

Influência de agentes precipitantes no desempenho de catalisadores de ferro na desidrogenação do etilbenzeno

Influence of precipitating agents on the performance of iron catalysts on ethylbenzene dehydrogenation

Influencia de los agentes precipitantes sobre el desempeño de los catalizadores de hierro en la deshidrogenación del etilbenceno

Recebido: 27/01/2021 | Revisado: 02/02/2021 | Aceito: 07/02/2021 | Publicado: 14/02/2021

Maria do Carmo Rangel Varela

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2497-9837>
Universidade Federal da Bahia, Brasil
E-mail: mcarmov@ufba.br

Bruna Caroline de Oliveira Barral

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6388-0525>
Universidade Federal da Bahia, Brasil
E-mail: barralbruna@gmail.com

Simone Pereira de Lima

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3566-5358>
Instituto Federal da Bahia, Brasil
E-mail: simonepereiradelima@gmail.com

Sirlene Barbosa Lima

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8080-2040>
Universidade Federal da Bahia, Brasil
E-mail: sirlenebl@gmail.com

Resumo

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno, com vapor de água, é a tecnologia dominante para a produção industrial de estireno, que é uma matéria-prima extensivamente usada na manufatura de plásticos. O catalisador comercial é constituído de óxido de ferro dopado com potássio e cromo e apresenta baixa área superficial específica, além de ser susceptível à desativação. Visando a obter catalisadores mais eficientes que aqueles disponíveis comercialmente, neste trabalho, estudou-se o efeito do agente precipitante sobre o desempenho de catalisadores de ferro, baseados em hematita. As amostras foram preparadas pelo método sol-gel, usando hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio como agentes precipitantes e avaliadas na desidrogenação do etilbenzeno a 480, 530, 580 e 630 °C. Observou-se que o agente precipitante mais adequado foi o carbonato de potássio, que produziu o catalisador mais ativo, com área superficial específica e resistência à redução mais elevadas. Na temperatura dos processos industriais (530 °C), esse catalisador foi quatro vezes mais ativo que uma amostra comercial.

Palavras-chave: Estireno; Etilbenzeno; Catalisadores de ferro; Hematita; Óxido de ferro.

Abstract

Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with steam is the dominant technology for the industrial production of styrene, which is a raw material extensively used in the manufacture of plastics. The commercial catalyst consists of iron oxide doped with potassium and chromium and has a low specific surface area, in addition to being susceptible to deactivation. In order to obtain more efficient catalysts than those available commercially, the effect of the precipitating agent on the performance of iron catalysts, based on hematite, was studied in this work. The samples were prepared by the sol-gel method, using ammonium hydroxide, potassium hydroxide and potassium carbonate as precipitating agents and evaluated in the dehydrogenation of ethylbenzene at 480, 530, 580 and 630 °C. It was observed that the most suitable precipitating agent was potassium carbonate, which produced the most active catalyst, with the highest specific surface area and resistance to reduction. At the temperature of industrial processes (530 °C), this catalyst was four times more active than a commercial sample.

Keywords: Styrene; Ethylbenzene; Iron catalysts; Hematite; Iron oxide.

Resumen

La deshidrogenación catalítica del etilbenceno, con vapor de agua, es la tecnología dominante para la producción industrial de estireno, que es una materia prima muy utilizada en la fabricación de plásticos. El catalizador comercial consiste en óxido de hierro dopado con potasio y cromo y tiene una superficie específica baja, además de ser

susceptible de desactivación. Con el fin de obtener catalizadores más eficientes que los disponibles comercialmente, este trabajo estudió el efecto del agente precipitante sobre el desempeño de los catalizadores de hierro, basados en hematita. Las muestras se prepararon por el método sol-gel, utilizando hidróxido de amonio, hidróxido de potasio y carbonato de potasio como agentes precipitantes y se evaluaron en la deshidrogenación de etilbenceno a 480, 530, 580 y 630 °C. Se observó que el agente precipitante más adecuado era el carbonato de potasio, que producía el catalizador más activo, con mayor superficie específica y resistencia a la reducción. A la temperatura de los procesos industriales (530 °C), este catalizador era cuatro veces más activo que una muestra comercial.

Palabras clave: Estireno; Etilbenceno; Catalizadores de hierro; Hematita; Óxido de hierro.

1. Introdução

Os catalisadores baseados em ferro vêm sendo amplamente empregados, desde seu primeiro emprego na síntese da amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio (Cui, et al., 2018), considerado o marco dos processos catalíticos. Desde essa época, esses materiais vêm sendo otimizados e seu uso ampliado para diversas outras reações, conferindo-lhes grande importância científica e tecnológica. Eles têm sido usados em diversas reações industriais, tais como a desidrogenação de alcanos e alquilbenzenos (Lødeng, Lunder, Lein, Dahl, & Svenum, 2018), a desidrogenação do etilbenzeno com vapor de água (Medeiros & Rangel, 2010) e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor de água (Rangel, et. al, 2017). Em nível acadêmico, eles vêm sendo extensivamente estudados na remoção de poluentes em efluentes industriais, através da Fenton (Lima, Borges, Rangel, & Marchetti, 2013) ou foto-Fenton (Zhang, et al., 2021), entre outras aplicações, incluindo seu uso como dopante de outros catalisadores (Brito, Ferreira Júnior, Santos & Simonelli, 2020).

Devido à sua grande importância econômica, os processos de desidrogenação de alcanos e alquilbenzenos vêm despertando o interesse da comunidade acadêmica e industrial, desde há vários anos. Em particular, a desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno tem motivado muitos estudos, pela grande importância econômica desse monômero, como intermediário na produção de diversos plásticos, incluindo poliestireno, borracha sintética, resinas copoliméricas, poliésteres insaturados e elastômeros. Estes derivados, por sua vez, são utilizados em inúmeros produtos, tais como embalagens, peças para eletrodomésticos, telefones, acessórios para automóveis, brinquedos, materiais descartáveis e outros produtos, além do seu uso na produção de biocompósitos (Oliveira, de, Souza, Pereira Neto & Lima, 2020) e como catalisadores ambientais (Silva, et al, 2020). O monômero estireno é um dos principais intermediários químicos e sua produção e importância só é inferior à do polietileno (Addiego, Liu & Borger, 2001).

Em processos industriais, o estireno é produzido pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor de água, sobre óxidos de ferro (hematita, α -Fe₂O₃), contendo óxidos de potássio e de cromo (Herzog & Raso, 1984). Os catalisadores comerciais apresentam diversas vantagens tais como baixo custo e resistência a diversos venenos, mas apresentam uma rápida desativação, ao longo do processo, devido principalmente à sua baixa área superficial específica e à perda de potássio (Lee, 1974).

Desde a implantação do primeiro processo industrial, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar o desempenho dos catalisadores de desidrogenação baseados em óxidos de ferro. Como as unidades industriais produzem milhões de quilos de estireno por ano, operando a altas velocidades de fluxo, um aumento na atividade ou seletividade pode reduzir substancialmente os custos de operação. Por essas razões, esses catalisadores continuam sendo extensivamente estudados (Borgna, Sepúlveda, Magni & Apestequia, 2004; Flego, Cosentino & Tagliabue, 2004; Serra, 2003; Medeiros & Rangel, 2010).

Considerando a importância do monômero estireno, e a necessidade de melhorias do catalisador de desidrogenação do etilbenzeno, neste trabalho foi estudada a influência do agente precipitante sobre a atividade e seletividade de catalisadores baseados em hematita, visando a obter materiais mais eficientes, com potencial de aplicação industrial. Os catalisadores foram preparados empregando-se diferentes agentes precipitantes, tais como hidróxido de potássio, carbonato de potássio, que foram

comparados com o hidróxido de amônio. Os catalisadores foram avaliados em diferentes temperaturas de reação, de modo a estudar a sua desativação.

2. Metodologia

Neste trabalho, empregou-se uma metodologia quantitativa, em que foram coletados dados numéricos, medindo-se os valores de diversas grandezas e obtendo-se números com suas respectivas unidades. Essas medições produziram conjuntos de dados que foram analisados por meio de técnicas matemáticas, tais como porcentagens, estatísticas e probabilidades, métodos numéricos, métodos analíticos e uso de equações e/ou fórmulas matemáticas apropriadas (Pereira, Shitsuka, Pareira, & Shitsuka, 2018; Rosário, et. al, 2020).

Os precursores foram obtidos a partir do processo sol-gel. Este método é a alternativa mais conveniente para produzir catalisadores, quando comparado à tradicional técnica de mistura úmida, pois permite a mistura dos componentes em nível molecular, levando à formação de sólidos mais homogêneos (Fonseca, et al., 2019).

As amostras foram preparadas pela hidrólise de íons Fe^{3+} em meio aquoso, usando soluções (25% m/v) dos seguintes agentes precipitantes: hidróxido de potássio, carbonato de potássio e hidróxido de amônio (25% m/v). O sol foi preparado através da adição de 250 mL de uma solução de nitrato de ferro (0,25M) e do agente precipitante a um béquer contendo água. Esse processo foi conduzido através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, atingindo-se um pH de 12, no final do processo. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, em seguida, foi centrifugado (2000 rpm, 5 min.). O gel obtido foi lavado com água e, novamente, centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até completar um total de seis lavagens. O gel foi, então, seco em estufa a 120 °C, durante 24 h, passado em um moinho de rolos e em peneira de 100 mesh. Os catalisadores foram obtidos a partir da calcinação dos precursores a 700 °C, sob fluxo de nitrogênio (60 mL. min⁻¹), por 2 h.

Os precursores dos catalisadores foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, para verificar a presença do íon nitrato e do íon carbonato, nos sólidos. Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar, medida de área superficial específica, redução termoprogramada e difração de raios X.

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer modelo Spectra IV, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, usando pastilhas das amostras diluídas em brometo de potássio. Os teores de ferro dos catalisadores foram determinados em um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) seqüencial ARL, modelo 3410, com minitocha. Nesta análise, cerca de 0,1 g da amostra foi dissolvida em 10 ml de ácido clorídrico concentrado e avolumado a 250 ml.

As medidas de área superficial específica, bem como os experimentos de redução à temperatura programada, foram realizadas em um aparelho Micrometrics, modelo TPD/TPO 2900. Nas medidas de área superficial específica, 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⁻¹), até 160 °C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1 h e, em seguida, foi analisada utilizando uma mistura 30% N₂/He (60 mL.min⁻¹). Nos experimentos de redução à temperatura programada, cerca de 0,35 g da amostra foi submetida a um aquecimento programado (10 °C.min⁻¹), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H₂/N₂, desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um 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 do equipamento para a realização das medidas.

A atividade dos catalisadores foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno, em um microrreator, operando a 1 atm, empregando-se uma razão molar entre vapor d'água e etilbenzeno de 10 (razão industrial) e temperaturas de 480, 530, 580 e

630 °C. As condições da reação foram ajustadas de modo a se obter 10% de conversão, sobre um catalisador comercial, a 530 °C, para eliminar efeitos de difusão. Durante as medidas, borbulhou-se uma corrente de nitrogênio (60 ml.min⁻¹) em um saturador contendo etilbenzeno, a 77 °C. A corrente resultante foi conduzida até uma câmara de mistura, onde foi misturada com vapor d'água, proveniente de uma bomba peristáltica, cuja saída foi acoplada a um tubo aquecido. Em seguida, a mistura foi introduzida no reator contendo o catalisador (0,3 g) em pó, previamente moído e peneirado em 100 mesh. Os produtos da saída do reator foram coletados em intervalos de 30 min, condensados e a camada orgânica foi separada e analisada por cromatografia gasosa, em um aparelho Varian 3400 equipado com uma coluna Petro 50 e detector de ionização de chama. Ao final do experimento, os fluxos de nitrogênio e de água foram interrompidos e o reator foi resfriado até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. Após a reação, os catalisadores usados foram caracterizados por difração de raios X e medida de área superficial específica.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados de análise elementar dos catalisadores. Observa-se que, quando se usou hidróxido de amônio ou carbonato de potássio, os teores de ferro foram próximos aos teores estequiométricos na hematita (70%). Isto indica que esses agentes precipitantes proporcionaram as condições experimentais adequadas para a formação dos precursores dos catalisadores. No caso do sólido precipitado com hidróxido de potássio, o teor foi inferior ao estequiométrico, indicando que a precipitação de compostos de ferro foi inibida.

Tabela 1. Resultados de análise elementar das amostras obtidas. Amostra F, FK e FKC: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio.

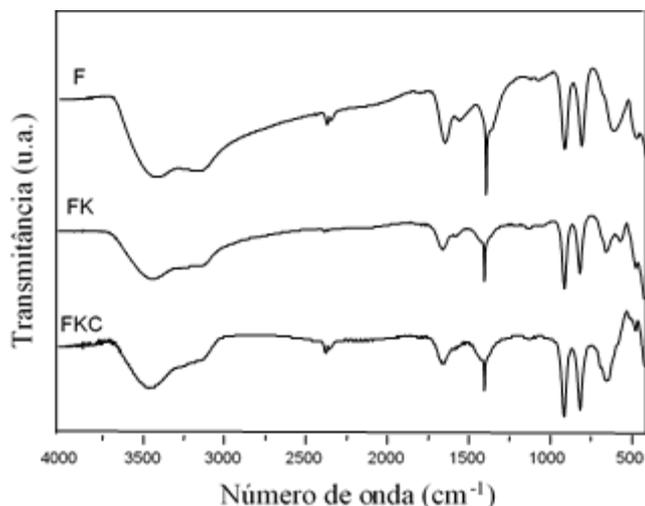
Amostras	Agente precipitante	%Fe (+/- 0,05)
F	NH ₄ OH	70,51
FK	KOH	67,23
FKC	K ₂ CO ₃	69,22

Fonte: Autores.

Resultados de análise química mostrando que os teores de ferro não variaram com o uso de hidróxido de amônio, mas diminuíram com o uso de hidróxido de potássio.

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos precursores dos catalisadores (Figura 1) mostraram uma banda larga a 3400 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila da água presente nos sólidos, além de uma absorção em 1638 cm⁻¹, referente à deformação angular das moléculas de água (Miller & Wilkins, 1952; Nyquist & Kagel, 1971). Notou-se, também, a banda característica das espécies nitrato em 1384 cm⁻¹ (Schertmann & Fischer, 1973). Abaixo de 800 cm⁻¹, foram observadas bandas correspondentes às ligações metal-oxigênio, em hidróxidos de ferro (McDevitt & Baun, 1964).

Figura 1. Espectros no infravermelho com transformadas de Fourier dos precursores dos catalisadores. Amostras F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

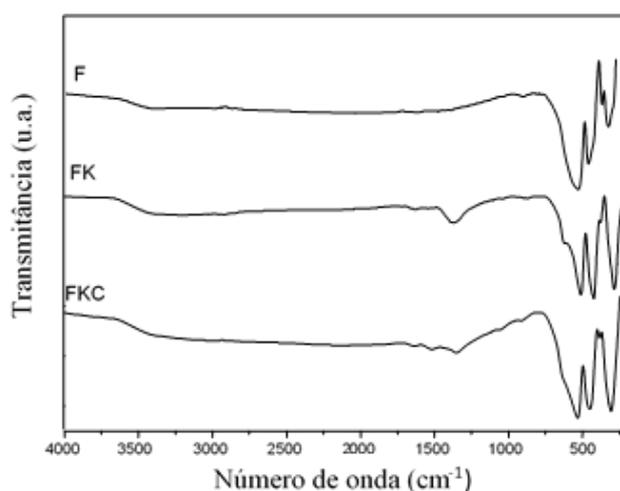


Fonte: Autores.

Espectros no infravermelho (Figura 1) mostrando a identificação dos grupos funcionais nos precursores dos catalisadores: grupos hidroxila, nitrato e hidróxidos de ferro.

Após a calcinação dos precursores, a banda referente às espécies nitrato desapareceu, no caso do sólido preparado com hidróxido de amônio e diminuiu acentuadamente nos demais casos (Figura 2). Esses resultados sugerem que, nos últimos casos, as espécies nitrato foram estabilizadas nos sólidos pelos íons sódio e potássio. Os espectros também apresentaram bandas estreitas abaixo de 600 cm⁻¹, típicas da hematita (McDevitt & Baun, 1964).

Figura 2. Espectro de infravermelho com transformadas de Fourier dos catalisadores. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.



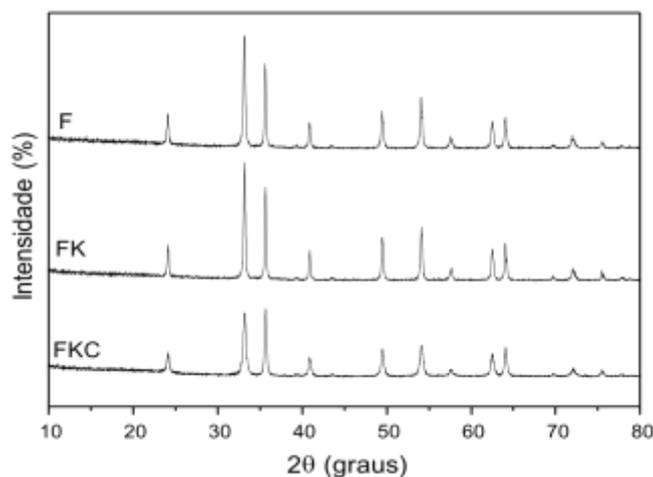
Fonte: Autores.

Espectros no infravermelho (Figura 2) mostrando a eliminação de nitrato na amostra preparada com hidróxido de amônio (F) e a diminuição das quantidades naquelas obtidas com hidróxido de potássio (FK) e carbonato de potássio (FKc).

A Figura 3 mostra o padrão de difração de raios X dos catalisadores obtidos. Nota-se a presença da hematita (Ficha

ASTM 13534) em todos os casos, indicando que o uso de diferentes agentes precipitantes não afetou a natureza das fases de óxido de ferro formadas. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, esses sólidos sofreram mudança de fase, produzindo a magnetita, Fe_3O_4 , como mostram os difratogramas da Figura 4, independente da natureza do agente precipitante.

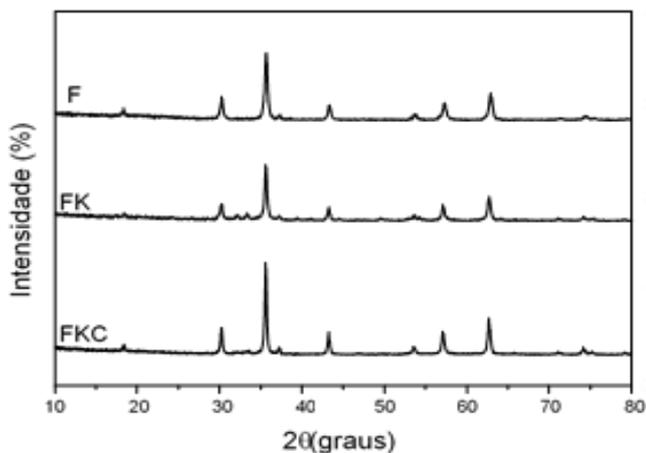
Figura 3. Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos. Amostra F, FK e FKC: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.



Fonte: Autores.

Difratogramas de raios X (Figura 3) mostrando que hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foi formada em todos os catalisadores.

Figura 4. Difratogramas de raios X dos catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno, preparados a partir do nitrato de ferro usando hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC) como agentes precipitantes.



Fonte: Autores.

Difratogramas de raios X (Figura 4) mostrando que todos os catalisadores foram convertidos a magnetita (Fe_3O_4) em todas as amostras.

As áreas superficiais específicas dos catalisadores, antes e depois da reação, são mostrados na Tabela 2. De modo geral, os sólidos apresentaram baixas áreas superficiais específicas, devido ao elevado valor da temperatura de calcinação (700

°C), que causou a sinterização dos materiais. Foram observadas diferenças significativas entre as amostras, indicando que o uso de distintos agentes precipitantes é relevante na determinação das suas propriedades texturais. Observou-se um aumento da área superficial específica na ordem $F < FK < FKC$, mostrando que a presença de íons potássio leva à produção de partículas menores, durante a precipitação e calcinação dos materiais, resultando em uma baixa área superficial específica.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas antes (S_g) e após (S_g^*) a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor de água, conduzida em diferentes temperaturas. Amostra F, FK e FKC: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio.

Amostras	S_g ($m^2.g^{-1}$)	S_g^* ($m^2.g^{-1}$)			
		480 °C	530 °C	580 °C	630 °C
F	5,4	5,3	5,0	4,9	5,0
FK	9,9	8,6	8,0	7,8	8,0
FKC	20	18	12	11	12

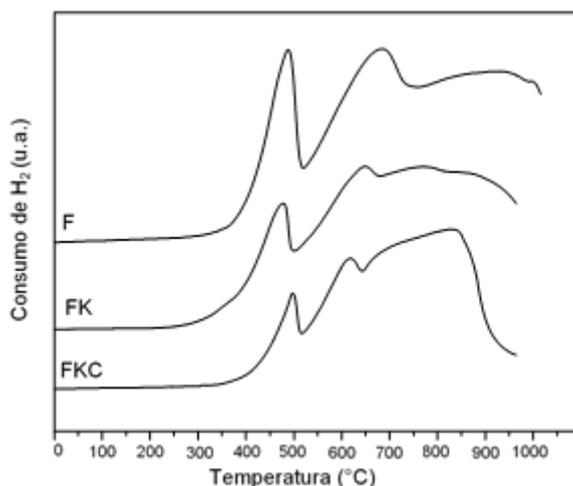
Fonte: Autores.

Áreas superficiais específicas dos catalisadores antes e depois da reação (Tabela 2), mostrando que a presença do potássio (Amostras FK e FKC) diminui as áreas superficiais específicas e que, os valores diminuiram durante a reação.

Durante a desidrogenação do etilbenzeno, as amostras sofreram sinterização, indicando que a transformação de hematita, para formar magnetita, foi acompanhada da coalescência de partículas. No caso da Amostra FKC, houve uma perda progressiva da área superficial específica com o aumento da temperatura, até 530 °C; a partir dessa condição, as áreas superficiais específicas se mantiveram em valores estáveis. Nas demais amostras, as áreas superficiais específicas permaneceram estáveis, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida (10%). Comparando-se as áreas superficiais específicas dos catalisadores empregados em diferentes temperaturas, nota-se que o material preparado com carbonato de potássio apresentou área superficial específica mais alta e uma diminuição mais acentuada com o aumento da temperatura. Apesar dessa diminuição, esse sólido apresentou os valores mais elevados que as outras amostras, em toda a faixa de temperatura estudada.

Os perfis de redução à temperatura programada são mostrados na Figura 5. As curvas foram similares, porém com picos deslocados para diferentes temperaturas. Em todos os casos, observou-se um pico em baixas temperaturas e dois outros em valores mais elevados. O primeiro está associado à redução das espécies Fe^{3+} para produzir Fe^{2+} , enquanto os outros são atribuídos à redução das espécies Fe^{+2} para formar ferro metálico (Araújo & Rangel, 2000). O segundo pico está relacionado à redução das espécies na superfície da partícula e o terceiro à redução das partículas no interior do sólido (Araújo & Rangel, 2000; Oliveira, Fierro, Valentini, Nobre, & Rangel, 2003). Nota-se que o uso de carbonato de potássio causou o deslocamento do primeiro pico para temperaturas mais altas, em relação aos materiais obtidos com hidróxido de amônio e de potássio. Isto indica que esse precipitante é o mais adequado para preparar os catalisadores, já que estabiliza a fase ativa (hematita), dificultando a sua redução.

Figura 5. Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores obtidos com nitrato de ferro usando como agentes precipitantes hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC).



Fonte: Autores.

Curvas de redução programadas por temperatura (Figura 5) mostrando que o carbonato de potássio levou à produção do catalisador mais resistente à redução (Amostra FKC).

As conversões do etilbenzeno no estado estacionário, em função da temperatura, são mostradas na Tabela 3. Nota-se que a conversão variou de modo acentuado, em função do agente precipitante e da temperatura. De modo geral, a atividade aumentou na ordem $F < FK < FKC$, indicando que o catalisador mais ativo foi aquele preparado com carbonato de potássio. Entretanto, a 630 °C, a amostra obtida com hidróxido de potássio conduziu à mais alta conversão, seguida daquele preparado com carbonato de potássio e hidróxido de amônio. Em todos os casos, a conversão aumentou com a temperatura, com exceção do sólido obtido com carbonato de potássio, que apresentou desativação a 630 °C. Em todos os casos, as conversões apresentaram valores distantes daqueles no equilíbrio.

Tabela 3. Valores de conversão na desidrogenação do etilbenzeno, sobre os catalisadores no estado estacionário, em função da temperatura. Amostra F, FK e FKC: preparadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

Amostras	Conversão (%)			
	480 °C	530 °C	580 °C	630 °C
F	5	3	8	15
FK	15	32	53	62
FKC	18	50	65	50

Fonte: Autores.

Valores de conversão de etilbenzeno (Tabela 3) mostrando que a amostra FKC levou aos valores mais altos.

A Tabela 4 mostra os valores de seletividade a estireno, apresentados pelos catalisadores, obtidos no estado estacionário. Observa-se que esse parâmetro também variou em função do agente precipitante e da temperatura. A amostra preparada com hidróxido de amônio mostrou um aumento da seletividade com a temperatura, enquanto o inverso verificou-se

com o material obtido com carbonato de potássio. O sólido preparado com hidróxido de potássio, por outro lado, mostrou valores independentes da temperatura. Comparando-se o efeito do agente precipitante, em cada temperatura observa-se que, numa tendência geral, a seletividade diminuiu na ordem $F > FK > FKC$.

Tabela 4. Valores de seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor de água, em função da temperatura, obtidos no estado estacionário. Amostra F, FK e FKC: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

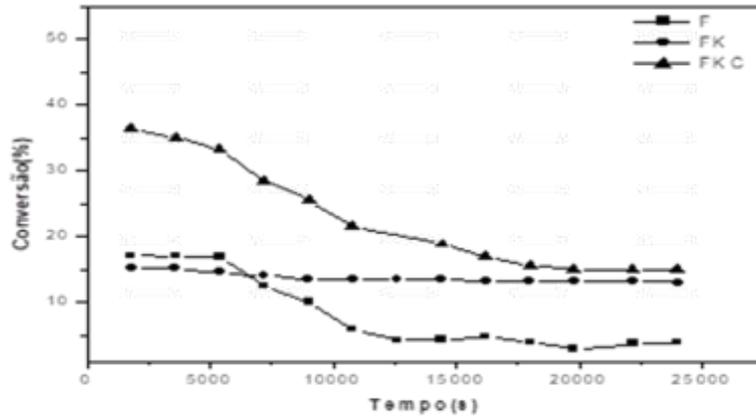
Amostras	Seletividade (%)			
	480 °C	530 °C	580 °C	630 °C
F	92	97	96	98
FK	96	96	97	97
FKC	97	93	90	89

Fonte: Autores.

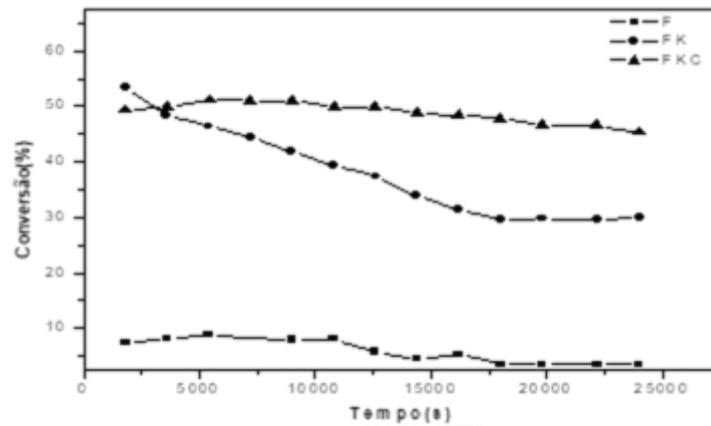
Seletividade do estireno dos catalisadores (Tabela 4), mostrando que a Amostra F foi a mais seletiva.

A Figura 6 mostra as curvas de conversão em função da temperatura, obtidas com os catalisadores. Nota-se que as amostras apresentam comportamentos distintos, dependendo do agente precipitante empregado e da temperatura de reação. O catalisador obtido com hidróxido de amônio conduziu a valores de conversão estáveis, ao longo da reação, com exceção do caso em que a reação foi conduzida em baixas temperaturas (480 °C). Neste caso, a conversão decresceu após cerca de 5000 s de reação, ao final dos quais decresce continuamente até cerca de 12000 s, em que atinge valores estacionários. Entretanto, os valores foram baixos, em toda faixa de temperatura estudada. Por outro lado, a amostra preparada com hidróxido de potássio conduziu a valores estáveis conversão, desde o início da reação conduzida a 480 e 580 °C, mas mostrou uma queda na conversão após 1200 min, quando a reação foi conduzida a 530 e 630 °C. O catalisador obtido com carbonato de potássio apresentou-se estável no experimento conduzido a 530 °C. Entretanto, houve uma perda de conversão nas reações conduzidas a 480 e 630 °C, após cerca de 2000 s de reação. Na temperatura de 580 °C, o catalisador apresentou um comportamento singular, quando comparado às demais amostras, mostrando um aumento inicial da conversão, seguido da estabilização desses valores após cerca de 15000 s de reação.

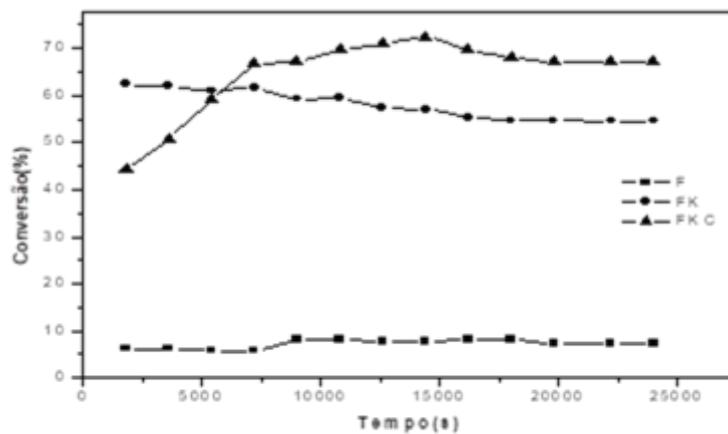
Figura 6. Curvas de conversão em função do tempo, em diferentes temperaturas, obtidas sobre os catalisadores. Amostras F, FK e FK C: preparadas com hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC). (a) 480 °C; (b) 530 °C; (c) 580 °C e (d) 630 °C.



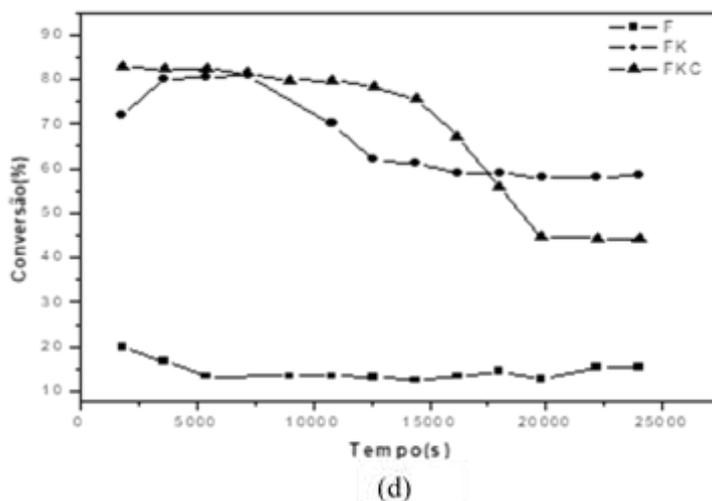
(a)



(b)



(c)



Fonte: Autores.

Conversão em função do tempo durante a desidrogenação do etilbenzeno conduzida sobre os catalisadores em diferentes temperaturas (Figura 6) mostrando que aquele preparado com carbonato de potássio (FKC) é o mais ativo e mais estável.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o catalisador preparado com carbonato de potássio é o mais promissor para aplicações industriais, apresentando atividade quatro vezes superior a uma amostra comercial, na temperatura dos processos industriais (530 °C). O seu desempenho superior pode ser associado à sua área superficial específica mais elevada, assim como à estabilidade da fase ativa (hematita) sob condições redutoras.

4. Conclusão

O uso de diferentes agentes precipitantes na preparação de óxidos de ferro, na forma de hematita, produz catalisadores com diferentes áreas superficiais específicas e resistência à redução, que conduzem a diferentes valores de conversão e seletividade. O agente precipitante mais adequado para preparar esses materiais é o carbonato de potássio, que produz sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas e maior resistência à desativação por destruição da fase ativa, sendo os mais ativos na desidrogenação do etilbenzeno, na temperatura empregada nos processos comerciais (530 °C). Este sólido pode ser empregado na faixa de temperatura de 480 a 630 °C, sem sofrer desativação apreciável na temperatura mais elevada. Ele é quatro vezes mais ativo que uma amostra comercial, na temperatura dos processos industriais, o que o torna promissor para a reação. Como trabalho futuro, pode-se sugerir o estudo do efeito de dopantes (alumínio, zinco, vanádio e outros) sobre o desempenho dos catalisadores preparados a partir de carbonato de potássio, a fim de obter sistemas ainda mais eficientes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq e FINEP.

Referências

- Addiego, W. P., Liu, W., & Borger, T. (2001). Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Catalysis Today*, 69, 25-31. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00351-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00351-0)
- Araújo, G. C., & Rangel, M. C. (2000). An environmental friendly dopant for the high-temperature shift catalysts. *Catalysis Today*, 62, 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00421-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00421-1)

- Borgna, A., Sepúlveda, J., Magni, S. I., & Apesteguía, C., R. (2004). Active sites in the alkylation of toluene with methanol: a study by selective acid–base poisoning. *Applied Catalysis A- General*, 276(1-2), 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.007>
- Brito, M. L., Ferreira Júnior, J. M., Santos, L. C. L. dos, & Simonelli, G. (2020). Advances in ethanol autothermal reform for hydrogen gas production: a review. *Research, Society and Development*, 9(5), e126953070. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i5.3070>
- Cui, X., Tang, C., Liu, X. M., Wang, C., Ma, W., & Zhang, Q. (2018). Highly Selective Electrochemical Reduction of Dinitrogen to Ammonia at Ambient Temperature and Pressure over Iron Oxide Catalysts. *Chemistry - A European Journal*, 24(69), 18494–18501. <https://doi.org/10.1002/chem.201800535>
- Dolgykh, L. Y., Stolyarchuk, I. L., Staraya, L. A., Vasylenko, I. V., Pyatnitsky, Y. I., & Strizhak, P. E. (2015). Steam Reforming of Ethanol over Manganese and Iron Oxides for Hydrogen Production. *Adsorption Science & Technology*, 33, 715–721. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.715>
- Flego, C., Cosentino, G., & Tagliabue, M. (2004). Three-element mixed oxides: a new approach to basic catalysts. *Applied Catalysis A- General*, 270(1-2), 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.035>
- Fonseca, J., Bion, N., Licea, Y. E., Morais, C. M., Rangel, M. C., Duprez, D., & Epron, F. (2019). Unexpected redox behaviour of large surface alumina containing highly dispersed ceria nanoclusters. *Nanoscale*, 11(3), 1273-1285. <https://doi.org/10.1039/C8NR07898J>
- Gomez Sanz, S., McMillan, L., McGregor, J., Zeitler, J. A., Al-Yassir, N., Al-Khattaf, S., & Gladden, L. F. (2015). A new perspective on catalytic dehydrogenation of ethylbenzene: The influence of side-reactions on catalytic performance. *Catalysis Science and Technology*, 5 (7), 3782–3797. <https://doi.org/10.1039/C5CY00457H>
- Herzog, B. D., & Raso, H. F. (1984). In situ catalyst reactivation: used ethylbenzene dehydrogenation catalyst with agglomerated potassium promoter. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23, 187-196. <https://doi.org/10.1021/i300014a002>
- Lee, E.H. (1974). Iron Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of Steam. *Catalysis Reviews*, 8(2), 285-305. <https://doi.org/10.1080/01614947408071864>
- Lima, S. B., Borges, S. M. S., Rangel, M. C., & Marchetti, S. G. (2013). Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 344-354. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130044>
- Lødeng, R., Lunder, O., Lein, J. E., Dahl, P. I., & Svenum, I. H. (2018). Synthesis of light olefins and alkanes on supported iron oxide catalysts. *Catalysis Today*, 299, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.039>
- McDevitt, N. T., & Baun, W. L. (1964). Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹). *Spectrochim. Acta*, 20, 799-808. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80079-5](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80079-5)
- Medeiros, A. S. R., & Rangel, M. C. (2010). Influence of the Sodium-based Precipitants on the Properties of Aluminum-doped Hematite Catalysts for Ethylbenzene Dehydrogenation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 815-818. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(10\)75167-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75167-3)
- Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Anal. Chem*, 24, 1253. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- Nyquist, R. A., & Kagel, R. O. (1971). *Infrared Spectra of Inorganic compounds*. Academic Press.
- Oliveira, A. C., Fierro, J. L. G., Valentini, A., Nobre, P. S. S., & Rangel, M. C. (2003). Non-toxic Fe-based catalysts for styrene synthesis: The effect of salt precursors and aluminum promoter on the catalytic properties. *Catalysis Today*, 85, 49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00193-7)
- Oliveira, M. L. de, Souza, L. G. M. D., Pereira Neto, R. V., & Lima, J. C. de. (2020). Obtaining and characterization of a composite with polymer matrix and corn cob waste filler. *Research, Society and Development*, 9(12), e32791210849. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i12.10849>
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Pareira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da Pesquisa Científica*. UFSM.
- Rangel, M. C., Querino, P. S., Borges, S. M. S., Marchetti, S. G., Assaf, J. M., Vásquez, D. P. R., Rodella, C. B., Silva, T. F., Silva, A. H. M., & Ramon, A. P. (2017). Hydrogen purification over lanthanum-doped iron oxides by WGS. *Catalysis Today*, 296, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.058>
- Rosário, R. L., Santos, R. C., Santos, A. S., Carvalho, A., Brunet, S., & Pontes, L. A. M. (2020). Niobium oxide (Nb₂O₅) as support for CoMo and NiW catalysts in the hydrodesulfurization reaction of 3-methylthiophene. *Research, Society and Development*, 9(11), e74391110307. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i11.10307>
- Schertmann, U., & Fischer, W.R. (1973). Natural “Amorphous” ferric Hydroxide. *Geoderma*, 10, 237. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(73\)90066-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(73)90066-9)
- Serra, J. M., Corma, A., Farrusseng, D., Baumes, L., Mirodatos, C., Flego, C., & Perego, C. (2003). Styrene from toluene by combinatorial catalysis. *Catalysis Today*, 81(3), 425-436. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00142-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00142-1)
- Silva, M. C. C. de P. e., Leite, V. D., Albuquerque, M. V. C., Cartaxo, A. S. B., Ramos, R. de O., & Lopes, W. S. (2020). Treatment of leached from landfill applying *Chlorella* sp. immobilized in different polymeric matrices. *Research, Society and Development*, 9(12), e7691210865. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i12.10865>
- Zhang, Y., Wu, L., Wang, Y., Zhang, Y., Wang, H., Wang, X., Chen, X. D., & Wu, Z. (2021). Highly dispersed titania-supported iron oxide catalysts for efficient heterogeneous photo-Fenton oxidation: Influencing factors, synergistic effects and mechanism insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 587, 467–478. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.008>