

Mário Nilo Mendes Barbosa, Marly Fernandes Araújo de Carvalho e Maria do Carmo Rangel

Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia - Campus Universitário de Ondina - Federação - 40280-600 - Salvador - BA

Recebido em 5/7/96; aceito em 12/2/97

PROMOTOR ACTION OF BERYLLIUM IN CATALYSTS FOR STYRENE PRODUCTION. The catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in presence of steam is the main commercial route to produce styrene. The industrial catalysts are potassium- and chromia-doped hematite which show low surface areas leading to bad performance and short life. In order to develop catalysts with high areas, the effect of beryllium on the textural properties and on the catalytic performance of this iron oxide was studied. The influence of the amount of the dopant, the starting material and the calcination temperature were also studied. In sample preparations, iron and beryllium salts (nitrate or sulfate) were hydrolyzed with ammonia and then calcinated. The experiments followed a factorial design with two variables in two levels (Fe/Be= 3 and 7; calcination temperature= 500 and 700°C). Solids without any dopant were also prepared. Samples were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, surface area and porosity measurements, X-ray diffraction, DSC and TG. The catalysts were tested in a microreactor at 524°C and 1 atm, by using a mole ratio of steam/ ethylbenzene=10. The selectivity was measured by monitoring styrene, benzene and toluene formation. It was found that the effect of beryllium on the characteristics of hematite and on its catalytic performance depends on the starting material and on the amount of dopant. Surface areas increased due to the dopant as well as the nature of the precursor; samples produced by beryllium sulfate showed higher areas. Beryllium-doped solids showed a higher catalytic activity when compared to pure hematite, but no significant influence of the anion of starting material was noted. It can be concluded that beryllium acts as both textural and structural promoter. Samples with Fe/Be= 3, heated at 500°C, lead to the highest conversion and were the most selective. However, catalysts prepared from beryllium sulfate are the most promising to ethylbenzene dehydrogenation due to their high surface area which could lead to a longer life.

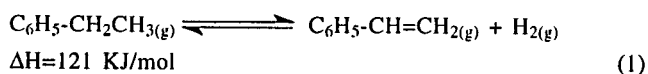
Keywords: ethylbenzene dehydrogenation; styrene; iron oxides.

INTRODUÇÃO

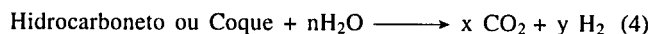
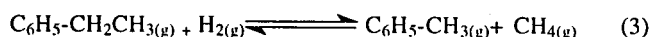
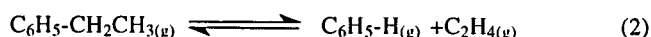
O estireno é um dos principais produtos químicos intermediários em vários processos, sendo o precursor de diversos polímeros comercialmente importantes, tais como poliestireno rígido e expandido, termopolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS), borracha sintética (SBS), resinas plásticas co-poliméricas e poliésteres insaturados. O poliestireno é o seu principal derivado, consumindo 63% da produção total do monômero, com 13% destinados à produção de poliestireno expandido. Devido à sua versatilidade, esse material possui as mais diversas aplicações, sendo usado como matéria-prima na fabricação de isolamentos, tubos, espumas, torres de resfriamento, recipientes de paredes finas, borrachas, painéis de automóveis e vários instrumentos e acessórios. Entre as variadas propriedades do poliestireno, que justificam o seu largo emprego comercial, destacam-se a transparência e a elevada resistência aos ácidos, bases e sais¹.

O estireno pode ser obtido através de diversos processos²⁻⁸, mas a desidrogenação catalítica do etilbenzeno ainda é a tecnologia dominante, sendo a responsável por 90% da produção mundial. A reação é conduzida em reator adiabático, com dois leitos fixos separados por um trocador de calor, operando a aproximadamente 600°C e 1,4 atm, com alimentação combinada de vapor d'água superaquecido e etilbenzeno, numa razão mássica aproximada de 2 a 2,5^{9,10}.

O processo envolve a reação principal abaixo⁹:



e as seguintes reações secundárias:



A reação principal é endotérmica e, como consequência, a temperatura do leito catalítico diminui significativamente durante o transcurso do processo, em reatores adiabáticos comerciais, resultando em baixos valores de conversão. Com o decréscimo da temperatura a conversão do etilbenzeno é diminuída e, ao mesmo tempo, as reações paralelas são favorecidas. Dessa forma, é necessário manter o valor conveniente de temperatura para promover um alto nível de conversão e elevada velocidade de reação. No processo convencional, a temperatura é mantida, no valor desejado, reaquecendo-se a corrente do produto, pela adição de vapor superaquecido entre os leitos catalíticos; este procedimento evita também o aquecimento excessivo das paredes do reator, que poderia levar à pirólise do etilbenzeno. A diluição com o vapor ainda tem como objetivo deslocar o equilíbrio para concentrações mais altas do estireno; com o aumento do número de moles do sistema, à pressão constante, as pressões parciais dos componentes são reduzidas, deslocando o equilíbrio da reação no sentido de maior formação dos produtos. O vapor também atua como agente oxidante, mantendo o catalisador num estado de oxidação altamente seletivo ao estireno, além de reagir continuamente com

o coque e seus precursores, formados a partir de reações secundárias. Essa remoção contínua dos resíduos carbonáceos resulta num depósito estacionário de carbono (3 a 6%) que, aliado a outros fatores favoráveis, permite a operação ininterrupta das unidades comerciais por 1 ou 2 anos, com a mesma carga⁹⁻¹¹.

O processo básico é aparentemente simples: o etilbenzeno é desidrogenado para formar estireno e hidrogênio, sobre um catalisador, em presença de vapor, sendo o tolueno e o benzeno os principais subprodutos; o vapor é condensado e reciclado para uma caldeira e os componentes orgânicos são separados por destilação. Por outro lado, a reação é favorecida por baixas pressões parciais e é geralmente conduzida a pressões inferiores a 1 atm. As temperaturas são altas, na faixa de 550 a 620°C e é necessário um rápido resfriamento dos produtos da reação para minimizar a formação de sub-produtos. O estireno é facilmente polimerizado a temperaturas mais altas, de modo que as misturas contendo esse monômero devem ser destiladas sob vácuo, em presença de inibidores. O processo consome energia e necessita de uma cuidadosa otimização das condições e da recuperação de energia, de modo a reduzir os custos de operação.

Durante os últimos dez anos, houve melhoramentos significativos no processo de obtenção do estireno, resultantes de novos catalisadores com maiores seletividades e da otimização do consumo de energia do processo. Um desenvolvimento adicional foi o uso de inibidores de polimerização isentos de enxofre, na etapa de destilação, para evitar problemas de poluição.

A economia do processo depende amplamente das propriedades do catalisador. Assim, diversos estudos têm sido realizados para melhorar o desempenho desses materiais. Usualmente, são desejáveis as seguintes características nos catalisadores: (i) capacidade de operar a baixas razões vapor/etilbenzeno; (ii) alta seletividade ao etilbenzeno, minimizando a formação de coque e sub-produtos; (iii) longa vida útil (pelo menos um ano); (iv) estabilidade e resistência mecânica e (v) introduzir baixa perda de carga no leito.

Os catalisadores mais usados nessa reação são óxidos inorgânicos com promotores⁴⁻⁸.

Entretanto, os sólidos à base de óxidos de ferro, potássio e cromo são indubitavelmente superiores a qualquer outro catalisador conhecido para a desidrogenação do etilbenzeno. Esse material vem sendo usado em plantas industriais, desde a comercialização do processo, há cerca de setenta anos¹². O óxido de potássio aumenta a atividade do óxido de ferro e o de cromo atua como estabilizador textural⁹. Diversos estudos¹³⁻¹⁶ têm mostrado que o potássio participa da fase ativa e influencia na cinética da reação. Apesar da sua alta eficiência, esses materiais apresentam áreas específicas tipicamente baixas (inferiores a 10 m².g⁻¹) o que leva a um mau desempenho catalítico. Desde a implantação da primeira planta industrial, o catalisador e o processo foram consideravelmente aperfeiçoados, mas a baixa área específica desse sólido, sua desativação^{12,15,17} (que limita a vida útil a cerca de 1 a 2 anos) e o alto consumo de vapor permanecem ainda como os principais problemas.

Como as unidades comerciais produzem milhares de toneladas anuais de estireno, operando a altas vazões, um aumento de apenas 1 a 2% na atividade ou seletividade pode reduzir significativamente o custo de produção^{3,12}. Por isso, esses sólidos ainda são extensivamente estudados.

Neste trabalho, foi avaliado o uso do berílio como promotor da hematita, com o fim de se obter catalisadores com elevadas áreas específicas, para a desidrogenação do etilbenzeno. Foi estudada a influência da temperatura de calcinação e do ânion do material de partida sobre as características texturais e o desempenho catalítico desses materiais.

PARTE EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados aquecendo-se, ao ar, (hidr)óxidos mistos obtidos por hidrólise alcalina de nitrato de

ferro e do sal de berílio (sulfato ou nitrato). Nos experimentos, foi seguido um planejamento fatorial de duas variáveis em dois níveis: razão molar Fe/Be=3 ou 7; temperatura de calcinação=500 ou 700°C. Nas mesmas condições experimentais, foram obtidos sólidos isentos de berílio.

Na obtenção das amostras com Fe/Be= 3, uma solução aquosa de 101g (0,25 mol) de Fe(NO₃)₃. 9H₂O foi misturada com uma outra contendo 5,8g (0,083 mol) de BeCO₃ e 1 ml de ácido nítrico concentrado. Em seguida, essa solução foi adicionada, simultaneamente com outra de hidróxido de amônio 25% (m/v), em um béquer contendo água. A adição foi feita sob agitação, a temperatura ambiente e através de uma bomba peristáltica. Ao final desse processo, a solução apresentou pH de 9,5. O sistema foi mantido sob agitação por mais 30 minutos, ao final dos quais, a dispersão foi centrifugada e lavada com água, para a remoção do nitrato. O método descrito foi repetido usando-se uma massa de 2,47g (0,0357mol) de BeCO₃, para se obter sólidos com razão molar Fe/Be= 7. Duas outras séries de sólidos foram ainda preparadas: a primeira usando o sulfato de berílio e a outra sem esse dopante.

O teor de ferro nos sólidos foi determinado usando-se um espectrômetro Coleman modelo 295E e amostras previamente tratadas com ácido tioglicólico e citrato de amônio. Na determinação do conteúdo de berílio, os materiais foram dissolvidos em ácido clorídrico e tratados com hidrogenofosfato de amônio 15% (m/v), EDTA 15% (m/v) e acetato de amônio 0,5 M e, em seguida, calcinados a 1000°C. A massa de berílio foi calculada com base no Be₂P₂O₇¹⁸.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com um instrumento Shimadzu, mod. XD3A, usando-se radiação CuK α gerada a 30 KV e 20 mA e filtro de Ni. Na medida da área específica, usou-se um aparelho Micromeritics, mod. Digisorb 2600 e sólidos previamente aquecidos a 200°C, sob vácuo. Nas medidas de porosidade, as amostras foram secas a 100°C, até se obter peso constante e depois analisadas num equipamento Micromeritics, mod. Auto Pore II 9220.

Os termogramas de calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica foram obtidos com um instrumento Du Pont, mod.9000, sob fluxo de nitrogênio (100ml/min), usando-se uma velocidade de aquecimento de 10 graus/min, desde a temperatura ambiente até 600°C.

Os catalisadores foram avaliados em teste microcatalítico, em reator de leito fixo, operando a 524°C e pressão atmosférica, com uma razão molar vapor/etilbenzeno=10 e WHSV= 22h⁻¹. A reação foi acompanhada condensando-se o efluente do reator e analisando-se a fase orgânica por cromatografia gasosa. Após cada experimento, determinou-se a razão molar Fe(II)/Fe(III) nos catalisadores usados, com a finalidade de avaliar a estabilidade da hematita sob as condições da reação. O teor de ferro total foi determinado pelo método já descrito. Na análise de Fe(II) dissolveu-se a amostra em ácido clorídrico concentrado, em atmosfera de dióxido de carbono e, em seguida, titulou-se essa espécie com dicromato de potássio, usando difenilaminasulfonato de bário como indicador¹⁹. O teor de Fe(III) foi obtido por diferença.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra os resultados de análise química dos materiais obtidos. Observa-se que as razões Fe/Be, nos diferentes casos, foram próximas àquelas da solução de partida, indicando que as condições da reação (pH, temperatura, agente precipitante) foram favoráveis à precipitação dos compostos de ferro e berílio. Embora não existam, na literatura, relatos referentes à hidrólise simultânea de sais de berílio e de ferro, é conhecido¹⁴ que o íon Fe³⁺ começa a precipitar em pH>3,5, completando o processo em pH>5, enquanto a espécie Be²⁺ precipita de soluções de seus sais, em pH entre 5 e 6. Essas informações sugerem que, quando esses íons estão presentes

Tabela 1. Resultados de análise química dos precipitados obtidos

Amostra	% Fe (± 0,2)	%Be (±0,1)	Fe/Be (molar) (± 0,2)	
			de partida	obtida
N3	46,7	2,5	3,0	3,3
N7	50,6	1,1	7,0	7,2
S3	45,4	2,4	3,0	3,0
S7	48,3	1,2	7,0	6,9
H	47,0	—	—	—

Amostras N3, N7, S3 e S7: com Fe/Be= 3 e 7 respectivamente; N= preparada a partir de nitrato de berílio; S= obtida com sulfato; Amostra H= sem berílio

em uma mesma solução, a adição de uma base provoca inicialmente a formação de precipitados de Fe^{3+} , em $pH > 3,5$, seguido da precipitação de compostos de Be^{2+} em $pH > 5$.

Os difratogramas de raios-X das amostras, contendo ou não berílio, são mostrados nas figuras 1 e 2, em que se observa o padrão da hematita, confirmado pelas distâncias interplanares²⁰. O aumento da temperatura de calcinação e a presença de pequenas quantidades de berílio leva à formação de sólidos mais cristalinos, mas ao se aumentar o teor desse dopante, o grau de cristalinidade diminui. Comparando os materiais obtidos a partir do nitrato com aqueles preparados usando-se sulfato de berílio, nota-se que, no primeiro caso, os materiais são mais cristalinos. Isto indica que o íon sulfato dificulta a cristalização. O efeito sinérgico do teor de berílio, presença de sulfato e temperatura de calcinação inibe a cristalização do material com Fe/Be= 3, calcinado a 500°C e obtido através de sulfato de berílio.

Nenhuma fase contendo berílio foi detectada. Devido ao pequeno raio do íon Be^{3+} (0,31Å), em relação ao do Fe^{3+} (0,65Å), é possível que esse dopante esteja disperso na rede do óxido de ferro, ocupando sítios intersticiais ou vacâncias. Entretanto, não se pode ignorar a possibilidade dele estar formando uma fase amorfa ou outra(s) fase(s) cristalina(s) em quantidades suficientemente pequenas para não serem detectadas por difração de raios-X.

Os resultados de área específica das amostras de óxidos de

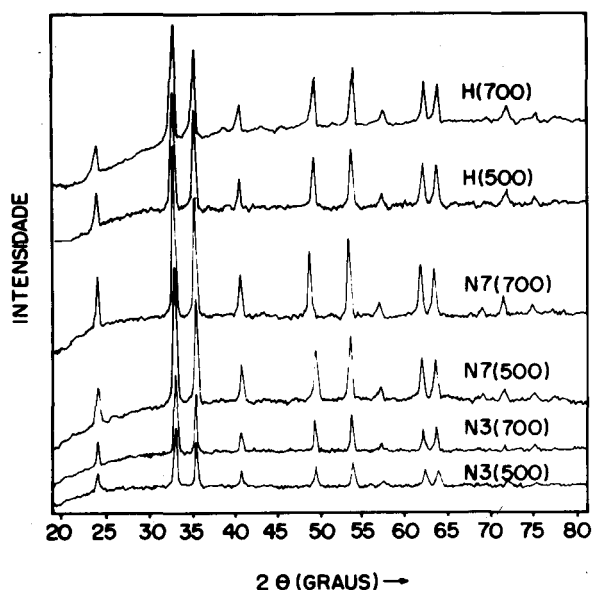


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos precipitados de ferro e co-precipitados de ferro e berílio, obtidos a partir do nitrato de berílio e calcinados a 500 e 700°C. Amostras N3 e N7: com Fe/Be= 3 e 7 respectivamente. Amostra H= sem berílio.

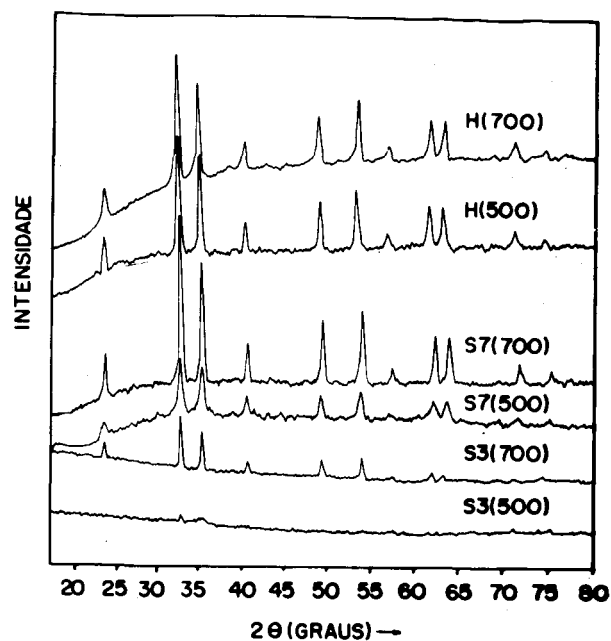


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos precipitados de ferro e co-precipitados de ferro e berílio, obtidos a partir do sulfato de berílio e calcinados a 500 e 700°C. Amostras N3 e N7: com Fe/Be= 3 e 7 respectivamente. Amostra H= sem berílio.

ferro, puros ou dopados com berílio, estão indicados na tabela 2. Nota-se que a presença do berílio favorece formação de sólidos com áreas elevadas e esse efeito é mais intenso com o

Tabela 2. Áreas específicas (S_g) de (hidr)óxidos de ferro, puros ou contendo berílio, aquecidos a 500 e 700°C.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Área específica ($m^2.g^{-1}$)
N3	500	56
	700	12
N7	500	25
	700	11
S3	500	71
	700	24
S7	500	33
	700	17
H	500	15
	700	7

Amostra N3, N7, S3 e S7: com Fe/Be=3 e 7; N= preparadas com nitrato de berílio; S= obtidas com sulfato de berílio.

aumento do teor desse dopante. A presença do íon sulfato também inibe a sinterização dos sólidos. O efeito sinérgico do teor de berílio, temperatura de calcinação e presença do íon sulfato aumenta a área específica da hematita de 7 para 71 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. A análise dos experimentos fatoriais levou às seguintes correlações estatísticas, a partir da análise de Yates²¹:

$$Sg = 26 - 15x_A - 8x_B - 7x_Ax_B$$

para os sólidos obtidos a partir do nitrato de berílio e

$$Sg = 36 - 16x_A - 11x_B - 8x_Ax_B$$

para os materiais preparados com sulfato de berílio, em que x_A representa a temperatura de calcinação e x_B a razão Fe/Be. Essas expressões mostram que a temperatura e o teor do dopante, assim como a interação dessas variáveis têm efeito significativo e negativo sobre o valor da área específica.

Em concordância com os resultados de área específica, a presença de berílio, nos precursores, levou à formação de sólidos com poros de diâmetros menores, indicando que esse dopante inibe a velocidade de crescimento das partículas e de coalescência das partículas e poros. Isto é ilustrado na figura 3, referente aos sólidos preparados a partir do nitrato de berílio. Um comportamento similar é observado para os materiais preparados com sulfato de berílio.

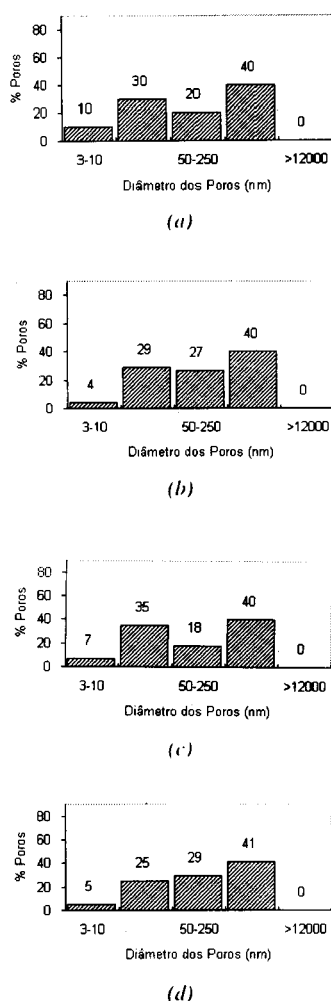


Figura 3. Distribuição do tamanho de poros de óxidos de ferro contendo berílio, obtidos a partir do nitrato de berílio com Fe/Be=7 e calcinados a 500 (a) e 700°C (b); com Fe/Be=3 e calcinado a 500 (c) e 700°C (d).

A ação promotora do berílio, em inibir a sinterização, pode ser atribuída ao maior potencial eletrostático do íon Be^{2+} , em relação ao Fe^{3+} , levando a uma maior rigidez da estrutura e dificultando a mobilidade das espécies para sinterizar. Por outro lado, o efeito anti-sinterizante do sulfato está em concordância com observações anteriores²² de que a presença dessa espécie inibe o crescimento dos cristais de óxidos de ferro.

A figura 4 mostra os resultados de análise térmica (DSC e TG) das amostras obtidas. Em todos os casos, observam-se picos endotérmicos a temperaturas inferiores a 160°C, atribuídos à perda de material volátil, como água adsorvida ou de hidratação^{23, 24}. As curvas termogravimétricas mostram uma perda de massa nessa região. Os efeitos exotérmicos, observados a temperaturas acima de 200°C, podem ser atribuídos à formação da hematita, a partir da decomposição térmica de hidróxidos ou óxidos de ferro hidratados^{24, 25}. Nota-se que a presença do berílio desloca essa temperatura para valores mais elevados, indicando que esse dopante dificulta a formação da hematita; isto está em concordância com a menor labilidade dos compostos de berílio, em relação aos de ferro. Esse efeito se torna mais acentuado com o aumento do teor de berílio nos sólidos: a amostra com teor mais alto apresenta termograma com apenas o início da formação desse pico, a cerca de 550°C. Nas amostras H (sem dopante) e N7 (com Fe/Be=7, obtida a partir nitrato), esses picos aparecem desdobrados. Isto provavelmente está relacionado a diversos parâmetros que influenciam na forma das curvas térmicas, tais como forma e tamanho das partículas e cristalinidade das amostras²⁶. Por outro lado, nos termogramas dos materiais obtidos usando-se sulfato, nota-se um efeito inverso, atribuído à presença desse íon. É conhecido que os ânions, presentes no sistema, influenciam física e quimicamente os processos de hidrólise e condensação, podendo orientar a composição química e estrutura das partículas coloidais²⁷.

A atividade catalítica dos óxidos de ferro é aumentada devido à presença do berílio, como se pode observar pela tabela 3; o aumento do teor desse dopante e a diminuição da temperatura de calcinação também melhoram o desempenho dos catalisadores. Isto está relacionado ao aumento da área específica e da porosidade, indicando que essa espécie atua como promotor textural. Entretanto, não houve uma influência significativa da natureza do sal de berílio sobre a performance das amostras estudadas. Os baixos valores de atividade apresentados pelos materiais preparados usando-se nitrato de berílio, e calcinados a 700°C, podem ser atribuídos à sinterização dos sólidos nesta temperatura, como mostram os valores de área específica (Tabela 2).

Todos os catalisadores obtidos foram menos ativos que o comercial que apresentou uma atividade de $14,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, indicando a necessidade de otimização na formulação e preparação dos sistemas estudados. É conhecido¹² que os catalisadores comerciais possuem uma formulação complexa otimizada, resultante do efeito sinérgico de diversos promotores e alcançada após extensas investigações. Entretanto, os sólidos obtidos podem representar uma alternativa promissora para a desidrogenação do etilbenzeno, por não conter potássio; diversos trabalhos têm demonstrado que a perda desse dopante, durante os processos industriais, é a principal razão de desativação dos catalisadores, levando ao seu descarte^{12, 15, 17}.

Os valores de atividade por área também são aumentados devido à presença do berílio, sugerindo uma ação promotora estrutural dessa espécie; esse efeito aumenta com a temperatura de calcinação e é mais intenso nos materiais preparados a partir do nitrato de berílio, mas não se observa uma variação regular desse parâmetro.

A presença de berílio levou à formação de catalisadores altamente seletivos, em relação ao estireno; houve variações da seletividade em função dos parâmetros estudados, mas não foram significativas.

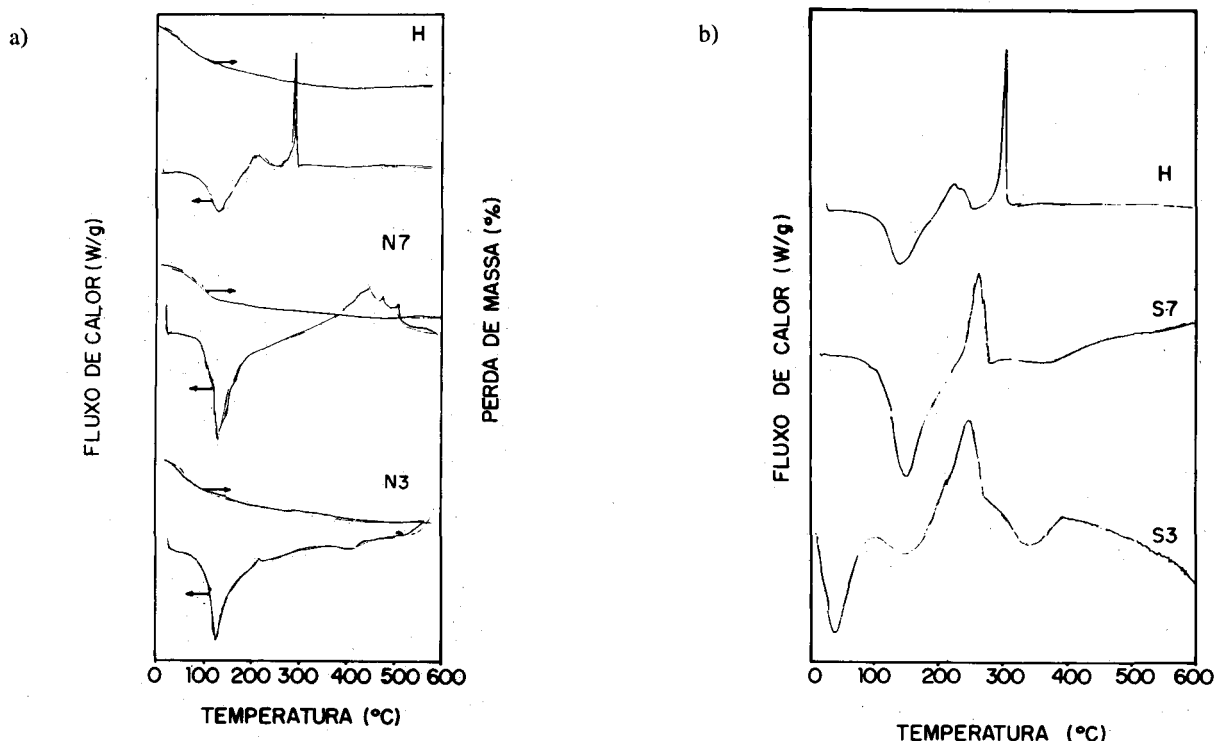


Figura 4. Termogramas de DSC e TG de óxidos de ferro contendo berílio, obtidos a partir do (a) nitrato ou (b) sulfato de berílio e calcinados a 500 e 700°C. Amostras N3, N7, S3 e S7: com Fe/Be= 3 e 7, respectivamente; N= preparado com nitrato de berílio; S= obtido a partir do sulfato. Amostra H= sem berílio.

Tabela 3. Atividade específica (a), atividade por área (a_s), seletividade (S) e razão molar Fe(II)/Fe(III) de óxidos de ferro, puros ou contendo berílio, aquecidos a 500 e 700°C

Amostra	T (°C)	Sal de berílio	Conversão (%)	a. 10 ⁵ (mol. g ⁻¹ .min ⁻¹)	a _s . 10 ⁶ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	S (%)	Fe (II) / Fe (III)
N3	500	Nitrato	5,5	9,0	1,6	94,5	0,07
	700		2,5	4,2	3,5	92,0	0,04
N7	500		3,9	6,3	2,5	94,8	0,02
	700		2,3	3,8	3,4	78,3	0,02
S3	500	Sulfato	5,7	9,3	1,3	94,7	0,07
	700		2,9	4,7	2,0	93,1	0,03
S7	500		4,5	3	2,2	93,3	0,06
	700		3,1	5,0	2,9	90,3	0,02
H	500	—	0,6	1,0	0,7	66,7	0,32
	700		0,4	0,6	0,8	50,0	0,35

T= temperatura de calcinação das amostras. Amostras N3, N7, S3 e S7: com Fe/Be=3 e 7; N= preparadas com nitrato de berílio; S= obtidas com sulfato. Amostra H= sem berílio

Os valores da razão Fe(II)/Fe(III), medidos após os testes catalíticos, mostraram que a presença do berílio dificulta a redução do Fe³⁺ para Fe²⁺, indicando que o sólido, durante a reação, é mantido na forma oxidada, altamente seletiva ao estireno^{9,12}. É geralmente aceito^{12,27} que a hematita é a fase ativa desses catalisadores e que a sua redução leva a uma perda da atividade catalítica.

Os catalisadores com Fe/Be= 3, e calcinados a 500°C, foram os mais ativos e seletivos, independentes do sal de berílio usado e apresentaram valores de atividade catalítica por área muito próximos. Entretanto, o sólido preparado a partir do sulfato é indicado como o mais promissor, para a reação de desidrogenação do etilbenzeno, devido à ação anti-sinterizante do sulfato que poderia levar a uma maior vida útil do catalisador.

CONCLUSÕES

A presença do berílio aumenta a atividade específica, a seletividade e a atividade catalítica por área de hematitas, em relação à desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. O aumento do teor do metal e a diminuição da temperatura de calcinação melhoram o desempenho dos catalisadores. A presença do dopante inibe a cristalização e sinterização dos sólidos e estabiliza a hematita, sob as condições da reação. Concluiu-se que o berílio atua como promotor textural e estrutural, nesses sistemas. Os catalisadores com Fe/Be=3, calcinados a 500°C, apresentaram o melhor desempenho, mas aqueles obtidos a partir do sulfato de berílio são indicados como os mais promissores, em virtude da ação anti-sinterizante do íon sulfato.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP pelo suporte financeiro, ao Professor Fernando Galembek pela ajuda na caracterização dos catalisadores e à Estireno do Nordeste S.A. pelo apoio nas análises cromatográficas. M.N.M.B. e M.F.A.C. agradecem à CAPES pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. R. M. Shreve; A. J. Brink; *Indústrias de Processos Químicos*; Editora Guanabara Koogan S. A.; Rio de Janeiro, 1997; p. 144.
2. Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Interscience; New York, 1984; vol. 21. p.170.
3. Kaeding, W. W.; *Catal. Rev. Sci.* **1983**, *8*, 307.
4. Cortês, A.; Seoane, J. L.; *J. Catal.* **1974**, *34*, 7.
5. Fujimoto, K.; Kunugi, T.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 319.
6. Ponzi, M. I.; Carrascul, A. L.; Castro, A. E.; Quirog, O. D.; Bezerra, A. M.; *Rev. Latinoam. Ing. Quim. Apl.* **1986**, *16*, 249.
7. Innes, R. A.; Swift, H. E.; *Chemtech.* **1981**, *3*, 244.
8. Halpern, M. J.; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5088.
9. Herzog, B. D.; Raso, H. F.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 187.
10. Rylander, P. N. In *Catalysis Science and Technology*; Anderson, J. R.; Boudart, M., Ed.; Springer-Verlog; Berlin, 1983; p.1.
11. Styles, A. B. In *Applied Industrial Catalysis*; Leach, B. E., Ed.; Academic Press; New York, 1983. p.137.
12. Lee, E. H.; *Catal. Rev. Sci.* **1973**, *8*, 285.
13. Coulter, K.; Goodman, D. W.; Moore, R. G.; *Catalysis Letters* **1995**, *31*.
14. Holmlid, L.; Engvall, K.; Aman, C.; Menon, P. G. In *New Frontiers in Catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis 19-24 July, 1992, Budapest, Hungary*; Guzzi, L. et al., Eds., Elsevier Science Publishers B. V.; 1993; p. 795.
15. Addiego, W. P.; Estrada, C. A.; Goodman, W.; Rosynek, M. P.; *J. Catal.* **1994**, *146*, 407.
16. Muhler, M.; Schlögl, R.; Reller, A.; Ertl, G.; *Catalysis Letters* **1989**, *2*, 201.
17. Matsui, J.; Sodesawa, T.; Nozaki, F.; *Appl. Catal.* **1991**, *67*, 179.
18. Pribil, R., *Analytical Applications of EDTA and Related Compounds*. Pergamon Press. 1965. p. 281.
19. V. Alexeev, *Análise Quantitativa*; Lopes da Silva Editora; Porto, 1979. p. 402.
20. Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, ficha 13-534.
21. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S., *Statistic for Experimenters*. John Willey and Sons, Inc. New York. 1978. p 150.
22. Gallagher, P. K.; Johnson, D. W.; Schrey, F.; Nitti, J. D.; *Ceramic Bulletin* **1973**, *52*, 842.
23. Gardalla, A. M.; Livingston, T. W.; *Thermochimica Acta* **1988**, *145*, 101.
24. Mackenzie, R. C.; Berggren, G. In *Differential Thermal Analysis*; Mackenzie, R. C., Ed.; Academic Press; London, 1970; p. 272.
25. Furuichi, R. and Ishi, T.; *Thermochimica Acta* **1988**, *145*, 101.
26. Wendlant, W. In *Thermal Methods of Analysis*; John Willey and Sons; New York, 1974; p. 146.
27. Couling, S. B.; Mann, S.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1713.