

Resumo

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (DOE) constitui uma alternativa vantajosa sobre o processo usado industrialmente de desidrogenação catalítica, nomeadamente do ponto de vista de consumos energéticos. Os catalisadores mais estudados para este processo são óxidos inorgânicos suportados, tendo-se verificado que o seu desempenho está relacionado com a formação de um depósito de coque sobre os centros ácidos. Este facto despertou o interesse em testar materiais carbonados como catalisadores para esta reacção.

Neste trabalho estudou-se a DOE usando catalisadores à base de carbono (carvões activados e fibras de carbono activadas). Testaram-se inicialmente carvões activados com diferentes origens e tratamentos, diferenciando quer nas suas propriedades texturais, quer na química superficial, tendo-se seleccionado o que apresentava melhor desempenho para servir de material de base a este trabalho.

Analisou-se a influência das variáveis do processo na cinética da reacção e na natureza química da superfície do carvão activado. Dependendo das condições experimentais, esta é alterada no decorrer da reacção, não só devido à deposição de coque, mas também pela formação de novos grupos superficiais.

Um modelo cinético em que a reacção principal ocorre segundo um mecanismo redox envolvendo os grupos quinona/hidroquinona na superfície do carvão activado, sendo as reacções secundárias descritas segundo leis de potência, prevê, razoavelmente, os resultados experimentais.

Estudou-se a influência das propriedades texturais dos carvões activados na DOE. Para esse efeito prepararam-se, a partir do mesmo precursor, uma série de materiais com diferentes graus de bloqueamento dos poros, por deposição de coque com origem na pirólise do benzeno, e outra com diferentes níveis de aumento da porosidade, por gasificação catalisada com cobalto. Embora seja importante ter uma distribuição alargada de tamanhos de poros, não se observou uma relação directa entre a actividade e a área de mesoporos.

Prepararam-se carvões activados com diferentes tratamentos oxidantes e térmicos, os quais foram caracterizados quer fisicamente (isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K), quer quimicamente (análise imediata, análise elementar, TPD, DRIFTS, XPS e neutralizações selectivas) estudando-se sobretudo a influência da química superficial na DOE. Os tratamentos oxidantes em fase gasosa são os que originam catalisadores com melhor desempenho. Verificou-se, por tratamentos térmicos em que se removeram selectivamente os diferentes grupos superficiais, que os grupos carbonilo-quinona são os centros activos para a reacção em estudo.

Apresentou-se um método para obter uma estimativa da quantidade dos diferentes grupos superficiais fazendo a desconvolução dos espectros de TPD. Encontrou-se uma relação linear entre a concentração dos grupos carbonilo-quinona existentes e a actividade dos carvões activados na DOE.

A estabilidade dos carvões activados na reacção de DOE foi analisada, tendo-se verificado que a deposição de coque torna o catalisador cada vez mais reactivo à oxidação, podendo-se chegar a um ponto em que a velocidade de gasificação é maior que a velocidade de deposição de coque.

As fibras de carbono activadas revelaram um comportamento semelhante ao dos carvões activados na DOE.

Abstract

The oxidative dehydrogenation of ethylbenzene (ODE) constitutes an advantageous alternative over the catalytic dehydrogenation used industrially, namely from the point of view of energy consumption. The catalysts most studied for this process are supported inorganic oxides, and it has been observed that their performance correlates with the formation of a coke deposit over the acid centres. This fact awoke the interest in studying carbonaceous materials for this reaction.

In this work the ODE was studied using carbon-based catalysts (activated carbons and activated carbon fibres). Initially, activated carbons from different origins and with different treatments, differing in their textural and surface chemical properties were tested, with the objective of selecting a good performance material for this work.

The influence of the process variables in the kinetics of the reaction and in the nature of the surface chemistry of the activated carbon was analysed. Depending on the experimental conditions, the latter changes in the course of the reaction, not only as a result of coke deposition, but also by the formation of new surface groups. A kinetic model where the main reaction occurs according to a redox mechanism involving the quinone/hydroquinone groups on the surface of the activated carbon, and the secondary reactions are described by power laws, describes, reasonably well the experimental results.

The influence of the textural properties of the activated carbons in the ODE was studied. For this propose a series of materials with different degrees of pore blockage (by coke deposition from pyrolysis of benzene), and another with different degrees of increasing porosity (by carbon gasification catalysed by cobalt) were prepared from the same precursor. Although a wide distribution of pore sizes is important, a direct relation between the activity and the mesoporous surface area has not been found.

Activated carbons with different oxidative and thermal treatments were prepared, which were characterised both physically (adsorption isotherms of nitrogen at 77K) and chemically (proximate analysis, elemental analysis, TPD, DRIFTS, XPS and selective neutralisations), in order to investigate the influence of the surface chemistry in the ODE. The oxidative treatments in the gas phase yield the catalysts with better performance. In addition the results obtained by thermal treatments, where the different surface groups were selectively removed, have confirmed that the carbonyl-quinone groups are the active centres for the reaction studied.

A method to estimate the amount of the different surface groups, by deconvolution of the TPD spectra, was presented. A linear relationship between the concentration of the carbonyl-quinone groups and the activity for the ODE was found.

The stability of the activated carbons in the reaction of ODE was analysed; it was observed that coke deposition renders the catalyst more and more reactive towards oxidation, eventually leading to a situation where the gasification rate is larger than the coke deposition rate.

Activated carbon fibres have shown a similar behaviour to the activated carbons in the ODE.