



Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

A INFLUÊNCIA DO COBRE NA REDUÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO EM PRESENÇA DE OXIGÊNIO SOBRE HEMATITA E ZIRCÔNIA

Hadma S. Ferreira¹, Ernesto A. Urquieta-González², Leandro Martins², José Luis Garcia Fierro³ e Maria do Carmo Rangel*

¹GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, CEP 40170-280, Salvador (Ba), Brasil. E-mail: * mcarmoy@ufba.br

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905 São Carlos (SP), Brasil.

³Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus UAM, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

Resumo

Os óxidos de nitrogênio são responsáveis por fenômenos de poluição global, tais como, o *smog* fotoquímico, a chuva ácida e formação do gás estufa. As maiores fontes de emissão de óxidos de nitrogênio são os processos de combustão em plantas industriais e sistema de exaustão de automóveis. Nas últimas décadas, a redução seletiva dos óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos (SCR-HC), em presença de oxigênio, tem sido extensivamente estudada como um processo promissor no controle das emissões de óxido de nitrogênio e apresenta a vantagem de remover também hidrocarbonetos. Considerando estes aspectos, neste trabalho avaliou-se a atividade de catalisadores à base de óxido de ferro e zircônio contendo cobre na SCR de óxidos de nitrogênio com propano. A atividade variou tanto na redução do NO, como na oxidação do propano em função do óxido usado como suporte do metal. A maior atividade foi observada para o catalisador à base de óxido de zircônio impregnado com cobre. Por outro lado, a hematita foi mais ativa na conversão do propano e inativa na redução do NO. A atividade de óxidos de metal de transição, na SCR de NO é afetada por fatores intrínsecos, como dispersão, coordenação e estados eletrônico local do íon metálico.

Palavras-Chave: zircônia, hematita, cobre, óxidos de nitrogênio

Abstract

Nitrogen oxides are responsible for the three of the photochemical smog, the acid rain, as well as the greenhouse effect, are related to nitrogen compounds. In the last decades several technologies have been proposed and used to reduce the emissions of nitrogen oxides from industries and automobiles. Among them, the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides by hydrocarbons, in oxygen presence, has been extensively studied as a potential process in NO_x emission control for diesel and lean-burn engines with the advantage of removing the hydrocarbons. By considering these aspects, the activity of iron oxide-based catalysts and copper-doped zirconia-based catalysts in the SCR of nitrogen oxides by propane was evaluated in this work. Hematite itself was almost inactive in NO reduction. The opposite was noted in the propane conversion. The most active catalysts in NO reduction were the samples doped with copper. It was concluded that zirconia-based catalysts are more promising catalysts to (SCR) of nitrogen oxides by hydrocarbons.

Keywords: zirconia, iron, copper, nitrogen oxides

1. Introdução

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) são subprodutos indesejáveis na combustão de combustíveis em caldeiras industriais, turbinas a gás e plantas de energia (Burch, 1997; Betta, 1997). Combustíveis contendo nitrogênio, como carvão e óleos derivados do petróleo, são convertidos em amônia ou cianeto de hidrogênio durante o processo de queima, que ao serem oxidados, geram o monóxido e o dióxido de nitrogênio. Esses óxidos são lançados na atmosférica e participam de uma série de reações, que contribuem para a formação do smog fotoquímico, precipitação ácida e formação do gás estufa (Acres, 1994).

Nos últimos anos, os processos de emissão de óxidos de nitrogênio durante a etapa de combustão, vem sendo investigados, com o objetivo de minimizar as emissões desses óxidos e reduzir os efeitos da poluição atmosférica (Forzatti, 2000). Entre as várias alternativas propostas, a redução catalítica seletiva, tem se mostrado mais eficiente e competitiva quando comparada a outras tecnologias (Heck, 1999). O enfoque das pesquisas nessa área, tem sido no desenvolvimento e emprego de catalisadores que removam simultaneamente óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos.

Dessa forma, o mecanismo de reação e as propriedades dos sítios ativos foram investigados sobre catalisadores contendo vários metais de transição como, platina, paládio, ferro, cobalto, níquel e cobre, suportados em zeolitas ou óxidos de vanádio e titânio. Shimizu et al. (2000) mostraram que fatores intrínsecos, tais como, dispersão, coordenação e estados eletrônico local do íon metálico, afetam a atividade de catalisadores de óxidos de metal de transição na redução seletiva com propano (C₃H₈-SCR). A atividade catalítica estaria intimamente relacionada à natureza química do metal de transição, que influenciaria a propriedade redox dos centros ativos.

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica do óxido de zircônio ou do óxido de ferro impregnado com cobre, na SCR de NO com propano e na presença de oxigênio.

2. Experimental

2.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por técnicas de precipitação seguida de impregnação com uma solução de sulfato de cobre 1 mol.L⁻¹. Na obtenção das amostras de hematita, 250 mL de uma solução de nitrato de ferro foi adicionada, simultaneamente com 250 mL de uma solução 25% de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, a um béquer contendo água, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. A primeira solução foi preparada por dissolução de 0,25 mol (101,0 g) de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) em 250 mL de água. Após a adição completa dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11, por adição de hidróxido de amônio. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água até que toda a espécie nitrato fosse removida. O hidrogel obtido foi seco em estufa a 120°C, durante 12 h. O sólido foi moído, peneirado com granulometria de 100 mesh e acondicionado em recipiente fechado.

As amostras à base de óxido de zircônio foram preparadas pela adição simultânea de uma solução aquosa de hidróxido de amônio 25% e de uma solução aquosa 13% de oxicloreto de zircônio, a um béquer contendo água. O sol obtido foi envelhecido por 24 h, em rotavapor. Após esse período, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min) e o sólido foi lavado com água até à completa remoção de íons cloreto. O gel foi seco ao ar, por 72 h e em estufa a 120°C, durante 12h.

Os hidróxidos de ferro ou de zircônio, obtidos na etapa anterior, foram dispersos em soluções aquosas de sulfato de cobre 1 mol.L⁻¹ e mantidos em repouso durante 3 h. Ao final desse período, os sólidos foram secos em estufa a 120°C, por 12 h e calcinados a 550°C, sob fluxo de ar, por 3 h, obtendo-se as Amostras Cu/ZS e Cu/HS.

Foram também preparadas amostras de hematita e de zircônia, sem impregnar para efeitos de comparação. A calcinação foi conduzida nas mesmas condições descritas, após o peneiramento do sólido.

2.2. Caracterização dos Catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectrometria de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), medida do teor de enxofre, análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), medidas de área superficial específica (Sg) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Os teores metálicos foram determinados com um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) ARL, modelo 3410. O teor de enxofre nas amostras foi determinado

utilizando-se um analisador elementar da Carlo Erba modelo EA112. Uma massa de 0,15g da amostra foi introduzida em um tubo de quartzo e aquecida a 900°C, sob atmosfera de oxigênio. O produto da combustão foi separado em coluna PorapaK, utilizando hélio como gás de arraste, e detectado por um detector de condutividade térmica a 65°C.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados num equipamento Siemens, modelo D500, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54051\text{\AA}$), com velocidade de varredura no goniômetro de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ e registrados no intervalo de $2\theta=10-90^\circ$.

As medidas de área superficiais específicas foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,30g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160°C, por 1h. As medidas foram conduzidas com uma mistura 30% N_2/He , à temperatura do nitrogênio líquido, usando o método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller).

Os termogramas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram obtidos com os precursores dos catalisadores em um aparelho Mettler Toledo TG/DTA 50. A amostra foi aquecida a uma velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de nitrogênio, até 1000°C. A amostra foi aquecida a uma velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de nitrogênio, até 1000°C.

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro FISIONS modelo Escalab 200R, com analisador de elétrons hemisférico e uma fonte de raios X $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu=1253,6\text{ eV}$). A energia de ligação do $\text{C}1s$ a 284,9 eV foi usada com referência interna.

2.3. Avaliação dos Catalisadores

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de redução catalítica de óxido nítrico com propano. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo contínuo e uma composição de alimentação de 0,3% NO , 1,8% O_2 , 0,3% C_3H_8 e He balanço (v/v). Foi empregada uma vazão total da mistura gasosa de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma massa de 0,15 g do catalisador. A temperatura de reação variou entre 150°C a 500°C. As amostras foram ativadas *in situ*, por aquecimento, sob fluxo de oxigênio, a 500°C, por 1h. Os produtos foram analisados em linha, com um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, usando uma coluna capilar ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, 30m x 0,32mm) e duas colunas empacotadas (Chromossorb 102 operando a -79°C e uma Hayesep D, ambas de 3m x 1,8"). A atividade catalítica foi calculada em função da conversão total de propano e da conversão de óxido nítrico em nitrogênio.

3. Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X das amostras (Figura 1) mostram que a estrutura da hematita não foi afetada pela presença do cobre. Entretanto, é conhecido que óxidos de ferro podem aceitar átomos estranhos em sua estrutura (Schwertman e Cornell, 1996). Os íons Cu^{2+} podem sofrer distorção na esfera de coordenação

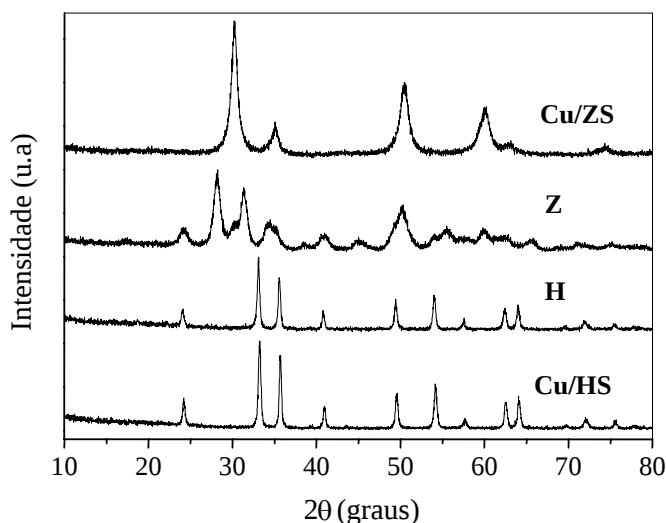


Figura 1. Difratogramas de raios X. HS= hematita sulfatada; ZS= zircônia sulfatada.

(efeito Jahn-Teller), e ocupar os sítios octaédricos substituindo os íons Fe^{3+} . Isto sugere, que esse cátion penetrou na rede da hematita, sem alterar os parâmetros da rede (Schwertman e Cornell, 1996). Por outro lado, a presença do cobre e do sulfato estabiliza a fase tetragonal da zircônio, em detrimento da fase monoclínica. Entretanto, não foi detectada nenhuma fase associada à compostos de cobre ou enxofre. Isto sugere que o cobre ou o enxofre estão presentes como espécies iônicas isoladas ou como pequenos agregados com tamanhos de partículas pequeno, ou como uma fase cristalina em pequena quantidade ou ainda como uma fase amorfa, em qualquer desses casos, a fase não seria detectável por difração de raios X.

A Tabela 1 mostra os resultados de área superficial específica. Observa-se que a presença do cobre e do enxofre levou a um aumento desse parâmetro. A presença de espécies sulfato, na rede do óxido metálico, que cria tensões e favorece a formação de partículas menores, diminuindo a razão tensão/superfície (Kustov et al., 1994). Entretanto, a presença de agregados de sulfato de cobre podem causa o bloqueio dos poros do sólido e diminuir a área superficial específica (Delahay et al., 1998).

Os resultados de análise química no sólido (ICP/OES) e na superfície (XPS) são mostrados na Tabela 1. Observa-se que as energias de ligação obtidas por XPS, apresentaram valores do nível $\text{Zr}3d5/2$ característicos do íon Zr^{4+} , do nível $\text{Fe}2p3/2$ característico do íon Fe^{3+} ; dos níveis $\text{S}2p$ e $\text{Cu} 2p3/2$ típicos das espécies SO_4^{2-} e Cu^{2+} , respectivamente.

Tabela 1. Área superficial específica (Sg) e razão atômica na superfície das amostras obtidas.

Amostras	Sg ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Cu/Zr (ICP)	Cu/Zr (XPS)	Cu/Fe (ICP)	Cu/Fe (XPS)	S/Zr (ICP)	S/Zr (XPS)	S/Fe (ICP)	S/Fe (XPS)
Z	52	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu/ZS	134	0,030	0,067	—	—	0,045	0,092	0,078	0,058
H	21	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu/HS	37	--	--	0,014	0,026	--	--	0,016	3,632

Os experimentos de XPS (Tabela 1) mostraram que a superfície do óxido de zircônio é composta pelas espécies ZrO_2 e SO_4^{2-} e não por $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$. A comparação da razão atômica S/Zr na superfície com aquele do volume do sólido mostra que o enxofre não está somente disperso na superfície mas também no volume do sólido. Comparando-se os resultados obtidos por DRX e XPS das amostras contendo cobre, indicam que os íons Cu^{2+} estão provavelmente localizados na rede cristalina da zircônio formando soluções sólidas ou isomorfos com

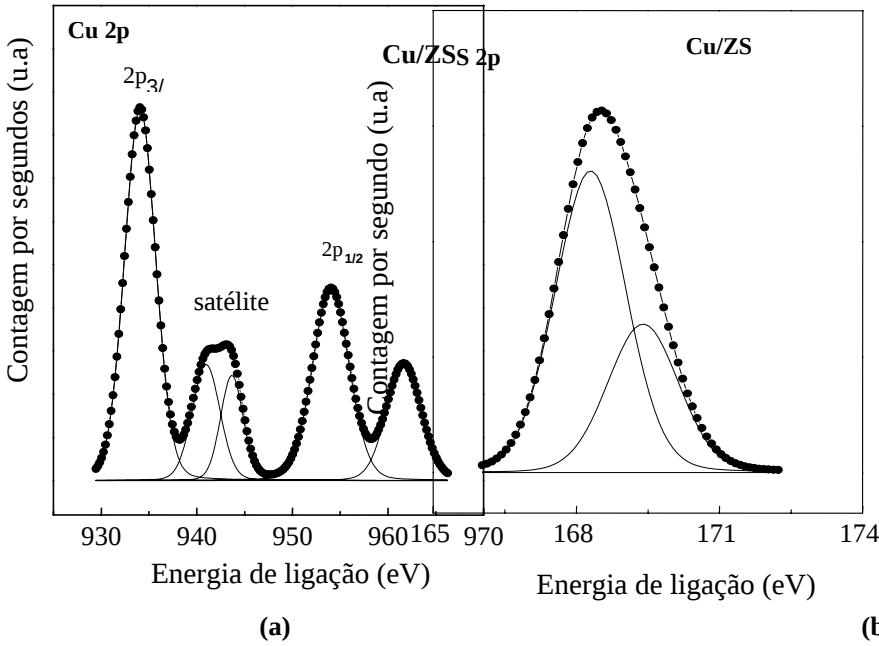


Figura 2. (a) Espectro do nível 2p cobre e (b) Espectro do nível 2p do enxofre. Amostra Cu/ZS

coordenação octaédrica (Severino, 1998; Agudo, 1992). A superfície é rica em Cu^{2+} , como demonstrado pela razão Cu/Zr, indicando uma tendência dessa espécie em se concentrar na superfície. Esse comportamento explica a maior atividade catalítica dessa amostra na reação de redução do óxido nítrico. Os valores de energia de ligação encontrados para o cobre indicam a presença de Cu^{2+} em ambiente octaédrico, mas não foi confirmada a presença de Cu^{2+} em ambiente tetraédrico ou a presença do composto CuO. Isto sugere que as espécies Cu^{2+} estão dispersas nos sítios de um octaedro distorcido de uma fase de óxidos mistos (Severino, 1998).

As curvas de conversão do propano e do óxido de nitrogênio em função do tempo (Figura 4) mostram que todas as amostras à base de zircônia foram ativas na reação de redução de óxido nítrico com propano exibindo máxima atividade à temperatura de reação entre 400 e 500°C. Entretanto, um comportamento inverso foi observado na conversão do propano. Por outro lado um comportamento inverso foi observado com as amostras à base de óxido de ferro. A presença de cobre aumentou o desempenho dos catalisadores nessa reação. O mecanismo de atuação do cobre nessa reação pode ser explicado com base na maior mobilidade eletrônica na ligação Cu-O (Shimizu et al., 2000). A transição eletrônica do nível Cu 1s dos orbitais moleculares antiligante

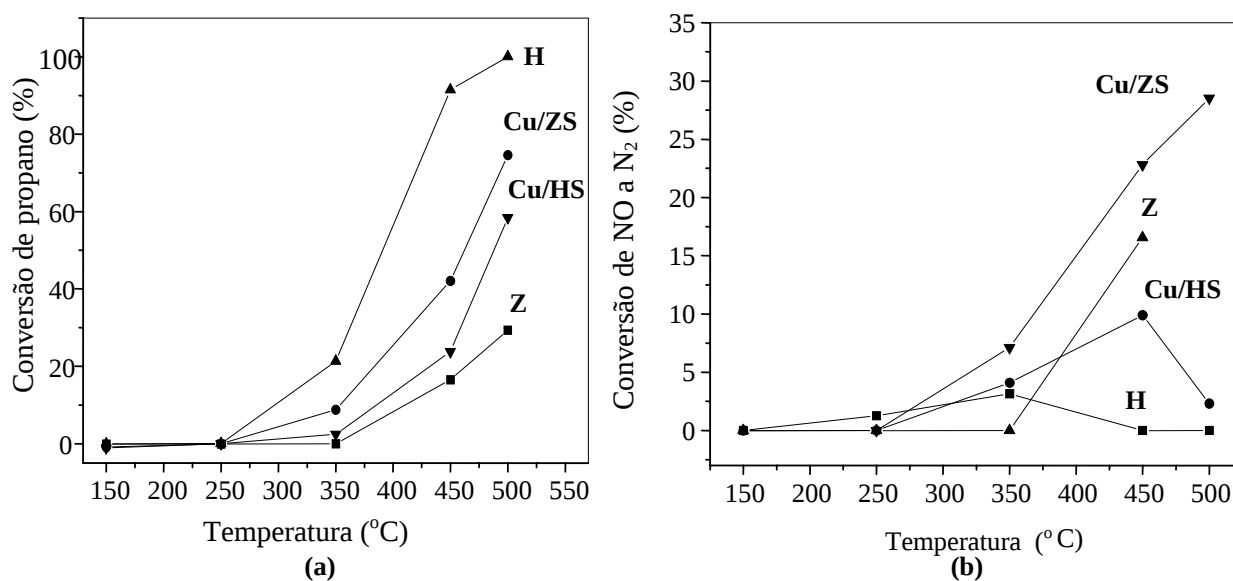


Figura 4. (a) Conversão de propano e (b) Conversão de NO a N_2 em função da temperatura. Condições de reação: 0,3% NO, 1,8% O_2 , 0,3% C_3H_8 , balanço.150 mg de catalisador e vazão total de 50mL.min⁻¹(GHSV= 12000 h⁻¹).

não ocupados dão origem à orbitais Cu4p e O2p. Dessa forma, orbitais moleculares antiligantes de alta densidade e a maior mobilidade na ligação Cu-O, seriam responsáveis pela alta atividade na reação de redução de óxido nítrico (Burch e Hollins, 1992). A natureza da matriz, tal como redutibilidade, influenciam na atividade das espécies Cu^{2+} . A matriz mais redutível, e a maior mobilidade da ligação Cu-O, leva à alta reatividade desses catalisadores na reação de redução de óxido nítrico. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, em que observou-se que catalisadores à base de óxidos sulfatados, impregnados com cátions de metal de transição, aumentam a atividade desses catalisadores na redução catalítica de óxido nítrico por hidrocarbonetos (Shimizu et al., 2000). Todavia, fatores intrínsecos como dispersão, coordenação e estados eletrônico local do íon metálico, afetam a atividade de óxidos de metal de transição na reação de redução de óxido nítrico com propano. Ao mesmo tempo, a transferência de carga dos átomos de zircônio para os átomos de cobre reforça a ligação Cu-O entre o cobre e as espécies sulfatos na superfície. Essa ligação, aumenta a estabilidade térmica das espécies sulfato na superfície e aumentam a atividade catalítica (Agudo et al., 1992).

5. Conclusões

Os catalisadores à base de óxido de zircônio apresentam maior atividade na reação de redução de NO usando propano que os catalisadores a base de ferro. Esses catalisadores são, mais promissores nessa reação exibindo elevados valores de conversão de propano a 500°C. A presença do cobre nas amostras altera as propriedades do suporte óxido e aumenta a atividade catalítica da hematita e da zircônia em ambas as reações, sugerindo que a presença de sítios ácidos fortes desfavorece a conversão de propano, paralelamente à conversão de óxido nítrico a nitrogênio. O desempenho desses catalisadores está relacionado à presença de sítios ácidos

fortes e a presença das espécies Cu^{2+} livres na superfície do catalisador. Por outro lado, as propriedades redox da zircônia confere a esse sólido melhores características que o torna o suporte mais adequado para o cobre na redução do NO que a hematita.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, FINEP e CNPq.

8. Referências

- ACRES, G.J.K. The Application of catalysis technology to pollution control. Persp. Catal., THOMAS, J. M.; ZARAMARAMAW, R. J. (eds.), U.K: Blackwell Sc. Public. 1994.
- AGUDO, A.L.; PALACIOS, J.M.; FIERRO, J.L.G.; LAINE, J.; SEVERINO, F. Activity and Structural Changes of Aluminum-Supported CuO and CuCr_2O_4 Catalysts during Carbon Monoxide Oxidation in The Presence of Water. *Appl. Catal. A*, v.91 p.43-55, 1992.
- BETTA, R.A.D. Catalytic combustion gas turbine systems: the preferred technology for low emissions electronic power production and Co-generation. *Catal. Today*, v.35, p.129-135, 1997.
- BURCH, R.; HOLLINS, P. The Nature of Active Centers in Catalysis by Metals. *Catal. Today*, v.12, p.107-111, 1992.
- BURCH, R. Low NOx options in catalytic combustion and emission control. *Catal. Today*, v.35, p.27-36, 1997.
- DELAHAY, G.; ENSUQUE, E.; COQ, B.; FIGUÉRAS, F. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by n-decane on Cu/Sulfated-Zirconia in Oxygen Rich Atmosphere: Effect of Sulfur and Copper Contents. *J. Catal.*, v.175, p.7-15, 1998.
- FORZATTI, P. Environmental catalysis for stationary applications. *Catal. Today*, v.62, p.51-65, 2000.
- HECK, R.M.; FARRAUTO, R.J. Catalytic air pollution control commercial Technology. New York: van Nostrand Reinhold, 1995, p.175.
- KUSTOV, L.M.; KAZANSKY, V.B.; FIGUERAS, F.; TICHIT, D. Investigation of The Acidic Properties of ZrO_2 Modified by SO_4^{2-} Anions. *J. Catal.*, v.150, p.143-149, 1994.
- SCHWERTMAN, U.; CORNELL, R.M. Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization. VCH, P.B.Box, CH Basel Switzerlabad.
- SEVERINO, F.; BRITO, J.L.; LAINE, J.; FIERRO, J.L.G.; AGUDO, A.L. Nature of Copper Active Sites in the Carbon Monoxide Oxidation on CuAl_2O_4 and CuCr_2O_4 Spinel Type Catalysts. *J. Catal.*, v.177, p.82-95, 1998.
- SHIMIZU, K.; MAESHIMA, H.; KAWABATA, H.; YOSHIDA, H.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Molecular Basis for the Design of Transition-Metal Oxide Catalysts for Selective Catalytic Reduction of No by Hydrocarbons. In: *Stud. Surf. Scie. Catal.*, v.130, p.1403, 2000.