

Título: PREPARAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE HEMATITA E NEODÍMIO PARA A SÍNTESE DE ESTIRENO (8)

Autores: Márcia de Souza Ramos (IC), Alcinéia Conceição Oliveira (PG), Maria do Carmo Rangel (PQ)

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

O monômero estireno é um dos principais produtos químicos intermediários na obtenção de vários polímeros de alto valor comercial, tal como o poliestireno. Ele é comercialmente produzido pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, sobre catalisadores à base de óxidos de ferro, contendo óxidos de potássio e de cromo. Esses materiais são os mais usados nesta reação, mas apresentam baixas áreas superficiais e desativam facilmente, devido à perda de potássio¹. As operações comerciais convertem milhões de quilos de estireno por ano e, dessa forma, um aumento de apenas 1 ou 2% na atividade e seletividade pode reduzir substancialmente os custos de produção e o consumo de energia². Com a finalidade de desenvolver catalisadores mais ativos, seletivos e com vida útil prolongada, neste trabalho avaliou-se o desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo óxido de neodímio e isentos de potássio.

As amostras foram sintetizadas por hidrólise simultânea de nitrato férrico e óxido de neodímio com hidróxido de amônio, sob agitação e à temperatura ambiente. Em seguida, os sólidos foram calcinados a 600°C, sob fluxo de nitrogênio, obtendo-se as amostras F (óxido de ferro puro), N (óxido de neodímio puro), FN2, FN10, em que F e N indicam os óxidos mistos de neodímio e ferro nas respectivas razões molares 0,02 e 0,1. Os precursores foram caracterizados por análise térmica (DSC, TG) e os catalisadores por medida de área superficial específica (método BET), análise química, espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, redução à temperatura programada (TPR) e difração de raios X (DRX). As amostras foram avaliadas em teste microcatalítico operando a 530°C e 1 atm, utilizando-se uma razão vapor d'água/etilbenzeno = 10.

Os espectros de FTIR dos precursores mostraram bandas características do ânion NO_3^- (1385cm^{-1}), além da banda de absorção larga, devido à ligação Fe-O, abaixo de 800cm^{-1} . Após a calcinação a 600°C, essas bandas desapareceram indicando que a temperatura de calcinação foi eficiente na eliminação do ânion NO_3^- do sólido. A presença de neodímio gerou sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas que o material isento deste metal, indicando que o dopante atua como promotor textural. Este efeito aumenta com o teor do dopante nos sólidos; a amostra com maior teor de neodímio (FN10) apresentou área superficial de $79\text{m}^2/\text{g}$, que é um valor muito maior que o óxido de ferro puro ($17\text{m}^2/\text{g}$). Entretanto, não se observou essa ação textural nos catalisadores usados. Os experimentos de análise térmica mostraram que o pico a cerca de 450°C, atribuído à formação da fase ativa do catalisador (hematita), na desidrogenação do etilbenzeno, é deslocado para temperaturas mais baixas, indicando que esse processo é facilitado pela presença do dopante. Os difratogramas de raios X mostraram a presença da hematita e maghemita nos catalisadores novos, não havendo influência do teor de neodímio na natureza das fases; entretanto, observou-se que esse metal dificulta a cristalização dos sólidos. Durante a reação de desidrogenação catalítica do etilbenzeno os catalisadores sofreram mudança de fase de hematita e maghemita para magnetita. Os experimentos de redução termoprogramada dos catalisadores produziram curvas similares, com um pico a baixas temperaturas (em torno de 400°C), atribuído à formação da magnetita e outro a valores mais elevados (600°C), devido à produção do ferro metálico. O termograma do óxido de neodímio não apresentou picos, indicando que esse metal não se reduz na faixa de temperatura do experimento. No caso das amostras contendo ferro e neodímio, o pico da magnetita foi deslocado para temperaturas mais baixas, mostrando que o neodímio facilita a sua formação. Por outro lado, não se observou efeito do dopante sobre o pico devido à produção de ferro metálico. Todos os catalisadores foram ativos na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água e este efeito se tornou mais intenso com o aumento do teor de neodímio. A atividade intrínseca também aumentou devido ao neodímio, indicando que esse metal atua como promotor estrutural. O óxido de neodímio não apresentou atividade catalítica e, dessa forma, pode-se concluir que ele não aumenta o número de sítios ativos do catalisador, sendo a sua ação de natureza eletrônica. A seletividade foi alterada devido à presença de neodímio e variou de forma irregular com o teor desse dopante. A amostra mais promissora para a reação foi aquela com o maior teor de neodímio (Amostra FN10), cuja atividade intrínseca foi de $2 \times 10^{-7} \text{ mol/g.s.m}^2$ e seletividade a estireno foi de 91%.

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

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