

Título: INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA HEMATITA OBTIDA COM DIFERENTES MATERIAIS DE PARTIDA (3)

Autores: Benjamin Menezes da Costa, Antoninho Valentini, Paulo Sérgio Santana Nobre, Lucimar Pacheco Gomes e Maria do Carmo Rangel

Instituições .: GECCAT- Grupo de Estudos em Cinética e Catálise
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia mcarmov@ufba.br

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, é a rota mais econômica para a produção industrial do estireno, um dos principais produtos químicos intermediários na obtenção de vários polímeros de alto valor comercial, tal como o poliestireno. Em plantas industriais, a reação é conduzida sobre um leito fixo de óxido de ferro (hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), contendo óxidos de potássio e de cromo. O óxido de potássio funciona como promotor eletrônico, aumentando a atividade catalítica da hematita, em dezenas de vezes¹. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo, mas possuem a desvantagem de se desativarem rapidamente devido à perda de área superficial e de potássio². Isto gera a necessidade de se desenvolver novos catalisadores com áreas elevadas e sem conter potássio em sua formulação. Com a finalidade de obter catalisadores mais ativos, seletivos e com vida útil prolongada, neste trabalho comparou-se o desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo zircônio e isentos de potássio, obtidos a partir do nitrato de ferro e sulfato de ferro.

As amostras foram preparadas por hidrólise de nitrato (ou sulfato) de ferro e de oxiclreto de zircônio com hidróxido de amônio; o pH final foi ajustado para 10. A solução coloidal obtida foi centrifugada e o sol foi lavado com água deionizada a 60°C, até à remoção completa dos íons do material de partida, seguida de nova centrifugação (três vezes). O gel obtido foi seco em estufa a 120°C e o sólido foi moído e peneirado em 100 mesh. Em seguida, foi aquecido a 550°C, sob fluxo de ar sintético, durante 2h. Foram preparados catalisadores com razões molares Fe/Zr= 10 e amostras isentas de dopantes. Os materiais foram caracterizados por análise química (ICP/AES), difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), medidas de área superficial específica, análise térmica (calorimetria diferencial de varredura, DSC e termogravimetria, TG) e redução termoprogramada (TPR). Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno, em teste microcatalítico operando à pressão atmosférica e 530°C, usando uma razão molar vapor/gás=10.

Os espectros de FTIR mostraram a presença de íons residuais (nitrato e sulfato), provenientes dos materiais de partida, nos sólidos. Observou-se o padrão da hematita em todos os casos, sendo as amostras obtidas com sulfato de ferro sólidos mal cristalizados; não se notou efeito do zircônio sobre a cristalinidade dos materiais. Após o teste catalítico, todas as amostras mostraram-se bem cristalizadas, apresentando o padrão da magnetita (Fe_3O_4). Os termogramas de DSC e TG, obtidos com os precursores dos catalisadores, mostraram a que a presença do zircônio facilita a formação da hematita e que a presença do sulfato dificulta esse processo. As áreas superficiais específicas dos catalisadores novos aumentaram devido ao zircônio e diminuíram devido ao sulfato; dessa forma, o maior valor foi apresentado pela amostra contendo zircônio e obtida com o nitrato de ferro ($25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Após o teste catalítico, entretanto, essa tendência foi alterada e os materiais preparados com sulfato de ferro apresentaram áreas mais elevadas; o maior valor foi mostrado pelo material com zircônio ($36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Os termogramas de TPR mostraram que a presença do zircônio dificulta a formação da magnetita e não altera a produção de ferro metálico. No caso dos materiais obtidos com sulfato de ferro, notou-se que esses processos são dificultados. Dessa forma, a amostra que apresentou maior resistência à redução foi aquela contendo zircônio e preparada com sulfato de ferro; este sólido, portanto, é mais resistente à destruição da fase ativa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Todos os catalisadores foram ativos na desidrogenação do etilbenzeno, apresentando alta seletividade ao estireno. A presença do zircônio e do sulfato aumentou a atividade catalítica dos sólidos, duplicando a atividade da hematita e este efeito foi atribuído a uma ação textural. A seletividade a estireno também aumentou devido ao zircônio e ao íon sulfato. A amostra contendo zircônio e preparada com sulfato de ferro foi a mais ativa e seletiva a estireno, apresentando maior área superficial específica e maior resistência à destruição da fase ativa. Dessa forma, é a mais promissora para uma aplicação comercial.

¹ E. H.Lee., *Catalysis Reviews*, 1963, 8, 285-305.

² M. R Shereve, A. J. Bink. *Indústrias dos Processos Químicos, Guanabara Koogan S.A. Rio de Janeiro, 1977, 140-141*