

DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO SOBRE CATALISADORES TIPO ÓXIDOS MISTOS.

A. Kruse¹; O. W. Perez-Lopez¹

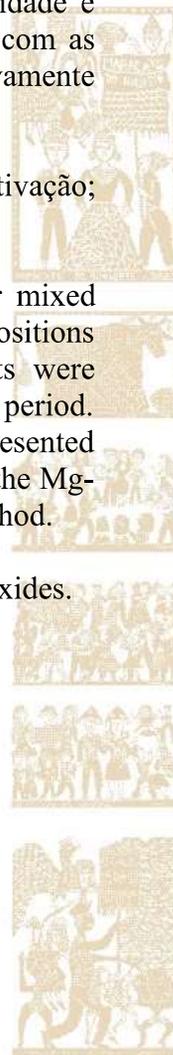
¹Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Eng. Luiz Englert s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (xx-51) 3308-3953 – Fax: (xx-51) 3308-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO – Foi estuda a reação de desidrogenação do etilbenzeno utilizando catalisadores à base de óxidos mistos. Foram avaliadas amostras de catalisadores com diferentes composições de Mg e Fe preparados por co-precipitação contínua e impregnação. Os ensaios foram realizados em um reator tubular à temperatura de 550°C em presença de vapor d'água, numa razão molar água/etilbenzeno igual a 12, por um período de 6 horas. Os catalisadores com Mg-Fe-La apresentaram melhor atividade e maior área superficial específica, mas sua seletividade foi baixa se comparada com as outras amostras. A seletividade de amostras com Mg-Fe não foi significativamente afetada pela adição ou diminuição de Mg ou no modo de preparo.

PALAVRAS-CHAVE: desidrogenação do etilbenzeno; estireno; desativação; desenvolvimento de catalisadores; óxidos mistos.

ABSTRACT – It was studied the ethylbenzene dehydrogenation reaction over mixed oxides catalysts. It was evaluated samples with different Mg and Fe compositions prepared by continuous co-precipitation and impregnation methods. The tests were performed in a tubular reactor at 550°C in the presence of steam for a six hour period. The molar reason water/ethylbenzene was equal to 12. The Mg-Fe-La catalyst presented the best catalytic activity and the highest specific surface area. The selectivity of the Mg-Fe samples wasn't affected by adding or subtracting Mg or by the preparation method.

KEYWORDS: ethylbenzene dehydrogenation; styrene; catalysts prepare; mixed oxides.



1. INTRODUÇÃO

O principal produto obtido na desidrogenação do etilbenzeno é o estireno. Sua importância é devido ao alto valor agregado que possui, sendo utilizado como intermediário na fabricação de resinas, borrachas sintéticas, e de diversos polímeros como o poliestireno (Shreve e Brink, 1977).

A reação direta de desidrogenação é altamente endotérmica e requer altas temperaturas (Moulijn et al., 2001). Por esses motivos, os processos industriais de obtenção do monômero estireno são conduzidos em presença de vapor d'água e em temperaturas elevadas. O vapor d'água é utilizado para fornecer o calor necessário à reação, oxidar os depósitos de carbono e deslocar o equilíbrio químico aumentando a produção de estireno (Oliveira e Carmo, 2003).

Os catalisadores industriais geralmente empregados nesse processo são à base de óxidos de ferro, possuem caráter ácido que acabam propiciando reações paralelas, como craqueamento e formação de coque. O depósito de coque na superfície do catalisador promove sua desativação, prejudicando o rendimento e danificando o catalisador. Esses catalisadores, embora seletivos, apresentam baixa área superficial e curta vida útil (Holtz et al, 2007; Barbosa et al, 2007; Oliveira et al, 2007; Ramos et al, 2007).

A finalidade deste trabalho é apresentar catalisadores alternativos para o processo de desidrogenação de etilbenzeno. Avaliou-se para tanto o desempenho de catalisadores à base de óxidos mistos de características mais básicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores estudados foram divididos em três grupos. O primeiro grupo é

composto por catalisadores contendo magnésio e ferro em variadas razões molares. No segundo manteve-se essa razão constante e adicionou-se um terceiro metal. O terceiro grupo é formado por catalisadores de razão molar Mg/Fe igual a 2, diferenciando-se no modo de preparo.

Os catalisadores dos grupos I e II, mostrados na Tabela 1, foram preparados por co-precipitação a partir de duas soluções, uma contendo os nitratos dos metais e a outra carbonato de sódio, usado como agente precipitante. A precipitação foi feita em um reator CSTR encamisado, mantendo-se o pH igual a 8 e a temperatura do meio reacional igual a 60°C. Em seguida, agitou-se o precipitado por 1h à 60°C para cristalização. O material obtido foi filtrado à vácuo e seco em estufa. Realizou-se ainda tratamento térmico à 550°C com ar sintético durante 4h.

Tabela 1 – Composição nominal e razão molar das amostras pertencentes aos grupos I e II.

Grupo	Amostra	Composição Nominal (%)					Razão Molar
		Mg	Fe	Zn	Li	La	M ^{II} /M ^{III}
I	Mg50Fe50	50	50	-	-	-	1
	Mg66Fe33	66	33	-	-	-	2
	Mg75Fe25	75	25	-	-	-	3
II	Mg55Fe33Zn11	55	33	11	-	-	1,67
	Mg55Fe33Li11	55	33	-	11	-	1,67
	Mg55Fe33La11	55	33	-	-	11	1,67

Os catalisadores do grupo III, mostrados na Tabela 2, possuem a mesma composição, 66% de Mg e 33% de Fe, mas seu preparo foi diferente. A primeira amostra foi feita do mesmo modo que os dos grupos I e II, a segunda também foi feita por co-precipitação, mas utilizou-se como agente precipitante carbonato de potássio. A terceira amostra foi obtida por impregnação com excesso de solvente a partir de uma amostra de Mg66Fe33 do grupo I. Essa amostra foi

dissolvida em uma solução com 2% de nitrato de lantânio, agitada durante 12h à temperatura ambiente, seca em estufa e tratada termicamente com ar sintético durante 4h.

Tabela 2 – Métodos de preparo de amostras de catalisadores com razão Mg/Fe igual a 2.

Grupo	Amostra	Preparo
III	Mg66Fe33P1	1. co-precipitação com Na_2CO_3
	Mg66Fe33P2	2. co-precipitação com K_2CO_3
	Mg66Fe33P3	3. impregnação com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Os ensaios de desidrogenação do etilbenzeno foram realizados em um micro-reator tubular de leito fixo. O reator foi mantido aquecido por forno elétrico com controlador digital de temperatura.

A massa de catalisador utilizada foi de 0,3g. O etilbenzeno e a água foram alimentados através de bombas dosadoras independentes tipo seringa, com razão molar água/etilbenzeno igual a 12. Nitrogênio foi usado como gás de arraste e sua vazão ajustada por controlador de fluxo mássico.

Os ensaios foram realizados à 550°C por um período de 6h. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha, utilizando-se um cromatógrafo Varian, modelo 3600cx. A Figura 1 mostra os equipamentos utilizados no processo.

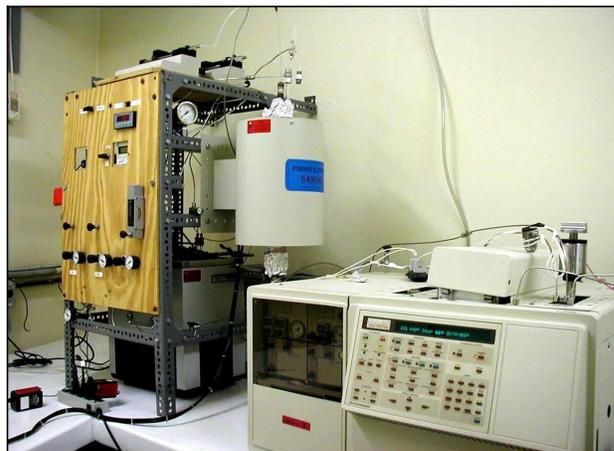


Figura 1 – Equipamento utilizado na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

As amostras foram caracterizadas quanto a sua área superficial pelo método B.E.T. de isoterma de adsorção de nitrogênio em um aparelho Micromeritics.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Área Superficial B.E.T.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para a área superficial das amostras dos grupos I, II e III. As áreas dos grupos I e II possuem mesma ordem de grandeza. No grupo III, a substituição parcial de magnésio por zinco ou lítio resultou em uma diminuição da área específica enquanto que a adição de lantânio foi a que mais influenciou na área superficial, aumentando significativamente o seu valor (101 m^2/gcat).

Quanto à preparação, nota-se uma ligeira redução da área superficial quando a precipitação foi realizada com carbonato de potássio (Mg66Fe33.P2).

Tabela 3 – Área superficial específica dos catalisadores dos grupos I, II e III na forma oxidada.

Grupo	Amostra	S _{BET} (m ² /gcat)
I	Mg50Fe50	51,6
	Mg66Fe33	78,1
	Mg75Fe25	62,2
II	Mg55Fe33Zn11	36,4
	Mg55Fe33Li11	46,1
	Mg55Fe33La11	101
III	Mg66Fe33P1	78,1
	Mg66Fe33P2	63,9
	Mg66Fe33P3	74,8

3.2 Conversão e Seletividade

Os resultados obtidos da conversão de etilbenzeno e seletividade para estireno nos ensaios com o grupo I estão na Figura 2 e 3, respectivamente. Os valores de conversão foram calculados pela Equação 1 e de seletividade pela Equação 2, sendo F_{EB0} a vazão molar de etilbenzeno na entrada. F_{EB}, F_{estireno} e F_{produtos} são as vazões molares na saída de etilbenzeno, estireno e produtos totais, respectivamente.

$$X_{EB} = \frac{F_{EB0} - F_{EB}}{F_{EB0}} \times 100 \quad (1)$$

$$\%Estireno = \frac{F_{estireno}}{F_{produtos}} \times 100 \quad (2)$$

Observa-se que, para as amostras do grupo I, as diferenças de atividade foram pequenas, porém a que apresentou maior atividade,

representada pela conversão de etilbenzeno, foi a de razão Mg/Fe igual a 2 (Mg66Fe33). O aumento na quantidade de Mg ou de Fe afetou negativamente a conversão. A seletividade para estireno de todas as amostras foi elevada, acima de 90% e aumenta com o tempo de reação.

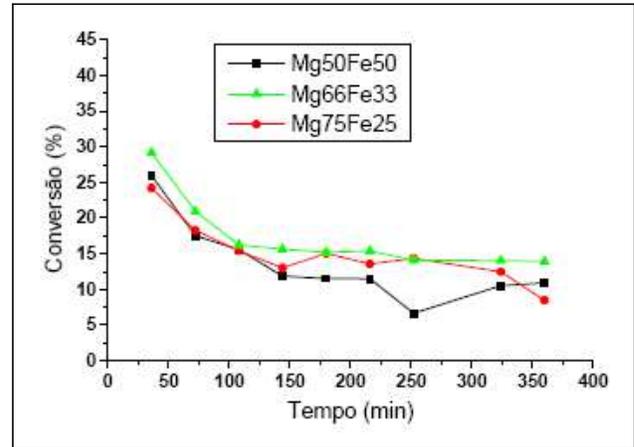


Figura 2 – Conversão de etilbenzeno ao longo do tempo para amostras do grupo I contendo Mg e Fe.

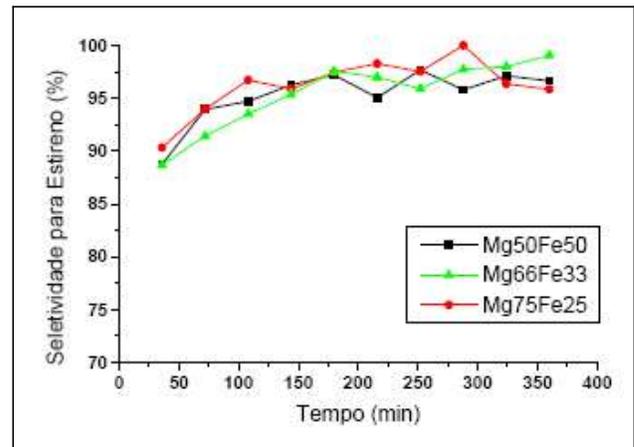


Figura 3 – Seletividade para estireno obtida nos ensaios com catalisadores do grupo I contendo Mg e Fe.

Para o grupo II, as Figuras 4 e 5 mostram que a substituição parcial de magnésio por lantânio foi a que resultou em maior conversão de etilbenzeno, que pode estar relacionada com a área superficial desta amostra (Mg55Fe33La11).

Entretanto, observa-se que essa amostra apresentou a menor seletividade para estireno.

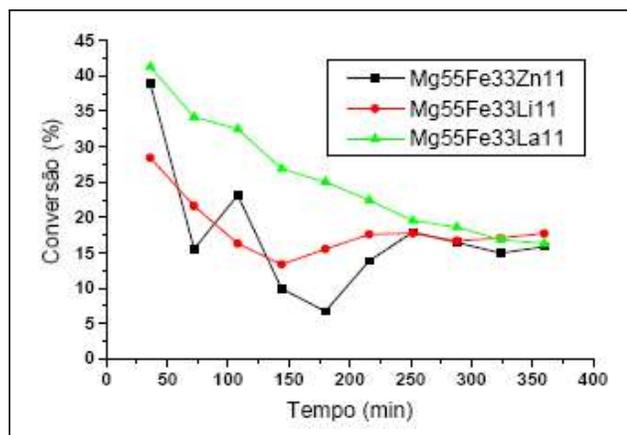


Figura 4 – Conversão de etilbenzeno ao longo do tempo para catalisadores ternários do grupo II.

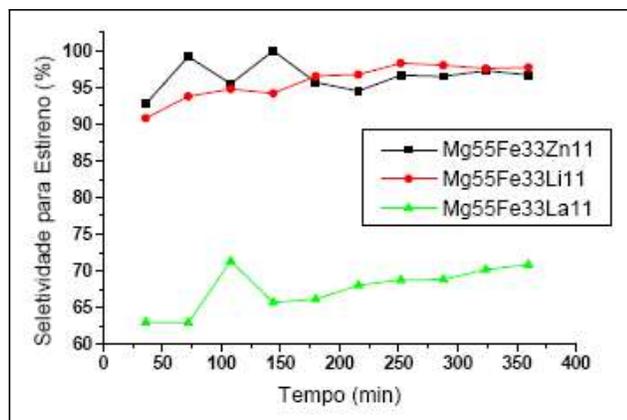


Figura 5 – Seletividade para estireno obtida nos ensaios com catalisadores ternários do grupo II.

As Figura 6 e 7 demonstram que, para os catalisadores do grupo III, a troca do reagente precipitante de carbonato de sódio para carbonato de potássio resultou em um aumento na conversão de estireno e praticamente nenhuma alteração na seletividade desses catalisadores. A amostra preparada por impregnação com nitrato de lantânio apresentou elevada conversão de etilbenzeno nas primeiras análises e desativou até estabilizar. Em comparação com as amostras preparadas por

co-precipitação, a seletividade da amostra preparada por impregnação foi menor.

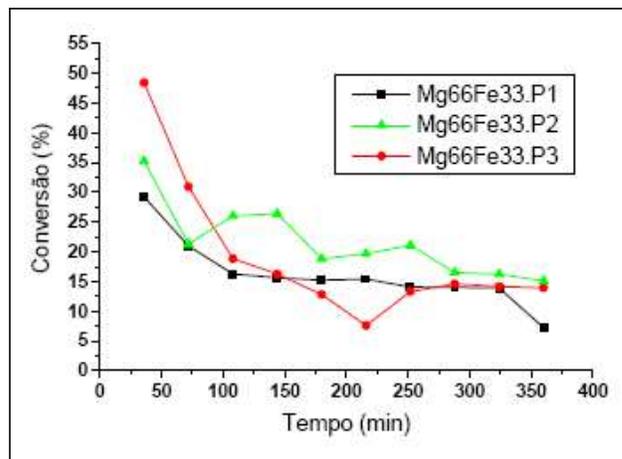


Figura 6 – Conversão de etilbenzeno ao longo do tempo para catalisadores ternários do grupo III.

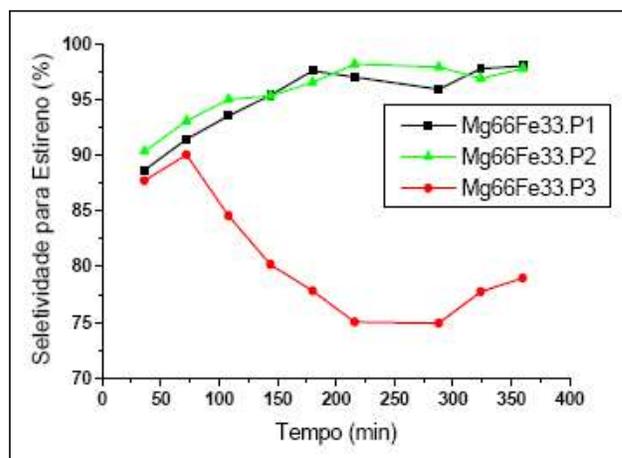


Figura 7 – Seletividade para estireno obtida nos ensaios com catalisadores do grupo III.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a seletividade das amostras com magnésio e ferro é pouco influenciada pelo aumento ou diminuição no teor de magnésio, no intervalo de composição estudado.

A substituição parcial de magnésio por lantânio resulta em maior atividade e área superficial. As amostras que continham lantânio

preparadas por co-precipitação e impregnação resultaram em baixa seletividade.

A escolha do agente precipitante no preparo das amostras por co-precipitação influencia a atividade e estabilidade dos catalisadores. Neste caso, obteve-se maior conversão de estireno com o carbonato de potássio como agente precipitante.

As áreas superficiais dos catalisadores com magnésio e ferro não foram significativamente afetadas por mudanças na razão molar Mg/Fe ou pelo modo de preparo do catalisador.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro do CNPq para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIA

BARBOSA, D. P.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Preparação de catalisadores de óxido de ferro e cobre suportado em carvão ativado esférico para a desidrogenação do etilbenzeno. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.*

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre catalisador de vanádio suportado em carvão ativado para produção de estireno. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.*

MOULIJN, J. A.; MAKKEE, M.; DIEPEN, A. *Chemical Process Technology*. Inglaterra: John Wiley & Sons LTD, 2001.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v.26, p.170-176, 2003.

OLIVEIRA, S. B.; BARBOSA, D. P.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono sobre carvão ativado contendo cobre e magnésio. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.*

RAMOS, M. S.; CARNEIRO, V. A. F.; RANGEL, M. C.; SOUZA, A. O. Desempenho de catalisadores $\text{Fe}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ na reação de desidrogenação do etilbenzeno para estireno. *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007.*

SHREV, M. R.; BRINK, A. J.; *Indústria dos Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1977.