

**Desidrogenação de etilbenzeno a estireno sobre catalisadores de hematita dopados com magnésio**

**Mariana K. Dagostini1, Soraia Jesus de Oliveira2, Sérgio Gustavo Marchetti3, Francieli M. Mayer1, Giovanni Saboia1, Maria do Carmo Rangel1\***

*1Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, RS, Brasil.*

*2Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, BA, Brasil.*

*3Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

*E-mail:* *maria.rangel@ufrgs.br*



RESUMO- O estireno é um importante bloco de construção da indústria de plásticos sendo produzido pela desidrogenação do etilbenzeno. Os catalisadores comerciais (hematita dopada com potássio e cromo) têm as desvantagens de desativação por perda de potássio e deposição de coque e da toxicidade do cromo. Para superar essas desvantagens, um novo catalisador foi desenvolvido investigando o efeito do magnésio (Mg/Fe (mola)= 0,01/ 0,03. 0,06 e 0,09) nas propriedades catalíticas da hematita na desidrogenação do etilbenzeno. Foi observada a formação da hematita em todos os casos, mas o magnésio levou à produção de óxido de magnésio e/ou ferrita de magnésio, dependendo do seu teor. O magnésio aumentou a atividade e seletividade a estireno, devido a efeitos eletrônicos (promotor estrutural) e atuou como promotor textural, quando presente em maiores quantidades (Mg/Fe=0,09). Este catalisador (M09) levou ao rendimento mais alto de estireno, sendo o mais promissor para aplicações comerciais.

*Palavras-chave: desidrogenação catalítica, etilbenzeno, estireno, hematita, magnésio.*

ABSTRACT - Styrene is an important building block of the plastics industry being produced by the dehydrogenation of ethylbenzene. Commercial catalysts (potassium and chromium doped hematite) have the disadvantages of deactivation by potassium loss and coke deposition and of chromium toxicity. To overcome these disadvantages, a new catalyst was developed investigating the effect of magnesium (Mg/Fe (molar)= 0.01/ 0.03. 0.06 and 0.09) on the catalytic properties of hematite in the dehydrogenation of ethylbenzene, Hematite formation was observed for all cases, but magnesium led to the production of magnesium oxide and/or magnesium ferrite, depending on its amount. Magnesium increased the activity and selectivity to styrene, due to electronic effects (structural promoter) and acted as a textural promoter, when present at higher amounts (Mg/Fe=0.09). This catalyst (M09) led to the highest yield of styrene, being the most promising for commercial applications.

*Keywords: catalytic dehydrogenation, ethylbenzene, styrene, hematite, magnesium.*

## Introdução

O estireno é um dos monômeros mais importantes, sendo um bloco de construção básico da indústria de plásticos em todo o mundo. Atualmente, a maior parte da produção comercial de estireno vem da desidrogenação catalítica do etilbenzeno [1]. Entretanto, o processo apresenta alto consumo de energia, limite da conversão de etilbenzeno pelo equilíbrio e o catalisador é tóxico e com curta vida útil, devido à deposição de coque. Esses problemas demandam o desenvolvimento de novos catalisadores que possam melhorar o rendimento e a economia do processo.

Com esse objetivo, neste trabalho foi estudado o efeito do magnésio nas propriedades catalíticas da hematita, na desidrogenação do etilbenzeno. Espera-se que o magnésio possa atuar como promotor textural e estrutural, substituindo o óxido de cromo e o óxido de potássio nos catalisadores comerciais. Devido aos sítios básicos do magnésio, espera-se que a atividade, a seletividade e a resistência à desativação aumentem. Além disso, será produzido um catalisador ecológico, por não conter cromo.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

Os precursores dos catalisadores foram obtidos através da hidrólise simultânea de nitrato de ferro e nitrato de magnésio, em diferentes razões molares, com uma solução aquosa 25% (m/v) de hidróxido de amônio. O gel obtido foi lavado com água e centrifugado, por seis vezes. O gel foi seco a 120 ºC, por 12 h e calcinado a 600 ºC por 2 h. Foram preparados sólidos com razões molares Fe/Mg (molar)=0,01; 0,03; 0,06 e 0,09 (Amostras M01, M03, M06 e M09).

*Caracterização dos catalisadores*

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), redução termoprogramada (TPR), espectroscopia Mössbauer, medida da área superficial específica e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

*Avaliação do catalisador*

Os catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno utilizando 300 mg de pó em um micro reator tubular de leito fixo a 530 °C e à pressão atmosférica. O tempo de contato foi ajustado para obter uma conversão de etilbenzeno de 10% sobre um catalisador comercial de óxido de ferro, potássio e cromo. O reator contendo o catalisador foi aquecido sob fluxo de nitrogênio até à temperatura de reação. Em seguida, o nitrogênio foi substituído pela mistura reacional (razão molar vapor/etilbenzeno = 10). O efluente gasoso foi coletado em um condensador e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Observou-se a formação de hematita (α-Fe2O3) em todos os casos. Nas amostras M01, M03 e M09, também foi produzido óxido de magnésio. Nos catalisadores M06 e M09 foi formada a ferrita de magnésio.

A adição de Mg diminuiu a área superficial específica da hematita, até Mg/Fe= 0,06. No entanto, maiores quantidades de magnésio (Mg/Fe=0,09) aumentaram este parâmetro, devido à diminuição do tamanho de partículas (57 nm) coexistindo com óxido de magnésio e ferrita de magnésio. A hematita pura mostrou cristais maiores (124 nm). Esses resultados foram relacionados ao papel do óxido de magnésio em atuar como um espaçador (agente textural) mantendo as partículas de hematita separadas. O magnésio também diminuiu a temperatura de redução e o grau de redutibilidade dos catalisadores, dependendo da quantidade.

*Atividade catalítica*

Os sítios de ferro na rede de ferrita de magnésio foram cataliticamente mais ativos do que aqueles da rede de hematita (Figura 1), devido à ação eletrônica do magnésio. Todos os catalisadores contendo magnésio foram mais seletivos ao estireno quando comparados à hematita pura. Os rendimentos de estireno sobre os catalisadores contendo magnésio foram mais altos do que para a hematita. O sólido com o teor mais alto de magnésio (amostra M09) produziu a maior quantidade de estireno e, portanto, é o catalisador mais promissor para aplicações industriais. Pode evitar a reciclagem do etilbenzeno e as operações de separação, levando à diminuição dos custos operacionais, além de não ser tóxico.

##



**Figura 1.** Conversão de etilbenzeno ao longo do tempo sobre cada catalisador (F: hematita; M01 a M09: hematita com Mg. Os números indicam a razão molar Mg/Fe).

##  Conclusões

Catalisadores preparados pela hidrólise simultânea de nitrato de ferro e nitrato de magnésio com hidróxido de amônio, à temperatura ambiente, seguida de calcinação a 600 ºC, se mostraram eficientes na produção de estireno a partir da desidrogenação do etilbenzeno com vapor de água. O catalisador com Mg/Fe= 0,09 foi o mais ativo, o que foi relacionado às menores partículas de hematita e ao maior teor de óxido de magnésio garantindo seu papel textural. Esta amostra também foi altamente seletiva a estireno (100%), levando ao rendimento mais alto (26%). Isso foi relacionado ao papel dos sítios básicos do óxido de magnésio em retardar as reações de craqueamento e hidrogenólise para produzir benzeno, tolueno e coque. Além disso, o óxido de magnésio foi capaz de catalisar a oxidação do coque. Este catalisador é promissor para aplicações industriais, com a vantagem de ser atóxico. Sua alta seletividade poderia minimizar a reciclagem de etilbenzeno e as operações de separação, levando a uma redução dos custos operacionais. O magnésio pode atuar simultaneamente como um promotor textural e estrutural, substituindo tanto o cromo quanto o óxido de potássio em catalisadores comerciais de hematita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESB e FINEP pelo apoio financeiro. MD agradece à FAPERGS pela bolsa de iniciação científica.

## Referências

[1] “Styrene Global Market Report 2022,” May 2022. https://www.researchandmarkets.com/reports/5598286/styrene-global-market-report-2022#src-pos-1.