, 1999, 2000; Saito, 2003; Monteiro, 2005; Burri, 2007a, 2007b; Oliveira, 2008). Entre eles, a zircônia mostrou-se especialmente promissora, apresentando atividade em cerca de 550 °C, sendo o seu desempenho dependente da sua fase cristalina: uma alta porcentagem de fase tetragonal na zircônia conduzia a catalisadores mais ativos e mais seletivos a estireno (Chen et. al., 2008).

Os catalisadores baseados em carvão também se mostraram muito promissores na reação. Sistemas de ferro suportado em carvão ativo, por exemplo, apresentou um elevado desempenho na desidrogenação do etilbenzeno combinada com a reação reversa de deslocamento de monóxido de carbono como vapor d'água (Kotarba et. al., 2007). Outro estudo (Medeiros, 2005), utilizando catalisadores de vanádio suportado em carvão, na faixa de 450-550 °C em presença de dióxido de carbono ou argônio e observou-se uma elevada conversão (67 %) e seletividade a estireno de 80 %.

### 2.3.2 Desidrogenação do etilbenzeno seguida pela oxidação do hidrogênio

No caso do processo, em que se emprega a desidrogenação do etilbenzeno seguida da oxidação do hidrogênio, as reações químicas envolvidas estão representadas pelas Equações 10 a 12 (Cavani e Trifiró, 1995).







O processo apresenta a vantagem de possuir uma fonte interna do calor para a reação endotérmica, evitando o emprego do vapor superaquecido ou de trocadores de calor e minimizando as reações de craqueamento. Além disso, o equilíbrio da reação de desidrogenação é deslocado pelo consumo de hidrogênio, permitindo a obtenção de rendimentos mais altos dos produtos (Cavani e Trifiró, 1995).

O catalisador empregado na oxidação do hidrogênio deve ser seletivo apenas nesta reação e ser estável nas condições do processo. Além disso, ele deve apresentar atividade elevada, de modo a consumir todo o oxigênio no final da zona de oxidação do leito catalítico, por razões de segurança e para garantir a estabilidade do catalisador na zona seguinte do leito catalítico. Os catalisadores propostos para esse processo são de dois tipos: bifuncionais, com funções catalíticas diferentes para cada reação (desidrogenação do etilbenzeno e oxidação do hidrogênio) e um único catalisador funcional. Em função do tipo de catalisador, pode-se usar diferentes configurações do reator, com injeção de oxigênio na alimentação, no efluente do primeiro reator de desidrogenação ou no efluente do reator de desidrogenação (Cavani e Trifiró, 1995).

A introdução de oxigênio tem sido usada na melhoria do processo comercial, aumentando a capacidade da planta, pela remoção do hidrogênio, o que causa o deslocamento do equilíbrio da reação em direção aos produtos. Neste caso, o calor necessário para a reação de desidrogenação é gerado pela combustão controlada do hidrogênio. Esse processo é empregado nas tecnologias conhecidas como UOP *Styro-Plus<sup>TM</sup>* e ABB Lummus/UOP *Styrene Monomer Advanced Reheating Technology (SMART<sup>TM</sup>)*.

### 2.3.3 Desidrogenação do etilbenzeno usando reatores de membrana

A desidrogenação do etilbenzeno, para formar estireno, também pode ser conduzida utilizando reatores de membrana, que combinam a reação com a separação dos reagentes e produtos, para aumentar a conversão dos reagentes. Neste caso, a formação de um dos produtos de reação é aumentada, pela sua remoção do reator através da membrana, o que provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido direto, de acordo com Princípio de *Le Chatelier*. Os reatores da membrana são usados geralmente nas reações de desidrogenação, em que somente um dos produtos (hidrogênio) é permeável à membrana. Isto eleva a conversão para a reação, tornando o processo mais econômico (Fogler e Gürmen, 2008).

Entretanto, o processo utilizando reatores de membrana apresenta diversas limitações, tais como: (i) preparação de uma membrana altamente permeável, seletiva e resistente; (ii) síntese de um catalisador altamente eficiente e (iii) um projeto do reator apropriado (Ali e Baiker, 1997).

### 2.3.4 Outros processos alternativos de obtenção do estireno

O estireno pode também ser obtido através de outras reações, tais como: (i) dimerização de *Diels-Alder* do 1-3 butadieno a 4-vinilciclo-hexeno-1 (processo estireno-butadieno); (ii) oxidação do tolueno (processo estireno-tolueno); (iii) alquilação do benzeno e etano (processo estireno-etano/benzeno); (iv) processo estireno-gasolina de pirólise e (v) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (James e Castor, 1994).

O processo estireno-butadieno envolve a dimerização de *Diels-Alder* do 1-3 butadieno a 4-vinilciclo-hexeno-1, seguida da desidrogenação deste composto produzindo estireno. O

processo global é exotérmico e pode ser conduzido térmica ou catalicamente. O processo catalítico, operado na faixa de 0-80°C e 1,30 MPa, é baseado em complexos férricos (haletos e nitrosil). A reação pode ser conduzida com outras matérias primas, tais como o corte C<sub>4</sub> da nafta, gásóleo ou butadieno purificado. Este via de obtenção do estireno não é economicamente atrativa, mas o preço e a disponibilidade do butadieno, no futuro, podem vir a torná-lo atrativo (James e Castor, 1994).

O processo estireno-tolueno vem sendo estudado como uma alternativa atrativa, devido ao baixo custo do tolueno (James e Castor, 1994). Neste caso, o tolueno é oxidado a estilbenzeno, em um leito fluidizado de um catalisador óxido de chumbo suportado. Em seguida, o estilbenzeno reage com o etileno sobre o catalisador de molibdênio formando o estireno.

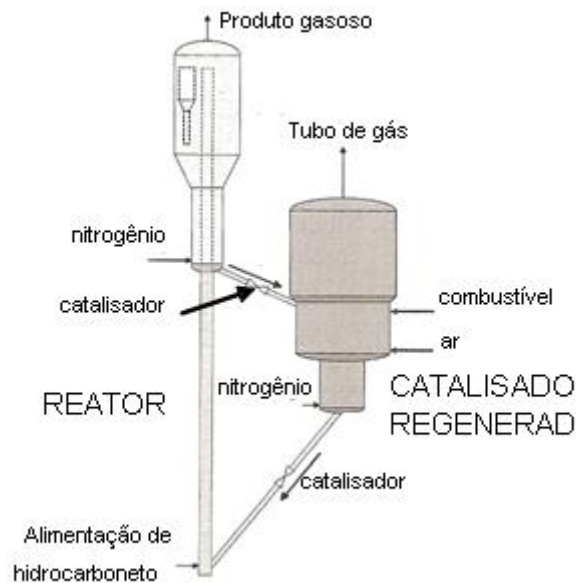
Um processo alternativo para produzir estireno, usando tolueno como matéria-prima, é através da alquilação desse composto com metanol (Serra, 2003). Esta rota, que recebeu muita atenção nos últimos anos, tendo em vista que ambas as matérias-primas são de custo mais baixo que o benzeno e o etileno; além do estireno ser produzido diretamente, em uma única etapa, sem a necessidade de uma reação de desidrogenação. Entretanto, o processo não foi comercializado devido ao baixo rendimento a estireno, como consequência da reação secundária de decomposição do metanol (para formar hidrogênio e monóxido de carbono), que consome metanol, conduzindo a uma baixa seletividade a estireno (Taffe, 2008). Diversos catalisadores foram avaliados na alquilação do tolueno com metanol, tais como as zeólitas e os catalisadores básicos como, por exemplo, óxido de magnésio e hidrotalcitas (Serra, 2003).

O processo estireno-etano/benzeno é conhecido como processo *SNOW* e foi desenvolvido conjuntamente pelas empresas *Snamprogetti* e *Dow Chemical* (*SNOW*= *Snamprogetti* + *DOW*), representando uma descoberta tecnológica e econômica importante na indústria do estireno. O processo é inovador e envolve muitos fatores, tais como matérias-primas, projeto do reator,

sistema de fonte do calor, catalisador e composição de alimentação, que diferem dos processos clássicos. Nesse caso, o reator é alimentado com benzeno e etano, que é desidrogenado, produzindo uma quantidade estequiométrica de etileno necessária para a alquilação do benzeno. Em uma versão alternativa, a unidade *SNOW* pode ser alimentada com etileno e benzeno, similarmente à tecnologia convencional. As duas opções permitem a maximização de lucro de acordo com o preço e a disponibilidade das matérias-primas (Sanfilippo et. al., 2007).

Esse processo é caracterizado pelo uso de leito fluidizado. O reator *SNOW* é do tipo *riser* (Figura 3), onde o catalisador se move rapidamente para cima, arrastado pelos hidrocarbonetos em fase gasosa, em fluxo ascendente. As reações catalíticas ocorrem rapidamente (1-5 s) na ascensão. A temperatura varia entre 590 e 700 °C, de acordo com o tipo de alimentação e o nível do *riser*. Enquanto as tecnologias convencionais requerem pressões parciais do etilbenzeno inferiores a 1 atm (vácuo e diluição do vapor) para obter conversões e seletividades mais elevadas, isto não ocorre com a tecnologia *SNOW*. O catalisador que sai do reator é conduzido ao regenerador, onde a atividade inicial é restaurada pela queima dos depósitos carbonáceos, desobstruindo os sítios ativos. O ar é alimentado no regenerador em contra-corrente ao fluxo da corrente descente, contendo o catalisador. O efluente do reator é processado usando a tecnologia convencional da separação (Sanfilippo et. al., 2007).

O catalisador do processo é baseado em óxido de gálio e pouco conhecidos na literatura científica e em patentes. Quando dopado, o desempenho do catalisador do gálio é altamente ativo na desidrogenação do etano e do etilbenzeno, permitindo a operação com um tempo de contato curto, típico de um reator do tipo *riser*. As seletividades a eteno e ao estireno são tão elevadas que não se requer a diluição com vapor d'água. Dessa forma, o processo apresenta a vantagem de evitar o ciclo do vapor (geração, condensação e troca de calor), permitindo a redução dos custos de energia e da emissão de dióxido de carbono. A formação do coque é muito baixa e a



**Figura 3.** Esquema do reator usado no processo SNOW (Sanfilippo et. al., 2007).

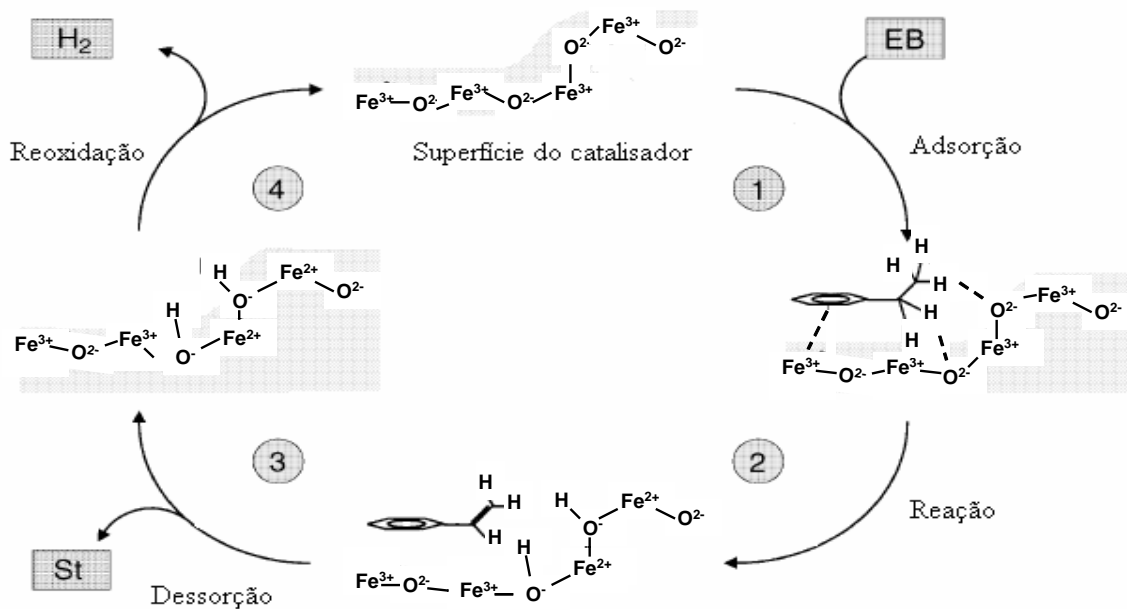
circulação do catalisador permite a remoção contínua do coque na superfície (Sanfilippo et. al., 2007).

No processo de obtenção do estireno a partir da gasolina de pirólise, emprega-se uma mistura aromática (gasolina de pirólise) contendo estireno, obtida a partir do craqueamento térmico da nafta ou do gasóleo. A recuperação do estireno pode ser conduzida por destilação extrativa, utilizando dimetilformamida ou dimetilacetamida, por adsorção, por formação de complexos ou através de separação por membrana. Esse processo ainda não foi explorado comercialmente (James e Castor, 1994).

## 2.4 Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno

Os aspectos mecanísticos da desidrogenação do etilbenzeno foram primeiramente estudados por Carra e Forni (Carra, 1965). Eles descreveram a reação através de um mecanismo

de formação de uma camada unimolecular, baseado na isoterma de *Langmuir-Hinshelwood*, em que a velocidade da reação dependia do equilíbrio adsorção-dessorção do etilbenzeno e do estireno. A adsorção preferencial do estireno pode ter o efeito de bloquear o sítio ativo do catalisador pelo produto. Estas suposições foram mais tarde confirmadas por diversos estudos (Lebedev, 2004; Lambert et. al., 2005; Hirano,1986; Goodman et. al., 2005). Posteriormente, Muhler (Muhler et. al., 1990, 1989) e Kuhrs (Kuhrs et. al., 2001), propôs um mecanismo que reuniu todos os outros anteriores, apresentando etapas semelhantes àquelas do mecanismo de Carra e Forni; a comprovação experimental das etapas de adsorção propostas, principalmente aquela da ligação do anel aromático à superfície do catalisador via ligação com o sítio ácido  $Fe^{3+}$ , foi obtida por espectroscopia no infravermelho. O mecanismo proposto por Muhler (Muhler et. al., 1990; Muhler et. al., 1989) é mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno (Kuhrs et. al., 2001).

De acordo com esse mecanismo, a reação ocorre através das seguintes etapas:

1. Adsorção direcionada da molécula do etilbenzeno na superfície do catalisador: os grupos C-H do etilbenzeno são desprotonados pelos sítios básicos do oxigênio do óxido de ferro e dois grupos hidroxila são formados na superfície; o anel aromático se liga à superfície do catalisador pelo sítio ácido o  $\text{Fe}^{3+}$ . Nesta etapa, ocorre a formação de complexo de adsorção, que permite o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes, facilitando a sua conversão em produtos.

2. Nesta etapa, simultânea ou subseqüentemente, um elétron é transferido para o sítio ácido da espécie  $\text{Fe}^{3+}$  que é reduzida a  $\text{Fe}^{2+}$  e a estrutura do óxido passa de hematita para magnetita.

3. Nesta fase, ocorre a dessorção do produto formando o estireno na superfície do óxido.

4. Nesta etapa, ocorre a regeneração do catalisador, pela reoxidação com o vapor d'água.

Os estudos de espectroscopia de infravermelho confirmaram esse mecanismo e mostraram que o estireno formado pela desidrogenação do etilbenzeno estava ligado na superfície do catalisador pelo grupo vinil e o estireno que era adsorvido da fase gasosa, estava ligado ao anel aromático. Muhler (Muhler et. al., 1992) propôs a formação de uma fase ativa ( $\text{KFeO}_2$ ), na qual a ligação Fe-O saturada com potássio aumentava a basicidade dos sítios do oxigênio.

Acredita-se que o vapor d'água, não participa da reação, mas age somente como agente diluente inerte. Entretanto, existem ainda discordâncias sobre isto; sabe-se que ele previne a formação de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador, impedindo sua desativação e a redução do óxido de ferro a ferro metálico pelo hidrogênio produzido na reação. Carra e Forni em 1965 propuseram a existência de um tipo de sítio ativo gerando todos os produtos em reações paralelas, inclusive as reações de formação dos depósitos carbonáceos.

## 2.5 Catalisadores ativos na desidrogenação do etilbenzeno

Devido ao elevado valor comercial do estireno, o processo de desidrogenação do etilbenzeno tem sido amplamente investigado. O etilbenzeno é relativamente fácil de desidrogenar e a reação pode ser conduzida por um simples processo térmico em fase gasosa, como observado por Berthelot em 1869 (Berthelot, 1869). Entretanto, o emprego de um catalisador leva a um aumento significativo da seletividade a estireno. O etilbenzeno é efetivamente desidrogenado por catalisadores convencionais de desidrogenação, como alumina ou cromia-alumina ( $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), na ausência de vapor d'água que, em geral, desativa fortemente esses catalisadores (Lee, 1963).

Os catalisadores mais usados na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, são óxidos inorgânicos contendo promotores (Lee, 1963; Herzog e Raso, 1984). Diversos estudos mostraram que os óxidos de ferro contendo potássio e diferentes dopantes (metais do grupo 1, 2, 4, 5 e 6), óxido de paládio, de platina e de paládio suportados, óxidos mistos de molibdênio e bismuto, sólidos contendo cobre, zinco, arsênio, antimônio, cromo, ferro e/ou cobalto e sistemas constituídos por estanho, antimônio e oxigênio são ativos na reação e seletivos a estireno (Dejaifve e col., 1988; Chu, 1988; Hoelderich e col. 1987; Imal e col., 1988; Sardina, 1986; Satek, 1986; Bricker, 1987; Imai e Bricker, 1989; Germaine e Darnanville, 1981; Rangel e col., 1997; 2001; 2002a; 2003a; 2003b; 2003c; 2004a; 2004b; 2006; 2008a). Outros sistemas, tais como óxidos de cobalto, cobre, cromo, alumínio, manganês, ferro e zinco, com e sem promotores, também foram avaliados; em geral, a atividade catalítica de todos eles aumentou com a presença de potássio. A reatividade do óxido de ferro foi similar àquela do óxido de níquel e de cobalto, mas o efeito promotor do potássio aumentou a reatividade do óxido de ferro, em relação à produção de estireno, em mais de uma ordem de grandeza (Lee, 1963).



Catalisadores do tipo  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (WU, 1984) também foram avaliados, observando-se que a atividade máxima era obtida com uma razão equimolar de óxido de titânio e de zircônio, o que foi atribuído à formação de cristais do composto  $\text{ZrTiO}_4$ , assim como à presença de sítios ácidos e básicos.

Os catalisadores baseados em óxidos com estrutura de espinélio também se mostraram promissores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. Esses compostos, com fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , são termicamente estáveis e apresentam estabilidade de desempenho catalítico em diversas reações industrialmente importantes, tais como a decomposição do óxido nítrico (Angeletti e Franco, 1978), oxidação e desidrogenação de hidrocarbonetos (Fedecva e Voinov, 1978), síntese do metanol (Prudnikova, 1980), oxidação de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos (Baricevic, 1989) e desidrogenação oxidativa de butanos (Hightower, 1982).

Em estudos conduzidos com sistemas do tipo  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (Jebarathiam, 1994), foi observado que as atividades catalíticas das cromitas de níquel, zinco e cobre eram similares às do aluminato de níquel e superiores àquela da ferrita de cobre, na desidrogenação do etilbenzeno. Entretanto, a seletividade a estireno seguiu a seguinte ordem: ferrita > cromita > aluminato. A razão benzeno-tolueno foi superior à unidade sobre o aluminato de cobre e inferior à unidade sobre os demais catalisadores. Isto foi atribuído à presença de sítios ácidos e básicos nos sólidos; os sítios ácidos, no aluminato de cobre, favorecem o craqueamento do carbono ligado ao grupo fenil, conduzindo a uma razão benzeno/tolueno maior do que a unidade, enquanto os sítios básicos, sobre as cromitas, favorecem a ruptura da ligação carbono-carbono elevando essa razão.

Nesses estudos (Jebarathiam, 1994), observou-se que a atividade desses materiais variava significativamente com os cátions nos sítios octaédricos, o que motivou novos trabalhos (Jebarathiam, 1996), com o sistema  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , um espinélio normal com os cátions  $\text{Cr}^{3+}$  nos sítios

octaédricos, em que o íon  $\text{Cr}^{3+}$  foi gradualmente substituído por cátions  $\text{Fe}^{3+}$ , obtendo-se sistemas ternários do tipo  $\text{Zn}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ . A seletividade a estireno aumentou com o teor de ferro nos sólidos até  $x=1$  e, em seguida, diminuiu. Comparando os resultados de medidas de acidez e basicidade, concluiu-se que ambos os cátions eram responsáveis pela atividade catalítica, que atingiu o valor máximo em  $x=1$ . A acidez dos catalisadores aumentou com o teor de cromo nos sólidos e a basicidade seguiu uma ordem inversa; esses resultados foram relacionados à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e ao íon  $\text{O}^-$  ligado ao  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente; com a substituição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , a acidez aumentou e basicidade diminuiu.

A correlação da atividade e seletividade catalíticas com as propriedades ácidas e básicas dos materiais também foi observada com outros sistemas. Vicente e col., estudando argilas pilarizadas com alumínio e cromo, observou que a saponita não pilarizada ou pilarizada com alumínio apresentava quase exclusivamente atividade de desidrogenação, enquanto a presença de cromo induzia a atividade de craqueamento, diminuindo a seletividade a estireno. Esses resultados foram explicados considerando-se que o processo de pilarização gerava novos sítios ácidos, dependendo do cátion usado como pilar. Foi proposto que o cromo contribuía para gerar uma elevada acidez de *Brønsted* aumentando a atividade de craqueamento e diminuindo a seletividade a estireno (Vicente, 2002). Por outro lado, Gandía e col. observaram que a intercalação de uma saponita com elevado teor de ferro com alumínio induzia a um aumento na atividade de craqueamento, diminuindo a seletividade a estireno (Gandía et. al., 2005). Neste caso, também foi observado que a atividade e seletividade do catalisador estavam relacionadas às suas propriedades ácidas e básicas. Outros trabalhos (González e Moronta, 2004), baseados em argilas pilarizadas com alumínio e contendo compostos de cobalto, confirmaram essa correlação.

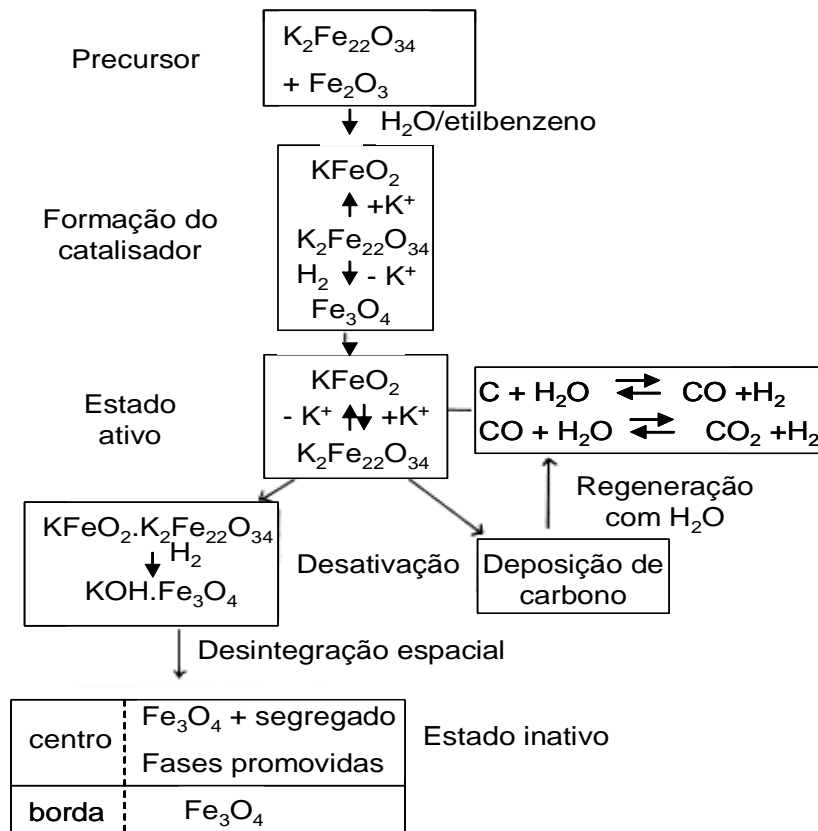
Os materiais mesoporosos baseados em MCM-41 e as zeólitas, contendo diferentes metais, também apresentaram resultados promissores como catalisadores na desidrogenação do

etilbenzeno, em presença ou não de vapor d'água. Observou-se que hematita suportada em NaY, NaZSM-5 e  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  apresentaram elevada atividade e seletividade na desidrogenação do etilbenzeno, principalmente no caso dos dois primeiros materiais (Gao, 1991). Outros estudos de Kan e Gao e col. envolvendo peneiras moleculares contendo ferro e outros heteroátomos (FeZSM-5, [Ba, Al, Ga, Fe] ZSM-5, FeZSM-12, FAPO e FAPSO-5), assim como ZSM-5 e  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  modificadas, mostraram que as peneiras moleculares contendo ferro possuíam atividades catalíticas mais altas que os aluminosilicatos tais como a ZSM-5 trocada com ferro e os aluminofosfatos. A perda de ferro na estrutura da ZSM-5 causou uma diminuição na atividade catalítica, enquanto as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  presentes nos sítios catiônicos da ZSM-5 ou localizadas nos canais de seis membros da FeZSM-12, assim como os sítios de Brönsted, conduziram ao craqueamento do etilbenzeno, diminuindo a seletividade a estireno (Gao, 1991; Kan, 1992). A inserção de outros heteroátomos (bário, alumínio, gálio), juntamente com o ferro na rede da ZSM-5, resultou em um decréscimo na seletividade, em comparação com a FeZSM-5, não existindo interação mútua entre os heteroátomos. Um estudo comparativo entre os catalisadores baseados em FeZSM-5 e FeMCM-41 (Rangel, 2002b) mostrou que essas estruturas podem estabilizar o estado trivalente do ferro; a zeólita FeZSM-5 foi mais ativa e seletiva a estireno que a FeMCM-41, o que foi explicado em termos do teor mais elevado de espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (fase ativa) sobre a superfície do catalisador. Esses sistemas foram também mais ativos e seletivos que a hematita, além de apresentarem a vantagem de atuarem na ausência de vapor d'água. Outro trabalho (Wong, 2000a) também mostrou o potencial da MCM-41 como suporte catalítico. Foi observado que a presença de defeitos no sólido conduzia a uma maior dispersão do trióxido de molibdênio da superfície externa na estrutura interna do poro, aumentando a concentração de sítios ativos (possivelmente cátions de molibdênio). O desempenho dos catalisadores baseados em ferro foi inferior àqueles contendo molibdênio, o que foi atribuído ao baixo estado de oxidação do ferro.

Apesar do potencial desses materiais como catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno, aqueles baseados em óxido de ferro, potássio e óxido de cromo se mostraram superiores a qualquer outro sistema conhecido. Estes sólidos vêm sendo usados em plantas industriais, desde a comercialização do processo, há cerca de 70 anos (Imal, 1988; Gardós e Mezó, 1987, Muhler, 1989). O óxido de potássio aumenta a atividade intrínseca do óxido de ferro e o óxido de cromo atua como estabilizador estrutural (Lee, 1963).

Uma quantidade significativa de trabalhos tem sido dedicada ao estudo da natureza da fase ativa do catalisador comercial e o papel dos promotores (Lee, 1963; Meima e Menon, 2001; Serafin e col., 2006). Muitos estudos (Hirano, 1986a;1986b; Sun e col., 2002; Muhler e col., 1990) mostraram evidências de que, nas condições da reação, a fase ativa do catalisador baseado em ferro e potássio ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ) é uma ferrita de potássio ( $\text{KFeO}_2$ ). Outros autores (Muhler e col., 1990; 1992) propuseram que a fase ativa está relacionada às fases  $\text{KFeO}_2$  e  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ; além disso, pequenas quantidades de carbonato de potássio também estão presentes na superfície. O modelo proposto (Figura 5) consiste da formação da fase  $\text{KFeO}_2$ , induzida pela redução parcial das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  existentes na hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e na fase  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  para formar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O modelo também considera a desativação reversível pelo coque e a regeneração com vapor d'água, assim como a lenta desativação irreversível causada pela desintegração do catalisador segregando as fases  $\text{KOH}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Entretanto, os estudos cinéticos com catalisadores modelo, sob pressões na ordem de mbar, mostraram energias de ativação aparente similares, quando se empregou catalisadores de óxido de ferro com e sem potássio. Dessa forma, foi proposto que o potássio apenas aumenta o número de sítios ativos, mas não altera sua natureza (Coutler e col., 1995). Isto foi posteriormente confirmado através de estudos de espectroscopia na região do infravermelho (Adiego, 1994). O potássio estabiliza o catalisador contra a redução (Ndlela e Shanks, 2003) e promove a remoção do coque.



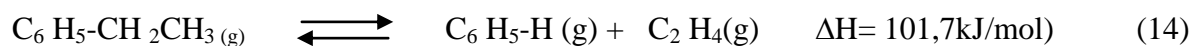
**Figura 5.** Modelo proposto para descrever as transformações sofridas pelo catalisador de óxido de ferro, durante a desidrogenação do etilbenzeno (Kuhrs, 2000).

Acredita-se que o carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) seja a fase ativa da gaseificação do coque (Hirano, 1986b; Mross, 1983; Hirsch, 1982).

É geralmente aceito que o papel dos outros promotores no sistema Fe-K-O é proteger e suportar essa fase e estabilizá-la sob as condições da reação, empregando uma razão vapor d'água/etilbenzeno tão baixa quanto possível. Diversos promotores têm sido utilizados com esse objetivo, tais como óxido de cério ( $CeO_2$ ) (Hirano, 1986b; 1986c, Trovarelli, 2000), óxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) (Hirano, 1986c), óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) (Hirano, 1986b; Cavano e Triffiró, 1995; Hirano, 1986c), óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) (Hirano, 1986c), óxido de molibdênio ( $MoO_3$ ) (Cavane e Triffiró, 1995; (Hirano, 1986c), óxido de tungstênio ( $WO_3$ ) (Hirano, 1986c), além de óxidos de alumínio, cádmio, magnésio, manganês, níquel e óxidos de terras raras (Reisser, 1979). Vários óxidos de terras raras também já foram testados, tais como aqueles de lantânio, de cério,

praseodímio, de neodímio, de promécio, de samário, de európio, de gadolínio, de térbio, de diprózio, de hólmio, de érbio, de túlio, de itérbio e de lutécio, assim como misturas desses óxidos; o óxido de cério mostrou um desempenho superior aos demais (Dejaive, 1988).

Foi observado (Dulamită, 2005) que as propriedades ácido-base e redox do catalisador, em um sistema com composição química, estrutura e textura otimizadas, influenciam a conversão do etilbenzeno e a seletividade a estireno. O catalisador deve ser projetado com base nas energias de ligação da molécula do etilbenzeno. Se os sítios básicos forem fortes o suficiente para abstrair o hidrogênio- $\beta$  do etilbenzeno, a ruptura da ligação lateral C-C ( $263.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) será favorecida e, portanto, a seletividade a tolueno irá aumentar (Equação 13). Se, por outro lado, a acidez superficial for mais alta o hidrogênio- $\alpha$  pode ser abstraído do etilbenzeno e a ruptura da ligação fenil-C ( $364.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) será favorecida, resultando em um aumento da seletividade a benzeno (Equação 14). Dessa forma, o benzeno e o tolueno são produzidos em diferentes tipos de sítios.



O catalisador desativa lentamente e deve ser substituído a cada dois anos. Como esta é uma operação de custo elevado, a desativação tem sido intensivamente investigada. As principais razões da desativação são: (i) o depósito de coque, que se forma em maior quantidade sobre o catalisador sem promotor; (ii) a perda ou distribuição de potássio durante a reação; (iii) a redução do catalisador, pelo hidrogênio, durante a reação e (iv) a degradação física do catalisador (Meima e Menon, 2001; Matsui e col., 1989; 1991). Sob as condições de processo, o potássio migra no leito catalítico em macroescala, da entrada para a saída do reator e em microescala, do exterior para o

interior da pastilha do catalisador. Essa migração afeta, de diversas maneiras, a atividade, seletividade e a resistência mecânica do catalisador.

## **2.6 Desativação do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno**

Para se tornarem economicamente atrativas, as unidades industriais de estireno possuem alta capacidade de produção (em torno de 400.000 t/ano). Nessas unidades, o catalisador desativa lentamente e deve ser substituído a cada um ou dois anos, levando a um custo operacional elevado. Dessa forma, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para entender o mecanismo de desativação e desenvolver métodos para prevenir este processo. A partir de diversos estudos realizados, pode-se identificar quatro razões principais para a desativação do catalisador de ferro, usado na desidrogenação do etilbenzeno: (i) a deposição de coque; (ii) a perda ou redistribuição de promotores; (iii) as variações no estado de oxidação do ferro e (iv) a degradação física do catalisador (Newman, 1986).

### **2.6.1 A deposição de coque sobre os catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno**

A quantidade de coque depositado sobre o catalisador de óxido de ferro, durante a desidrogenação do etilbenzeno, depende de diferentes fatores. Além da natureza do catalisador e do promotor, fatores como a relação vapor/etilbenzeno e a temperatura da reação também são importantes. Quando a relação vapor/etilbenzeno é baixa e são usadas altas temperaturas, a quantidade de coque formada aumenta, já que haverá uma quantidade maior de coque e o vapor d'água (em baixa quantidade) não será suficiente para eliminar o depósito de carbono (Devoldere e Froment, 1999; Muhleret, 1992).

As evidências experimentais indicam que se forma uma camada estacionária de coque, sobre os catalisadores, durante as condições industriais da síntese de estireno, estabelecendo-se um equilíbrio entre a gaseificação do coque e a formação do coque. Entretanto, em condições de operação mais severas, isto é, baixas relações vapor/etilbenzeno e altas temperaturas ou quando ocorre à perda de potássio, esse equilíbrio pode ser deslocado, levando a um aumento do coque e conseqüente desativação do catalisador. Este efeito é reforçado pela redução parcial do óxido de ferro devido à formação de carbeto de ferro metaestável (Holmlid e Menon, 2001; Herzog e Rase, 1984).

Em geral, a rota exata de formação do coque sobre o catalisador é ainda controversa. Menon (Devolder e Froment, 1999) classificou o coque em quatro tipos: prejudicial, inofensivo, invisível e benéfico. O prejudicial desativa o catalisador, já que reduz a fase ativa; o inofensivo não desativa o catalisador; o invisível não é detectado e o benéfico só ocorre em processos oxidativos. A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a estireno é considerado como um dos raros casos, em que o coque sobre o catalisador é considerado benéfico, tendo em vista que atua conservando a fase ativa do catalisador.

Nas condições de operação, a regeneração é conduzida continuamente por gaseificação pelo vapor d'água, como mostram as Equações (15) e (16), levando a uma camada estacionária de coque de cerca de 3 a 6 % em peso, nas condições da reação.



O promotor mais utilizado no catalisador da desidrogenação do etilbenzeno, o potássio na forma de carbonato ou hidróxido, também atua como catalisador na remoção dos depósitos carbonáceos. Na ausência de vapor d'água, observou-se a formação de carbeto de ferro, levando à destruição da fase ativa (Buyanov et. al., 1977).



### 2.6.2 A perda ou redistribuição dos promotores dos catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno

Nas condições industriais da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, o óxido de ferro está na forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e íons alcalinos pequenos como o  $\text{K}^+$  podem migrar mais facilmente para dentro da rede cristalina da magnetita e não ficar disponível para a reação de gaseificação. Por outro lado, íons maiores como o  $\text{Cs}^+$  catalisam a reação de gaseificação tão fortemente que podem gaseificar o próprio estireno levando a uma redução da seletividade. Outro importante efeito que deve ser levado em conta é o ponto de fusão do composto alcalino, presente no catalisador. A partir do estudo desses fatores, foi observado que a atividade na gaseificação do coque é inversamente proporcional ao ponto de fusão dos carbonatos metálicos, isto é:  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{C}_2\text{CO}_3 > \text{Rb}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dessa forma, o ânion com o qual o metal alcalino está ligado é um fator importante na gaseificação (Moulijn, 1984).

Além da gaseificação, um das mais importantes funções do potássio é que ele forma o composto  $\text{KFeO}_2$ , na superfície do catalisador, sendo considerado como a fase ativa (Hirano, 1986a; Hirano, 1986b). Dessa forma, a perda de potássio altera as propriedades catalíticas do óxido de ferro. Estes efeitos são considerados importantes causas da desativação do catalisador (Lundin et. al., 1993; Muhler et. al., 1990). Nas condições de reação os compostos de potássio, especialmente hidróxido de potássio, são volatilizados arrastados pela corrente gasosa para fora do reator. O potássio também migra da superfície para o interior do catalisador devido ao gradiente de temperatura resultante da reação endotérmica. Em um estudo da distribuição do potássio em pastilhas de um catalisador usado em uma planta industrial por cerca de três meses, em presença de vapor d'água (Lee, 1973), foram estabelecidas três zonas de atividade do catalisador. A região externa e a central foram consideradas inativas, devido à falta ou excesso

de potássio, respectivamente; somente uma estreita faixa da pastilha do catalisador apresentou a concentração ótima de distribuição do promotor, para manter a estabilidade do catalisador e impedir a sua desativação. Lee (Lee, 1973), Herzog e Rase (Holmlid e Menon, 2001) observaram em outros estudos, uma distribuição semelhante, mas eles observaram, também, uma grande quantidade de potássio aglomerado no exterior das pastilhas.

Outro problema associado com a perda do potássio da superfície do catalisador é o aumento da acidez do óxido de ferro. Isto maximiza as reações de craqueamento levando a um aumento da produção de benzeno e tolueno e, conseqüentemente, a uma diminuição da seletividade (Lee, 1973).

Estudos mais detalhados (Coulter et. al.,1995; Engvall et. al., 1991) mostraram que o potássio pode migrar como átomo neutro ou no estado excitado. Lundin e colaboradores (Coulter et. al.,1995) e Holmid e colaboradores (Engvall et. al., 1991) estudaram a emissão das espécies de potássio em catalisadores comerciais novos e usados na faixa de 600 a 800 °C, utilizando as técnicas de ultra alto vácuo (UHV) e de feixe molecular. Com base nestes resultados e nos mecanismos detalhados das transformações do estado sólido propostos anteriormente (Hirano, 1986a), foi confirmada a perda do potássio nas formas excitadas. Além disso, foi proposto um diagrama de energia do potássio no catalisador de óxido de ferro. Concluiu-se que a perda do potássio no catalisador comercial, em temperaturas acima de 600 °C, sob condições de UHV, ocorria não somente na forma de átomo de potássio, mas também na forma de estado excitado  $K^*$  ou duplamente excitado  $K^{2*}$  e como aglomerados do tipo Kn.

### 2.6.3 Variações no estado de oxidação do ferro no catalisador de desidrogenação do etilbenzeno

Como discutido anteriormente, algumas mudanças no estado sólido podem ocorrer durante a vida útil do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno. Muitos estudos foram dedicados a uma melhor compreensão de seus efeitos e sua relação com a desativação do catalisador. A presença do hidrogênio formado na superfície do catalisador, do vapor d'água e de hidrocarbonetos resulta em um sistema complexo e dinâmico especialmente devido em altas temperaturas (600 °C). Além disso, podem ocorrer mudanças no estado sólido, cineticamente lentas, durante o tempo de vida útil do catalisador (Chao, 1985; Lee, 1973; Holmlid et. al., 2001). A migração do potássio altera também lentamente a composição do catalisador.

Lee (Lee, 1973) observou que o catalisador comercial consiste principalmente de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que é reduzida, durante a reação, formando magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Isto foi confirmado por Yang e colaboradores (Courty et. al., 1979), utilizando espectroscopia Mössbauer. Não se observou a presença do composto  $\text{KFeO}_2$ , sugerindo-se que o sítio ativo era promovido por uma rápida troca eletrônica entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , facilitada pela presença de potássio. Por outro lado, com base nos resultados de difração de raios X dos catalisadores, usados em processos com vapor, Herzog e Rase (Holmlid, et. al., 2001) concluíram que as alterações no desempenho do catalisador não poderiam estar relacionadas à estrutura cristalina do óxido de ferro. Outros autores (Stobbe et. al., 1992) mostraram que o catalisador era mais estável após a redução da hematita a magnetita, durante 20 h de operação.

Outros autores (Muhler et. al., 1990; Muhler et. al., 1992; Courty et. al., 1979), utilizando espectroscopia *Mössbauer*, também confirmaram a redução de hematita para magnetita no catalisador. Estes autores concluíram que o precursor continha excesso de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e que eles

não estariam incorporados na rede cristalina da hematita, mas na forma de um composto ternário  $K_2Fe_{22}O_{34}$ . Este composto é instável nas condições típicas do processo de produção de estireno, resultando na formação do composto  $KFeO_2$ , que é considerado a fase ativa do catalisador. Observou-se, também, que a hematita era lentamente reduzida em magnetita, que é considerada como a fase inativa do catalisador. Durante o processo, o composto  $KFeO_2$  é também lentamente reduzido a magnetita. Entretanto, o composto  $K_2Fe_{22}O_{34}$  funciona como um meio armazenador de potássio, suprimindo a superfície com uma monocamada de íons de potássio e prevenindo a redução dos íons  $Fe^{3+}$ . A desativação total ou irreversível ocorre quando todo o composto  $K_2Fe_{22}O_{34}$  é exaurido. Outro estudo (Yang et. al., 1991) forneceu dados que sustentaram este mecanismo de desativação, mas mostraram que a fase  $KFeO_2$  não é suficientemente ativa no processo de gaseificação do coque, para eliminá-lo completamente. Concluíram que a eliminação do coque requer a presença adicional de carbonato de potássio altamente disperso.

Independente do conhecimento do mecanismo exato da desativação existe um consenso de que ocorrem transformações no estado sólido no catalisador, durante as condições da síntese do estireno (Stobbe et. al., 1992). Um trabalho recente (Goodman et. al., 2005) indica que a redução da fase contendo  $Fe^{3+}$  deve ser evitada; provavelmente, a formação do composto  $KFeO_2$  evita essa redução.

#### **2.6.4 A degradação física do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno**

A degradação física do catalisador de óxido de ferro, durante a síntese do estireno, é reconhecida como um problema importante, na degradação do catalisador (Lee, 1973; Goodman et. al., 2005). A causa está intimamente relacionada à mudança no estado de oxidação do ferro ( $Fe^{+3}$  para  $Fe^{2+}$ ), durante a transformação de hematita para magnetita durante a reação. A

hematita possui uma estrutura de rede hexagonal enquanto a magnetita apresenta uma estrutura de rede cúbica. Esta mudança na estrutura da rede, aliada às altas forças mecânicas no leito do catalisador, resulta em degradação ou pulverização das partículas do catalisador. Além disso, a lenta diminuição da densidade, devido à perda do hidróxido de potássio, contribui para a diminuição da resistência mecânica do catalisador. A saída do potássio está, por sua vez, relacionada aos altos níveis de coque (que não foram gaseificados por ação do potássio) e provoca o surgimento de poros no catalisador com a subsequente obstrução dos mesmos pelo coque formado. O processo de gaseificação torna a pressão de vapor sobre o leito do catalisador mais elevada, o que provoca efeitos adversos, tais como a perda da seletividade e do rendimento.

Além disso, os efeitos de mudanças estruturais sobre a superfície do catalisador comercial, durante a sua desativação, tem mostrado uma redução de 29 % na área superficial específica, ocorrendo um preenchimento dos micros e mesoporos pelo coque (Baghalha, et. al., 2007). Os efeitos da desativação, tais como perda ou redistribuição dos promotores, mudanças na fase ativa, redução das espécies  $Fe^{3+}$ , deposição do coque e modificações físicas estão interligados e contribuem para a diminuição da conversão (Rossetti et. al., 2004). O processo de desativação pode ser parcialmente controlado pelo gradual aumento na temperatura de reação, mantendo assim, a conversão durante a vida útil do catalisador. Entretanto, este aumento na temperatura pode levar a uma diminuição da seletividade nas reações de craqueamento, o que tornará o processo economicamente inviável e levará à necessidade de troca do catalisador (Serafin et. al., 2006).

A adição de óxidos de metais alcalinos terrosos tais como óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), óxido de estrôncio (SrO) e óxido de bário (BaO) no catalisador de óxido de ferro promovido com potássio, podem também contribuir para diminuir a degradação física

do catalisador (Schüle, et. al., 2007). Especialmente, o óxido de magnésio confere ao catalisador elevada estabilidade, que foi atribuída ao fato dele evitar a destruição dos poros do catalisador.

Foi, também, observado que materiais, tais como cimento hidráulico e aluminato de cálcio podem ser usados para aumentar a tenacidade do catalisador (Hirano, 1986). Além desses, Baghalha e Ebrahimpour (Baghalha e Ebrahimpour, 2007) relataram que o óxido de cálcio aumenta a estabilidade à umidade e a resistência à dilatação e o craqueamento e que este promotor aumenta a tenacidade do catalisador.

### 3.0 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Procedência dos materiais utilizados

MATERIAL	PROCEDÊNCIA
Acido Clorídrico P.A.	Vetec
Acido Nítrico P.A.	Reagen
Hidróxido de Potássio, P.A.	Vetec
Hidrogênio, 99 %	White Martins
Nitrogênio ultra-puro	White Martins
Nitrato de Alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.A.	Vetec
Nitrato de Ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.A.	Vetec

#### 3.2 Preparação das Amostras

Os precursores foram preparados, por diferentes métodos, através da hidrólise do nitrato de ferro e/ou de alumínio, usando hidróxido de potássio como agente precipitante. Os catalisadores foram obtidos por calcinação dos precursores.

##### 3.2.1 Preparação dos Precursores

Os precursores foram obtidos através do processo sol-gel não hidrolítico a partir da hidrólise do nitrato de ferro e/ou nitrato de alumínio, usando uma solução 25 % (m/V) de hidróxido de potássio. As amostras foram preparadas, mantendo-se constante a razão molar  $\text{Fe}/\text{Al} = 10$  e variando-se a ordem de mistura de reagentes.

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

Uma primeira amostra foi obtida através da adição simultânea, com uma bomba peristáltica, de 250 mL de uma solução de nitrato férrico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e de 250 mL de uma solução de hidróxido de potássio, a um béquer contendo água. Ao final da precipitação, foi obtido um valor de pH igual a 10. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, então, centrifugado (2000 rpm, 4 min), obtendo-se um gel, que foi lavado com água e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até que não fosse mais detectado a presença de íons nitrato no sobrenadante. Na identificação de espécies nitrato, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado, a cerca de 10 mL do sobrenadante. A presença dessas espécies era identificada pela formação de um anel castanho, correspondente ao íon complexo  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)^{+2}]$ , após a adição, gota a gota, de uma solução de sulfato ferroso. O gel foi, então, seco em estufa por 24 h e o sólido obtido foi passado em moinho de rolos e peneirado em 100 mesh. Em seguida, foi calcinado sob atmosfera de nitrogênio por 2 h a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , dando origem à Amostra FKH.

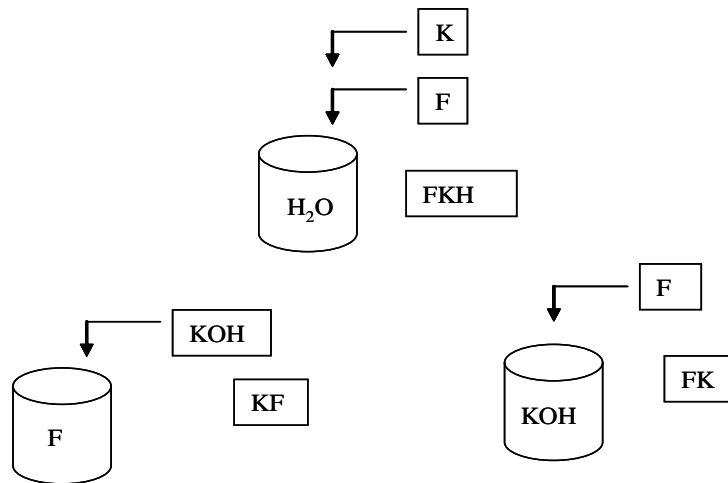
Outras duas amostras foram obtidas variando-se a ordem de adição dos reagentes. No primeiro caso, a solução do nitrato de ferro foi adicionada sobre a solução do agente precipitante gerando a amostra denominada FK. O procedimento inverso foi empregado na obtenção da Amostra KF e seguiu-se o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente. Na Tabela 1 está descrita a identificação das amostras e na Figura 6 um esquema mostrando a ordem de adição dos reagentes, durante a preparação dos catalisadores.

As amostras baseadas em óxido de ferro contendo alumínio também foram obtidas pelo método sol-gel. Neste caso, 250 mL de solução de nitrato férrico ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), 250 mL de solução de nitrato de alumínio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e 250 mL de solução de hidróxido de potássio foram adicionadas simultaneamente, através de uma bomba peristáltica, a um béquer contendo água. Ao final da precipitação, foi obtido um valor de pH igual a 10. Após a adição



**Tabela 1.** Nomenclatura das amostras dos precursores de óxido de ferro preparadas pela mistura de soluções do sal metálico e de hidróxido de potássio em diferentes ordens. F = ferro; K = hidróxido de potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

Nome da amostra	Ordem de mistura dos reagentes
FKH	Solução de nitrato de ferro e do precipitante sobre a água
FK	Solução de nitrato de ferro sobre a solução do precipitante
KF	Solução do precipitante sobre a solução do nitrato de ferro



**Figura 6.** Esquema mostrando a preparação das amostras dos precursores de óxido de ferro preparadas pela mistura das soluções do sal metálico e de hidróxido de potássio, em diferentes ordens. F = ferro; K = hidróxido de potássio; H<sub>2</sub>O = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, então, centrifugado (2000 rpm, 4 min), obtendo-se um gel, que foi lavado com água e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos cinco vezes. O gel foi seco em estufa por 24 h e o sólido obtido foi passado em moinho de rolos e peneirado em 100 mesh e calcinado sob atmosfera de nitrogênio por 2h, a 600 °C, dando origem à Amostra FAKS.

As demais amostras foram obtidas empregando diferentes métodos de incorporação de alumínio. Na amostra denominada FAKH, as soluções dos nitratos de ferro e de alumínio foram preparadas no mesmo balão volumétrico de modo a obter 250 mL de solução com

concentração apropriada para obter uma razão molar Fe/Al = 10. Então, a solução dos nitratos metálicos e 250 mL de solução de hidróxido de potássio foram adicionadas a um béquer contendo água e, após a precipitação, seguiu-se o mesmo procedimento de lavagem, centrifugação, secagem, moagem e calcinação, descritos anteriormente.

Outra amostra foi sintetizada adicionando-se 250 mL de solução dos nitratos metálicos sobre o mesmo de volume da solução do agente precipitante, originando a Amostra FAK. O procedimento inverso foi empregado na obtenção da Amostra KFA.

Um outro conjunto de amostras foi obtido adicionando alumínio às amostras através do método de impregnação. Nesse caso, ao gel obtido após a adição da solução do sal e do agente precipitante à água (Amostra FKH), foram adicionados 250 mL de solução de nitrato de alumínio e a mistura resultante foi mantida em rotavapor, por 24h, para homogeneização sem aquecimento. Posteriormente, a mistura foi centrifugada e o gel obtido foi seco em estufa a 120 °C, por 24 h. O sólido obtido foi moído, peneirado e calcinado a 600 °C, sob fluxo de nitrogênio por 2 h, originando a Amostra FKHAI. O mesmo procedimento foi empregado na impregnação com solução de nitrato de alumínio, do gel das Amostras FK e KF e os sólidos resultantes foram denominados FKAI e KFAI, respectivamente. A nomenclatura usada para identificar as amostras obtidas está mostrada na Tabela 2. A Figura 7 mostra um esquema indicando o procedimento de mistura dos reagentes.

## **3.2 Caracterização das amostras**

### **3.3.1 Análise química**

#### **3.3.1.1 Determinação dos teores de ferro e alumínio**

Os teores de ferro e de alumínio nos catalisadores novos foram determinados através

**Tabela 2.** Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

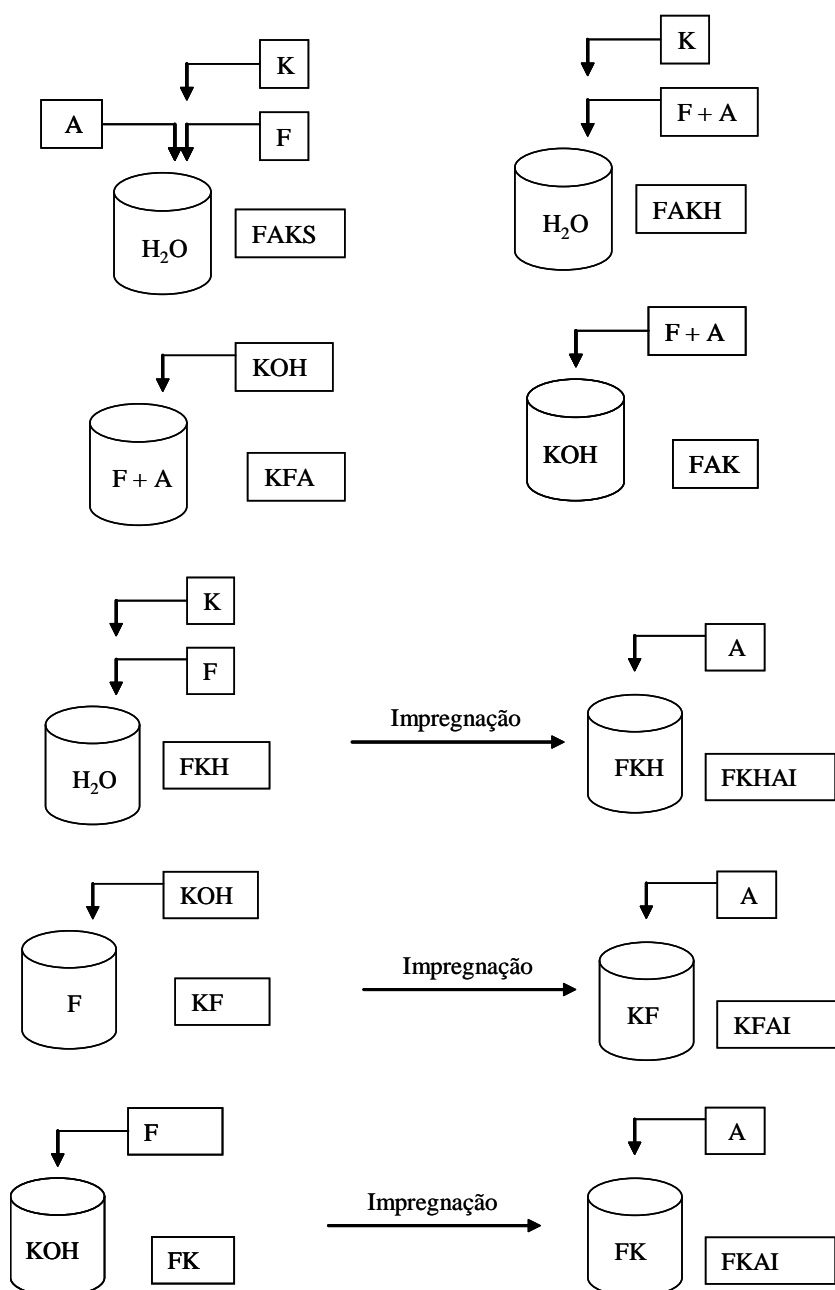
Nome da amostra	Ordem de mistura dos reagentes
FAKS	Solução de nitrato de ferro, solução de nitrato de alumínio e do precipitante sobre água
FAK	Solução de nitrato de ferro e de alumínio (misturadas) sobre o precipitante
KFA	Solução do precipitante sobre solução do nitrato de ferro e de alumínio (previamente misturadas)
FAKH	Solução de nitrato de ferro e solução de nitrato de alumínio (misturadas) e do precipitante sobre água
FKAI	Solução de nitrato de ferro sobre solução de precipitante seguido de impregnação com solução de nitrato de alumínio
KFAI	Solução do precipitante sobre a solução de nitrato de ferro seguido de impregnação com solução de nitrato de alumínio
FKHAI	Solução de nitrato de ferro e do agente precipitante sobre a água seguida de impregnação com solução de nitrato de alumínio

de um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) sequencial, marca ARL, modelo 3410 com mini-tocha, usando amostras previamente solubilizadas em solução aquosa de ácido nítrico.

### 3.3.1.2 Determinação do teor de potássio

Os teores de potássio, nos catalisadores, foram determinados por fluorescência de raios X. Esta técnica é baseada na emissão de um espectro de raios X característico, quando a amostra é irradiada com radiação X. Os dados da fluorescência de raios X usados para obter informações qualitativas e quantitativas. No último caso, é necessário determinar as alturas

## Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio



**Figura 7.** Esquema mostrando a preparação das amostras dos precursores de óxido de ferro contendo alumínio preparadas pela mistura da solução de hidróxido de potássio com as soluções dos sais metálico em diferentes ordens seguidas de impregnação. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras no nome da amostra indica a ordem de adição dos reagentes.

dos picos, geralmente exigindo uma correção de fundo, às vezes considerando os efeitos de absorção e exaltação (também chamado efeito de matriz); em seguida, deve-se interpretar os valores de potência do raio característico em termos de quantidade ou proporção de elemento correspondente na amostra (Ohweiler, 1981).

O método de fluorescência permite determinações na faixa de 0,1 a 100 % na determinação de elementos em toda a variedade de materiais naturais e de produtos manufaturados. A faixa de concentração vai de 0,1 a 100 % com um ótimo entre 5 a 50 %. Apresenta inerentemente de boa exatidão que depende, em parte, da natureza dos componentes da amostra, em condições ótimas, as incertezas são de  $1/2$  a  $\pm 1$  %. O método aplica-se a amostras sólidas e líquidas e, comumente, a análise não implica na destruição de amostra; pequenas quantidades de amostras podem ser trabalhadas satisfatoriamente (Ohweiler, 1981).

Na determinação dos teores dos metais nos sólidos, empregou-se um equipamento de energia de dispersiva de raios X *Shimadzu*, modelo EDX 700. A amostra foi analisada em forma de pó, sendo acondicionada no porta - amostra do aparelho, com filme de polipropileno utilizando os canais Na-Sc e Ti-U.

### **3.3.2 Espectrofotometria no infravermelho com transformadas de Fourier**

A região do infravermelho se estende desde a extremidade da região visível até a região das micro-ondas, tipicamente, entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . A radiação no infravermelho com frequência inferior a  $100\text{ cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de rotação molecular. Por outro lado, a radiação infravermelha na faixa de  $100000$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. Esses dois processos são quantizados, porém o espectro vibracional aparece, em geral, como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São essas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , que são mais utilizadas. As posições das bandas no espectro de infravermelho são

apresentadas em número de ondas, cuja unidade é o centímetro inverso ( $\text{cm}^{-1}$ ). Esta unidade é proporcional à energia de vibração (Muhler et al, 1990).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma deformação angular é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de modo que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As deformações angulares correspondem a variações de ângulos de ligação. Somente as interações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas na região do infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante (Coulter et al., 1995).

As análises por espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um aparelho *Shimadzu Spectra One*, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , usando pastilhas das amostras diluídas em brometo de potássio.

### 3.3.3 Análise Térmica

O termo análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Dos vários métodos termoanalíticos conhecidos, os mais úteis para as investigações de catalisadores industriais são a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) (Daniels, 1979).

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um aquecimento com

temperatura programada. O aparelho de TG consiste essencialmente de uma microbalança com um dispositivo eletrônico analógico e um forno de aquecimento programado. Uma importante característica das termobalanças é a sensibilidade das medidas e peso máximo que pode ser medido. A TG fornece informações fundamentais acerca da preparação e redução de catalisadores metálicos suportados. Variáveis importantes na preparação de catalisadores, tais como a taxa de aquecimento, a faixa de temperatura, a taxa de alimentação e a composição do gás, durante a calcinação e redução, podem ser variadas e seus efeitos sobre a dispersão podem ser investigados (Daniels, 1979).

Além disso, as investigações usando TG podem também fornecer informações sobre a estabilidade térmica dos catalisadores. Por exemplo, se a temperatura de decomposição do catalisador é ultrapassada, isto se refletirá na curva TG se forem formados produtos gasosos. A curva TG é também útil em estudos de adsorção e dessorção. Neste caso, o catalisador é exposto a um reagente gasoso a baixa temperatura e a perda de massa é acompanhada como uma função do aumento linear da temperatura. O envenenamento do catalisador, que está associado com a mudança na massa do catalisador (aglomeração ou adsorção de espécies estranhas), pode também ser investigado eficientemente pela técnica de TG (Daniels, 1979).

A técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura é chamada de termogravimetria derivada DTG; a derivada deve ser colocada na ordenada, e  $t$  ou  $T$  no eixo das abscissas (Daniels, 1979).

Na análise térmica diferencial (DTA), a diferença entre a temperatura da amostra e do material de referência é medida em função da temperatura do forno ou de algum material de referência. O método de DTA pode ser usado para examinar a formação de catalisador e para a investigação da estabilidade térmica do catalisador, assim como para estudar processos de adsorção e dessorção (Daniels, 1979).

As curvas foram obtidas através do instrumento *TG/SDTA Mettler Toledo*. Nestes experimentos, usou-se uma massa de 5 mg acondicionada em uma panela de platina sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente a 1000 °C.

### 3.3.4 Difração de Raios X

O método de difração de raios X (DRX) consiste na obtenção e interpretação dos diagramas obtidos pela difração desses raios pelas espécies cristalinas. A estrutura cristalina é um dos fatores que determina a intensidade e a posição do feixe difratado. Os diagramas de difração são característicos dos diferentes sólidos. Portanto, eles podem servir para determinar a estrutura de um cristal e para identificar uma espécie cristalina (Ohweiler, 1981).

O método usual consiste em irradiar a amostra na forma de um pó fino e homogêneo. A amostra consiste em uma miríade de diminutos cristais orientados aleatoriamente em todas as direções. Quando um feixe de raios X atravessa a amostra, sempre haverá cristais que satisfazem à condição de Bragg em qualquer espaçamento reticular possível (Moore, 1976).

A identificação de uma espécie cristalina, a partir de seu diagrama de difração, baseia-se na posição das raias (em termos de  $\theta$ , o ângulo de incidência ou  $2\theta$ ) e suas intensidades relativas. O diâmetro das raias, com o conhecimento da geometria da câmara, fornece o valor de  $\theta$ . Geralmente, a geometria da câmara é construída de tal modo que o valor de  $\theta$  pode ser deduzido sem necessidade de cálculo (Moore, 1976).

A equação de Bragg, mostrada na Equação (17), permite calcular o espaçamento reticular  $d$ , sendo o comprimento de onda  $\lambda$  conhecido e a ordem de difração  $n$  considerado como sendo igual a 1 (Moore, 1976).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (17)$$



O modo mais simples de identificar uma espécie cristalina é comparar o diagrama de difração da amostra com diagramas de substâncias cristalinas; o método requer a disponibilidade de diagramas padrões. Quando a amostra contém dois ou mais compostos cristalinos, a identificação torna-se crescentemente mais difícil; entretanto, o histórico do material e informações adicionais dadas pela análise química elementar podem tornar a identificação viável (Moore, 1976).

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do instrumento *Shimadzu*, modelo XD3A, usando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de níquel. As amostras foram moídas em um almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra

### 3.3.5 Medidas de Área Superficial Específica

Uma molécula no interior de um líquido sofre, simetricamente, atrações de outras moléculas. Entretanto, na superfície, uma molécula é atraída para dentro do líquido, porque a atração exercida sobre ela pelas outras moléculas que a envolvem é maior quando está na fase líquida do que na fase vapor, do outro lado da superfície. Como resultado destas forças não balanceadas, a superfície líquida tende a se contrair até uma área mínima. O líquido se comporta como se estivesse envolvido por uma membrana invisível (Mross, 1983).

Assim como nos líquidos, na superfície dos sólidos as moléculas ou íons de um cristal estão submetidas a forças de atração saturadas pela união com outras espécies. Como resultado da não saturação, as superfícies dos líquidos e dos sólidos tendem a compensar suas forças residuais atraindo e mantendo, em sua superfície, gases ou substâncias de uma solução com que estejam em contato. Este fenômeno de concentração de uma substância na superfície de um sólido ou líquido é a adsorção; o adsorvente é a substância que retém em sua superfície a outra, que é chamada adsorvato e constitui a fase adsorvida (Mross, 1983).

O fenômeno de adsorção pode ser empregado para determinar as áreas reais de superfícies sólidas que, geralmente, diferem das áreas geométricas. Isso acontece em virtude de serem as superfícies muito irregulares, por mais polidas que pareçam ao exame macroscópico. A eventual porosidade do sólido é mais um fator a ser levado em consideração. A área efetiva de uma superfície sólida pode ser obtida a partir de isotermas de adsorção (Holmlid et al., 2001).

*Brunauer, Emmet e Teller* estenderam o tratamento de *Langmuir*, para o caso de adsorção em camadas múltiplas. A isoterma obtida é conhecida pela denominação BET (iniciais dos autores). O modelo BET admite:

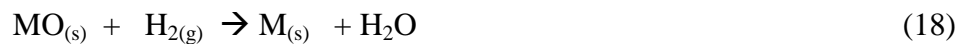
- (1) Sobre cada camada adsorvida, outra camada pode ser formada;
- (2) A equação de Langmuir é aplicável a cada uma das camadas;
- (3) O calor de adsorção da primeira camada pode ter um valor especial  $Q_1$ , mas o correspondente às outras camadas é igual ao calor de vaporização do adsorvado líquido,  $Q_v$ ;
- (4) A evaporação ou a condensação só se dá em camadas expostas.

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um aparelho *Micromeritics*, modelo ASAP 2020. Nestes experimentos, usou-se uma massa de cerca de 0,15 g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) até 160 °C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1 h e, em seguida, foi analisada usando uma mistura 30 %  $N_2/He$  (60 mL/min) à temperatura do nitrogênio líquido. O método dinâmico baseia-se no modelo de *Brunauer, Emmet e Teller* (BET) de adsorção física do nitrogênio.

### 3.3.6 Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica relativamente nova que é extremamente sensível e que não depende de nenhuma propriedade específica do catalisador, além das propriedades redutoras das espécies sob estudo. Esta tem sido aplicada no estudo de sistemas catalíticos suportados e não-suportados (Courty et al., 1979; Yang et al., 1991).

A reação entre um óxido metálico MO e o hidrogênio, para formar o metal M e vapor d'água, pode ser representada pela Equação (18).



A variação da energia livre padrão  $\Delta G^\circ$  desta redução é negativa em uma grande quantidade de óxidos e, assim, a redução é termodinamicamente fácil. Entretanto, pela Equação (19), ainda será possível realizar a redução mesmo que o  $\Delta G^\circ$  seja positivo. A técnica de TPR será realizada de tal forma que o vapor d'água seja constantemente retirado da zona de reação assim que seja formado. Assim, se a pressão parcial da água for reduzida suficientemente a temperaturas elevadas, é possível que o termo  $RT \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2)$  se torne suficiente negativo para compensar o  $\Delta G^\circ$  positivo. Então, será possível obter perfis de TPR de óxidos que apresentam  $\Delta G^\circ$  positivo (Engvall et al., 1991).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log(\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2) \quad (19)$$

Os experimentos de redução à temperatura programada foram conduzidos em um aparelho *Micromeritics*, modelo TPD/TPO 2900. Cerca de 0,35 g da amostra foi acondicionada em uma cela de quartzo e aquecida sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) até 160 °C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1 h e, em seguida, foi submetida a um aquecimento programado (10 °C/min), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, em uma faixa de temperatura de 30 a 1000 °C.

### 3.3.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram obtidos usando um espectrômetro *VG ESCALAB 200R*, equipado com um analisador hemisférico de elétrons e uma fonte de raios X de  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV,  $1$  eV =  $1,6302 \times 10^{-19}$  J) de 120W. Para obter e processar os espectros utilizou-se um computador DEC PDP 11/53.

A Espectroscopia fotoeletrônica de raios X é uma técnica experimental de análise de grande utilidade na química do estado sólido. A técnica de XPS pode fornecer informações sobre a composição da superfície de um catalisador, o estado de Valência dos elementos e a interação entre a fase ativa e o suporte (Nascente, 1998).

Na espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) uma fonte de radiação eletromagnética, causa a ejeção de elétrons dos átomos de uma amostra. Existe dois tipos de fontes convencionais de fótons utilizados, uma lâmpada de descarga de hélio que produz radiação ultravioleta dando origem a espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultra-violeta e raios X utilizados na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (Nascente, 1998). A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela.

O princípio da técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, ou seja, um átomo absorve um fóton de energia proveniente da fonte de raios x, próximo a camada de valência, onde um elétron com energia de ligação é ejetado com energia cinética. Esta energia é muito baixa, e somente aqueles elétrons das primeiras monocamadas podem ser detectados. A energia do elétron ejetado é afetada pelo estado de valência do elemento, o qual também pode ser medido. Este efeito é denominado de deslocamento químico e é uma das maiores potencialidades da técnica de XPS (Alves et al., 2005).

### 3.4 Avaliação do Desempenho dos Catalisadores

A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, em um microreator de leito fixo, operando a 1 atm e 530 °C.

O arranjo experimental utilizado está esquematizado na Figura 10. O leito catalítico, contendo 0,3 g da amostra, foi sustentado por uma peneira de aço inox, de 200 mesh. O reator foi construído em aço inox 316, com diâmetro interno de (1 cm) e comprimento de 3 cm.

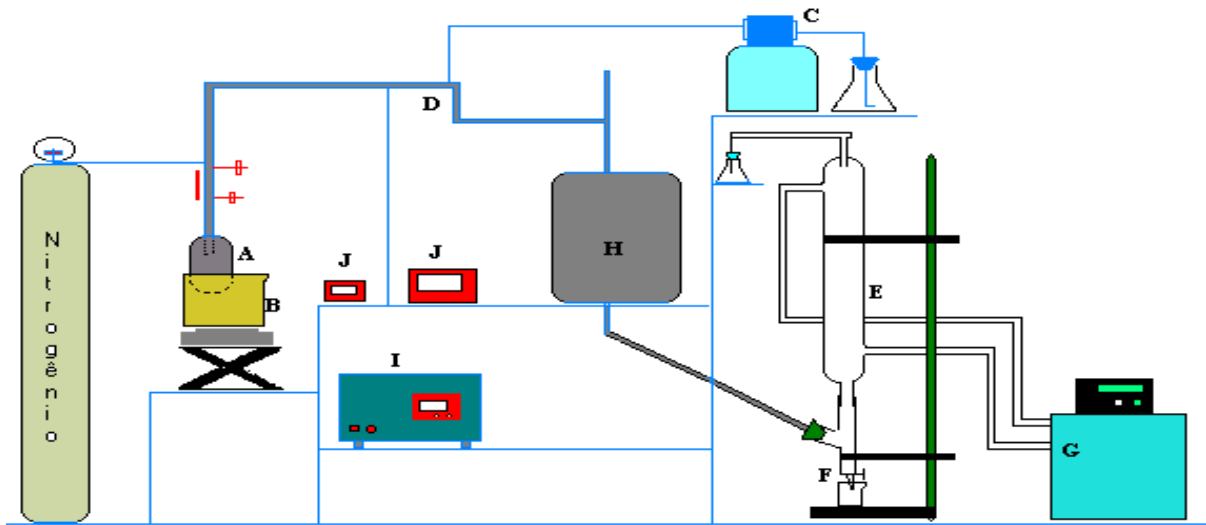
Durante as medidas, um fluxo de nitrogênio (60 mL/min) borbulhava em um saturador (a) contendo etilbenzeno a 77 °C. A corrente resultante era conduzida por uma tubulação de aço inox, aquecida a 90 °C, até uma câmara de mistura (d) onde também era alimentado vapor d'água. Em seguida, a mistura era introduzida no reator (h). Os produtos da saída do reator eram condensados e a camada orgânica era separada e analisada, em intervalos de 30 min, por cromatografia gasosa, em um aparelho Varian 3400 contendo uma coluna Petro 50 e detector de ionização de chama.

Ao final do experimento, os fluxos de nitrogênio e de água eram interrompidos e o reator era resfriado até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. As amostras usadas no teste catalítico eram, em seguida, caracterizadas por medida de área superficial específica difração de raios X e análise química.

Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata, de modo a verificar a repetibilidade do teste catalítico.

A conversão foi definida de acordo com a Equação 20, na qual se considera que este parâmetro corresponde à diferença entre o número de mols de etilbenzeno que reagiu no processo e o número de mols de etilbenzeno alimentado, em relação a este último.

$$\%C = [n_{EB}(\text{entrada}) - n_{EB}(\text{saída})] / n_{EB}(\text{entrada}) \times 100 \quad (20)$$



**Figura 8.** Esquema do teste microcatalítico empregado na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. (A- Saturador; B- Banho de aquecimento; C- Bomba peristáltica; D- Câmara de mistura ; E- Condensador ; F- Coletor do forno; G- Banho de refrigeração; H- Forno e reator do saturador; I – Controlador ; J – Controlador Câmara de mistura).

em que :

nEB (entrada) = número de mols de etilbenzeno alimentado

nEB (saída) = número de mols de etilbenzeno na saída do reator

Os valores de variação de conversão ( $\Delta C$ ) foram obtidos através da Equação 21.

$$\Delta C = C (\text{final}) - C (\text{inicial}) \quad (21)$$

A atividade (a) representa o número de mols de reagente que foi convertido em produtos, em relação ao número de mols alimentado ao reator, por unidade de massa de catalisador (g) e por unidade de tempo (s), como mostra a Equação 22.

$$(a) = [nEB (\text{entrada}) - nEB (\text{saída})] / nEB (\text{entrada}) \times W(\text{cat}) \quad (22)$$

em que:

W = massa do catalisador

A atividade por área foi obtida dividindo-se a atividade mássica pela área superficial específica do catalisador usado (após a reação). Devido ao fato dos catalisadores estudados serem mássicos, a atividade por área representa adequadamente a atividade intrínseca, desde que não haja limitações difusionais [Cardoso, 1987]. Estes testes difusionais foram realizados, observando-se a inexistência desses efeitos.

A seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ) representa o número de mols de etilbenzeno que reagiu para formar estireno, sendo calculada pela Equação 23.

$$S_{ES} = ([nES \text{ (produzido)}] / (n^\circ \text{ mols de etilbenzeno convertido a produtos})) \times 100 \quad (23)$$

em que:

$nES \text{ (produzido)}$  = número de mols de estireno produzido

número de mols de etilbenzeno convertido a produtos =  $nEB \text{ (entrada)} - nEB \text{ (saída)}$

Os valores de seletividade a benzeno e tolueno foram obtidos de maneira similar, substituindo o número de mols de estireno pelos números de mols de benzeno e tolueno, respectivamente.

## 4.0 RESULTADOS

### 4.1 Análise Química Elementar

Os resultados de análise química das amostras obtidas, após a calcinação, estão mostrados nas Tabelas 3 e 4. Observa-se que as condições de precipitação, de modo geral, foram favoráveis à formação de compostos de ferro. Nota-se que, apesar da lavagem, o teor de potássio permaneceu elevado, sobretudo na Amostra FK, o que levou à redução do teor relativo de ferro. Os valores da razão K/Fe se mostraram inferiores a 1, que corresponde àquele exibido pela fase ferrita de potássio  $KFeO_2$ , mas foram próximos a 0,09 que é o valor da fase ferrita de potássio  $\beta-K_2Fe_{22}O_{34}$ .

**Tabela 3.** Resultados de análise química das amostras de óxido de ferro preparadas pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH).

Amostra	% Fe ( $\pm 0,05$ )	% K ( $\pm$ )	K/Fe (peso)
FKH	66,46	4,1	0,06
FK	63,92	7,1	0,11
KF	65,90	4,7	0,07

Os resultados da Tabela 4 mostraram que os valores da razão molar Fe/Al foram próximos ao valor esperado de 10, indicando que o método experimental foi adequado à precipitação de compostos de ferro e de alumínio. Entretanto, os valores da razão K/Fe foram baixos, indicando uma remoção eficiente das espécies potássio. Contudo, as Amostras FAK e FKAI exibiram uma razão coincidente com aquela da fase ferrita de potássio ( $\beta-K_2Fe_{22}O_{34}$ ).

A amostra obtida adicionando o agente precipitante sobre os precursores metálicos foi aquela que apresentou o mais elevado valor de razão K/Fe (0,23).



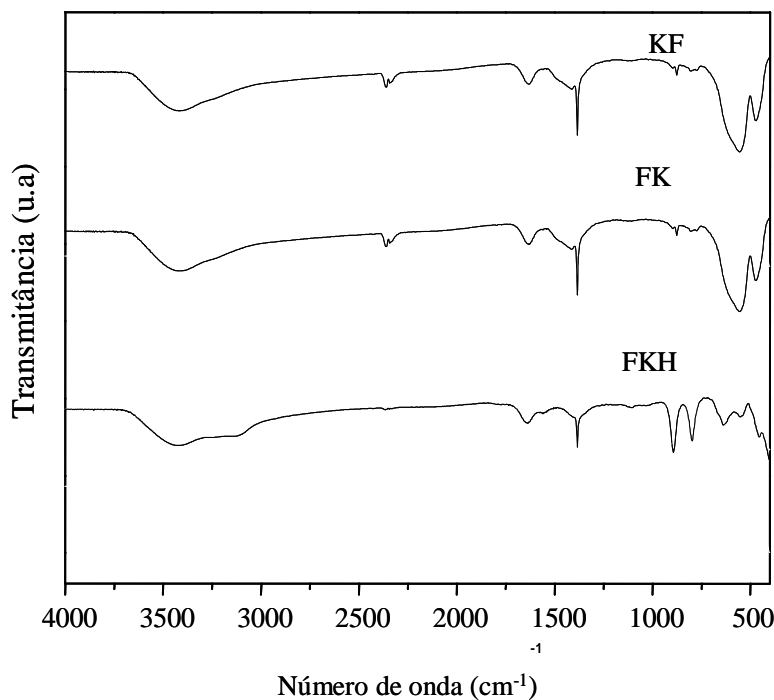
**Tabela 4.** Resultados de análise química das amostras de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de misturados reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

Amostra	% Fe ( $\pm 0,05$ )	% Al ( $\pm 0,05$ )	% K ( $\pm 0,1$ )	Fe/Al (molar)	K/Fe (molar)
KFA	54,02	5,45	12,5	10,1	0,23
FAKS	60,58	6,10	3,9	10,1	0,06
FAK	59,24	6,12	5,6	10,3	0,09
FAKH	60,32	5,92	4,2	9,81	0,06
FKHAI	57,29	6,02	7,4	10,5	0,12
FKAI	59,42	5,90	5,9	9,9	0,09
KFAI	61,12	6,59	3,2	10,8	0,05

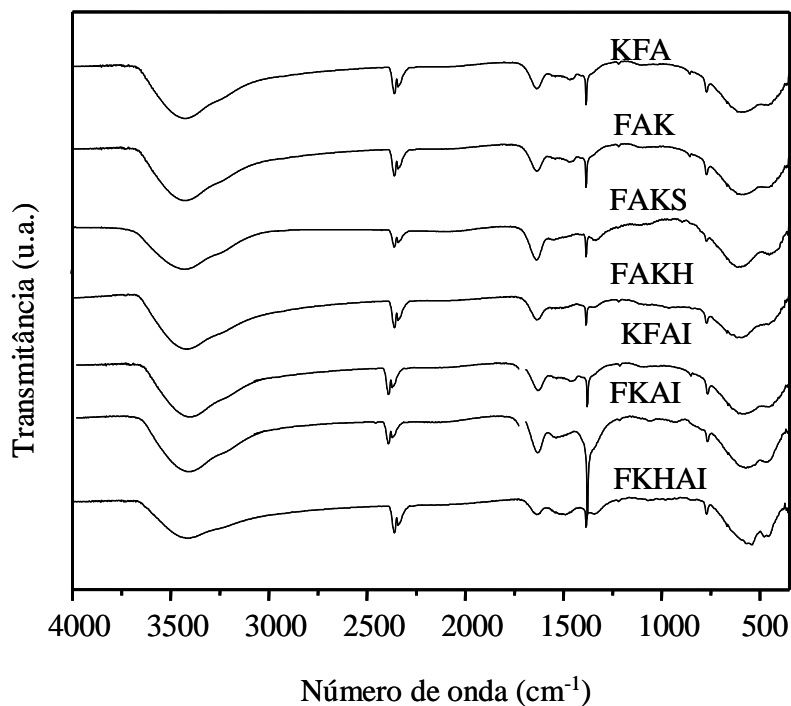
#### 4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos precursores dos catalisadores (Figura 9) mostraram uma banda característica do íon nitrato em  $1384\text{ cm}^{-1}$ ,  $825\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , devido às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila referentes à água residual existente nos sólidos, além de uma absorção em torno de  $1638\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação angular das moléculas de água (Nyquist e Kagel, 1971). Abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$ , foi observada uma banda correspondente às ligações metal-oxigênio, referente à vibração de estiramento da ligação Fe-O,  $479$  e  $560\text{ cm}^{-1}$  (Nyquist e Kagel, 1971, Jinget al., 2004).

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR das amostras calcinadas. Nota-se que, após a calcinação, houve o desaparecimento das bandas de absorção devido ao ânion nitrato, indicando que essas espécies foram eliminadas durante o processo. Isto está de acordo com

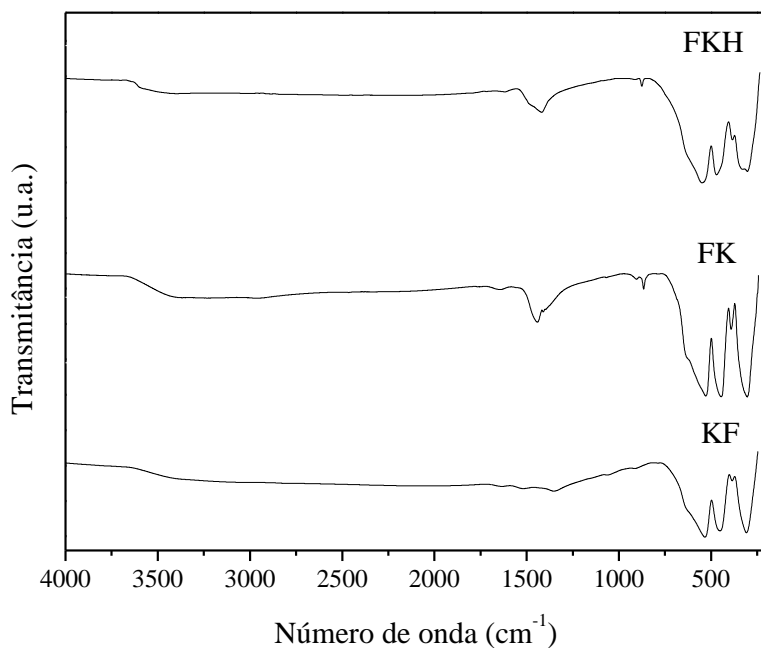


(a)

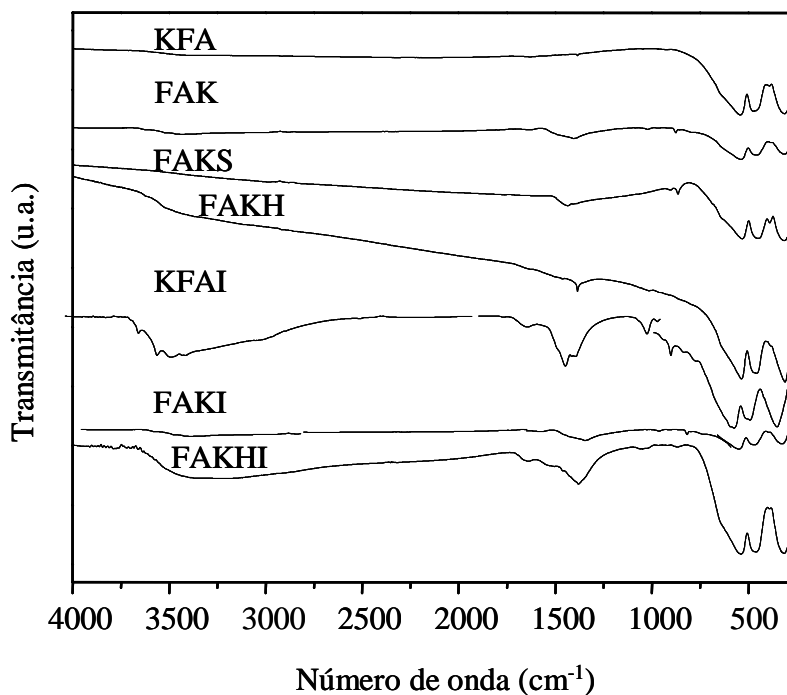


(b)

**Figura 9.** Espectro de FTIR (a) dos precursores de óxido de ferro preparados pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH) e (b) dos precursores de óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem da mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com solução de nitrato de alumínio.



(a)



(b)

**Figura 10.** Espectros de FTIR (a) dos sólidos baseados em óxido de ferro (após a calcinação) preparados pela adição da solução do sal metálico sobre a solução de hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) e pela adição separadamente das soluções do hidróxido de potássio e do sal metálico sobre a água (FKH) e (b) do óxido de ferro (após da calcinação) contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

informações da literatura, segundo as quais o íon nitrato é eliminado do sólido após calcinação em altas temperaturas (Silverstein et al., 1979). As bandas referentes às vibrações de estiramento da ligação Fe-O tornaram-se mais estreitas, em razão da perda de água e da cristalização do óxido de ferro (Silverstein et al, 1979).

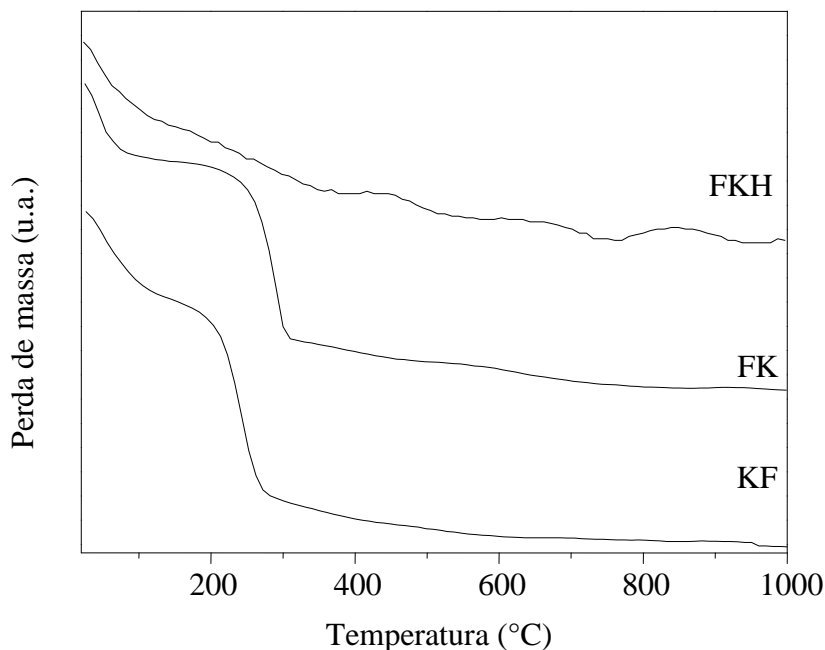
### 4.3 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As curvas dos materiais baseados em óxido de ferro contendo, ou não, alumínio são mostrados nas Figuras 11 e 12.

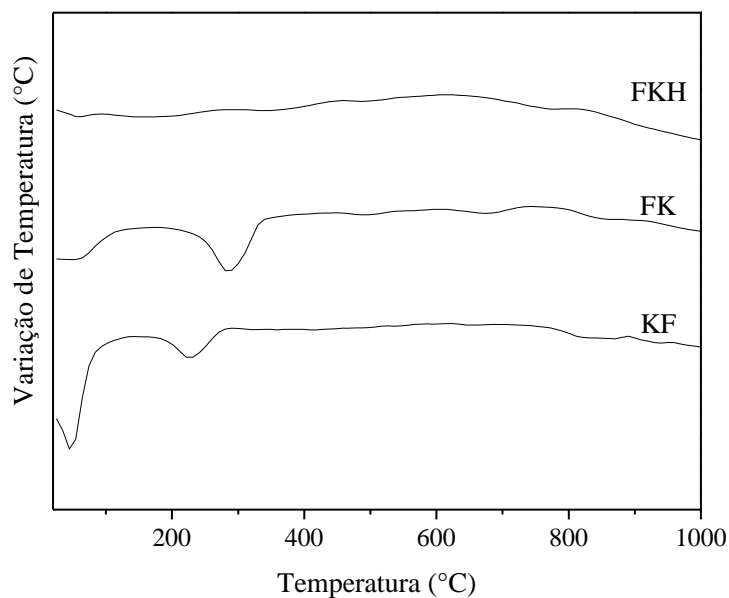
As curvas de todas as amostras isentas de alumínio exibiram perda de massa abaixo de 100 °C, atribuída à perda de materiais voláteis adsorvidos no sólido (Fischer, 1975) e outro evento, a 251 °C, associado à decomposição das espécies hidróxido para formar a fase óxido de ferro (Fischer, 1975). De acordo com a Figura 11, nota-se que a adição das soluções dos reagentes sobre a água (Amostra FKH) promoveu a formação do óxido em uma temperatura mais baixa (200 °C), quando comparado às demais amostras. Um efeito contrário foi observado nas amostras obtidas pelos outros métodos de preparação. A adição dos precursores metálicos sobre o agente precipitante (Amostra FK) originou o sólido mais resistente à formação do óxido, com uma perda de massa em torno de 240 °C.

As perdas de massa ocorreram acompanhadas por absorção de calor como observado através das curvas de análise térmica diferencial (Figura 12). A curva da Amostra FK exibiu um pico de absorção de calor a 300 °C evidenciando a decomposição da fase hidróxido de formação do óxido (Holmlid, 2001). Por outro lado, a curva da Amostra FKH não exibiu nenhum evento térmico, o que pode indicar a ocorrência de fenômenos endotérmicos e exotérmicos que se compensaram, não apresentando um evento térmico na curva.

As curvas de termogravimetria das amostras contendo alumínio são mostradas na Figura 13

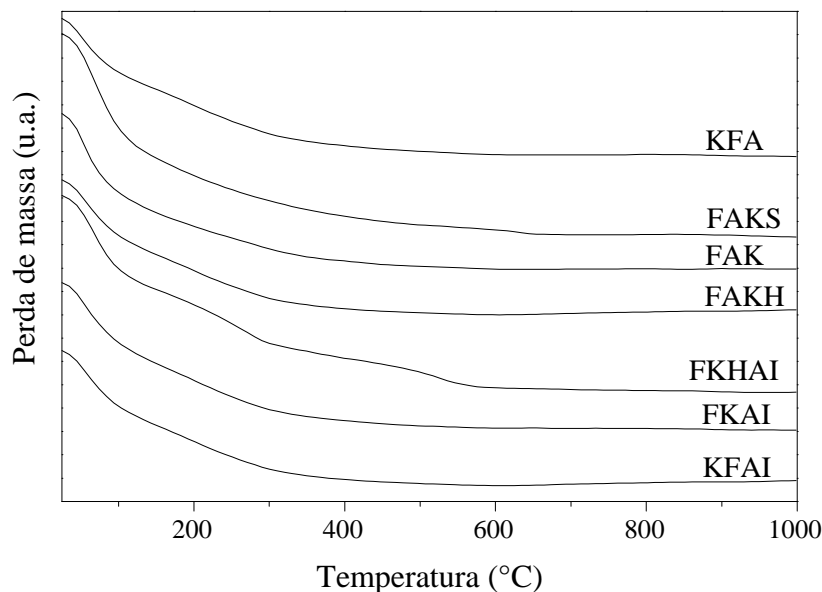


**Figura 11.** Curvas termogravimétricas dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.



**Figura 12.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

Todas as amostras exibiram perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C atribuída à perda de materiais adsorvidos fisicamente no sólido. O fenômeno ocorreu acompanhado de



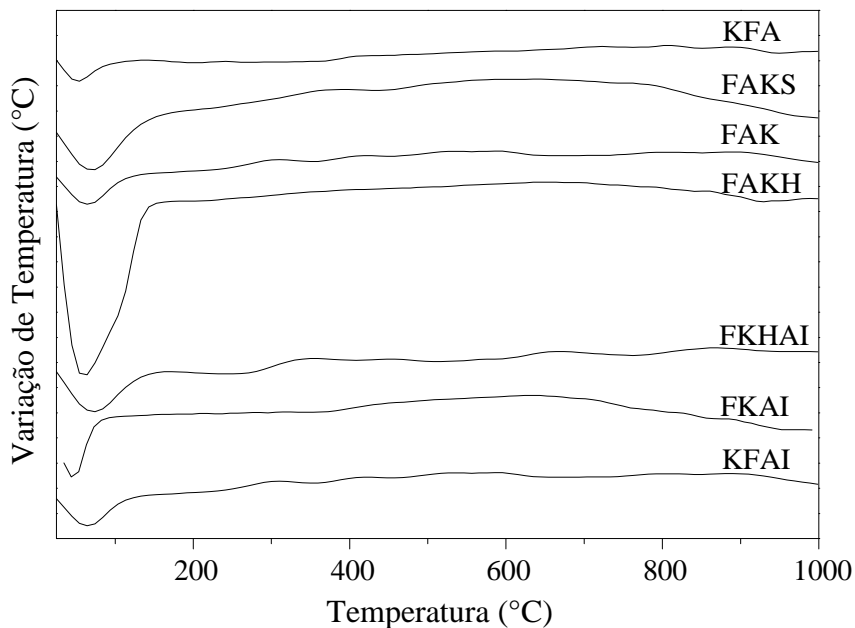
**Figura 13.** Curvas de termogravimetria dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

absorção de calor, como observado nas curvas de análise térmica diferencial mostradas na Figura 14. As curvas de todas as amostras, independente do método de preparação, exibem uma contínua perda de massa que se iniciou a cerca de 200 °C e se prolongou até 300 °C. Esse evento não foi acompanhado por nenhuma liberação ou absorção de calor, indicando que a formação dos óxidos de ferro e de alumínio ocorreu simultaneamente, com fluxos de calor que se compensaram.

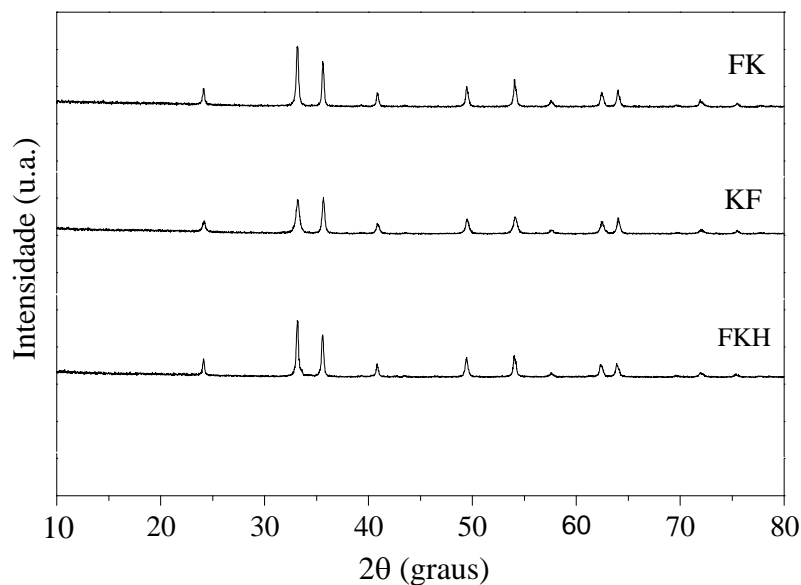
#### 4.4 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores novos isentos de alumínio são mostrados na Figura 15. Essas curvas indicaram a presença da hematita, como pode ser constatado pelas distâncias interplanares mostradas na Tabela 5, indicando que a variação no método de preparação não afetou na natureza das fases formadas.

Na Figura 16 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras contendo



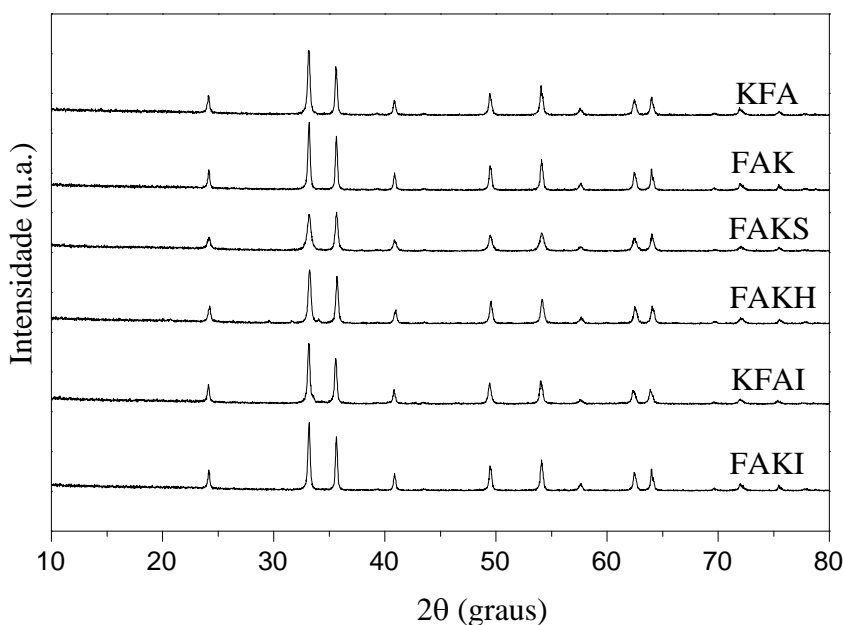
**Figura 14.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F = ferro; A = alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.



**Figura 15.** Difratogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH).

**Tabela 5.** Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro após a desidrogenação de etilbenzeno a 530 °C preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH. Ficha JCPDF = 10 – 0425.

Hematita	FKH	FK	KF
3,710	3,71	3,70	3,70
2,698	2,69	2,71	2,69
2,510	2,50	2,51	2,51
2,207	2,20	2,22	2,22
1,838	1,83	1,85	1,85
1,691	1,70	1,70	1,70
1,488	1,49	1,49	1,49
1,452	1,45	1,45	1,45



**Figura 16** - Difratomogramas de raios X dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.



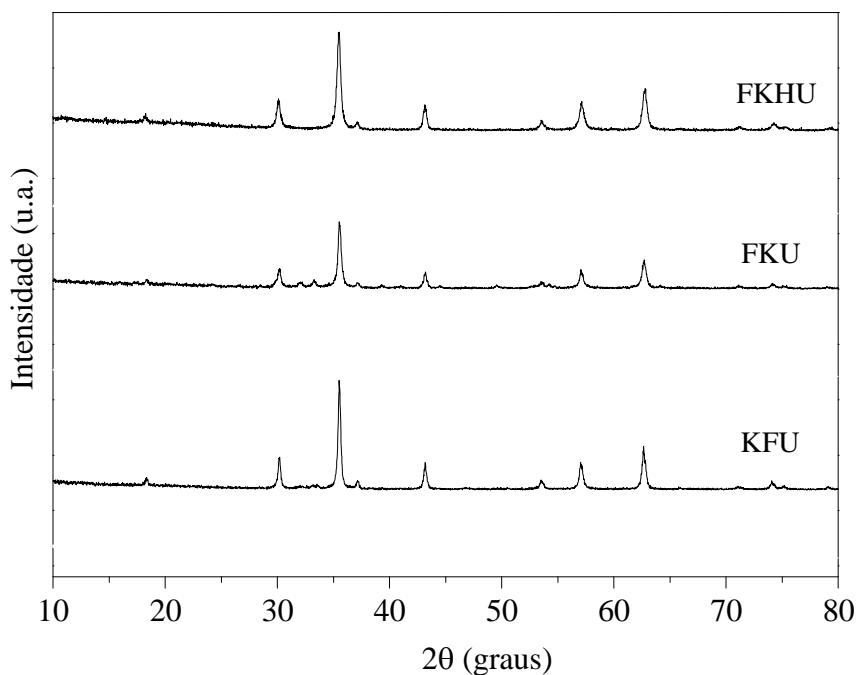
**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

alumínio. Em todos os casos, foi detectada a fase hematita, como mostra os valores das distâncias interplanares relacionadas na Tabela 6, não sendo identificada nenhuma fase contendo alumínio. Observou-se, também, que o baixo teor de alumínio não alterou o grau de cristalinidade e nem a natureza das fases, já que não houve estreitamento ou alargamento dos picos encontrados. Esses resultados indicaram que o método de preparação do sólido não afetou a natureza das fases de óxido de ferro obtidas.

**Tabela 6** - Distâncias interplanares dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de adição; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. Ficha JCPDF = 10 – 0425.

Hematita	FAK	KFA	FAKS	FAKH	KFAI	FAKI	FKHAI
3,710	3,68	3,65	3,68	3,71	3,71	3,65	3,68
2,698	2,70	2,68	2,70	2,71	2,71	2,68	2,70
2,510	2,51	2,51	2,51	2,51	2,51	2,49	2,51
2,207	2,21	2,20	2,20	2,21	2,20	2,20	2,20
1,838	1,83	1,84	1,85	1,86	1,83	1,85	1,85
1,691	1,70	1,69	1,70	1,69	1,69	1,68	1,70
1,488	1,48	1,48	1,49	1,49	1,19	1,48	1,49
1,452	1,45	1,45	1,46	1,46	1,46	1,45	1,46

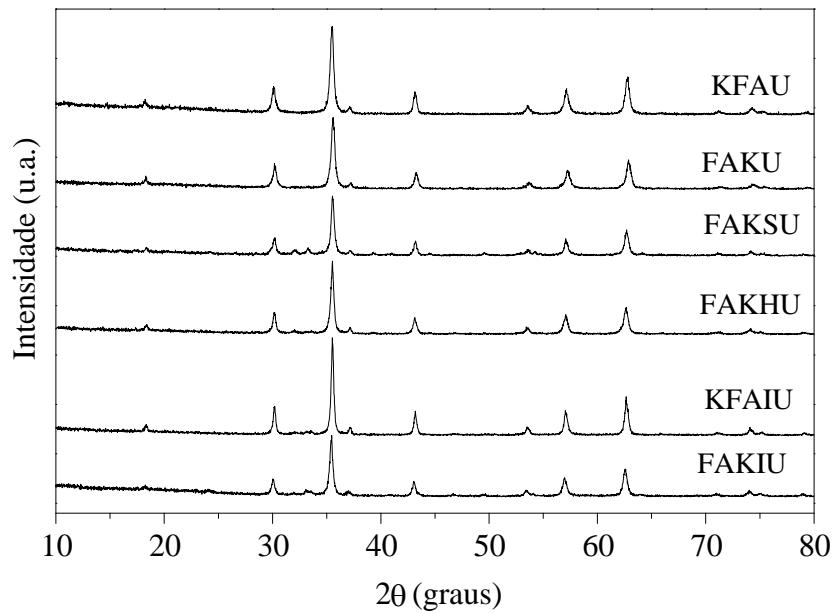
Após os testes catalíticos na reação de desidrogenação do etilbenzeno a 530 °C, os catalisadores isentos de alumínio apresentaram difratogramas (Figura 17), nos quais foi possível identificar a presença da fase magnetita, como pode ser constatado pelas distâncias interplanares mostradas na Tabela 7. O mesmo foi observado nas amostras contendo alumínio (Figura 18). Nota-se, também, que os valores das distâncias interplanares dessas amostras não variou devido à presença de alumínio, assim como a cristalinidade das amostras. Esses



**Figura 17.** Difratomogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro, após a desidrogenação de etilbenzeno a 530 °C, preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). A letra U indica os catalisadores usados na reação.

**Tabela 7** - Distâncias interplanares dos catalisadores usados baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF), pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). JCPDF = 26 – 1136.

Magnetita	FKHU	FKU	KFU
4,850	4,78	4,78	4,78
2,966	2,96	2,95	2,96
2,530	2,51	2,51	2,50
2,096	2,09	2,07	2,07
1,712	1,72	1,71	1,70
1,614	1,61	1,60	1,61
1,483	1,44	1,46	1,46
1,327	1,32	1,32	1,32
1,211	1,21	1,21	1,21



**Figura 18.** Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10, após a desidrogenação de etilbenzeno a 530° C. F = ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. A letra U indica os catalisadores após a reação.

resultados mostram que a ordem de mistura dos reagentes, bem como a presença do alumínio, não alteram a natureza da fase formada durante a reação.

#### 4.5 Medidas de Área Superficial Específica

Os valores de área superficial específica dos catalisadores isentos de alumínio, e preparados por diferentes métodos, são mostrados na Tabela 8. De modo geral, todas as amostras exibiram valores de áreas superficiais específicas mais baixos do que uma amostra de hematita pura (17 m<sup>2</sup>/g) (Rangel et al., 2004.). Isto pode ser atribuído à presença de íons potássio, que levam à formação de fases contendo ferrita de potássio, que são compostos que possuem estrutura do tipo cristobalita em que os íons Fe<sup>3+</sup> possuem número de coordenação quatro e o potássio possui doze. Como o cristal dessa fase é maior do que o da hematita ou da magnetita, os sólidos possuem área superficial específica mais baixa (Hirano, 1986). Observou-se uma forte dependência do valor de área superficial específica com o método de

**Tabela 8.** Áreas superficiais específicas dos catalisadores novos baseados em óxido de ferro preparado pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), antes (Sg) e após (Sg\*) a desidrogenação do etilbenzeno e sua variação durante a reação ( $\Delta Sg$ ).

Amostra	FKH	FK	KF
Sg (m <sup>2</sup> /g)	11	3,8	13
Sg* (m <sup>2</sup> /g)	7,7	3,2	1,1
$\Delta Sg$ (%)	30	60	92

preparação. A Amostra FKH exibiu um valor igual a 11 m<sup>2</sup>/g e, quando foram empregados outros métodos de preparação, os valores exibiram aumento (Amostra KF) ou diminuição (Amostra FK) dependendo do procedimento empregado. Essas diferenças podem ser associadas aos diferentes teores de potássio nos sólidos. De fato, comparando-se as Tabelas 3 e 4, pode-se observar que quando a solução de nitrato de ferro foi adicionada à solução de hidróxido de potássio, obteve-se o sólido com o teor de potássio mais elevado e a área superficial específica mais baixa; por outro lado, as demais amostras, com áreas superficiais específicas mais elevadas, apresentaram os teores de potássio mais baixos.

Após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, os sólidos apresentaram áreas superficiais específicas mais baixas, indicando que a transformação de hematita para magnetita foi acompanhada da coalescência de partículas e poros, em concordância com outros trabalhos (Rangelet al., 2002, 2003, 2006). A amostra obtida pela adição da solução de nitrato de ferro e de hidróxido de potássio sobre a água apresentou a menor perda relativa de área superficial específica, indicando que foi o sólido mais estável, no meio reacional; este sólido também apresentou o valor de área superficial específica após a reação.

Os valores de área superficial das amostras contendo alumínio (Tabela 9) também se mostraram inferiores ao de uma amostra de hematita pura, exceto aquela obtida através da adição do agente precipitante sobre o sal de ferro, seguida pela impregnação com alumínio (Amostra KFAI), que exibiu um valor de 26 m<sup>2</sup>/g.

**Tabela 9.** Áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo potássio e alumínio na razão molar Fe/Al= 10 antes (Sg) e após (Sg\*) a desidrogenação do etilbenzeno e sua variação durante a reação ( $\Delta Sg$ ). F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes; S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação.

Amostras	FAKS	FAKH	FAK	KFA	FKHAI	FKAI	KFAI
Sg (m <sup>2</sup> /g)	3,5	10	2,9	8,8	11	14	26
Sg* (m <sup>2</sup> /g)	3,5	4,3	1,0	7,6	11	13	6,3
$\Delta Sg$ (%)	0	57	66	14	0	7,1	7,6

Todas as amostras em que o alumínio foi adicionado através do método de precipitação exibiram áreas superficiais específicas baixas, sendo que aquela obtida através da adição do agente precipitante e dos precursores metálicos sobre a água (Amostra FAKH) apresentou o valor mais elevado desse parâmetro (10 m<sup>2</sup>/g). Entretanto, comparando esse catalisador com aquele isento de alumínio obtido pelo mesmo método (Tabela 8), nota-se que não houve efeito promotor do alumínio. Além disso, durante a reação, ocorreu a sinterização do sólido com a conseqüente diminuição da área superficial específica e este efeito foi mais acentuado no material contendo alumínio. Por outro lado, a área superficial específica mais baixa foi apresentada pelo sólido obtido como pela adição dos sais de ferro (misturados) sobre a solução de hidróxido de potássio, seja a Amostra FAK (2,9 m<sup>2</sup>/g), que foi também inferior ao material isento de alumínio e preparado pelo mesmo método. O mesmo comportamento foi apresentado pelas demais amostras obtidas por precipitação dos compostos de alumínio.

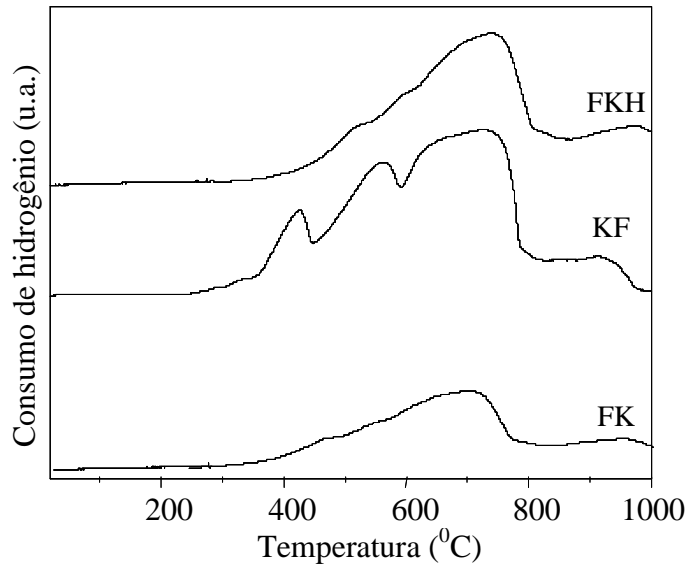
No caso dos sólidos em que o alumínio foi adicionado através do método de impregnação, os valores de área superficial específica foram superiores àqueles exibidos pelas amostras isentas de alumínio e obtidas pelo método de precipitação (Tabela 9), com exceção do material preparado por adição do sal de ferro e do agente precipitante sobre a água, seguida da impregnação com solução de nitrato de alumínio (FAKH), que apresentou o mesmo valor que aquele do sólido isento de alumínio (FKH). Entretanto, após a desidrogenação do etilbenzeno, esses materiais apresentaram valores superiores aos catalisadores isentos de

alumínio, apesar da sinterização que ocorreu durante a reação. Dessa forma, pode-se inferir que o alumínio é um agente anti-sinterizante eficiente no meio reacional. A amostra obtida pela adição da solução de nitrato de ferro sobre o agente precipitante, seguida da impregnação de uma solução de nitrato de alumínio (FKAI) foi aquela que apresentou o valor de área superficial específica mais elevado após a desidrogenação do etilbenzeno.

Analisando-se o efeito da adição de alumínio nas amostras, nota-se que esse íon ou não influencia nos valores de área superficial específica ou exerce um efeito negativo, quando adicionado através do método de precipitação. Por outro lado, quando foi empregado o método de impregnação, o íon alumínio não influenciou ou afetou esse parâmetro de maneira positiva. Dessa forma, pode-se concluir que o método de impregnação é mais eficiente que o de precipitação para incorporar alumínio em óxidos de ferro contendo potássio, de modo a gerar sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas.

#### 4.6 Redução Termoprogramada

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores isentos de alumínio são mostrados na Figura 19 e as temperaturas de redução são mostradas na Tabela 10. Pode-se observar que o modo de mistura dos reagentes altera, de modo significativo, as propriedades redutoras do ferro. A amostra obtida através da adição do precursor metálico e do agente precipitante sobre a água (FKH) exibiu uma curva com um pico largo, correspondente à superposição de vários picos; os dois primeiros, em 500 e 580 °C, podem ser associados à redução das espécies  $Fe^{3+}$ , superficiais e mássicas, a  $Fe^{2+}$  em dois estágios, atribuídos à redução na superfície e no volume (*bulk*) do sólido, respectivamente (Schüle et al., 2007). Por outro lado, o pico em temperaturas mais altas (670 °C) pode ser atribuído à redução das espécies  $Fe^{2+}$  a  $Fe^0$  (Gonzalez, 1986). Na curva da Amostra KF, esses picos aparecem



**Figura 19.** Perfis de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

**Tabela 10.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

Amostras	T <sub>1</sub> Fe <sup>+3</sup> →Fe <sup>+2</sup>	T <sub>2</sub> Fe <sup>+3</sup> →Fe <sup>+2</sup>	T <sub>3</sub> Fe <sup>+2</sup> →Fe <sup>0</sup>	T <sub>4</sub> Fe <sup>+2</sup> →Fe <sup>0</sup>
FKH	520	580	670	910
KF	390	485	605	895
FK	476	649	766	Nd

deslocados para temperaturas mais baixas (390, 485 e 605 °C), indicando que os processos de redução foram facilitados. A Amostra FK, por sua vez, exibiu uma curva com um perfil de redução diferente daquela obtida pelo procedimento inverso (Amostra KF), com um pico largo, correspondente à superposição dos eventos de redução. A deconvolução desse pico mostra a existência de eventos em 476 e 649 °C, relacionados à redução de espécies Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup> e em 766 °C, correspondente à redução de espécies Fe<sup>2+</sup> para formar ferro metálico. Em todos os casos, observou-se um pico em temperaturas superiores a 850 °C, que pode ser associado à redução de espécies Fe<sup>2+</sup> residuais, presentes no interior do sólido (Schüle, et al.,

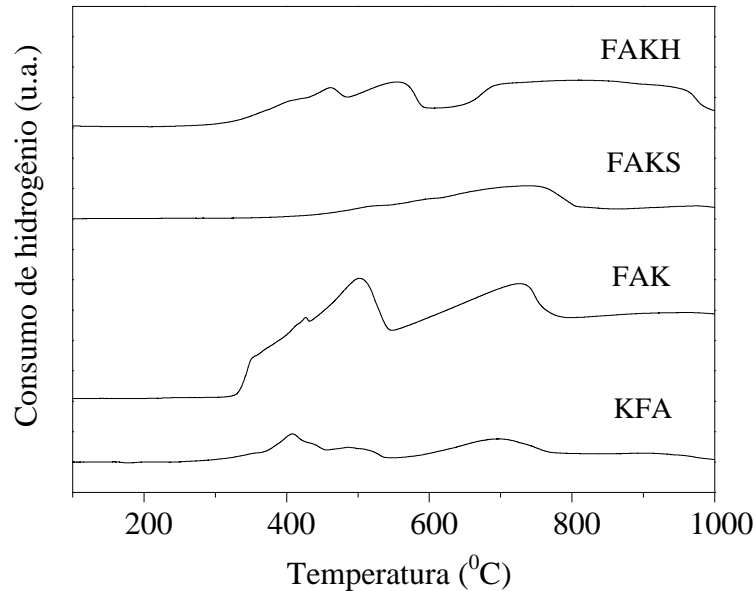
2007). Esses resultados indicam que adicionando-se as soluções do agente precipitante e do nitrato de ferro sobre a água, obtém-se o sólido mais resistente à redução, enquanto a adição do hidróxido de potássio sobre o sal de ferro conduz ao sólido mais redutível.

Os perfis de redução das amostras contendo alumínio também se mostraram dependentes do método de preparação, como mostram a Figura 20 e a Tabela 11. No caso do sólido obtido adicionando os reagentes sobre a água (Amostra FAKH) foram detectados três picos. Aquele observado na mais baixa temperatura (401 °C) com um ombro à esquerda, pode ser atribuído à redução das espécies  $Fe^{3+}$ , para formar espécies  $Fe^{2+}$ , na superfície das partículas de hematita e aquele em 500 °C pode ser associado à redução de espécies  $Fe^{3+}$  situadas no interior do sólido (Schüle et al., 2007). A formação das espécies de ferro metálico (Gonzalez, 1986) foi observada na forma de um pico largo com início em 643 °C. Quando os precursores metálicos foram adicionados sobre o agente precipitante (Amostra FAK), os picos foram deslocados para temperaturas mais baixas. O procedimento inverso (Amostra KFA) levou à formação de sólidos com um comportamento similar, mas com as espécies  $Fe^{3+}$  superficiais sendo mais redutíveis e as espécies do interior do sólido sendo menos redutíveis, em relação à Amostra KFA. A adição dos precursores metálicos separadamente, sobre o agente precipitante (Amostra FAKS), acarretou em uma forte interação entre as espécies, de modo que foi apenas observado um pico largo a partir de 468 até 800 °C.

As curvas de redução a temperatura programada das amostras baseadas em hematita, dopadas com alumínio através do método de impregnação, são mostradas na Figura 21 e as temperaturas de redução são mostradas nas Tabelas 12. No caso da amostra obtida pela adição do nitrato de ferro sobre a água (FKHAI), nota-se a presença de dois picos superpostos em cerca de 383°C que podem ser associados à redução de espécies  $Fe^{3+}$  para formar espécies  $Fe^{2+}$  na superfície e no volume do sólido (Schüle, et al., 2007). O pico em temperatura



mais altas (528 °C) pode ser atribuído à redução de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$  (Gonzalez,1986). A adição



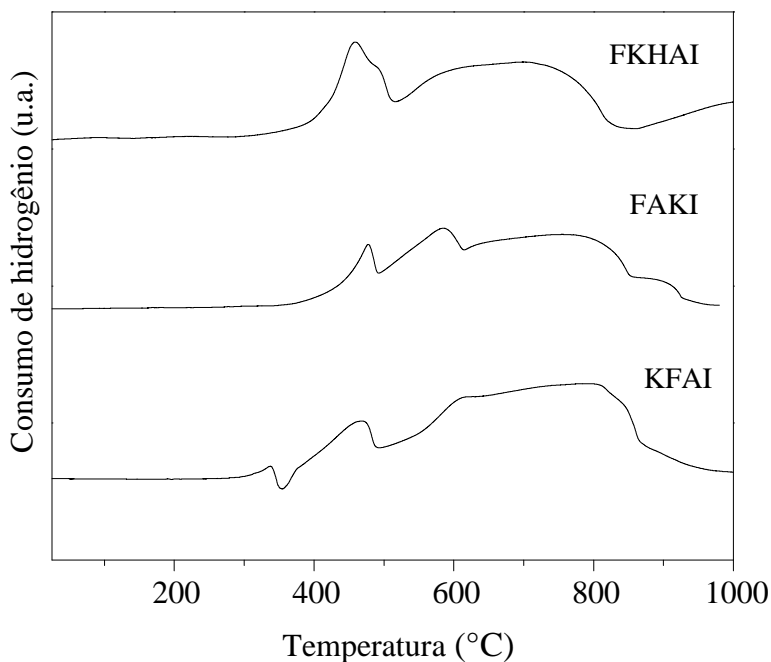
**Figura 20.** Perfis dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar  $\text{Fe}/\text{Al}= 10$ , obtidos por diferentes ordens de mistura dos reagentes. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente.

**Tabela 11.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar  $\text{Fe}/\text{Al}= 10$ . F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente.

Amostras	$T_1$ (°C) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	$T_2$ (°C) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	$T_3$ (°C) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$	$T_4$ (°C) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$
FAKH	401	500	643	---
FAK	357	442	565	824
KFA	348	463	565	865
FAKS	468	520	610	---

do sal de ferro sobre o agente precipitante leva à formação de um sólido (Amostra FKA) menos redutível, como indicam os deslocamentos dos picos para temperaturas de redução mais altas. Por outro lado, o procedimento inverso dá origem a um sólido (Amostra KFA)

menos redutível que a Amostra FKHAI. A curva dessa amostra apresenta, ainda, um pico em altas temperaturas atribuído à redução de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  ocluídas no volume do sólido.



**Figura 21** – Perfis dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar  $\text{Fe}/\text{Al} = 10$ . F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

**Tabela 12.** Temperatura de redução dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar  $\text{Fe}/\text{Al} = 10$ ; F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

Amostras	$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	$T_2$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	$T_3$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$	$T_4$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$
FKHAI	383	---	528	869
FAKI	431	519	629	872
KFAI	316	377	521	663

Comparando-se a curva da amostra obtida pela adição dos reagentes sobre a água (Amostra FKHAI) com aquela preparada pelo método de precipitação (Amostra FAKH), nota-se que o pico de redução das espécies  $\text{Fe}^{3+}$ , observado em apenas um estágio, foi

deslocado para temperaturas mais baixas (383 °C), indicando que o procedimento de impregnação promove a formação de partículas de  $\text{Fe}^{3+}$  mais susceptíveis à redução. Por outro lado, a formação de ferro metálico foi facilitada (528 °C). Acima de 800 °C foi observado um pico largo, correspondente à redução de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  ocluídas no interior do sólido. Um comportamento similar foi apresentado pela amostra obtida pela adição do sal metálico sobre o agente precipitante (Amostra FKAI) quando comparada àquela obtida pela adição simultânea do nitrato de ferro e de alumínio (em correntes separadas) sobre o agente precipitante (AmostraFAKS); por outro lado, o sólido obtido por co-precipitação dos compostos de ferro e de alumínio provenientes da mesma corrente (Amostra FAK) se mostrou menos redutível que a Amostra FKAI.

Comparando-se as amostras contendo alumínio com aquelas isentas desse metal, nota-se que a adição do dopante promoveu a estabilização das espécies de ferro, evidenciada pelos picos de redução que foram deslocados para temperaturas mais elevadas. Por outro lado, a incorporação do alumínio pelo método de impregnação conduz a sólidos mais redutíveis que aqueles obtidos pela precipitação de compostos de alumínio.

#### 4.7 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A Tabela 13 mostra as energias de ligação (BE), obtidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), dos níveis característicos do ferro e do potássio de amostras de óxido de ferro obtidas por diferentes métodos. As análises das demais amostras não puderam ser concluídas em tempo hábil.

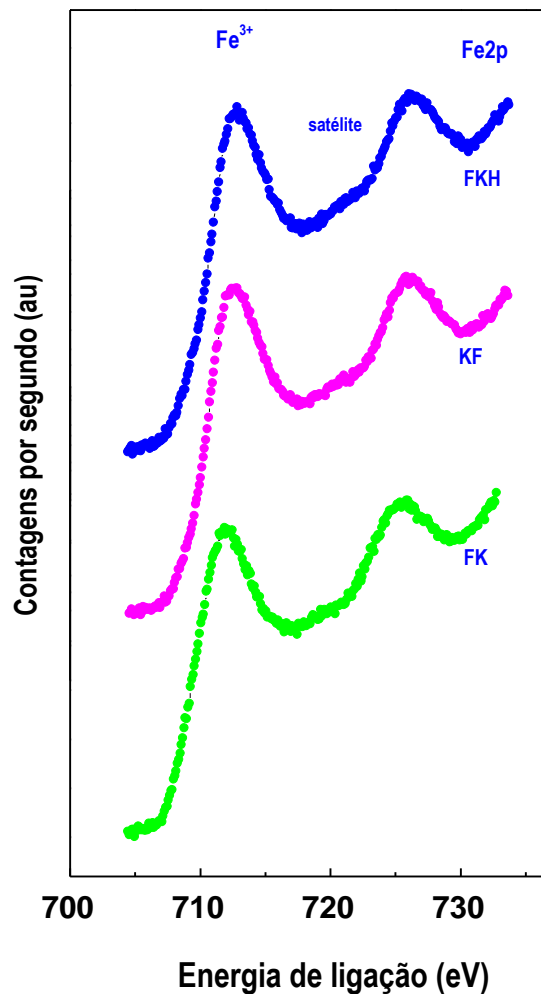
**Tabela 13.** Valores de energia de ligação (eV) dos níveis internos e razão atômica na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH.

Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio

Amostras	Fe2p <sub>3/2</sub> (eV)	K2p <sub>3/2</sub> (eV)	O1s (eV)	K/Fe at*
KF	712,0	294,7	531,4	0,388
FK	711,1	294,5	531,2	0,741
FKH	712,1	294,7	532,0	0,387

\* at = razão atômica

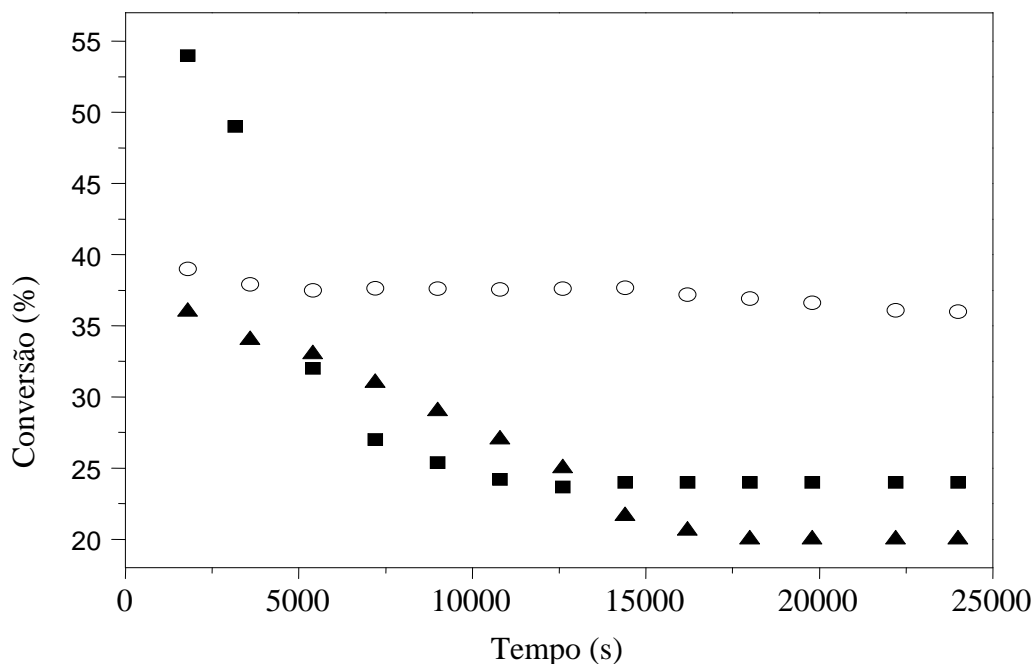
As espécies Fe<sup>3+</sup> podem ser identificadas por um pico em aproximadamente 711,0-712,0 eV e um pico satélite localizado em regiões de alta energia de ligação, que é característico da hematita, como mostram a Figura 22 e a Tabela 13. A energia de ligação do pico do K2p<sub>3/2</sub> está em concordância com aquele das espécies K<sup>1+</sup> (Wagner et al., 1978).



**Figura 22.** Espectroscopia fotoeletrônica de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH).

#### 4.8 Atividade e Seletividade Catalíticas

A Figura 23 mostra os valores de conversão de etilbenzeno em função do tempo de



**Figura 23.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH). ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.

reação sobre os catalisadores baseados em óxido de ferro contendo potássio e a Tabela 14 mostra os resultados de conversão, atividade, seletividade aos principais produtos ao final da reação e a queda de conversão durante a reação. A curva de atividade catalítica em função do tempo de reação é mostrada no Anexo 2 (Figura 7A). Observou-se que todas as amostras foram cataliticamente ativas na desidrogenação do etilbenzeno, apresentando diferentes desempenhos em função do método de obtenção. Pode-se observar, pela Figura 23, que o catalisador obtido pela adição da solução de nitrato de ferro à solução do hidróxido de potássio (Amostra FK) conduziu a mais elevada conversão, no início da reação, seguida

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

daquela preparada pelo procedimento inverso (Amostra KF); já o sólido obtido pela adição dos reagentes sobre a água (Amostra FKH) mostrou a mais baixa atividade inicial. Entretanto, o catalisador obtido pela adição do agente precipitante sobre o sal de ferro (Amostra KF) se apresentou como o mais estável, conduzindo à mais baixa queda de conversão (3,0 %); por

**Tabela 14.** Valores de conversão (C), atividade (a), atividade por área ( $a/S_g^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água FKH na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C.

Amostras	C (%) (±1)	ΔC (%)	$a \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$a/S_g^* \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$S_{ES}$ (%)	$Y_{ES}$ (%)	$S_B$ (%)	$S_T$ (%)
FKH	20	14	1,66	0,20	90	18	4,0	7,0
FK	24	30	1,99	0,60	89	21	4,0	6,0
KF	36	3,0	2,98	2,7	87	32	5,0	8,0

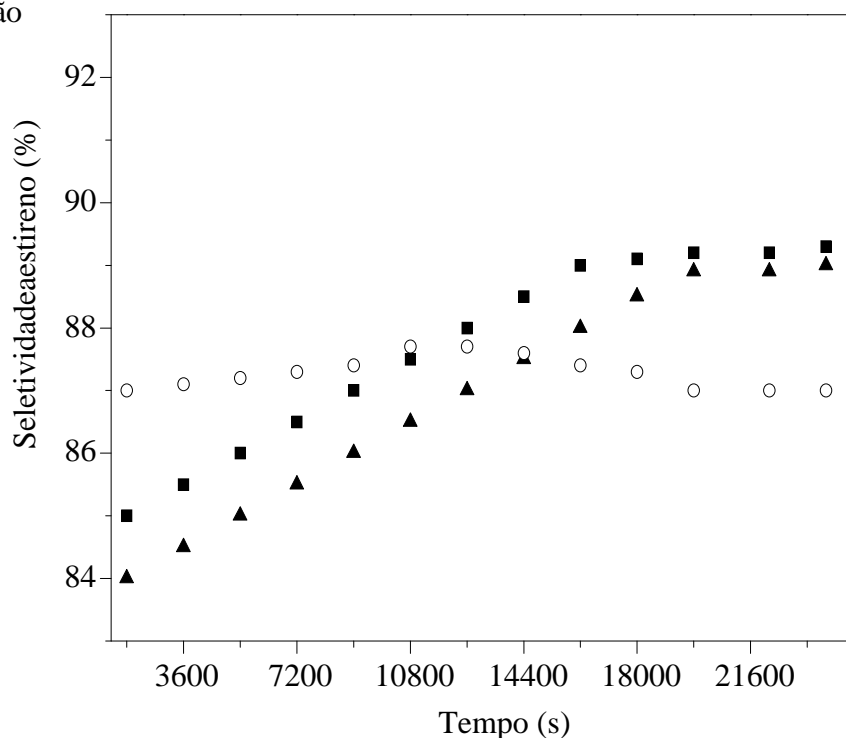
outro lado, as demais amostras apresentam perdas de conversão acentuadas de modo que, ao final da reação, a Amostra KF se apresenta como a mais ativa, seguida das Amostras FK e FKH.

As atividades intrínsecas também variaram com o método de preparação, como mostra a Tabela 14. Como os catalisadores sob estudo são mássicos, a atividade por área representa adequadamente a atividade intrínseca (Araújo et al., 2000). Nota-se que a mais elevada atividade intrínseca é apresentada pela Amostra KF, seguida pelas Amostras KF e FKH. Essa ordem é a mesma da atividade catalítica específica, indicando que as diferenças observadas na conversão estão associadas a modificações nos sítios ativos.

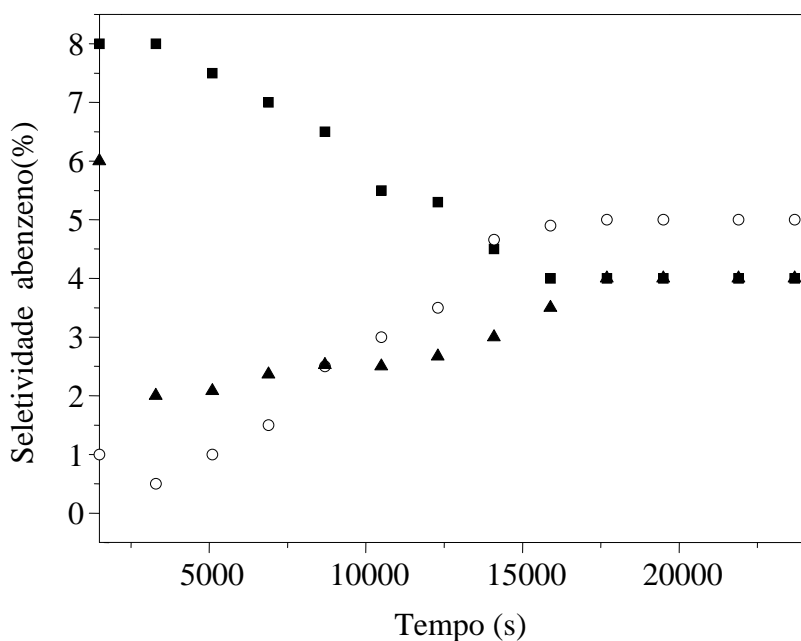
Todos os catalisadores conduziram a elevadas seletividades a estireno, independente do método de preparação. A amostra obtida pela adição da solução do agente precipitante sobre a solução do nitrato de ferro (FK) mostrou a seletividade mais baixa (87 %), quando comparada às demais amostras que apresentaram valores de 89 %. Entretanto, o material menos seletivo (Amostra FK) levou ao mais alto rendimento a estireno, seguido das Amostras FK e FKH, devido aos valores mais elevados de conversão, obtidos sobre esses catalisadores. Todos os

Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio

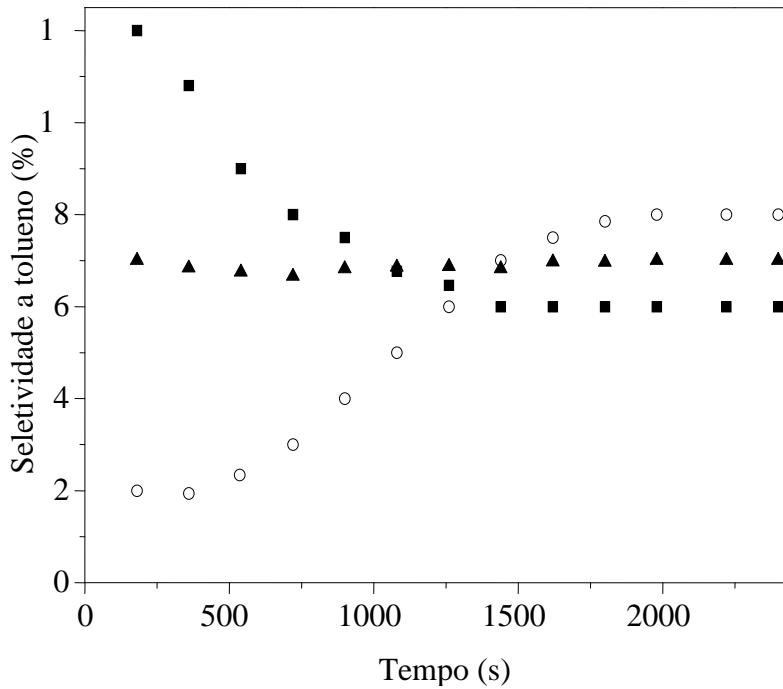
catalisadores foram mais seletivos a tolueno do que a benzeno, sendo a Amostra KF a mais seletiva a esses produtos. As curvas de seletividade a estireno, benzeno e tolueno apresentadas pelos catalisadores são mostradas nas Figuras 24 a 26. Pode-se observar que os valores de seletividade a estireno e aos demais produtos variaram em função dos métodos de preparação



**Figura 24.** Seletividade a estireno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água, em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno.



**Figura 25.** Curvas de seletividade a benzeno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno. ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.



**Figura 26.** Curvas de seletividade a tolueno dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno. ■ FK, ○ KF, ▲ FKH.

dos catalisadores. No caso da amostra obtida pela adição da solução do sal de ferro sobre a solução do agente precipitante (FK), os valores de seletividade a estireno aumentaram, ao longo da reação, em detrimento dos valores de benzeno e tolueno; isto indica que os sítios ativos sofreram modificação durante a reação, tornando-se mais seletivos a estireno. O catalisador obtido pelo procedimento inverso (Amostra KF) mostrou um aumento das seletividades a benzeno e tolueno até cerca de 1700 s, tornando-se constante a partir desse tempo. O material obtido pela adição das soluções dos reagentes sobre a água (Amostra FKH) apresentou valores de seletividade a tolueno constantes, ao longo da reação e valores



**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

crescentes de benzeno até cerca de 1500 s; após esse período os valores permaneceram constantes até o final da reação; a seletividade a estireno mostrou uma tendência oposta àquela da seletividade a benzeno.

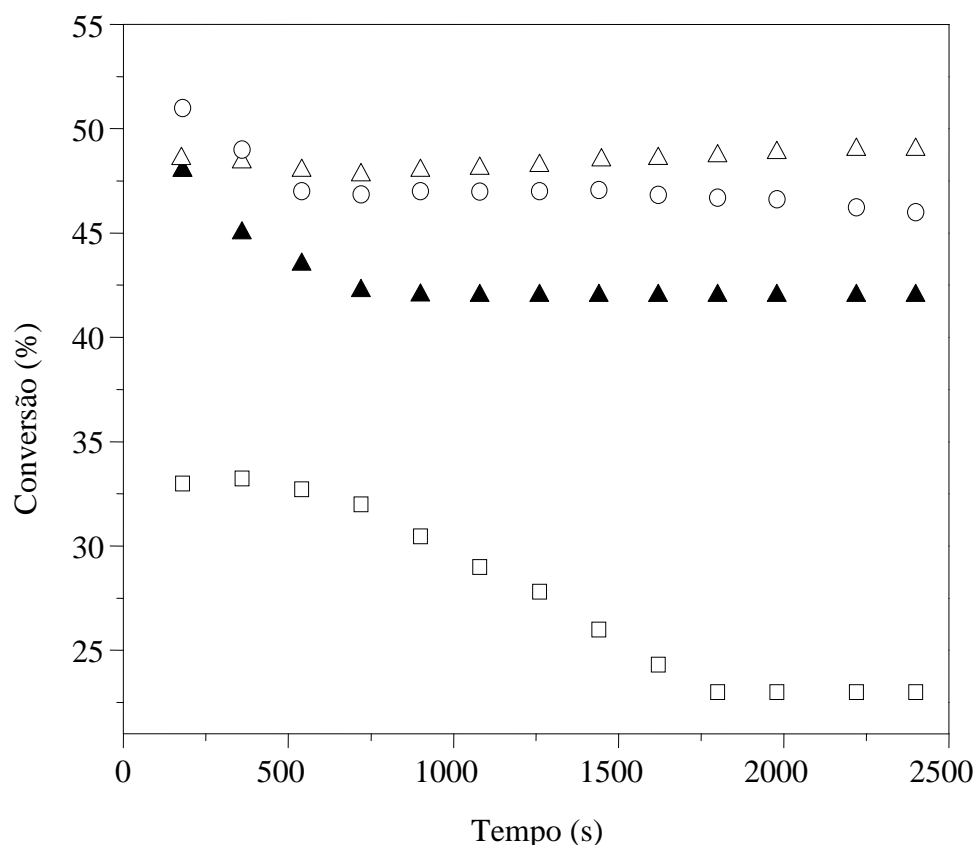
A Tabela 15 mostra os resultados da avaliação catalítica das amostras baseadas em óxido de ferro contendo alumínio e a Figura 27 mostra os valores de conversão, em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno, obtidos sobre os catalisadores preparados por precipitação. A curva de atividade catalítica em função do tempo de reação é mostrada no Anexo 2. Pode-se observar que as curvas de conversão apresentam diferentes perfis em função do método de preparação dos catalisadores. Nota-se que, do mesmo modo que ocorreu com os catalisadores isentos de alumínio, o sólido preparado pela adição das soluções dos sais metálicos sobre a solução dos agentes precipitantes (Amostra FAK) apresentou a atividade catalítica mais elevada, seguida pelas Amostras KFA, FAKS e FAKH. Com exceção da primeira amostra (KFA) todas as demais apresentaram uma diminuição da conversão ao longo

**Tabela 15.** Valores de conversão (C), atividade (a), atividade por área ( $a/S_g^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

Amostras	C (%) (+/-1)	$\Delta C$ (%)	$a \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$a/S_g^* \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$S_{ES}$ (%)	$S_B$ (%)	$S_T$ (%)
KFA	49	1	4,1	0,50	87	4,0	9,0
FAKS	42	6	3,5	1,0	97	1,0	2,0
FAK	46	13	3,8	1,3	96	1,0	3,0
FAKH	23	8	1,9	0,40	98	0,70	2,0

da reação, que foi estabilizada aproximadamente após 7500 s, com exceção do material obtido pela adição da solução dos reagentes sobre a água (FAKH), cujos valores de conversão são

estabilizados após cerca de 1700 s. Ao final da reação, a Amostra KFA se mostrou como a mais ativa, seguida pelas Amostras FAK, FAKS e KAKH. Esta tendência é a mesma apresentada pelos catalisadores isentos de alumínio. Entretanto, no final da reação, as



**Figura 27.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al= 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F= ferro; A= alumínio; K= potássio; H= água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.

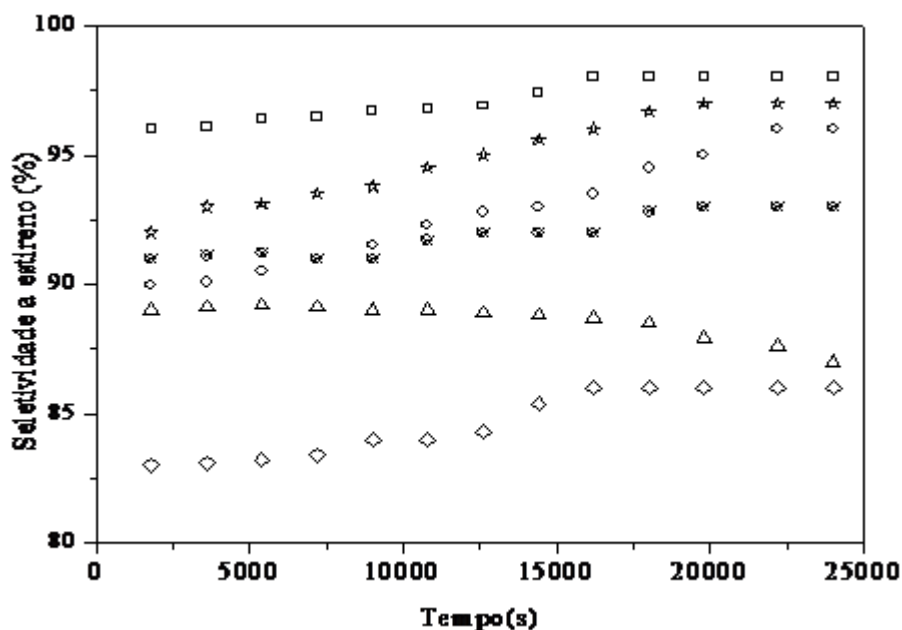
atividades intrínsecas seguiram uma ordem distinta, como mostra a Tabela 15, de modo que o material preparado pela adição da solução do agente precipitante sobre os sais metálicos (KFA) e aquele obtido pela adição das soluções dos reagentes sobre a água (FAKH) apresentam os valores mais baixos, enquanto a Amostra FAK mostrou o valor mais elevado, seguido da Amostra FAKS.

Todos os catalisadores obtidos por precipitação de compostos de ferro e alumínio foram seletivos a estireno e produziram benzeno e tolueno como subprodutos. Os resultados da Tabela 15 mostram que a seletividade depende do método de preparação dos catalisadores mas todos apresentam elevada seletividade a estireno e baixa seletividade a benzeno. O sólido preparado por adição dos reagentes sobre a água (FAKH) foi o mais seletivo a estireno (98 %) apresentando baixa seletividade a tolueno (2,0 %) e benzeno (1,0 %). As Amostras FAK e FAKS mostraram um comportamento similar. O material preparado por adição do agente precipitante sobre os sais metálicos (KFA) foi o menos seletivo a estireno e o mais seletivo a tolueno e benzeno. Entretanto, nota-se que os rendimentos a estireno, obtidos sobre os catalisadores, apresentaram valores próximos, como exceção daquele obtido sobre a Amostra FAKH.

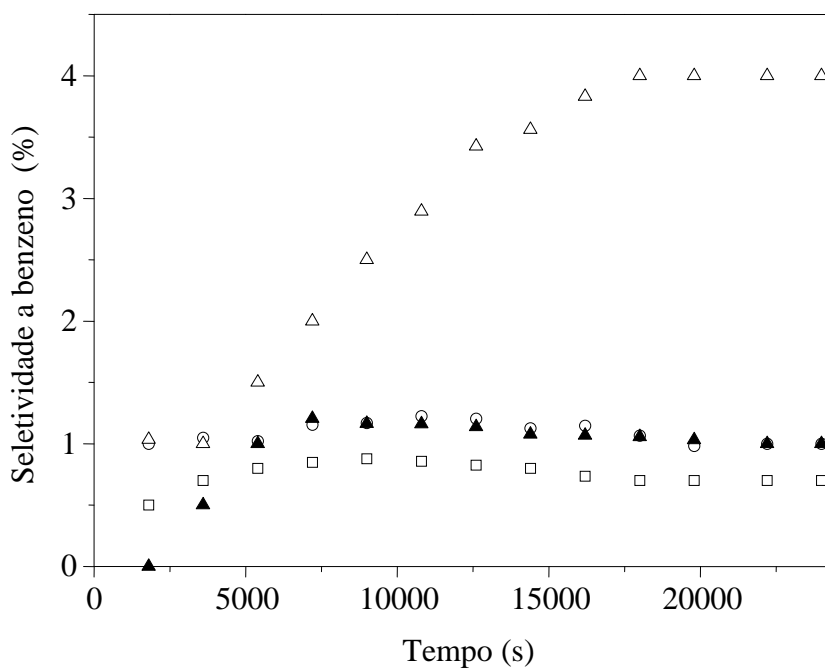
Através da Figura 28 a 30, pode-se observar que a seletividade dos catalisadores a estireno, benzeno e tolueno variaram ao longo da reação em função dos métodos de preparação dos sólidos. O material obtido pela adição do agente precipitante sobre os sais metálicos (KFA) mostrou um aumento da seletividade a benzeno e tolueno ao longo da reação até cerca 1700 s, permanecendo constante até o final; por outro lado, a seletividade a estireno sofreu um decréscimo durante o período inicial, permanecendo constante até o final da reação. Isto indica que os sítios ativos se modificaram, ao longo da reação tornando-se mais ativos aos subprodutos. A amostra obtida pelo procedimento inverso (FAK) mostrou um leve aumento da seletividade a benzeno e tolueno e um correspondente decréscimo da seletividade a estireno, no início da reação permanecendo constante até o final. As demais amostras apresentaram um comportamento similar. Nestes casos, as variações de seletividade foram muito baixas, indicando que os sítios ativos permaneceram relativamente estáveis durante a reação.

Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio

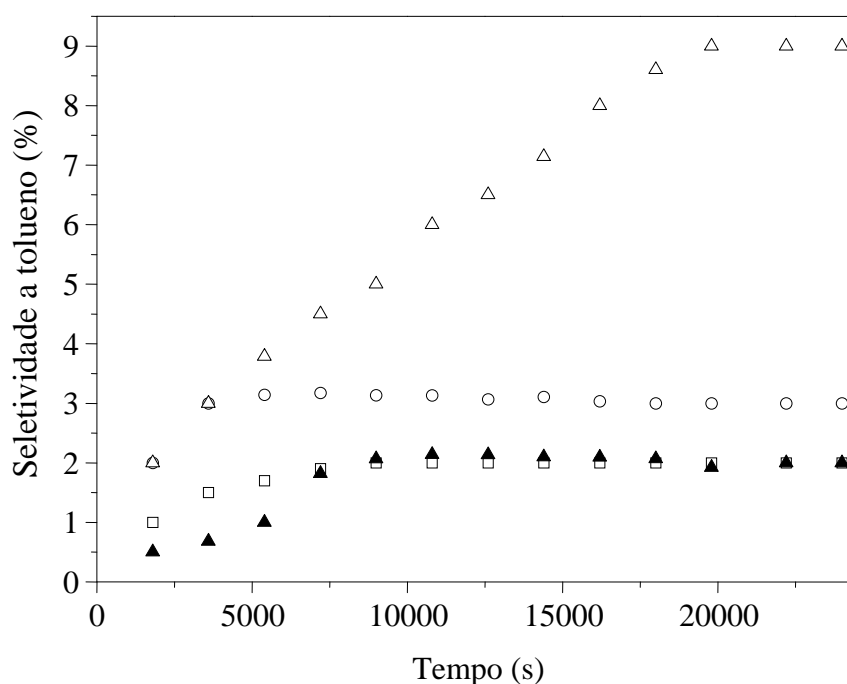
A Tabela 16 mostra os resultados da avaliação catalítica das amostras baseadas em óxido de ferro contendo alumínio e a Figura 31 mostra os valores de conversão, em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno, obtidos sobre os catalisadores preparados por impregnação. A curva de atividade catalítica em função do tempo de reação é mostrada no Anexo 2 (Figura 8A). Quando o alumínio foi introduzido nas amostras baseadas em hematita



**Figura 28.** Seletividade a estireno obtida função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ☆ FAKS, ⊗ FKAI, ◇ KFAI.



**Figura 29.** Curvas de seletividade a benzeno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.

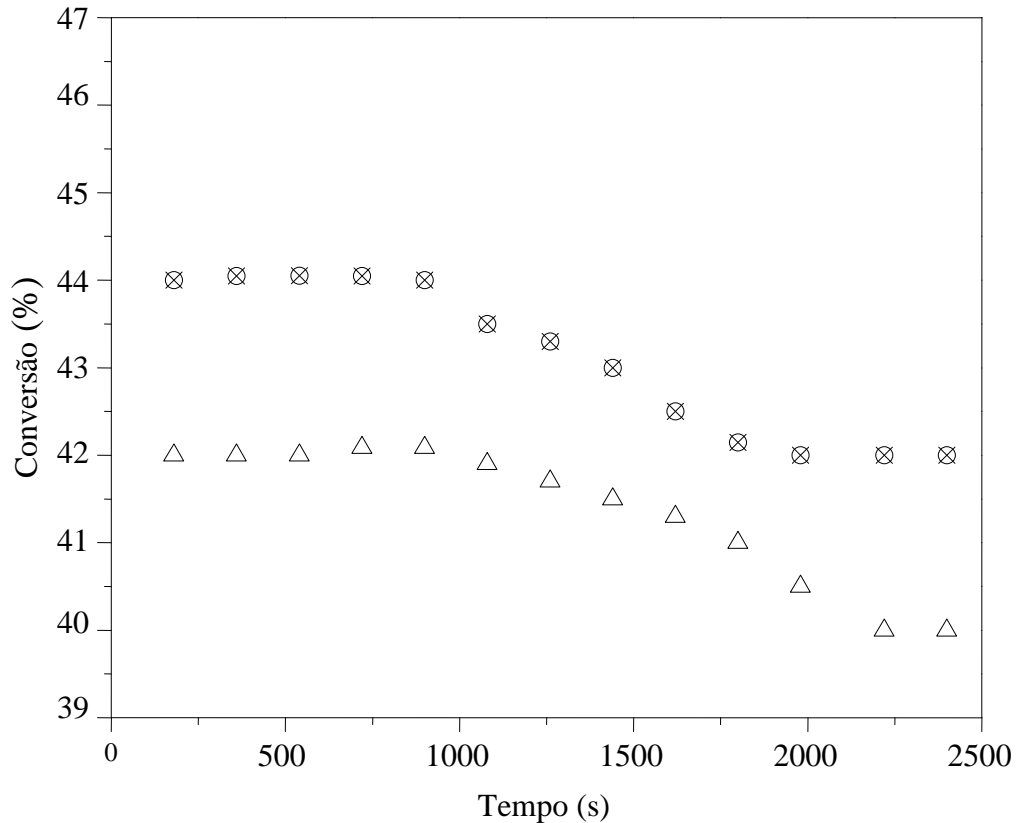


**Figura 30.** Curvas de seletividade a tolueno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ▲ FAKS.

**Tabela 16.** Valores de conversão (C), diminuição da conversão ( $\Delta C$ ), atividade (a), atividade por área ( $a/Sg^*$ ) e seletividade a estireno ( $S_{ES}$ ), rendimento a estireno ( $Y_{ES}$ ) e seletividade a benzeno ( $S_B$ ) e tolueno ( $S_T$ ) dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe/Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

Amostras	C (%)	$\Delta C$ (%)	$a \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$a/Sg^* \cdot 10^7$ ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$S_{ES}$ (%)	$Y_{ES}$ (%)	$S_B$ (%)	$S_T$ (%)
FKHAI	0	0	0	0	0	0	0	0
FKAI	42	2,0	3,5	0,30	93	39	2,0	5,0
KFAI	40	2,0	2,4	0,40	86	34	5,0	9,0

contendo potássio, através da impregnação do gel de ferro com uma solução de nitrato de



**Figura 31.** Curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes e I indica impregnação com solução de nitrato de alumínio. ⊗ FKAI, Δ KFAI.

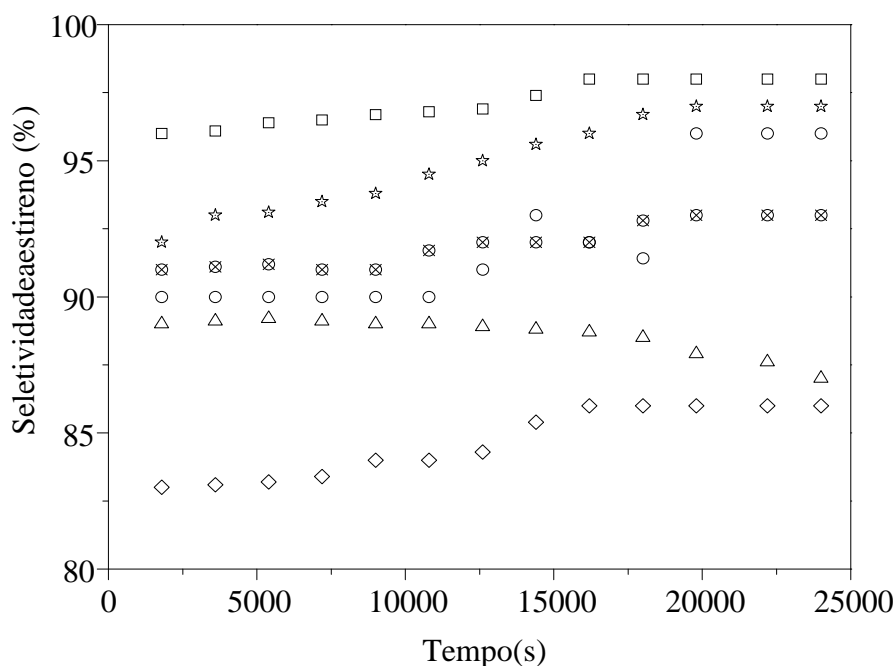
alumínio, notou-se que a atividade e seletividade catalítica foram alterados de acordo com ordem de mistura dos reagentes. O sólido obtido pela adição da solução de hidróxido de potássio e do nitrato de ferro sobre a água, seguida da impregnação com solução de nitrato de alumínio (Amostra FKHAI) apresentou-se inativa na desidrogenação do etilbenzeno. Por outro lado, os demais catalisadores conduziram a conversões elevadas. A amostra obtida por adição da solução do sal de ferro sobre a solução do agente precipitante (FKAI) foi a mais

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

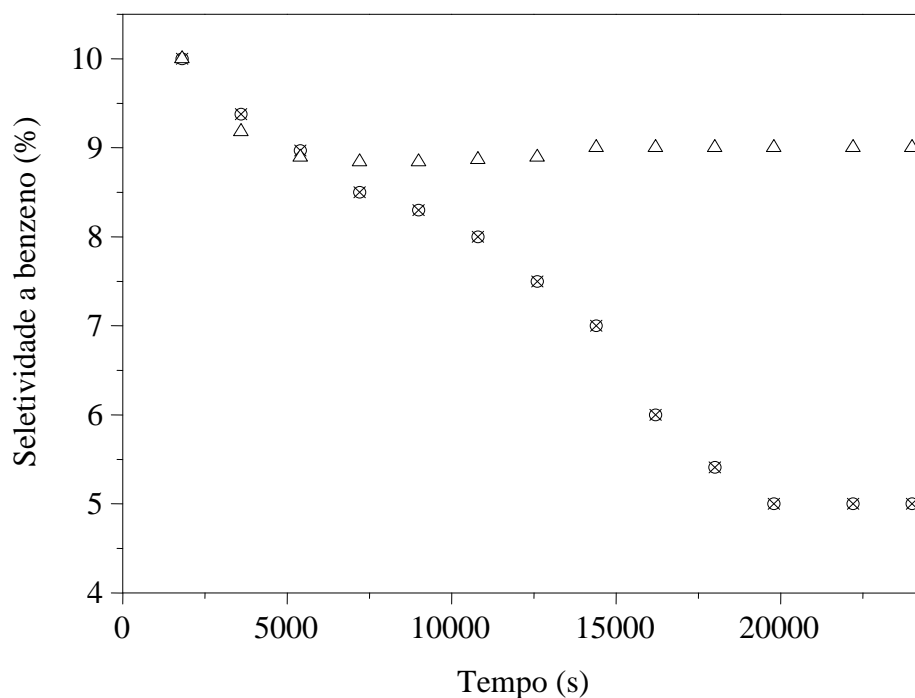
ativa e a mais seletiva a estireno, conduzindo ao mais elevado valor de rendimento. Ambos os catalisadores foram mais seletivos a tolueno do que a benzeno.

Através da Figura 31, pode-se observar que os valores de conversão permaneceram estáveis até cerca de 10 000 s e, após este período, diminuíram até cerca 20 000 s, permanecendo estável até o final da reação. Entretanto, essa diminuição foi de apenas 2 %, ao longo da reação.

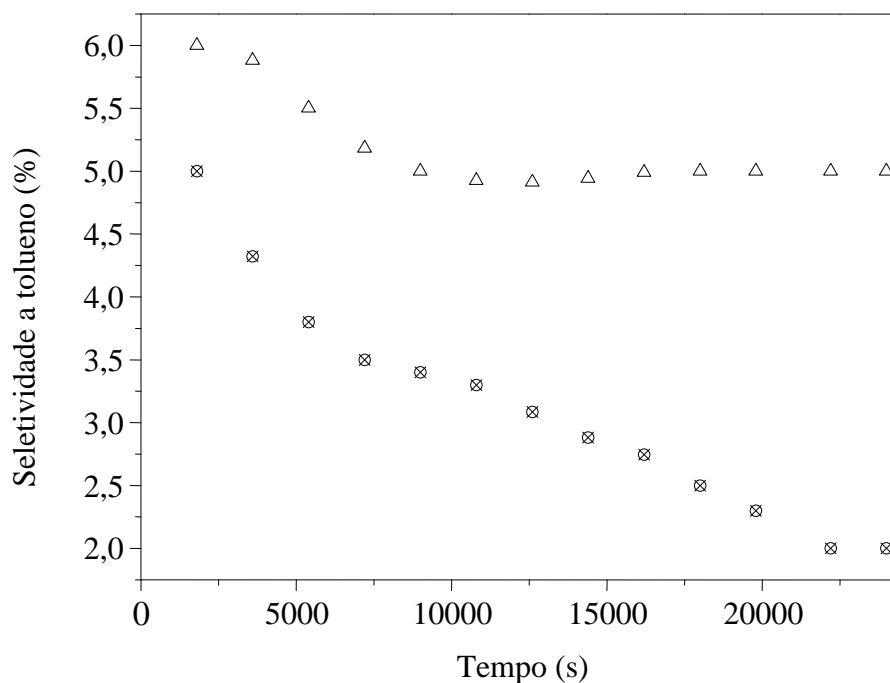
As Figuras 32 a 34 mostram as curvas de seletividade a estireno, tolueno e benzeno em função do tempo de reação. Nota-se que a seletividade a benzeno e tolueno diminuíram continuamente ao longo do tempo, enquanto a seletividade a estireno aumenta continuamente ao longo da reação, no caso do material obtido pela adição da solução do sal de ferro sobre a solução do agente precipitante (Amostra FKAI). O material obtido pelo procedimento inverso (KFAI) mostrou apenas uma diminuição da seletividade a benzeno e tolueno no início da reação após a qual permaneceu constante até o final; a seletividade a estireno, por outro lado, mostrou um aumento inicial, permanecendo constante até o final.



**Figura 32.** Seletividade a estireno dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio (Fe/Al (molar)= 10), em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, \* FAKS, ⊗ FKAI, ◇ KFAI.



**Figura 33.** Curvas de seletividade a benzeno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação. ⊗ FKAI, △ KFAI.





**Figura 34.** Curvas de seletividade a tolueno em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.  $\otimes$  FKAI,  $\Delta$  KFAI.

## 5.0 DISCUSSÃO

Catalisadores baseados em óxido de ferro, contendo ou não alumínio (com razão molar Fe/Al igual a 10), podem ser preparados pelo método sol-gel por via inorgânica, utilizando os nitratos metálicos correspondentes e hidróxido de potássio como agente precipitante. Esses sólidos podem ser obtidos empregando-se diversas ordens de mistura dos reagentes, ou seja, pela adição das soluções: (i) do agente precipitante sobre a solução dos sais metálicos; (ii) dos sais metálicos (separadas) sobre a solução de hidróxido de potássio; (iii) dos sais metálicos (misturadas) sobre a solução do agente precipitante; (iv) dos sais metálicos (misturadas) e da solução do agente precipitante sobre a água; (v) do nitrato de ferro e da solução de hidróxido de potássio sobre a água, seguida de impregnação do gel obtido com solução de nitrato de alumínio; (vi) do nitrato de ferro e da solução de hidróxido de potássio sobre a água, seguida da impregnação do gel com solução de nitrato de alumínio e (vii) do agente precipitante sobre a solução do sal de ferro, seguido da impregnação com solução de nitrato de alumínio. Em todos os casos, a temperatura de calcinação foi apropriada para promover a formação dos óxidos metálicos, na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), sem a presença de íons nitrato.

O emprego de diferentes métodos de preparação, assim como a adição do íon alumínio ao óxido de ferro, não afetou a natureza das fases formadas. Em todos os casos, foi apenas identificada a fase hematita, não sendo detectada nenhuma outra contendo potássio ou alumínio.

Tipicamente, os sólidos baseados em hematita contendo potássio exibiram baixos valores de área superficial específica, o que pode ser relacionado à formação da fase ferrita de potássio (Santos, 2008; Hirano, 1986). De acordo com os teores de potássio nos sólidos obtidos no presente trabalho, pode-se sugerir que eles sejam suficientes para promover a

formação dessa fase e, assim, provocar a redução do valor da área superficial específica. Após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, todas as amostras isentas de alumínio exibiram diminuição desse parâmetro, o que pode ser atribuído à coalescência das partículas e poros, durante a transformação da hematita para magnetita, nas condições da reação.

A introdução do alumínio nesses catalisadores provocou alterações na área específica, dependendo do método de preparação. Quando os compostos de alumínio foram precipitados simultaneamente com os compostos de ferro, o efeito foi negativo ou nulo. Por outro lado, quando o íon alumínio foi incorporado através do método de impregnação do gel de hidróxido de ferro com uma solução de nitrato de alumínio, os valores de área superficial específica foram mais elevados, quando comparados às demais amostras, exceto no caso do sólido obtido através da adição do agente precipitante e do sal de ferro sobre a água, em que não se observou ação textural do dopante. Nesses casos, pode-se supor que o alumínio esteja atuando como espaçador, na superfície dos sólidos, evitando a sinterização das partículas e aumentando a área superficial específica.

Neste trabalho, não foi observado o efeito promotor textural, exercido pelo íon alumínio, referente ao aumento da área superficial específica da hematita (exceto no caso dos sólidos obtidos por adição do sal de ferro ao agente precipitante e pelo procedimento inverso, ambos seguidos pela impregnação de solução de nitrato de alumínio), como observado em outros estudos (Nielsen, 1968; Ladebech, 1995; Genira et al., 2000). No caso das amostras obtidas por hidrólise dos sais de ferro e alumínio, as áreas superficiais específicas diminuíram ou não foram alteradas, devido à presença do alumínio. Essas diferenças podem ser explicadas considerando-se a presença do potássio, nas amostras do presente trabalho, ao contrário dos outros estudos, nos quais não havia a possibilidade de formação da ferrita de potássio.

Durante a reação de desidrogenação do etilbenzeno, os valores de área superficial específica dos sólidos contendo alumínio diminuíram com exceção das amostras obtidas pela

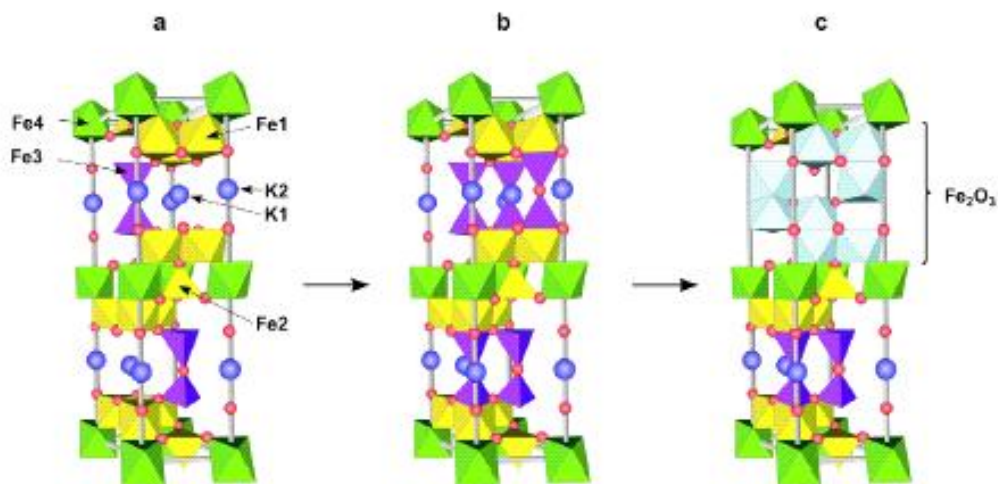
adição separada dos sais de ferro e de alumínio sobre a agente precipitante e pela adição do sal de ferro e do agente precipitante sobre a água, seguido de impregnação do gel com solução de nitrato de alumínio. Esses resultados mostram a ação do alumínio em estabilizar a área superficial específica durante a reação.

Este resultado não está de acordo com um trabalho anterior (Santos, 2008), em que observou-se que as áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo lantânio aumentaram, durante a desidrogenação do etilbenzeno, o que foi atribuído à perda de íons potássio como consequência das condições da reação. Comparando esse trabalho com os resultados obtidos, pode-se sugerir que o alumínio estabiliza o potássio na rede do espinélio.

A não detecção de fases contendo alumínio pode ser associada aos raios iônicos das espécies de ferro e alumínio. Sendo o íon de alumínio menor que o íon férrico (0,51 e 0,79 Å, respectivamente) (Mahan, 2003), a penetração do íon dopante na rede cristalina da hematita deve ser mais provável do que a formação de fases segregadas (Dry, 1967). Além disso, é conhecido que a hematita aceita facilmente o alumínio em sua rede, como observado tanto em amostras sintéticas como em amostras naturais de solos e rochas.

De acordo com estudos anteriores (Serafin et. al., 2006), a estrutura cristalina das fases formadas em sólidos baseados em óxido de ferro contendo potássio consiste de íons ferro no estado de oxidação +3 em coordenação tetraédrica (Fe3) e octaédrica (Fe1), com estrutura de espinélio. Os íons oxigênio restantes formam pilares que separam os blocos de espinélio, como mostrado na Figura 35. Nos espaços entre as camadas são encontrados os íons potássio em três sítios distintos denominados *Beevers-Ross* (BR), *anti-Beevers-Ross* (aBR) e *mid-oxigênio* (mO). A presença de íons estranhos na estrutura da fase ferrita de potássio causa o deslocamento de íons ferro no estado de oxidação +3 dos sítios octaédricos (Fe1) para os sítios tetraédricos (Fe3), dependendo da energia de estabilização do campo cristalino do íon

férrico e do íon estranho. A energia de estabilização provocada pela ocupação dos sítios octaédricos pelos íons  $\text{Al}^{3+}$  é mais elevada do que aquela resultante da ocupação dos íons férricos. Desse modo, o dopante se localiza preferencialmente nos sítios octaédricos da fase ferrita, em vez de formar fases segregadas. Os íons férricos migram para os sítios tetraédricos, localizados entre as camadas de espinélio (Figura 35), resultando na elevação do número de pilares e, conseqüentemente, dificultando a difusão de íons potássio (Serafin et. al., 2006). Esse fenômeno justifica a estabilização dos íons potássio pelo alumínio e, também, os baixos valores de área superficial específica exibidos pelas amostras, obtidas através do método de precipitação.



**Figura 35.** Estrutura cristalina da fase ferrita de potássio ( $\beta\text{-K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ). (a) sem cromo; (b) com baixa concentração de cromo; (c) com elevada quantidade de cromo (Serafin et. al., 2006).

Os diferentes métodos de preparação alteraram a redutibilidade das espécies de ferro, em presença, ou não, de alumínio ( $\text{Fe}/\text{Al} = 10$ ). Na ausência do alumínio, o sólido mais redutível foi obtido quando adicionou-se a solução de hidróxido de potássio sobre o sal de ferro; por outro lado, o sólido mais resistente à redução foi obtido quando se adicionou os reagentes sobre água. A presença do alumínio afetou a capacidade redutora do ferro, mas este

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

efeito foi dependente da ordem de mistura dos reagentes e do modo de incorporação desse dopante. Os sólidos mais redutíveis foram obtidos quando se adicionou o agente precipitante sobre os nitratos de ferro e de alumínio ou sobre o nitrato de ferro, incorporando-se o alumínio no gel de hidróxido de ferro obtido. De modo geral, a presença de alumínio na hematita aumentou a sua resistência à redução. Dessa forma, pode-se concluir que os diferentes métodos de preparação levaram à formação de sólidos em que o ferro está interagindo com o alumínio e o potássio com diferentes intensidades.

Todos os catalisadores baseados em óxido de ferro (hematita) e obtidos com hidróxido de potássio foram ativos na desidrogenação do etilbenzeno produzindo estireno, benzeno e tolueno. O sólido obtido por adição da solução de nitrato de ferro sobre a solução de hidróxido de potássio (FK) foi o mais ativo, seguido daquele obtido pelo procedimento inverso (KF) e pelo material obtido pela adição dos reagentes sobre a água. Pode-se observar, que o catalisador mais ativo possui a área superficial específica mais baixa e a atividade intrínseca mais elevada. Este material possui o teor mais elevado de potássio, tanto no volume do sólido quanto na sua superfície. Este resultado está de acordo com estudos anteriores que mostram que o potássio aumenta a atividade intrínseca dos catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. As demais amostras possuem atividade catalítica similares, o que pode ser atribuído às suas atividades intrínseca similares, como consequência dos teores de potássio similares. Durante a reação, as áreas superficiais específicas diminuem e as atividades intrínsecas aumentam, como mostra a Tabela 17 e o catalisador obtido pela adição da solução de hidróxido de potássio a uma solução do sal de ferro se apresenta como o mais ativo, o que também é atribuído à sua mais alta atividade intrínseca. A área superficial específica dessa amostra sofre uma diminuição drástica (92 %) enquanto a atividade permanece praticamente constante; isto sugere que não houve perda de

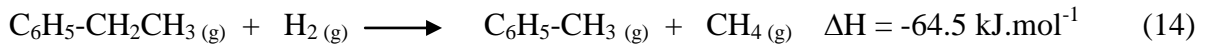
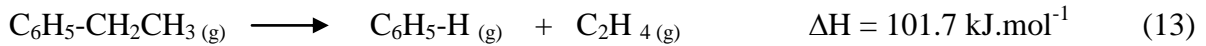
**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

**Tabela 17.** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água (FKH) antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Amostra	a (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	a/Sg (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sg (inicial/final) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	K/Fe (total)	K/Fe (superf.)
FKH	3,0/1,7	0,27/0,20	11/7,7	4,1	0,387
FK	4,5/2,0	1,2/0,60	3,8/3,2	7,1	0,741
KF	3,2/3,0	0,24/2,7	13/1,1	4,7	0,387

potássio na superfície deste sólido. Por outro lado, a Amostra FK apresentou um decréscimo acentuado da atividade intrínseca durante a reação, enquanto a sua área superficial específica permaneceu praticamente constante, sugerindo que houve migração de potássio da superfície durante a reação. Em todos os casos, não se observou uma relação simples entre a área superficial específica ou a capacidade redutora dos sólidos com a sua atividade catalítica.

De modo geral, os catalisadores baseados em óxido de ferro contendo potássio foram mais seletivos a tolueno que a benzeno. Isto está de acordo com o caráter básico dos catalisadores, associados à presença do potássio. É conhecido (Dulamitã et. al., 2005) que as propriedades ácido-base e redox do catalisador, em um sistema com composição química, estrutura e textura otimizadas, influenciam a conversão do etilbenzeno e a seletividade a estireno. O catalisador deve ser projetado com base nas energias de ligação da molécula do etilbenzeno. Se os sítios básicos forem fortes o suficiente para abstrair o hidrogênio-β do etilbenzeno, a ruptura da ligação lateral C-C (263,7 kJ.mol<sup>-1</sup>) será favorecida e, portanto, a seletividade a tolueno irá aumentar (Equação 14). Se, por outro lado, a acidez superficial for mais alta o hidrogênio-α pode ser abstraído do etilbenzeno e a ruptura da ligação fenil-C (364.2 kJ.mol<sup>-1</sup>) será favorecida, resultando em um aumento da seletividade a benzeno (Equação 13). Dessa forma, o benzeno e o tolueno são produzidos em diferentes tipos de sítios.

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

Quando foi adicionado alumínio às amostras, através do método de precipitação, os catalisadores se tornaram mais ativos e mais estáveis durante a reação, bem como mais seletivos a estireno, indicando o efeito benéfico desse promotor. Entretanto, a ação desse dopante foi dependente da ordem de mistura dos reagentes como mostra a Tabela 18. Pode-se observar que a amostra obtida adicionando o agente precipitante sobre os sais de ferro e alumínio (KFA) originou o catalisador mais ativo, com as mais altas área superficial específica e atividade intrínseca; esta última pode ser atribuída ao elevado alto teor de potássio do sólido. Ao longo da reação, a atividade específica se manteve constante, mas a atividade intrínseca diminuiu, sugerindo que a área superficial específica, que sofreu apenas um leve decréscimo durante a reação, é a principal responsável pela estabilidade da atividade catalítica. Por outro lado, a Amostra FAKS mostrou um comportamento distinto em que a atividade intrínseca sofreu um leve decréscimo e a área superficial específica manteve-se constante. No caso das Amostras FAK e FAKH, houve uma diminuição da atividade catalítica durante a reação, atribuída à diminuição da área superficial específica; no segundo caso, essa diminuição também está associada à atividade intrínseca.

A introdução de alumínio aos sólidos, pela impregnação do gel de ferro com uma solução de nitrato de alumínio, levou a formação de catalisadores com diferentes desempenhos, como mostra a Tabela 19. A amostra obtida pela adição dos reagentes sobre a água (FAKHI) mostrou-se inativa na reação, embora tenha apresentado um teor elevado de potássio. Pode-se sugerir que, neste caso, o alumínio foi depositado sobre os sítios ativos do ferro, bloqueando o acesso aos reagentes; entretanto, isto deverá ser ainda confirmado por experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Por outro lado, as demais amostras



**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

**Tabela 18.** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro e contendo alumínio (Fe/Al=10), obtidos por precipitação, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente.

Amostra	a (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	a/Sg (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sg (inicial/final) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	K/Fe (total)
KFA	4,0/4,1	0,45/0,70	8,8/7,6	0,23
FAKS	4,0/3,5	1,1/1,0	3,5/3,5	0,06
FAK	4,2/3,8	1,4/1,3	2,9/1,0	0,09
FAKH	2,7/1,9	0,27/0,43	10/4,3	0,06

**Tabela 19** Atividade específica (a) e atividade intrínseca (a/Sg) e área superficial específica antes e após a reação e razões potássio/ferro total e na superfície dos catalisadores baseados em óxido de ferro e contendo alumínio (Fe/Al=10), obtidos por impregnação de alumínio, antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de mistura dos reagentes. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação com nitrato de alumínio.

Amostra	a (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	a/Sg (inicial/final) x 10 <sup>7</sup> (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Sg (inicial/final) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	K/Fe (total)
FAKHI	0,0/0,0	0,0/0,0	11/11	0,12
FKAI	3,6/3,5	0,26/0,30	14/13	0,090
KFAI	3,5/2,4	0,13/0,40	26/6,3	0,050

apresentaram atividades similares e atividades intrínsecas distintas. A Amostra FAKI mostrou uma atividade intrínseca inicial mais elevada, que pode ser atribuída ao seu teor mais elevado de potássio. Apesar disso, ela apresentou uma atividade inicial similar à Amostra KFAI, que possui atividade intrínseca mais baixa, indicando a contribuição da área superficial específica no desempenho catalítico dos sólidos.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que as diferentes ordens de mistura dos reagentes alteram as propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro, obtidos na forma de hematita e empregando-se hidróxido de potássio como agente precipitante. Na ausência de alumínio, os catalisadores mais ativos são aqueles cujo método conduz ao mais elevado teor de potássio nos sólidos, aumentando a atividade dos sítios pela provável formação de ferritas de potássio, como descrito em trabalhos anteriores. As áreas superficiais

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

específicas desses sólidos são tipicamente baixas, não havendo uma relação simples com a atividade catalítica. Em presença de alumínio, a atividade catalítica e a área superficial específica aumentam, em uma extensão que depende da ordem de mistura dos reagentes. De modo geral, quando os compostos de alumínio são precipitados simultaneamente com os de ferro, são obtidos catalisadores mais ativos que os sólidos preparados pela impregnação do gel de ferro com uma solução de nitrato de alumínio. Entretanto, os materiais com as áreas superficiais específicas mais elevadas são obtidos pelo segundo método. Em todos os casos, não se observou um papel relevante da área superficial específica dos catalisadores no seu desempenho, estando este último relacionado principalmente com a atividade intrínseca dos catalisadores, associada à presença de alumínio e potássio.

Entre os métodos estudados, aquele que emprega a adição da solução de hidróxido de potássio sobre a solução de nitrato de ferro (e nitrato de alumínio) levou, em geral, à formação de catalisadores mais ativos, em presença e em ausência de alumínio. Esses materiais também apresentaram elevados rendimentos a estireno, mas foram seletivos aos subprodutos. O catalisador mais promissor para a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água para produzir estireno é preparado pela adição de uma solução aquosa contendo nitrato de ferro e de alumínio sobre uma solução de hidróxido de potássio. Este método conduz ao sólido que leva ao rendimento mais elevado a estireno e apresenta baixa seletividade aos subprodutos (benzeno e tolueno) e elevada estabilidade, alcançada após 5 000 s de reação.

## 6.0 CONCLUSÕES

Catalisadores baseados em hematita podem ser obtidos através do método sol-gel, por diferentes ordens de mistura dos reagentes (nitrato de ferro e hidróxido de potássio). As espécies ferro e potássio se encontraram em uma proporção próxima àquela da fase ferrita de potássio ( $\beta\text{-K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ); entretanto, foi detectada apenas a fase hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Após a reação de desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, os catalisadores apresentaram apenas a fase magnetita. O sólido preparado pela adição do sal de ferro sobre o agente precipitante apresentou o teor mais elevado de potássio.

Precursores de catalisadores obtidos pela precipitação de compostos de ferro com hidróxido de potássio, através de diferentes ordens de adição, apresentam diferentes facilidades de formar o catalisador (óxido de ferro): o material preparado pela adição dos reagentes sobre água forma o óxido correspondente em temperaturas mais baixas, enquanto aquele obtido pela adição do nitrato de ferro sobre o agente precipitante originou o sólido com maior resistência à formação do óxido; a amostra obtida pelo procedimento inverso apresentou um comportamento intermediário. Todos os sólidos exibiram baixos valores de área superficial específica, um fato que foi relacionado à presença de potássio, especialmente na forma de ferritas de potássio. A amostra obtida pela adição do precursor metálico sobre o agente precipitante exibiu o valor mais baixo, típico da presença de ferrita de potássio. Durante a reação de desidrogenação do etilbenzeno os valores de área superficial específica diminuíram, indicando que a transformação da hematita para formar magnetita é acompanhada da coalescência de poros e partículas.

A ordem de mistura dos reagentes, na preparação de catalisadores baseados em óxido de ferro, a partir de hidróxido de potássio e nitrato férrico, afeta a redutibilidade das amostras de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) obtidas. A adição do agente precipitante sobre o sal de ferro originou o

sólido mais susceptível à redução, enquanto a adição dos reagentes sobre a água gerou o material mais resistente à redução.

Catalisadores de óxido de ferro na forma de hematita, preparados com hidróxido de potássio, a partir de diferentes ordens de mistura dos reagentes são ativos na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água e seletivos a estireno. Esses sólidos são mais seletivos a tolueno que a benzeno, devido ao caráter básico dos sólidos. O catalisador mais estável e ativo é obtido quando se adiciona uma solução de hidróxido de potássio a uma solução de nitrato de ferro. Esse comportamento foi atribuído à elevada atividade intrínseca devido à presença de potássio na superfície do sólido.

Catalisadores de óxido de ferro contendo alumínio (Fe/Al (molar)= 10), usando hidróxido de potássio como agente precipitante, podem ser obtidos pelo método sol-gel, empregando-se diferentes ordens de mistura dos reagentes e de incorporação do alumínio, pela adição das soluções: (i) do agente precipitante sobre os sais metálicos; (ii) dos sais metálicos (separadas) sobre o hidróxido de potássio; (iii) dos sais metálicos (misturadas) sobre o agente precipitante; (iv) dos sais metálicos (misturadas) e do agente precipitante sobre a água; (v) do nitrato de ferro e do hidróxido de potássio sobre a água seguido de impregnação do gel obtido com solução de nitrato de alumínio; (vi) da solução de nitrato de ferro e do hidróxido de potássio sobre a água seguida da impregnação do gel com solução de nitrato de alumínio e (vii) da solução do agente precipitante sobre o sal de ferro, seguido da impregnação com solução de nitrato de alumínio. Em todos os casos, os teores de alumínio foram próximos ao esperado, indicando que os métodos experimentais empregados foram adequados à precipitação de compostos de ferro e de alumínio. Em geral os teores de potássio foram baixos, indicando uma remoção eficiente dessa espécie. As amostras obtidas pela adição dos sais metálicos sobre o agente precipitante seguida, ou não, da impregnação com nitrato de alumínio apresentaram teores de potássio correspondente à ferrita de potássio ( $\beta$ -

$K_2Fe_{22}O_{34}$ ). A amostra obtida adicionando o agente precipitante sobre os precursores metálicos foi aquela que apresentou o mais elevado teor de potássio. Independente do método utilizado, todos os sólidos apresentaram hematita como a única fase cristalina. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, a hematita sofreu transição de fase para formar magnetita.

A ação promotora textural do alumínio em óxidos de ferro (hematita), obtidos por precipitação de compostos de ferro com hidróxido de potássio e por diferentes ordens de mistura dos reagentes, depende do método de incorporação de alumínio nos sólidos. Quando introduzido por precipitação simultânea com compostos de ferro, o alumínio não afeta ou diminui a área superficial específica, em função da ordem de mistura dos reagentes; por outro lado, quando introduzido por impregnação do gel de hidróxido de ferro, esse parâmetro é aumentado ou não é afetado, dependendo na ordem de mistura dos reagentes.

A ordem de mistura dos reagentes altera a capacidade redutora de catalisadores baseados em hematita contendo alumínio ( $Al/Fe= 10$ ) e preparados por precipitação com hidróxido de potássio. O sólido mais redutível é obtido adicionando-se hidróxido de potássio sobre os nitratos de ferro e alumínio, enquanto o menos redutível é obtido pela adição dos reagentes sobre a água. Incorporando-se o dopante através da impregnação de uma solução de nitrato de alumínio no gel de hidróxido de ferro, obtêm-se sólidos mais redutíveis que aqueles obtidos por precipitação de compostos de alumínio. A amostra mais redutível é obtida quando se adiciona a solução do agente precipitante sobre a solução de nitrato de ferro e se conduz a impregnação do gel obtido com uma solução de nitrato de alumínio.

A adição de alumínio ( $Fe/Al$  (molar)= 10), através de técnicas de precipitação, a catalisadores baseados em hematita contendo potássio aumenta a atividade na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, em virtude do aumento da atividade intrínseca e da área superficial específica. Entretanto, essa ação dopante depende da ordem de mistura dos

**Efeito do método de preparação nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro contendo alumínio**

reagentes. O catalisador mais ativo e mais estável é obtido por adição da solução de hidróxido de potássio sobre as soluções de nitrato de ferro e de alumínio. Este sólido levou a um elevado rendimento a estireno, mas foi seletivo a benzeno e tolueno. Por outro lado, a amostra obtida pelo procedimento inverso, conduziu a um rendimento a estireno próximo e foi pouco seletiva a benzeno (1,0 %) e tolueno (3,0 %).

Adicionando-se alumínio a amostras de óxido de ferro (hematita) contendo potássio, através da impregnação do gel de hidróxido de ferro com uma solução de nitrato de alumínio, obtêm-se catalisadores ativos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, quando se adiciona a solução do agente precipitante sobre a solução do nitrato de ferro ou adota-se a ordem inversa; adicionando-se esses reagentes sobre a água obtém-se um catalisador inativo. A atividade dos catalisadores está relacionada à atividade intrínseca e à área superficial específica.

A adição de alumínio é benéfica em catalisadores de óxido de ferro, na forma de hematita e contendo potássio, mas essa ação é mais eficiente quando ele é incorporado ao sólido por precipitação simultânea com os compostos de ferro, conduzindo a sólidos mais ativos e seletivos a estireno. O método mais indicado para preparar o catalisador mais promissor é aquele obtido pela adição de uma solução aquosa contendo nitrato de ferro e de alumínio sobre uma solução de hidróxido de potássio. Este sólido conduz ao rendimento mais elevado de estireno e apresenta baixas seletividades a benzeno e tolueno, além de ser estável durante a reação.

## 7.0 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor as seguintes investigações:

- Avaliar o efeito do alumínio da desativação dos catalisadores, conduzindo testes de longa duração na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.
- Otimizar os catalisadores obtidos avaliando o efeito do teor de alumínio no seu desempenho na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.
- Avaliar o potencial dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono, que é a via alternativa mais promissora para produzir estireno.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Adiego, W. P.; Estrada, C. A.; Goodman, D. W.; Rosynek, M. P. *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 407.
- Adiego, W. P.; Liu, W.; Boger, T., *Catalysis Today*, 69 (2001) 25.
- Afkhami, A.; Madrakian, T.; Karimi, Z.; Amini, A., *Colloids and Surface A. Physicochemical Engineering Aspects*, 304 (2007) 36.
- Alves, V. A.; Brett, C. M. A.; Montemor, M. F. *Quim. Nova*, 28(2) (2005) 204-210.
- Angeletti, C.; Franco, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 74* (1978) 1595.
- Araújo, G.; Rangel, M. C. *Catalysis Today*, 62 (2000) 201–207.
- Badstube, T.; Papp, H.; Dziembaj, R.; Kustrowski, P., *Applied Catalysis A: Gen.*, 204 (2000) 153.
- Baghalha, M.; Ebrahimpour, O. *Applied Catalysis A: Gen.*, 326 (2007) 143-151.
- Barbosa, M. N. M.; Carvalho, M. F. A.; Rangel, M. C. *Quimica Nova*, 463 (1997) 90.
- Baricevic, A. T.; Brbic, B.; Jovanovic, D.; Angelov, S.; Mehandziev, D.; Marinova, C.; Kinilov-Stefanov, P., *Applied Catalysis A: Gen.* 47 (1989) 145.
- Bashkova, S.; Bagrev, A.; Badosz, T. J., *Catalysis Today*, 99 (2005) 323 – 328.
- Berthelot, M. A. *Chim. Phys.*, 16 (1869) 156-159.
- Bispo, J.; Oliveira, A.; Correia, M.; Fierro, J.; Marchetti, S.; Rangel, M. *Elsevier Science* 142 (2002) 517-524.
- Blazsó, M., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39 (1997) 1.
- Bomfim, H.; Oliveira, A.; Rangel, M. *Catalysis Letters*, 80 (2003) 359.
- Bond, G.C. *Heterogeneous Catalysis, principles and applications*, Oxford, (1987).
- Bricker, J. C., *United Patent* 4,691,071, 1987.



- Buijink, J. K. F. *Catalysis Today*, 93-95, Selections from the presentations of the 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis, (2004a) 199-204.
- Burri, D. R. *Catalysis A, Chemical*, 269 (2007b) 58–63.
- Burri, D. R. *Catalysis Today*, (2007a).
- Buyanov, R. A.; Chesnokov, V. V. *Kinet. Catalysis*, 18 (1977) 839.
- Capax, R. H.; Chacham, H., *Ciência Hoje*, 33, 198 (2003) 20.
- Carja, G. *Journal of Catalysis*, 218, 1 (2003) 104-110.
- Carra, S; Forni, L; *I&P Process Design and Development* (1965) 281-285.
- Castellan, G.W. *Físico Química*, v.1, Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos, (1981).
- Cavani, F.; Trifiró, F. *Applied Catalysis A: General*, 133 (1995) 219-239.
- CBE - COMPANHIA BRASILEIRA DE ESTIRENO. Disponível em: <http://www.cbe.com.br/>. Consultado em: 03/02/2011.
- Chand, J.-S. *Green Chemistry*, 5 (2003) 587–590.
- Chao, T. H. *Japanese Patent Publication*, 8367/68 (1985).
- Chen, T.; Fan, Q.; Liao, S. J.; Ni, J. P.; Miao, C.X. *Chinese Journal of catalysis*, 29 (2008) 447-452.
- Chu, C., *United States Patent* 4,720,604, Mobil Oil Corporation. 1988.
- Chunga, J-K.; Yuan, W.; Liu, G.; Zheng, *Journal of Toxicology*, 226 (2006) 99-106.
- Ciola, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, (1981).
- Cotton, F.; WILKINSON, G. *Química Inorgânica*, Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos, (1978).
- Coulter, K.; Goodman, D.W.; Moore, R. G. *Catalysis Letters*, 31 (1995) 1.
- Courty, P, H.; Page, J. L. L. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 3 (1979) 293.

- Daniels, F.; Albert, A. *Physical Chemistry*, New York, (1991).
- Daniels, T. *Thermal Analise*, Kogan Page, London, (1979).
- De jong, J. P. e Geus, J. W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (2000) 481.
- Dejaifve; P. E.; Dufour; J. J. J.; Darnanville, J.; Garin, R. A, C., *European Patent Office No. 0 297 6657*, 1988.
- Delgado, J. J.; Vieira, R.; Rebmann, G.; Su, D. S.; Keller, N.; Ledoux, M. J.; Schlögl, R., *Carbon*, 44 (2006) 799.
- Dellinger, R.G. Moore, F.A. Sherrod, A.R. Smith, U. S. Patent, 5, 376 (1994) 613.
- Devoldere, K. R.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2626
- Dulamita, N.; Maicaneanu, A.; Sayle, D. C.; Stanca, M.; Craciun, R.; Olea, M.; Afloroaei, C.; Fodor, A. *Applied Catalysis A: Gen.*, 287 (2005) 9-18.
- Egawa, K. *Aromatics*, 43(1991) 5.
- Elnashaie, S. S. E. H.; Abdallah, B. K.; Elshishini, S. S.; Alkhowaiter, S.; Noureldeen, M. B.; Alsoudani, T., *Catalysis Today*, 64 (2001) 151.
- Elnashaie, S. S. E. H.; Abdallah, B. K.; Hughes, S.S. R., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2537.
- Elsanashaie, S. S. E. H.; Mostafa T.; Aboudani, T.; Elshishini, S. S. *Computer Chem. Eng.* 24(2000) 1293.
- Elvers, B.U. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5<sup>a</sup> edition.VCH Weinheim, A25 (1994) 329-339.
- Emig, G.; Hofmann, H. *Journal of Catalysis*, 841 (1983) 15-26.
- Engvall, L. Holmlid and P.G. Menon, *Applied Catalysis A: Gen.* 77 (1991) 235.
- Fedecva, V. I.; Voinov, I. D., *Kinet. Katal.*, 19 (1978) 625.
- Feng, P.; Xiao-bo, F.; Hao, Y. *New Carbon Materials*, 22 (2007) 213.

- Figueiredo, J. L.; Ramôa, F.R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Ed. Calouste Gulbenkian, (1989).
- Flego, C.; Cosentino, G.; Tagliabue, M. *Applied Catalysis A: Gen.*, 270 (1-2) (2004) 113.
- Frauto, R. J.; Bartholomen, C.H. *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 1.ed., London: Ed. Blackie Academic, (1997).
- Gandía, L. M.; Gil, A.; Vicente, M. A.; Belver, C., *Catalysis Letters*, 101 (2005) 229.
- Gao, Z.; Zhang, B.; Cui, J., *Applied Catalysis A: Gen.*, 72 (1991) 331.
- Gárdos, G.; Mező, I.; *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 15 (1987) 497.
- Germaine, G.; Darnanville, J., *Institut National de la Propriété Industrielle* 2 506 (1981) 294.
- Gilmanov, K. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 41, 5 (2007) 691–693.
- González, E.; Moronta, A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 258 (2004) 99.
- Goodman, R. M.; Willians, F. J.; Crapley, R. L; Palermo, A. *Journal of molecular catalysis A, Chemical*, 228 (1-2) (2005) 27.
- Guerreiro-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I., *Carbon*, 32 (1994) 23.
- Hench, L. L.; West, J.K. *The Sol-Gel Process*.*Chem. Rev*, 90 (1989) 33-72.
- Herbst, M. H.; Macêdo, M. I. F.; Rocco, A. M., *Química Nova*, 25 (2002) 59.
- Herman, F. M. *Encyclopedia of Polymer Science and Eng.* John Wiley and Sons. New York, 16 (1989) 6-12.
- Herzog, B. D.; Rase, H. F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 187.
- Hightower, *Chem. Eng. Educ.*, 16 (1982) 148.
- Hirano, T. *Applied Catalysis A: General*, 28, (1986a) 119-132.
- Hirano, T. *Applied Catalysis A: General*, 26 (1986b) 81-90.
- Hirano, T. *Bull. Chem. Soc jpn*, 59 (1986) 1653-1655.
- Hirano, T., *Applied Catalysis A: Gen.* 26 (1986c) 81.
- Hirano, T., *Applied Catalysis A: Gen.*, 28 (1986a) 119.

- Hirano, T., Bull.Chem. Soc. Jpn. 59 (1986b) 1653.
- Hirsch, R. I.; Gallanger, J. E.; Lessard, R. R.; Wesselhoft, R. D., Science, 215 (1982) 121.
- Hoelderich, W.; Biffar, W.; Heidelberg, M. I.; Frakenthal, W. D. M.; Mannhiem, M. K.; Limburgerhof, E. A., U.S Patent 4, 711 (1987) 930.
- Holmlid, L.; Menon, P. G. Applied Catalysis A: Gen. 212 (2001) 247.
- Hong, D-Y.; Vislovskiy, V. P.; Hwang, Y. K.; Jhung, S. H.; Chang, J-S. Catalysis Today, 131, (2008) 140-145.
- Ikenaga, N. Ind. Eng.Chem.Reserarch.; American Chemical Society ( 2000).
- Ikenaga, N.; Tsuruda, T.; Senma, K.; Yamaguchi, T.; SakuraI, Y.; Suzuki, T. Ind. Eng. Chem. Res., 39 (2000) 1228.
- Imai, T.; Jeffrery, C.; Grove, B.; U.S. Patent., 4 (1988) 717/718.
- Imal, T.; Bricker, J. C., United States Patent 4,812,597, 1989.
- Imal, T.; Bricker, J. C.; Chao, T.; Bricker, M. L., U.S Patent 4,717 (1988) 781.
- Iwasawa, Y.; Nobe, H.; Ogasawara, S., Journal of Catalysis, 31 (1973) 444.
- James, D. H.; Castor, W. M. "Styrene". In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft. 5<sup>a</sup> ed. Completamente Revisada, 25 (1994) 329-344.
- Jebarathiam, N. J.; Eswaramoorthy, M.; Krishnasamy, V., Applied Catalysis A: Gen. 145 (1996) 57.
- Jebarathiam, N. J.; Eswaramoorthy, M.; Krishnasamy, V., Bull. Chem. Soc. Jpn, 67 (1994) 3334.
- Jing,Z and Wu,S.; J. Solid State Chem. 177(2004) 1213-1248
- Jionying, W.; Febgyun, Z.; Yongqi, H.; Ruihong, Z.; Runjing, L. Chinese Journal Chemistry Engineering, 14 (2006) 478.
- Kan, Q.; Wu, Z.; Xu, R.; Liu, X.. Journal of Molecular Catalysis 74 (1992) 223.
- Kearby, K.K. Catalytic Dehydrogenation in Catalysis, 3 (1995).

- Keller, N.; Maksimova, N. I.; Roddatis, V. V.; Schur, M.; Mestl, G.; Butenko, Y. V.; Kuznetsov, V. L.; Schlögl, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 1885.
- Kotarba, A.; Kruk, I.; Sojka, Z. *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 650-652.
- Kotarba, A.; Rozek, W.; Serafin, I.; Sojka, Z. *Journal de Catalysis* 247 (2007) 238-244.
- Kuhrs, C.; Arita, Y.; Weiss, W. *Journal of Catalysis* (2000).
- Kuhrs, C.; Arita, Y.; Weiss, W.; Ranke, W.; SCHLÖGL, R., *Topics in Catalysis*, 14 (2001) 111.
- Kustrowski, P.; Zbroja, M.; Dziembaj, R.; Papp, H., *Catalysis Letters* 80 (2002) 1.
- Lahaye, J., *Fuel* 77, (1998) 543 -547.
- Lambert, R. M.; Willians, F. J.; Crapley, R. L.; Palermo, A. *Journal of molecular catalysis A, Chemical*, 228 (1-2) (2005) 27.
- Lebedev A.; Sepulveda, J.; Magni, S. I.; Apesteguia, C. R. *Applied Catalysis A: Gen.*, 276 (1-2) (2004) 207.
- Ledoux, M. J.; VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N., *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 333.
- Lee, E.H. *Catalysis Reviews*, 8 (1963) 285.
- Lee, E.H. *Catalysis Reviews*, 8(2) (1973) 285.
- Lee, J. D. *Química Inorgânica*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, (2005).
- Leite H.; Oliveira, A.; Rangel, M.; *Química Nova*, 27 (2004) 247-250.
- Lemus-Yegres, L.; Such-Basáñez, I.; Lecea, S. M.; Serp, P.; Román-Martinez, M. C., *Carbon* 44 (2006) 587.
- Li, W. Y.; Lettman, C.; Maier, W.F.; *Catalysis Letters*, 69 (2000) 181.
- Liao, S. J.; Chen, T.; Miao, C. X.; Yang, W. M.; Me, Z. K.; Chen, Q. L. *Chinese Journal of catalysis*. 29 (2008) 179-184.
- Lima, D. A. R. Melo, P. J.. *Revista Econômica do Nordeste*, Fortaleza, 33, 4 (2002) 34-39.

- Lisovskii, A. L.; Aharon, C. *Catalysis Reviews Sci. Eng.*, 36 (1994) 25-74.
- Liu, W.; Adiego, W. P.; Sorensen, C. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 3131.
- Lundin, K. Engvall, L. *Catalysis Letters*, 6 (1990) 85.
- Lundin, K. J.; Holmlid, L.; Menon, P. G.; Nyborg, L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2500.
- Mahan, B. H. *Química um Curso Universitário*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, (2004).
- Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Eng.* John Wiley and Sons. New York: v. 16 (1989) 6-12.
- Matsui, J.; Sodesawa, T.; Nozaki, F., *Applied Catalysis A: Gen.* 51 (1989) 203.
- Matsui, J.; Sodesawa, T.; Nozaki, F., *Applied Catalysis A: Gen.* 51 (1991) 179.
- Medeiros, A. S. R. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador*, (2005).
- Medeiros, A.S.R. *Anais do 130º Congresso Brasileiro de Catálise 3º Mercosul*, (2005).
- Meima, G. R.; Menon, P. G., *Applied Catalysis A: Gen.* 212 (2001) 239.
- Mestl, G.; Maksimova, N. I.; Keller, N.; Roddatis, V. V.; Schlögl, R. *Ang. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2066.
- Mihajlova, A.; Mihajlova, D.; Dimitrova, R. *Izv. Khim.*, 20 (1987) 150-154.
- Mims, C. A.; Chludzinski, J. J. *Journal of Catalysis.* 88 (1984) 97.
- Mimura, N.; Saito, M. *Catalysis Letters*, 58 (1999) 59-62.
- Mimura, N. *Catalysis Letters*, 78 (2002) 1-4.
- Mimura, N. *Catalysis Today*, 45 (1998) 61-64.
- Mimura, N.; Saito, M. *Catalysis Today*, 55 1-2 (2000) 173-178.
- Mimura, N.; Takahara, I.; Saito, M.; Hattori, T.; Ohkuma, K.; Ando, M., *Catalysis Today*, 45 (1998) 61.
- Miyakoshi, A.; Ueno, A.; Kogaku, K., 58 (1994) 872.

- Monteiro, A. P. M. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, (2005).
- Morelli, J. J. *Journal. Anal. Appl. Pyrolysis*, 18 (1990) 1.
- Morre, W. *Físico Química*, 2, São Paulo: Ed. Edgard Blücher, (1976).
- Moulijn, J. A.; Cerfontain, M. B.; Kapteijn, F. *Fuel*, 63 (1984) 1043.
- Mross, W. D., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24(1983) 591.
- Muhler, J M.; Schutze, M.; Wesemann, T.; Rayment, A.; Dent, R. S.; Ertl, G.; *Journal Catalysis*, 126 (1990) 339.
- Muhler, M., Schlögl, R. *Journal of Catalysis*, 93 (1993) 325.
- Muhler, M., Schlögl, R., *Journal of Catalysis*, 92 (1992) 413.
- Muhler, M.; Schlögl, R.; Ertl, G., *Journal of Catalysis*, 138 (1992) 413.
- Muhler, M.; Schlögl, R.; Reller, A.; Ertl, G., *Catalysis Letters*. 2 (1989) 201.
- Muhler, M.; Schutze, J.; Wesemann, M.; Rayment, T. *Journal of Catalysis* 126 (1990) 339.
- Muhler, R.; Shlögl, A. *Catalysis Letters*, 2 (1989) 201.
- Nascente, P. A. P. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 17 (1) (1998) 15-22.
- Ndlela, S. C.; Shanks, B. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 2112.
- Nesterenko, N. S.; Ponomoreva, O. A.; Yuschenko, V. V.; Ivanova, I. I.; Testa, F.; Di Renzo, E. F.; Fajula, F., *Applied Catalysis. A: Gen.*, 254 (2003) 261.
- Newman, R.; Sasson, Y. *Journal of Molecular Catalysis*, 35 (1986) 131-136.
- Nyquist, R. A.; KAGEL, R. O. *Infrared Spectra of Inorganic compounds*. Orlando Academic Press, Inc., 3, 125, 1971.
- O Globo. Disponível em: < [tp://oglobo.globo.com/economia/mat/2007/12/04/327448420.asp](http://oglobo.globo.com/economia/mat/2007/12/04/327448420.asp)>
- Consultado em: 02/02/2011.
- Oganowski, W.; Hanuza, J.; Kepiski, L. *Applied Catalysis A: Gen.*, 171, 1(1998) 145-154.
- Oh, S. W.; Ayala, N.; Broadbelt, L. J. *Catalysis Today*, 55 (2000) 161.

Ohweiler, O. A. Fundamentos de Analítica Instrumental, Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos S.A., (1981).

Oliveira, A.; Fierro, J.; Valentini, A.; Nobre, P.; Rangel, M. *Catalysis Today*, 85 (2003) 49-57.

Oliveira, S. B.; *Catalysis Today*, 25 (2008) 65-78.

Othmer, K. *Encyclopedia of Chemical Technolagnology*. 3<sup>a</sup> ed. Grayson Martin, 21 (1995) 45.

Park, S. J.; Jung, W. Y. *J. Cll. Interf. Sci.*, 250 (2002) 196.

Pereboom, L.; Koenigsnecht, B.; Hunter, M.; Jackson, j. e.; miller, d. j. *Carbon*, 45 (2007) 579.

Pereira, m. f. r.; figueiredo, j. l.; órfão, j. j. m.; serp, p. kalck, p.; kihn, y., *Carbon*, 42 (2004) 2807.

Pereira, m. f. r.; órfão, j. j. m.; figueiredo, j. l., *Applied Catalysis A: Gen.*, 184 (1999) 153.

Pereira, m. f. r.; órfão, j. j. m.; figueiredo, j. l., *Applied Catalysis A: Gen.*, 196 (2000) 43.

Pereira, m. f. r.; órfão, j. j. m.; figueiredo, j. l., *Applied Catalysis A: Gen.*, 218 (2001) 307.

PETROBRÁS - INNOVA. Disponível em: <http://www.innova.ind.br>. Consultado em: 03/02/2011.

Prudnikova, v. y., *React. Kint. Catal. Lett.*, 14 (1980) 413.

Ramos, M.D.; Santos, M.D.; Gomes, L.P.; Albornoz, A.; Rangel, M.D. *Applied Catalysis A: General*. 341, (2008) 12-17.

Rangel, M. C., Bispo, J. R. C.; Oliveira, A. C.; Correa, M. L. dos S.; Fierro, J. L. G.; Marchetti, S. G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002b) 517.

Rangel, M. C., Oliveira, A. C. *React. Kinet. Catal.* 1, 75 (2002a) 135.

Rangel, M. C., Oliveira, A. C.; Bonfim, H., *React. Kinet.; Catal.* 80 (2003c) 359.

Rangel, M. C., Santos, M. de S.; Albornoz, A., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 162 (2006) 753.



Rangel, M. C., Santos, M. de S.; Marchetti, S. G.; Albornoz, A., *Catalysis Today* (2008a) (em impressão).

Rangel, M. C.; Holtz, R.; Oliveira, S. B., *Proceedings of Nano V Symposium, Vancouver, Canadá, 2008c*.

Rangel, M. C.; Hsu, C. C. L.; Valentini, A.; Nobre, P. S. S., *Anais da associação brasileira de química*. 2001.

Rangel, M. C.; Oliveira, A. C., *Química Nova*, 26 (2003a) 170.

Rangel, M. C.; Oliveira, A. C.; Bonfim, H. e. L., *React. Kinet. and Catal.* 27 (2004a) 247.

Rangel, M. C.; Oliveira, A. C.; Fierro, J. L. G., *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 154c (2004b) 2387.

Rangel, M. C.; Oliveira, A. C.; Fierro, J. L. G.; valentini, a.; nobre, p. s. s., *Catalysis Today*, 85 (2003b) 49.

Rangel, M. C.; Oliveira, S. B. de; Barbosa, D. P.; Monteiro, A. P. de M.; Rabelo, D., *Catalysis Today*. (2008b) (em impressão).

Rangel, M. C.; Barbosa, M. N. M.; Carvalho, M. F. A., *Química Nova*, 90 (1997) 463.

Reuter, H. *Sol-Gel Processing. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv Mater.*, 28 (1989) 1437-1438.

Riesser, G. H., *U. S. Patent* 4,152,300 (1979).

Rodrigués-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, 76 (1998) 271.

Rodriguez, N. M., *Journal Mater. Res.*, 8 (1993) 3233.

Romero, J. G. V.; Luengo, C. A.; Huber, J. C.; Rosolen, J. M., *Química Nova*, v. 25, n.1 (2002) 59.

Rossetti, I.; Bencini, E.; Trentini, L.; Forni, L. *Applied Catalysis A: Gen.*, 292 (2004) 118-123.

Saito, M. *Applied Catalysis A: Gen.*, 239 1-2 (2003) 71-77.

Sakurai, Y.; Suzaki, T.; Ikenaga, N.; Suzuki, T.; *Applied Catalysis A: Gen.*, 192 (2000) 281.

Sakurai, Y.; Suzaki, T.; Nakagawa, K.; Ikenaga, N.; Suzuki, T.; Aota, H.; Suzuki, T. *Journal Catalysis* 209 (2002) 16.

Sanfilippo D.; Caponea G.; Cipellia A.; Pierceb R.; Clarkb H.; Pretzb M.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 167 (2007) 505-510.

Santos, M.S.; Marchetti, S.G.; Albornoz, A.; Rangel, M.C. (2008).

Sardina, H. H., United States Patent no. 4, 628, 136, 1986.

Satek, I. C., United States Patent 4, 590, 3254, 1986.

Schüle, A.; Nieken, U.; Ahekhah, O.; Ranke, W.; Schlögl, R.; Kolios, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 3619

Schüle, A.; Shekhah, O.; Ranke, W.; Schlögl, R.; Kollos, G. *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 172-180.

Schüle, A.; Shekhah, O.; Ranke, W.; Schlögl, R.; Kollos, G. *Phys.Chem.Chem.Physis*, 231 (2007) 172-180.

Serafin, I.; Kotarba, A.; Grzywa, M.; Sojka, Z.; Binczycka, H.; Kustrowski, P. *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 137-144.

Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P., *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003) 337.

Serra, J. M. *Catalysis Today*, 81 (2003) 425-436.

Serra, J. M.; Corma, A.; Fariuseng, D. *Catalysis Today*, 81 (3) (2003) 425.

Shaw, J. D. *Introdução à Química de Colóides e de Superfície*. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, (1975) 1-9.

Silverstein, R. M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. *Identificação de Compostos Orgânicos*. 3.ed., v.2, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara S.A., (1979).

Stobbe, D. E.; Van Buren, F. R.; Van Dillen, A. J.; Geus, J. W. *Journal of Catalysis* 135, 533 (1992) 548.

- Styles, A. B. In: Applied Industrial Catalysis. ACADEMIC PRESS. New York, (1983) 137-153.
- Su, D. S.; Maksimova, N. I.; Mestl, G.; Kuznetsov, V.L.; Keller, V.; Schlögl, R.; Keller, N., Carbon, 45 (2007) 2145.
- Su, D. S.; Maksimova, N.; Delgado, J. J.; Keller, N.; Mestle, G.; Ledoux, M; J.; Schlögl, R., Catalysis Today, 102-103 (2005) 110.
- Sugino, M.; Shimada, H.; Turuda, T.; Miura, H.; Ikenaga, N.; Suzuki, T., Applied Catalysis A: Gen., 121 (1995) 125.
- Sun, A.; Qin, Z.; Chen, S.; Wang, J. Catalysis Today, 93-95 (2004) 273-279.
- Sun, A. I.; Qin, Z. F.; Wang, J. G., Applied Catalysis A: Gen. 234 (2002) 179.
- Taffe, P. ICIS chemical business. Disponível em: <http://www.icis.com/Articles/2008/01/21/9093889/new-process-may-rescue-styrenics-industry.html>>. Consultado em: 09/02/2011.
- Thomas, K. M. Catalysis Today, 120 (2007) 389.
- Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G., Catalysis Today, 50 (2000) 353.
- Vicente, M. A.; Meyer, A.; González, E.; Bañares-Muñoz, M. A.; Gandía, L. M.; Gil, A., Catalysis Letters 78 (2002) 99.
- Vrieland, G. Applied Catalysis A: Gen. 77, 1 (1991) 1-8.
- Walton, A. G.; The Formation and Properties of Precipitates. Interscience Publishers, New York, 23, 2 (1967).
- Wang, I.; Chang, W.; Shiav, R.; Wu, I.; Chung, C. Journal of Catalysis, 83 (1983) 428-446.
- Wong, S. -T.; Lee, J.-F.; Cheng, S.; Mou, C.-Y., Applied Catalysis A: Gen., 198 (2000) 115.
- Wong, S.; Lin, H.; Mou, C., Applied Catalysis A: Gen., 198 (2000) 103.
- Wu, J.; Chung, C.; Ay, C.; Wang, I., Journal of Catalysis 87 (1984) 98.

Yang, X.; Weng, S.; Jiang, K.; Mao, L.; Euong, Y.; Jing, K. *Hyperfine Interactions*, 69 (1991) 863.

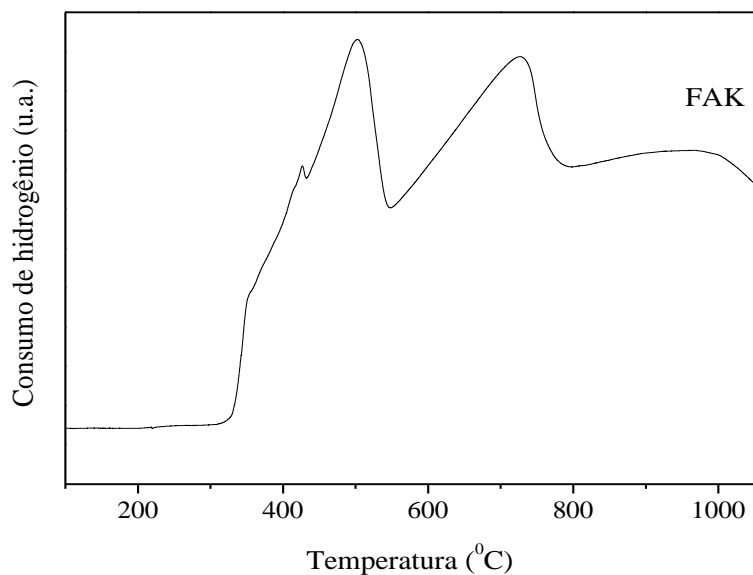
Zhao, T. J.; Chen, D.; Dai, Y.; Yuan, W., Holmen, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 4595.

Zhao, T.-J. *Applied Catalysis A: Gen.*, 323 (2007) 135-146.

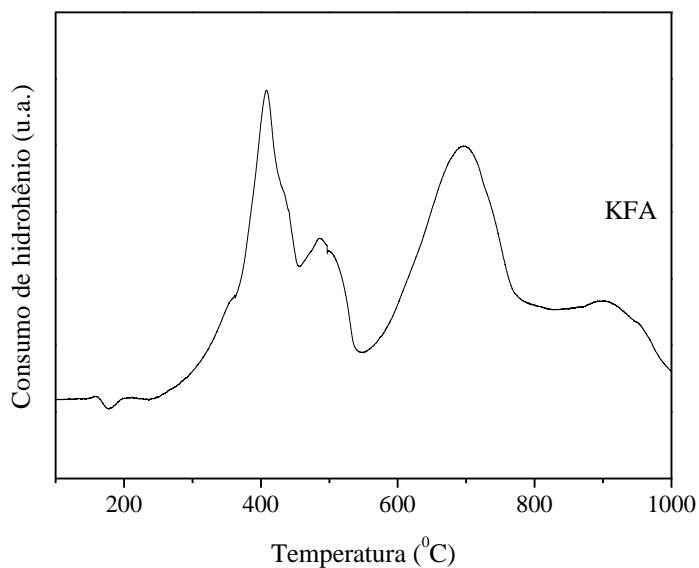
Zhao, T.-J.; Sun, W.-Z.; Gu, X.-Y.; Rønning, D. C.; Dai, Y.-C.; Yuan, W.-K.; Holmen, A., *Applied Catalysis A: Gen.*, 323 (2007) 135.

Zienlinski, M.; Wojcieszak, R.; Monteverdi, S.; Mercy, M.; Bettahar, M. M. *Intern. Journal Hydrogen Energy* 32(2007) 1024.

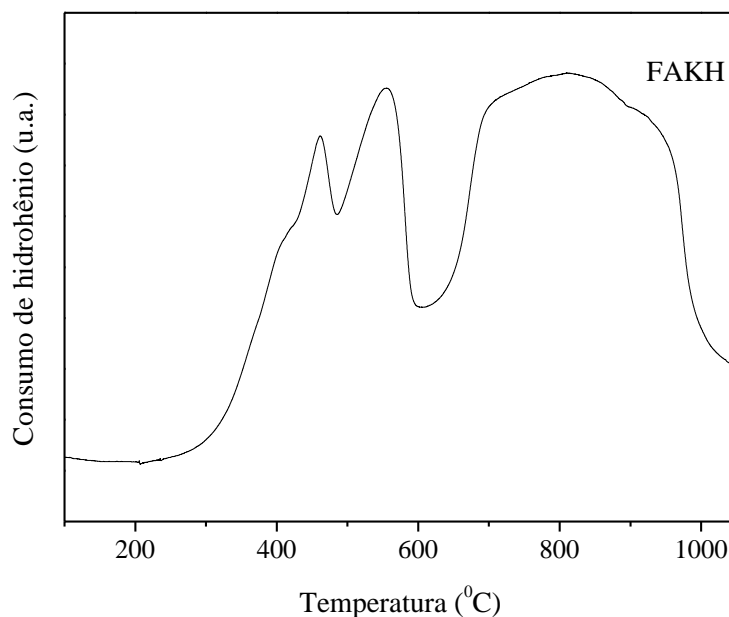
## ANEXO 1



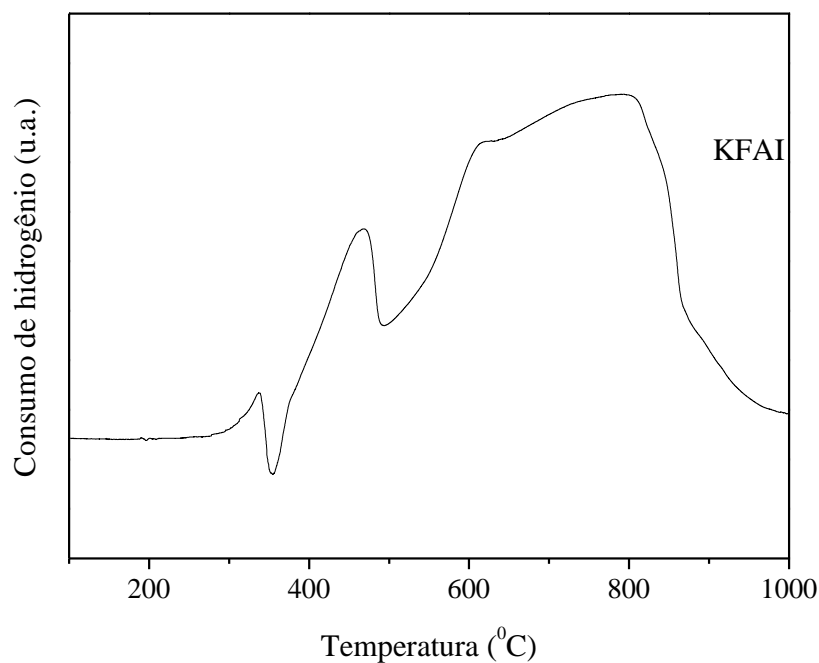
**Figura 1A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.



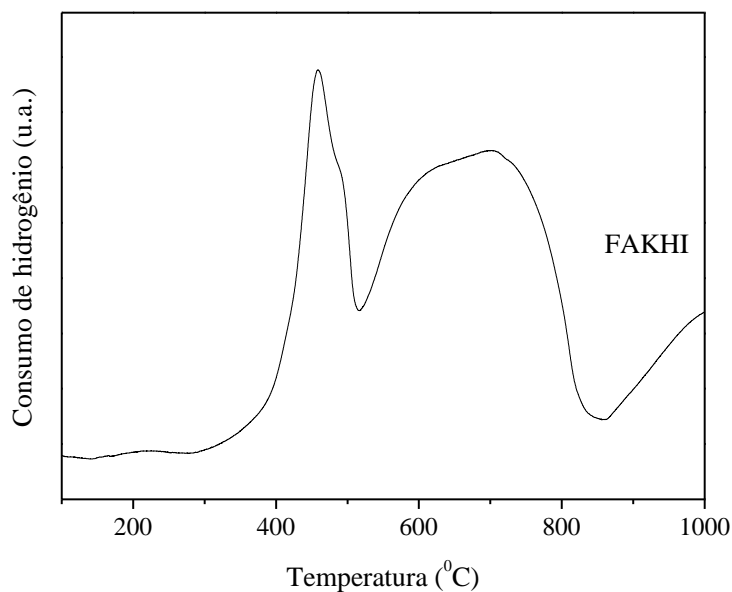
**Figura 2A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.



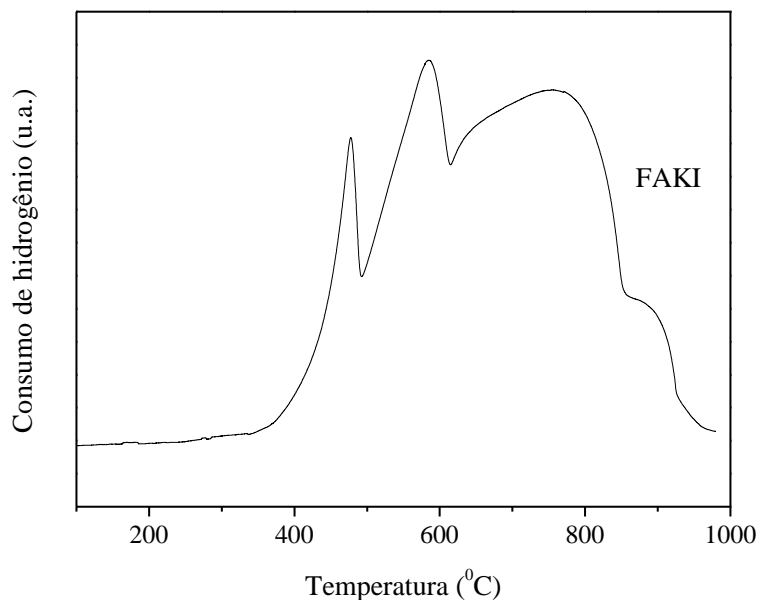
**Figura 3A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.



**Figura 4A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

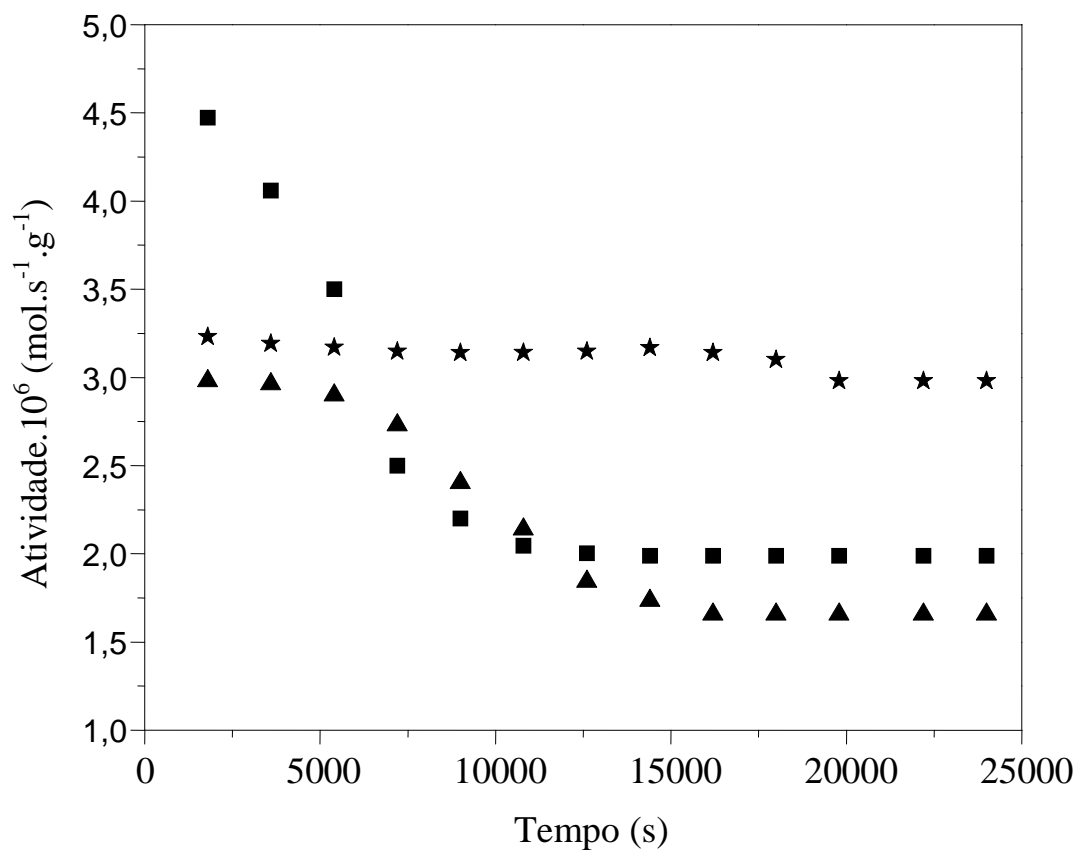


**Figura 5A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.



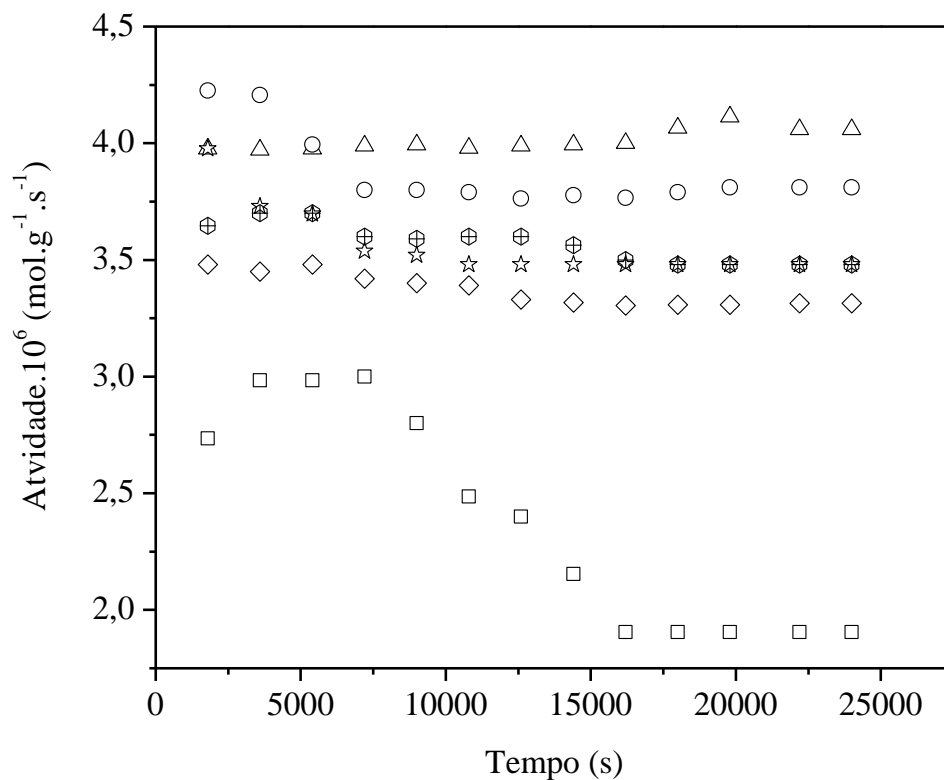
**Figura 6A.** Curva de redução a temperatura programada dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição e I indica impregnação.

## ANEXO 2



**Figura 7A.** Curvas de atividade em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro preparados pela adição do precursor metálico sobre hidróxido de potássio (FK), ou pelo procedimento inverso (KF) ou pela adição separadamente do hidróxido de potássio e do precursor metálico sobre a água. FKH. ■ FK, ★ KF, ▲ FKH.





**Figura 8A.** Curvas de atividade em função do tempo dos catalisadores baseados em óxido de ferro contendo alumínio na razão molar Fe / Al = 10, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. F = ferro; A = alumínio; K = potássio; H = água. A ordem das letras indica a ordem de adição. S indica a adição dos reagentes separadamente e I indica impregnação. ○ FAK, △ KFA, □ FAKH, ☆ FAKS, ⊗ FKAI, ◇ KFAI.