

**SILVIA MARIA DA SILVA EGUES**

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 NA DECOMPOSIÇÃO DIRETA DO  
MONÓXIDO DE NITROGÊNIO**

**Dissertação apresentada como  
requisito parcial à obtenção do grau  
de Mestre.**

**Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Departamento de  
Engenharia Química, Universidade  
Federal de Santa Catarina.**

**Orientador: Prof. Nivaldo Cabral  
Kuhnen.**

**FLORIANÓPOLIS**

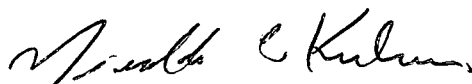
**1996**

SILVIA MARIA DA SILVA EGUES

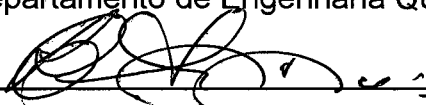
UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 NA DECOMPOSIÇÃO DIRETA DO MONÓXIDO  
DE NITROGÊNIO

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina pela Comissão formada pelos professores:

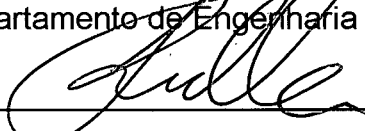
Orientador:



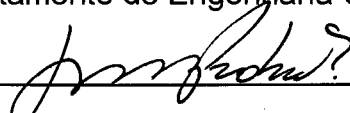
Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
Departamento de Engenharia Química - UFSC



Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Departamento de Engenharia Química - UFSC



Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Departamento de Engenharia Química - UFSC



Prof. Dr. Luiz Fernando Probst  
Departamento de Química - UFSC

Florianópolis, 28 de agosto de 1996

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Sérgio e Josenilde,  
e aos irmãos, Sérgio e Sandro,  
pelo amor e incentivo, que dão forças para enfrentar os desafios e merecer as  
conquistas;*

*Ao Cláudio Dariva  
pelo companheirismo e incentivo durante este trabalho e pelo amor, carinho e  
alegria de todos os dias.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen pela oportunidade de realizar este trabalho e pela orientação.

Ao Prof. Humberto Jorge José pelo apoio na utilização do cromatógrafo de gás e pela co-orientação.

Ao Prof. Ernesto Raiser Neto pela utilização das dependências e equipamentos do Laboratório de Engenharia Ambiental do Depto. de Engenharia Química da UFSC.

Ao Prof. Humberto Gracher Riela pelas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e teores de cobre e cério.

À Química Valdete Wronski Ricardo pelo indispensável apoio técnico e amizade durante este trabalho.

Ao bolsista CNPq Michael Peterson por me acompanhar neste trabalho com interesse, dedicação e bom humor.

Ao Dagoberto Tagliapietra pelo pronto atendimento aos serviços de vidraria.

Ao Técnico Sandro Santos de Souza pela atenção e boa vontade sempre que necessário.

Ao Prof. Jorge Herbert Echude da Silva pelo incentivo e utilização da prensa hidráulica do LABMAT - Depto. de Engenharia Mecânica da UFSC.

Ao Yiu Lau Lam, DICAT/CENPES/PETROBRÁS, pelo fornecimento das amostras de zeólitas tipo ZSM-5.

Aos servidores Edivilson Silva, Salete de Aquino, Expedita Maria de Moraes e Eiza dos Santos pela atenção e amizade.

À Vanda Jourdan pela correção ortográfica e gramatical desta dissertação.

Ao Engenheiro Químico Cláudio Dariva pelo suporte no planejamento dos experimentos.

Aos amigos Ana Karina, Adriano, Alexandre, Ciumara, Daniela, Débora, Denise, Dora, Giane, Goreti, Kristopher, Lindomar, Liziane, Márcia, Márcio, Paula, Rodrigo, Sandro, Tio e Vladimir que preencheram estes anos com carinho e alegria.

À família Renata, Vanda e Renato Jourdan, que me receberam como filha e participaram deste trabalho desde o princípio, pelos ensinamentos e maravilhosos momentos juntos.

Ao Masakazu Iwamoto pela doação do reator de quartzo e válvulas de seis vias.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>xiii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1 ZEÓLITAS .....	4
2.1.1 Definição e Características Gerais .....	6
2.1.2 Aplicação Industrial das Zeólitas .....	8
2.2 ZEÓLITAS ZSM-5 .....	10
2.3 O MONÓXIDO DE NITROGÊNIO .....	12
2.3.1 Fontes de Óxidos de Nitrogênio .....	13
2.3.2 Formação de Óxidos de Nitrogênio .....	14
2.3.3 Propriedades Termodinâmicas e Físico-Químicas do NO .....	16
2.3.4 Efeitos Nocivos do NO sobre a Saúde e o Meio Ambiente .....	17
2.3.5 Métodos para Remoção de NO e seus Problemas .....	18
2.4 REMOÇÃO DE NO POR DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA .....	23
2.4.1 Breve História da Decomposição Catalítica do NO .....	24
2.4.1.1 Metais nobres .....	25

2.4.1.2 Óxidos metálicos e com estrutura perovskita.....	26
2.4.1.3 Zeólitas trocadas ionicamente com cobre.....	28
2.4.2 Decomposição de NO sobre Zeólitas ZSM-5 Trocadas Ionicamente com Cobre .....	29
2.4.2.1 Propriedades catalíticas das zeólitas ZSM-5 trocadas ionicamente com cobre (Cu-ZSM-5).....	29
2.4.2.2 Mecanismo de reação para a decomposição do NO .....	35
2.4.3 Zeólitas Trocadas com Íons Cério (Ce-zeólita).....	38
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
3.1 OS CATALISADORES .....	41
3.1.1 Troca Iônica .....	42
3.1.1.1 Troca iônica com íon cobre.....	44
3.1.1.2 Troca iônica com íon cério.....	44
3.2 GASES.....	45
3.3 VARIÁVEIS E REGIÃO EXPERIMENTAL ESTUDADAS.....	45
3.3.1 Temperatura.....	46
3.3.2 Tempo de Contato .....	47
3.3.3 Concentração de NO .....	47
3.3.4 Planejamento Experimental .....	48
3.4 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
3.4.1 Descrição do Equipamento .....	49
3.4.2 Procedimento Experimental .....	56
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1 ZEÓLITA Na-ZSM-5-60 .....	59

4.1.1 Efeito da Temperatura .....	60
4.2 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-60 .....	62
4.2.1 Efeito da Temperatura .....	63
4.2.2 Efeito do Tempo de Contato .....	65
4.2.3 Efeito da Concentração de NO .....	67
4.3 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-26 .....	69
4.3.1 Efeito da Temperatura .....	70
4.3.2 Efeito do Tempo de Contato .....	72
4.3.3 Efeito da Concentração de NO .....	74
4.4 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-67 .....	75
4.4.1 Efeito da Temperatura .....	77
4.4.2 Efeito do Tempo de Contato .....	79
4.4.3 Efeito da Concentração de NO .....	81
4.5 ZEÓLITA Ce-ZSM-5-60 .....	82
4.5.1 Efeito da Temperatura .....	83
4.6 COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES DAS ZEÓLITAS Cu-ZSM-5 COM DIFERENTES SAR .....	85
4.6.1 Temperatura de Reação .....	86
4.6.2 Tempo de Contato .....	87
4.6.3 Concentração de NO .....	88
4.7 COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES DAS ZEÓLITAS ZSM-5-60 COM DIFERENTES ÍONS TROCADOS .....	90
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>92</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	92



5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	96
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>96</b>

## LISTA DE TABELAS

1	Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros (GIANNETTO, G., 1993).....	8
2	Constante de equilíbrio, $K_p$ , versus temperatura para a reação $2 \text{ NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{ NO}_2$ (BARIN e KNACKE, 1973 apud HARRISON et al., 1982).....	15
3	Constantes moleculares e propriedades físicas do NO (JONES, 1973 apud HARRISON et al., 1982).....	17
4	Trabalhos realizados em decomposição de NO sobre catalisadores de metais nobres (IWAMOTO e HAMADA, 1991). ....	26
5	Trabalhos realizados em decomposição de NO sobre óxidos metálicos (IWAMOTO e HAMADA, 1991). ....	27
6	Atividade catalítica para decomposição do NO de metais nobres suportados em alumina, óxidos metálicos, óxidos tipo perovskita e zeólitas Cu-ZSM-5* (IWAMOTO e HAMADA, 1991). ....	28
7	Atividades catalíticas para decomposição do NO de zeólitas ZSM-5 (SAR = 50) trocadas com vários íons metálicos (IWAMOTO, 1990).....	32
8	Conversões máximas de NO observadas para ZSM-5 trocada com vários íons na redução catalítica por propeno (YOKOYAMA e MISONO, 1994a).....	39
9	Zeólitas empregadas na decomposição do NO e respectiva procedência.....	41

10	Efeito da adição de base no nível de troca iônica e atividades catalíticas de zeólitas Cu-ZSM-5 (IWAMOTO et al. 1990).....	43
11	Condições experimentais para estudo da decomposição do NO sobre zeólitas ZSM-5.....	48
12	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Na-ZSM-5-60, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	61
13	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	64
14	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a T = 500 °C e NO/He = 3,0 %.....	66
15	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a T = 500 °C e $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> .....	67
16	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	71
17	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a T = 450 °C e NO/He = 3,0 %.....	73
18	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a T = 450 °C e $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> .....	74
19	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	78
20	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a T = 350 °C e NO/He = 3,0 %.....	79
21	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a T = 350 °C e $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> .....	81

22	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Ce-ZSM-5-60, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	84
----	---	----

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- 1 Tetraedro  $TO_4$ , onde: ● átomo T e O átomo de oxigênio (MONTEIRO, 1995). 6
- 2 Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5 (GATES, 1992). ..... 11
- 3 Sistema de canais da zeólita ZSM-5 (GIANNETTO, 1993). ..... 12
- 4 Química do NO na atmosfera (COX e PENKETT, 1983 apud ARMOR, 1992) 16
- 5 Conversão de NO, CO e hidrocarbonetos para um conversor automotivo como função da razão ar/combustível (GANDHI e SHELEF, 1987). ..... 22
- 6 Dependência da reação de decomposição do NO com a temperatura sobre Cu-ZSM5-23,3-143 a  $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $P_{NO} = 1,0 \%$  (IWAMOTO, 1990). ..... 30
- 7 Influência do nível de troca com íons  $Cu^{2+}$  na atividade catalítica de várias zeólitas, ZSM-5-23,3, M-10, Y-5,2 e X-2,1. A temperatura de reação foi 823 ou 873 K e o tempo de contato foi  $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  (IWAMOTO, 1990). ..... 33
- 8 Correlação entre nível de troca com íons cobre e as conversões do NO em  $N_2$  e  $O_2$ .  $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de contato  $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ ,  $P_{NO} = 1,0 \%$ , catalisador = ZSM-5-23,3 (IWAMOTO, 1990). ..... 34
- 9 Dependência do grau de conversão do NO com a pressão parcial de NO e o tempo de contato. (A)  $T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (B)  $T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $0,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (C)  $T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $0,025 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (D)  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ . Catalisador = Cu-ZSM-5-23,3-122 (IWAMOTO, 1991). ..... 35

10	Espectro de infravermelho observado à temperatura ambiente sobre Cu-ZSM-5-81 (IWAMOTO, MIZUNO e YAHIRO, 1991).....	36
11	Unidade experimental para decomposição catalítica do NO.....	50
12	Reator.....	51
13	Cromatograma de nitrogênio puro.....	53
14	Cromatograma de mistura NO/He 3 %.....	54
15	Cromatograma dos gases após reação de decomposição do NO.....	55
16	Difração de raios X para a zeólita Na-ZSM-5-60.....	59
17	Micrografia da zeólita Na-ZSM-5-60 com aumento de 35 vezes.....	60
18	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Na-ZSM-5-60, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	61
19	Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-60.....	62
20	Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-60 com aumento de 35 vezes.....	63
21	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	65
22	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a $T = 500$ °C e NO/He = 3,0 %.....	67
23	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a $T = 500$ °C e $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> .....	68
24	Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-26.....	69
25	Micrografia da zeólita ZSM-5-26 com aumento de 36 vezes.....	70
26	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a $t_c = 2,0$ g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	72

27	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a T = 450 °C e NO/He = 3,0 %.....	73
28	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a T = 450 °C e tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> .....	75
29	Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-67.....	76
30	Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-67 com aumento de 34 vezes.....	77
31	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	79
32	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a T = 350 °C e NO/He = 3,0 %.....	80
33	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a T = 350 °C e tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> .....	82
34	Difração de raios X para a zeólita Ce-ZSM-5-60.....	83
35	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Ce-ZSM-5-60, a tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	85
36	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	86
37	Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a NO/He = 3,0 %.....	88
38	Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> .....	89
39	Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre ZSM-5-60 com diferentes íons trocados, a tc = 2,0 g.s.cm <sup>-3</sup> e NO/He = 3,0 %.....	91

## RESUMO

O monóxido de nitrogênio é um dos poluentes mais significativos do ar atmosférico e atualmente sua remoção dos gases de exaustão de automóveis e queimadores industriais é um grande desafio a ser vencido. O monóxido de nitrogênio é termodinamicamente instável a baixas temperaturas, relativo ao  $N_2$  e ao  $O_2$ , e por isso sua decomposição catalítica é o método mais simples e barato para a remoção de NO de suas fontes de emissão. Grande parte das tentativas para desenvolver catalisadores de decomposição de NO tem lidado com metais nobres, óxidos de metais, óxidos mistos e zeólitas. Entretanto, as zeólitas ZSM-5 trocadas ionicamente com cobre mostraram-se as mais adequadas para a reação. É muito desejável, portanto, aumentar a atividade catalítica das Cu-zeólitas para desenvolver um novo processo para remoção de NO. Este trabalho pretendeu contribuir para a obtenção de catalisadores mais ativos para a decomposição do NO e apresenta a atividade catalítica das zeólitas ZSM-5, com diferentes razões molares de sílica/alumina (SAR), trocadas ionicamente com cobre e com cério. A reação de decomposição catalítica do NO foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo em fluxo. Foi usada uma massa de 1,0 g de zeólita para cada conjunto de experimentos. A mistura reagente continha 1,0-5,0 % em volume de NO em hélio. A taxa de fluxo total variou de 30-60 ml/min. A temperatura foi gradativamente aumentada entre 250-650 °C e o tempo de contato (massa / fluxo) foi de 1,0-2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>. A composição do gás foi analisada antes e após a reação por cromatografia gasosa usando peneira molecular 5A. A atividade catalítica para a remoção do NO foi calculada em termos de conversão de NO a  $N_2$ , após ser atingido o estado estacionário. As atividades das Cu-ZSM-5 iniciaram-se por volta de 300 °C alcançando seu máximo a 400-500 °C, a temperaturas mais altas a atividade decaiu. O tempo de contato onde houve maior conversão foi de 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> com concentração de NO/He no gás de alimentação de 3,0 %. A atividade das zeólitas demonstrou forte dependência com o SAR, aumentando com a diminuição deste. A zeólita trocada com íon cério não apresentou atividade catalítica nas condições de reação empregadas. A zeólita Cu-ZSM-5 com SAR = 26,5 foi a mais ativa para a decomposição, com 60% de conversão de NO em  $N_2$  a 450 °C. Os resultados para a Cu-ZSM-5 com SAR = 60 e Cu-ZSM-5 com SAR = 67 foram 47,98 % (500 °C) e 21,31 % (350 °C), respectivamente.



## ABSTRACT

Nitrogen monoxide is one of the highly significant pollutants of the atmosphere and, therefore, its removal from automotive and industrial boilers exhaust gases is a big target to be achieved. It is well known that NO is thermodynamically unstable relative to N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at low temperatures and its catalytic decomposition is the simplest and cheapest method for its removal from its sources. The major attempts to develop NO decomposition catalysts have dealt with noble metals, metals oxides, perovskites and zeolites. However, among these catalysts, copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites are the most suitable for the reaction. It would be very desirable to enhance the catalytic activity of Cu-zeolites to develop a new process for the removal of NO from exhaust streams. This work intends to contribute to obtain more active NO decomposition catalysts and introduces catalytic activities of copper and cerium ion-exchanged ZSM-5 zeolites with different silica/alumina ratio (SAR). The NO decomposition reaction was carried out in a fixed-bed flow reactor made of quartz tube. It was placed 1,0 g of zeolite in the reactor for every set of experiments. A gas mixture of NO (1,0-5,0 %) and He (balance) was fed at a flow rate of 30-60 ml/min. The contact time was varied from 1,0-2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>. The reaction temperature was increased stepwise from 250-650 °C. The gas composition was analyzed by gas chromatography using molecular sieve 5A column. The activity was evaluated in terms of the conversion of NO into N<sub>2</sub> after the reaction reached a steady state. The activities of the Cu-ZSM-5 zeolites have started around 300 °C and reached a maximum at 400-500 °C, at higher temperatures the conversion decayed. The best results were found with contact time of 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> and NO/He concentration of 3,0 %. The zeolites activities have shown a strong dependency on SAR and increased with SAR reduction. The zeolite ion-exchanged with cerium have shown no activity under these reaction conditions. The Cu-ZSM-5 with SAR = 26,5 was the most active zeolite for the decomposition reaching 60 % of NO conversion into N<sub>2</sub> at 450 °C. The results for Cu-ZSM-5 with SAR = 60 and Cu-ZSM-5 with SAR = 100 were 47,98 % (500 °C) and 21,31 % (350 °C) respectively.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Como resultado da variedade de atividades humanas, como por exemplo agricultura, transporte e processos industriais, um grande número de diferentes poluentes são emitidos na atmosfera.

A queima de combustíveis fósseis produz uma gama de poluentes atmosféricos, tais como, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não reagidos (HC), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e material particulado. Atualmente, um dos maiores problemas é a remoção dos óxidos de nitrogênio das suas fontes de emissão pois, através da sua interação com outros poluentes, especificamente hidrocarbonetos, o  $\text{NO}_x$  provoca sérios problemas ambientais como chuva ácida e neblina fotoquímica, aumenta os níveis de ozônio troposférico e produz peroxiacetilnitrato. Mais de 95 % do  $\text{NO}_x$  emitido está sob a forma de NO.

Os processos de redução catalítica usando  $\text{NH}_3$  (redução seletiva) e hidrocarbonetos (redução não-seletiva) têm sido aplicados amplamente como métodos para remoção de NO, entretanto, apresentam algumas desvantagens. A redução catalítica seletiva possui o inconveniente do alto custo de sua instalação e operação e da estocagem da amônia não reagida. A redução não-seletiva é empregada nos conversores catalíticos automotivos e tem como limitação o uso de

metais nobres nos catalisadores, eficiência numa razão de ar/combustível muito limitada e baixa resistência a altas temperaturas ( $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O monóxido de nitrogênio é termodinamicamente instável, em relação ao  $\text{N}_2$  e ao  $\text{O}_2$ , a baixas temperaturas e a decomposição catalítica seria o método mais simples e barato para sua remoção das correntes de exaustão. Entretanto, até o momento nenhum catalisador de consistente alta atividade foi encontrado, exceto alguns descritos aqui posteriormente.

As tentativas para desenvolver catalisadores de decomposição utilizaram metais nobres, óxidos metálicos, óxidos mistos e zeólitas. Estas últimas mostraram-se as mais ativas, principalmente a zeólita ZSM-5 trocada ionicamente com cobre. A Cu-ZSM-5 é também um dos melhores catalisadores para a redução do NO por hidrocarbonetos.

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos que têm grande porosidade. Possuem canais e cavidades regulares e uniformes, cujas dimensões variam de uma zeólita para outra. A aplicação das zeólitas em processos industriais é determinada por sua grande área superficial, seletividade geométrica, seletividade eletrostática e capacidade de troca iônica, além da grande estabilidade térmica.

A zeólita Ce-ZSM-5 foi recentemente reportada como bastante ativa para a redução do NO por hidrocarbonetos em presença de oxigênio. Entretanto, a revisão da literatura demonstrou a ausência de estudo sobre a atividade da Ce-ZSM-5 para a reação de decomposição do NO. Como a Cu-ZSM-5 apresentou ótima atividade tanto para redução como para a decomposição, resolveu-se, neste trabalho, avaliar a atividade da Ce-ZSM-5 para a decomposição do NO.

Como objetivos deste trabalho pode-se destacar:

-Contribuir para a obtenção de catalisadores mais ativos para a decomposição do NO, investigando zeólitas ZSM-5 com diferentes razões molares de sílica/alumina em sua estrutura, trocadas com íons cobre e cério.

-Avaliação dos efeitos de temperatura, tempo de contato e concentração de NO no gás de alimentação sobre a conversão do NO em N<sub>2</sub>, à pressão ambiente;

-Avaliação dos efeitos da razão molar sílica/alumina e dos cátions trocados sobre a conversão do NO em N<sub>2</sub>.

No **Capítulo 2**, é feita uma breve revisão sobre as zeólitas, com enfoque especial para a ZSM-5. Comenta-se sobre o NO, suas características e efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, e apresentam-se os métodos de remoção desenvolvidos. Uma seção é destinada à decomposição direta sobre zeólitas ZSM-5 trocadas ionicamente com cobre.

No **Capítulo 3**, apresentam-se os catalisadores e a metodologia de troca iônica empregada, é justificada a escolha das variáveis e da região experimental a serem estudadas e o plano experimental é apresentado. A seguir, faz-se a descrição do equipamento e do procedimento experimental.

No **Capítulo 4**, são apresentados os resultados e a discussão da influência das variáveis em estudo na conversão do NO em N<sub>2</sub> sobre as zeólitas ZSM-5 trocadas com íons cobre e cério.

No **Capítulo 5**, as conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Entre os catalisadores citados na literatura utilizados na reação de decomposição do NO, os que apresentaram melhor desempenho, em termos de conversão do NO em N<sub>2</sub>, foram as zeólitas, especialmente a ZSM-5 (HAMADA et al., 1988 e HAMADA et al., 1990 apud IWAMOTO, 1990; IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Será feito aqui, um breve histórico sobre as zeólitas, suas características gerais e aplicações industriais. Particularmente sobre a ZSM-5, zeólita utilizada neste trabalho, serão apresentados alguns comentários sobre sua estrutura, tendo em vista que muitas das suas propriedades catalíticas são justificadas por esta.

#### 2.1 ZEÓLITAS

O termo zeólita foi primeiramente usado pelo pesquisador sueco Crönsted em 1756 quando, ao fazer experimentos com um mineral natural, observou que este apresentava o fenômeno de intumescência, parecia ebulir e fundir simultaneamente sob aquecimento. A palavra deriva do grego *zein* (ebulir) + *lithos* (pedra) (SEGOVIA, 1993).

Hoje em dia, o termo é usado para designar um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (GIANNETTO, 1993).

Em 1862, St. Claire Deville registrou a primeira síntese hidrotérmica de uma zeólita, a levinita. Em 1932, com a descoberta da propriedade da adsorção seletiva, McBain introduziu a expressão *peneira molecular* para designar as zeólitas. A partir de meados dos anos 30, Barrer começou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas. No início dos anos 50, pesquisadores da Union Carbide Corporation sintetizaram algumas das zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y, as quais foram utilizadas para secagem de gases refrigerantes e gás natural. Em 1962, a Mobil Oil introduziu o uso da zeólita sintética Y como um catalisador de craqueamento e, na segunda metade da década de 60, registrou a síntese de zeólitas ricas em Si, como a Beta e a ZSM-5 (MFI), usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura (MONTEIRO, 1995).

Atualmente, são conhecidas cerca de duzentas estruturas zeolíticas topologicamente diferentes e variações em sua composição intra e extra-reticular tornam difícil quantificar com precisão estes sólidos. (SEGOVIA, 1993).

### 2.1.1 Definição e Características Gerais

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos, cuja estrutura é formada pela combinação tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , unidos entre si por átomos de oxigênio comuns (GIANNETTO, 1993). Os átomos de Al e Si (átomos T) situam-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio nos vértices (FIGURA 1) (MONTEIRO, 1995). Tal arranjo, como consequência da diferença entre as valências dos Si (+4) e Al(+3), gera uma carga negativa em excesso por cada átomo de Al na rede. Este excesso de carga negativa deve ser compensado por cátions para manter a eletroneutralidade da estrutura (SEGOVIA, 1993).

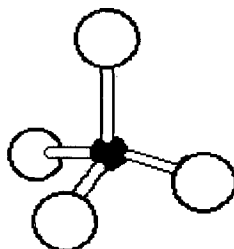
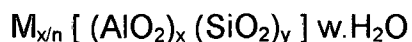


FIGURA 1 - Tetraedro  $\text{TO}_4$ , onde: ● átomo T e O átomo de oxigênio (MONTEIRO, 1995).

A composição química das zeólitas, por cela unitária, pode ser representada de acordo com a seguinte fórmula geral:



onde **M** é o cátion de valência *n*; **w** é o número de moléculas de água e (**x + y**) representa o número total de sítios tetraédricos metálicos (sítios T).

A relação *y/x* (Si/Al) exerce uma grande influência sobre as propriedades físico-químicas, principalmente sobre as propriedades catalíticas, destes materiais (SEGOVIA, 1993).

Nas zeólitas naturais, o cátion **M** freqüentemente é sódio, potássio, magnésio ou bário. Nas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, La<sup>+3</sup>, cátions orgânicos diversos). Além disso, segundo a regra de LOEWENSTEIN (1954), apud MONTEIRO (1995), dois tetraedros de Al não podem ser vizinhos, isto é, em uma zeólita a razão Si/Al ≥ 1 ou SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*silica-alumina ratio*, SAR, razão sílica-alumina) ≥ 2 (MONTEIRO, 1995).

Uma característica muito importante das zeólitas é sua grande porosidade. Possuem canais e cavidades regulares e uniformes, cujas dimensões variam de uma zeólita para outra. Considera-se que estas aberturas são de dimensões moleculares, pois suas medidas (3-13 Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de moléculas. Dentro destes canais e cavidades encontram-se os cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa (GIANNETTO, 1993).



O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores que eles penetrem no seu interior deu origem à expressão peneiras moleculares (MONTEIRO, 1995).

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros, como mostra a TABELA 1.

TABELA 1 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros (GIANNETTO, G., 1993).

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
poro extragrande	$\geq 14$	$9 < \varnothing$	AIPO-54 (VPI-5)
poro grande	12	$6 < \varnothing < 9$	Y, ZSM-20, SAPO-5
poro médio	10	$5 < \varnothing < 6$	ZSM-5, ZSM-11
poro pequeno	8	$3 < \varnothing < 5$	A, Erionita, SAPO-34

### 2.1.2 Aplicação Industrial das Zeólitas

A aplicação das zeólitas em processos industriais é determinada por sua grande área superficial (até 1200 m<sup>2</sup>/g), seletividade geométrica, seletividade eletrostática e capacidade de troca iônica, além da grande estabilidade térmica. As zeólitas são utilizadas como adsorventes (zeólita A), trocadores iônicos (zeólitas A, X) e catalisadores e/ou suportes de catalisadores (ZSM-5, Y, MOR) (GIANNETTO, 1993).

#### a) Adsorventes

As zeólitas são empregadas como adsorventes em processos de purificação, tais como: purificação de gás natural (remoção de enxofre), purificação de gases industriais (adsorção de  $\text{CO}_2$  e água), anticontaminantes ambientais (adsorção de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  provenientes da combustão da gasolina). São empregadas também em processos de separação, por exemplo: separação de parafinas lineares de ramificadas, de isômeros de xilenos, de olefinas, entre outros (GIANNETTO, 1993).

#### b) Trocadores iônicos

Exercendo sua capacidade de troca iônica, as zeólitas são utilizadas em processos de abrandamento de águas industriais e domésticas, eliminação de íons  $\text{NH}_4^+$  de águas servidas, suporte de fertilizantes e drogas medicinais e tratamento de rejeitos radioativos ( $\text{Cs}^+$  e  $\text{Sr}^{+2}$ ) (GIANNETTO, 1993).

#### c) Catalisadores e suportes de catalisadores

Para este fim, as zeólitas são usadas em processos de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos  $\text{C}_8$ , polimerização, síntese orgânica (química fina), química inorgânica (GIANNETTO, 1993).

## 2.2 ZEÓLITAS ZSM-5

As zeólitas ZSM-5 pertencem à família pentasil, que tem sua unidade secundária de construção (SBU 5-1) formada por um anel de cinco tetraedros  $TO_4$ . Os anéis se unem em oito ciclos (FIGURA 2.a) e a associação destes ciclos forma cadeias (FIGURA 2.b), estas combinam-se produzindo lâminas características das zeólitas pentasil (FIGURA 2.c) (GATES, 1992).

Na ZSM-5, a combinação das lâminas se faz de tal forma que possibilita uma relação de inversão por centro de simetria entre todas as lâminas vizinhas. Isto resulta numa estrutura tridimensional de simetria ortorrômbica. Segundo GIANNETTO (1993), dependendo da relação Si/Al, a zeólita apresentará os seguintes parâmetros de célula unitária:

$$a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA} \quad b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA} \quad c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$$

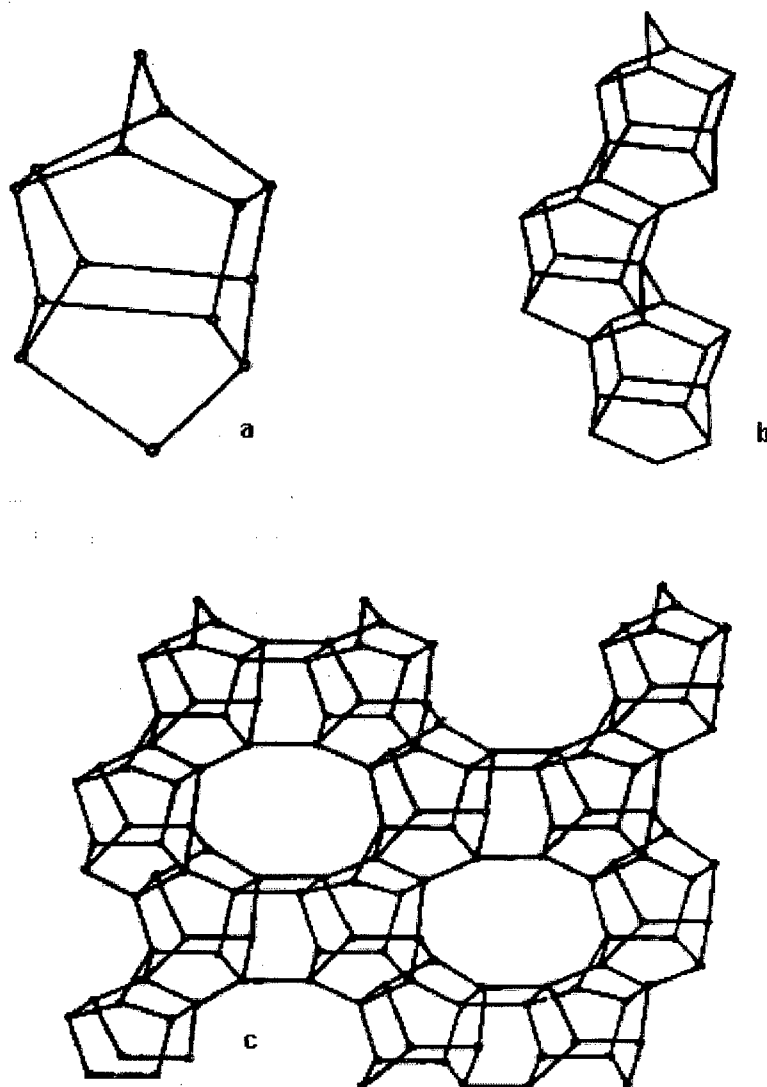


FIGURA 2 - Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5 (GATES, 1992).

A estrutura porosa apresenta dois sistemas de canais elípticos interconectados, um retilíneo e outro sinusoidal, com abertura formada por 10 tetraedros  $TO_4$ . Os canais retilíneos possuem secção de  $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$  e os canais sinusoidais possuem secção de  $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ , como mostra a FIGURA 3.

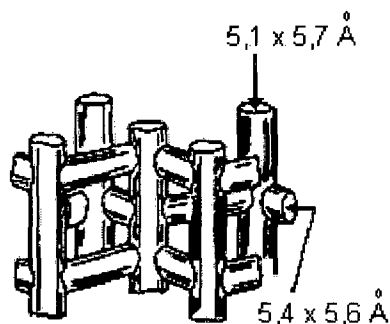
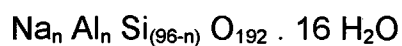


FIGURA 3 - Sistema de canais da zeólita ZSM-5 (GIANNETTO, 1993).

As zeólitas ZSM-5 caracterizam-se também por uma alta porcentagem de silício, com a relação Si/Al variando entre 15 e infinito. Estas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por cela unitária (GIANNETTO, 1993):



### 2.3 O MONÓXIDO DE NITROGÊNIO

A atividade econômica do homem tem alterado alarmantemente a qualidade do ar e das águas em todo o mundo. Com a injeção crescente de poluentes no meio ambiente têm havido sérias modificações no equilíbrio atmosférico (SILVA FILHO et al., 1993). Os gases de exaustão de veículos a motor e de queimadores industriais, que utilizam combustíveis fósseis, contêm quantidades consideráveis de

óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), e sua remoção dessas fontes é um grande desafio para a ciência.

Aqui serão apresentadas características termodinâmicas e físico-químicas do NO, bem como seus efeitos nocivos ao meio-ambiente e à saúde dos indivíduos. Também serão brevemente apresentados os processos até hoje desenvolvidos para o controle de emissão de  $\text{NO}_x$ .

### 2.3.1 Fontes de Óxidos de Nitrogênio

As principais fontes de  $\text{NO}_x$  podem ser classificadas em: estacionárias e móveis.

As maiores fontes estacionárias de  $\text{NO}_x$  são os geradores de força elétrica, queimadores industriais, máquinas de combustão interna para bombeamento de petróleo e gás e aplicações domésticas.

As emissões de  $\text{NO}_x$  de fontes móveis emanam principalmente de veículos a motor, durante a combustão de gasolina ou diesel. Outras fontes móveis incluem locomotivas, aeronaves e navios, mas estes representam apenas uma pequena porção do total (HARRISON et al., 1982).

O  $\text{NO}_x$  não é produzido apenas pela queima de combustíveis fósseis, mas também por relâmpagos, decomposição microbológica de proteínas no solo e atividade vulcânica (ARMOR, 1992).

### 2.3.2 Formação de Óxidos de Nitrogênio

O mecanismo de formação do NO foi primeiramente descrito por ZELDOVICH (1946), apud HARRISON et al. (1982). Este mecanismo envolve uma reação em cadeia dos átomos de O e N, equações (1) e (2).



Embora o NO seja o principal óxido de nitrogênio produzido em processos de combustão, a conversão deste a NO<sub>2</sub> ocorre a baixas temperaturas quando os gases de exaustão são ventilados para a atmosfera. A TABELA 2 mostra a constante de equilíbrio,  $K_p$ , versus temperatura para esta reação [equação (3)]. Diversos autores reportaram a equação (4) como sendo a mais apropriada para a reação (3) (HARRISON et al., 1982).



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] \quad (4)$$

TABELA 2 - Constante de equilíbrio,  $K_p$ , versus temperatura para a reação  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$  (BARIN e KNACKE, 1973 apud HARRISON et al., 1982).

Temperatura, K	$K_p$
298	$2,43 \times 10^{12}$
400	$1,80 \times 10^7$
500	$1,69 \times 10^4$
600	$1,57 \times 10^2$
700	$5,51 \times 10^0$
800	$4,46 \times 10^{-1}$
900	$6,29 \times 10^{-2}$

A FIGURA 4 (COX e PENKETT, 1983) ilustra as várias transformações químicas do NO na nossa atmosfera, que conduzem aos problemas de poluição atmosférica. Note-se que o NO é o ponto de partida para todos os outros óxidos de nitrogênio. Uma vez produzido, o NO é rapidamente oxidado pelo ozônio, OH ou radicais  $\text{HO}_2$  para formar óxidos de nitrogênio, tais como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  (ARMOR, 1992).



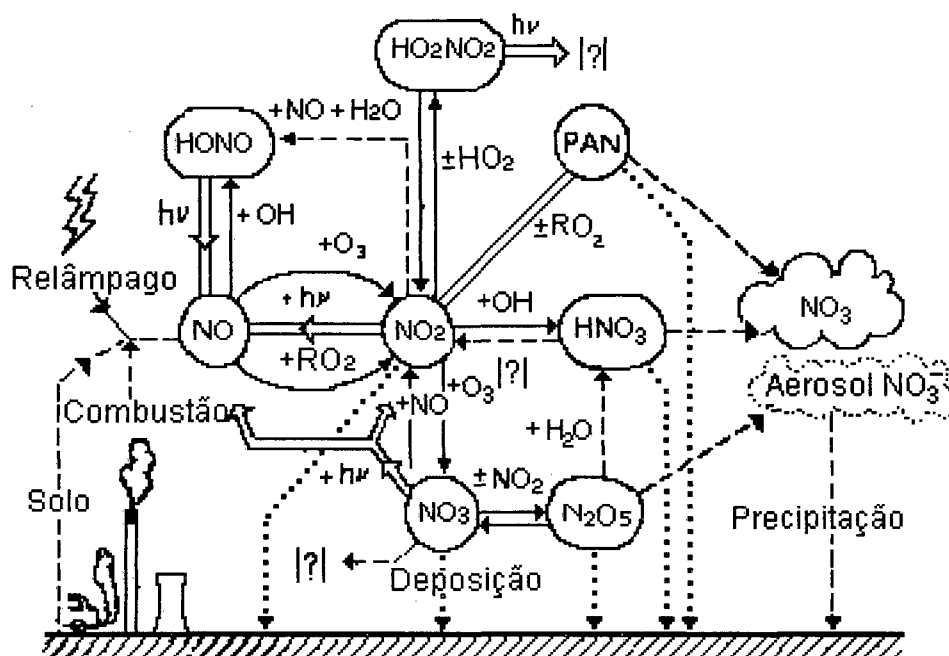


FIGURA 4 - Química do NO na atmosfera (COX e PENKETT, 1983 apud ARMOR, 1992)

### 2.3.3 Propriedades Termodinâmicas e Físico-Químicas do NO

Aqui, serão apresentadas aquelas propriedades que são importantes na adsorção e decomposição da molécula de NO.

As constantes moleculares e as propriedades termodinâmicas do NO são listadas na TABELA 3, como reportado por JONES (1973) apud HARRISON et al. (1982). Vê-se que a entalpia de formação é grande e positiva, evidenciando uma instabilidade intrínseca da molécula, o que indica que há pouco impedimento termodinâmico para a decomposição do NO. Em contrapartida, estudos cinéticos revelaram que a energia de ativação [ $\sim 335 \text{ kJ mol}^{-1}$  (WISE e FRECH, 1952)] e,

conseqüentemente, a temperatura requerida para a sua decomposição são, normalmente, muito altas para o uso prático, daí a utilização de catalisadores para decomposição e redução do NO (HARRISON et al., 1982).

TABELA 3 - Constantes moleculares e propriedades físicas do NO (JONES, 1973 apud HARRISON et al., 1982).

Constantes moleculares		
Comprimento da ligação	115	pm
Freqüência de vibração fundamental	1876	cm <sup>-1</sup>
Momento dipolar	0,15	D
Energia de dissociação de ligação	627,2	kJ mol <sup>-1</sup>
Potencial de primeira ionização	9,25	eV
Suscetibilidade magnética (20° C)	1,835 x 10 <sup>-5</sup>	unidades SI kg <sup>-1</sup>
Propriedades físicas		
Ponto de fusão	-163,6	° C
Ponto de ebulição	-151,8	° C
$\Delta H$ fusão	2,30	kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H$ vaporização	13,77	kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_{f,25^\circ C}$	90,25	kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_{f,25^\circ C}$	86,57	kJ mol <sup>-1</sup>
$S_{25^\circ C}^0$	210,65	J deg <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

#### 2.3.4 Efeitos Nocivos do NO sobre a Saúde e o Meio Ambiente

Os gases NO (*threshold limit value*, TLV, valor limite de tolerância, 25 ppm, 30 mg/m<sup>3</sup>) e NO<sub>2</sub> (TLV: 5 ppm, 9 mg/m<sup>3</sup>) são tóxicos (HARRISON et al., 1982). Atuam como agentes irritantes no que diz respeito aos alvéolos pulmonares, oxidando sua superfície e desencadeando uma reação inflamatória. Também favorecem a instalação de infecções pulmonares e induzem a alergias respiratórias.

Uma certa adaptação do organismo tem sido observada no caso de exposições de curta duração. Para pessoas saudáveis, os resultados de estudos epidemiológicos têm indicado que, para uma exposição de 24 horas, a concentração média de  $\text{NO}_2$  não deve exceder 0,05 ppm (CHIRON, 1987).

Através de sua interação com outros poluentes, especificamente hidrocarbonetos, o  $\text{NO}_x$  provoca sérios problemas ambientais, como chuva ácida, neblina fotoquímica, ozônio e PAN (peroxiacetilnitrato).

O fenômeno da chuva ácida já é apontado, na Europa e EUA, como responsável pela destruição de florestas, pelo desaparecimento de espécies da flora e da fauna em centenas de rios e lagos, pelo decréscimo na produção agrícola e pela corrosão de monumentos históricos. A chuva ácida causa, ainda, danos à saúde humana que vão desde irritação dos olhos, da pele e das vias respiratórias até ao aumento da suscetibilidade a infecções e à maior incidência de câncer de pulmão e outros órgãos (SILVA FILHO et al., 1993).

### 2.3.5 Métodos para Remoção de $\text{NO}$ e seus Problemas

Existem vários processos propostos para a remoção de  $\text{NO}_x$  das suas fontes de emissão. Há revisões que tratam, com detalhes, deste assunto (TAYLOR, 1984; CRUCQ e FRENNET, 1987; BOSCH e JANSSEN, 1988; IWAMOTO, 1990).

Para o controle de emissão de  $\text{NO}_x$ , podem-se tomar medidas primárias, de controle de combustão, ou medidas secundárias, de tratamento dos gases efluentes. As medidas primárias envolvem o controle do teor de nitrogênio no

combustível e modificações nos processos de combustão. Como medidas secundárias, existem processos secos e úmidos, os quais serão descritos a seguir (IWAMOTO, 1990).

#### 1 - Processos a seco

- a - Decomposição
  - a.1 - catalítica
  - a.2 - impacto eletrônico
- b - Redução catalítica
  - b.1 - seletiva
  - b.2 - não seletiva
- c - Adsorção
- d - Absorção

#### 2 - Processos úmidos

- a - Absorção oxidativa
  - a.1 - oxidação catalítica e absorção
  - a.2 - oxidação em fase gasosa e absorção
  - a.3 - oxidação em fase líquida e absorção
- b - Absorção oxidativa e redução

O processo de decomposição catalítica será apresentado com detalhes na seção 2.4.

O método de impacto eletrônico consiste na irradiação de gases de exaustão, contendo  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , com elétrons acelerados que reagem da seguinte forma:



Este método está sob investigação para viabilizar seu uso prático.

Os processos de redução catalítica, seletiva e não-seletiva, são empregados em queimadores industriais e em motores de veículos, respectivamente.

No processo de redução catalítica seletiva, faz-se uso da reação de  $\text{NH}_3$  com  $\text{NO}$ , sobre catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ , numa faixa de temperatura de 200 a 500 °C (NAKAJIMA, 1991).

As principais reações que ocorrem são as seguintes (HARRISON et al., 1982):



Este é o processo que obteve mais sucesso industrial, sendo amplamente utilizado, embora apresente as desvantagens do alto custo dos equipamentos e operação e da estocagem da amônia não reagida.

O processo de redução não-seletiva é empregado nos conversores catalíticos automotivos (catalisadores de três vias, *three-way catalysts*). Reações

antagônicas, como oxidação do CO e hidrocarbonetos (HC) e redução do NO<sub>x</sub>, devem ocorrer simultaneamente sobre o mesmo catalisador. As reações mais importantes são sumarizadas a seguir:



O mecanismo para a remoção catalítica do NO<sub>x</sub> do gás de exaustão é baseado na redução do NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. As condições ótimas para redução do NO<sub>x</sub> requerem que a composição da mistura ar/combustível esteja próxima da composição estequiométrica, pois a redução do NO<sub>x</sub> é diminuída na presença de oxigênio em excesso.

Os catalisadores automotivos trabalham numa razão de eficiência ar/combustível muito limitada (FIGURA 5). Um sistema de controle eletrônico da razão ar/combustível é capaz de prover uma composição estequiométrica do gás de exaustão, promovendo uma maior remoção de CO, HC e NO<sub>x</sub> no catalisador de três vias. Um conversor catalítico é um monólito cerâmico de corderita (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>) com estrutura de colmeia. Sobre sua superfície, aplica-se uma fina camada de alumina (30-50 μm de espessura) que serve como suporte para os metais nobres, Rh, Pt e Pd. Eventualmente são adicionados Ni, CeO<sub>2</sub> e outros óxidos de terras raras (TAYLOR, 1993).

Diversos trabalhos apontaram o uso de zeólitas trocadas com metais, principalmente a Cu-ZSM-5, na redução catalítica do NO por hidrocarbonetos, com

resultados satisfatórios (IWAMOTO et al., 1991 e HELD et al. apud ARMOR, 1992; YOKOYAMA e MISONO, 1994a).

Embora sejam uma tecnologia estabelecida, os conversores catalíticos necessitam melhoramentos para obter redução do uso de metais nobres, resistência a altas temperaturas ( $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e ampliação da relação ar/combustível. Os atuais conversores catalíticos não são adequados para motores a diesel, pois estes trabalham numa relação ar/combustível superior à estequiométrica (NAKAJIMA, 1991).

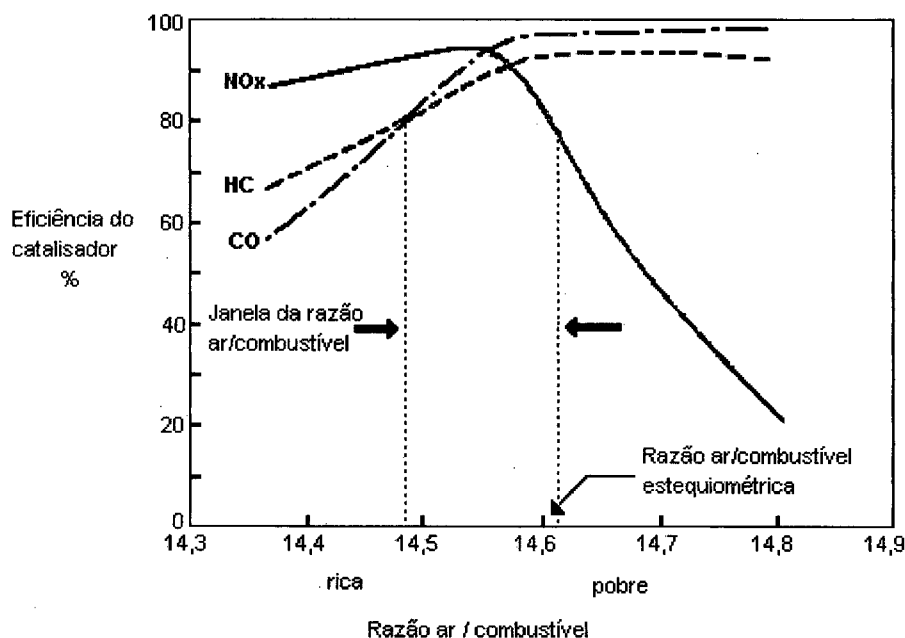


FIGURA 5 - Conversão de NO, CO e hidrocarbonetos para um conversor automotivo como função da razão ar/combustível (GANDHI e SHELEF, 1987).

Têm-se estudado processos de adsorção usando peneiras moleculares, sílica gel e carvão ativo.

Os métodos de absorção pesquisados utilizam, principalmente, diferentes tipos de sais fundidos.

Os processos úmidos consistem, principalmente, da oxidação do NO a NO<sub>2</sub> e subsequente absorção/dissolução do NO<sub>2</sub>, em soluções aquosas alcalinas. Esta oxidação pode ser realizada de três maneiras diferentes, a saber: cataliticamente; em fase gasosa, usando O<sub>3</sub> ou ClO<sub>2</sub> como oxidante ou em fase líquida, com KMnO<sub>4</sub>, NaClO<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub>.

TOSHIMA et al. (1988) apud IWAMOTO (1990) desenvolveram um processo de adsorção/desorção usando um complexo de resina quelatosa de ferro(II). A dispersão aquosa do complexo pode adsorver grande percentagem de NO presente numa corrente gasosa. Como a reação de adsorção do NO neste sistema é reversível, o NO pode ser dessorvido por aquecimento da dispersão.

## 2.4 REMOÇÃO DE NO POR DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA

O monóxido de nitrogênio é termodinamicamente instável, em relação ao N<sub>2</sub> e ao O<sub>2</sub>, a baixas temperaturas e a decomposição catalítica é o método mais simples e barato de sua remoção das correntes de exaustão (HARRISON et al., 1982; HIGHTOWER e VAN LEIRSBURG, 1975). Até o momento nenhum catalisador de consistente alta atividade foi encontrado, exceto alguns descritos



aqui posteriormente. Muitas tentativas para desenvolver catalisadores de decomposição utilizaram metais nobres e óxidos metálicos, como será mostrado a seguir. Alguns destes materiais são ativos no estado reduzido porém, o oxigênio, contido no gás de alimentação ou liberado pela decomposição do NO, compete com o NO pela adsorção nos sítios e envenena o catalisador. Para remover o oxigênio da superfície e regenerar a atividade catalítica são necessárias reações a altas temperaturas e/ou redutores gasosos. Por isso, processos de redução catalítica, usando  $\text{NH}_3$  ou CO, têm sido aplicados como segundo melhor método para remoção de NO, embora a decomposição catalítica seja, essencialmente, a melhor abordagem (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Nesta seção, serão comentados os seguintes tópicos: breve história das pesquisas sobre a decomposição catalítica do NO, atividade da ZSM-5 trocada ionicamente com cobre (Cu-ZSM-5) para a decomposição do NO e zeólitas trocadas com íons cério (Ce-ZSM-5).

#### 2.4.1 Breve História da Decomposição Catalítica do NO

Os primeiros catalisadores utilizados para esta reação foram os metais nobres e os óxidos metálicos, porém, na última década, novos materiais foram descobertos, tais como os óxidos tipo perovskita e Cu-zeólitas. A revisão a seguir será apresentada sob a classificação de metais nobres, óxidos metálicos e com estrutura perovskita e zeólitas trocadas ionicamente com cobre.

#### 2.4.1.1 Metais nobres

A platina tem sido o metal preferencialmente utilizado como catalisador de decomposição (TABELA 4) e a maior parte dos trabalhos tratam da cinética da reação. O trabalho de AMIRNAZMI et al. (1973) é o mais definitivo. Nele, explica-se que a reação de decomposição do NO sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduz à seguinte equação da taxa:

$$r = \frac{N k [\text{NO}]}{1 + a K [\text{O}_2]} \quad (14)$$

onde **N** é o número de Avogrado; **k** é a constante da taxa para adsorção do NO; **K** é a constante de equilíbrio de adsorção de O<sub>2</sub> e **a** é um fator de conversão dimensional.

A reação é de primeira ordem com respeito ao NO e o oxigênio exerce um forte efeito inibidor. Esta equação é amplamente aplicada, não apenas para os catalisadores de platina mas, também, para a maioria dos catalisadores de decomposição, incluindo os óxidos (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

TABELA 4 - Trabalhos realizados em decomposição de NO sobre catalisadores de metais nobres (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Autores	Catalisadores
Green e Hinshelwood (1926)	fio de Pt
Bachman e Taylor (1929)	fio de Pt-Rh
Zawadski e Perlinsky (1934)	fio de Pt-Rh
Sakaida et al. (1961)	Pt-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Shelef et al. (1969)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Amirnazmi et al. (1973)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Amirnazmi e Boudart (1975)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , folha de Pt
Panhcaratnum et al. (1975)	fio de Pt
Sakata et al. (1978)	Pt-M/suporte

#### 2.4.1.2 Óxidos metálicos e com estrutura perovskita

Muitos tipos de óxidos metálicos têm sido reportados como catalisadores para decomposição do NO (TABELA 5). Os óxidos dos metais de transição geralmente mostram alta atividade.

Os óxidos tipo perovskita, óxidos mistos, são candidatos a catalisadores de decomposição pois desorvem oxigênio facilmente. Apresentam a vantagem de estabilidade estrutural a altas temperaturas e, em contrapartida, possuem baixa área superficial (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

TABELA 5 - Trabalhos realizados em decomposição de NO sobre óxidos metálicos (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Autores	Catalisadores
Wise e Frech (1952)	SiO <sub>2</sub>
Frazer e Daniels (1958)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO
Taylor (1959)	óxido de Fe, óxido de Cu-Cr
Yuan et al. (1959)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO <sub>2</sub>
Sourirajan e Blumenthal (1960)	CuO/SiO <sub>2</sub>
Yur'eva et al. (1965)	TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, MnO <sub>2</sub> , ZnO, CuO
Wikstrom e Nobe (1965)	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Shelef et al. (1969)	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu, Co-(M)/suporte, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Winter (1971)	40 óxidos metálicos
Lawson (1972)	CeO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ag/ Ag <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Amirnazmi et al. (1973)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, Sc-ZrO <sub>2</sub> , Ca-ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Winter (1974)	40 óxidos metálicos
Pancharatnum et al. (1975)	Sc-ZrO <sub>2</sub> estabilizado
Mori e Otake (1977)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Boreskov e Yur'eva (1977)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, ZnCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO-MgO
Rebenstorf et al (1977)	Cr(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)/SiO <sub>2</sub>
Meubus (1977)	BaO, SrO, CaO
Alkhazov et al. (1979)	NiO
Gur e Huggins (1979)	Sc-ZrO <sub>2</sub> estabilizado
Edwards (1979)	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Shin et al. (1979)	SrFeO <sub>3-x</sub> (tipo Perovskite)
Uchijima (1980)	óxidos tipo Perovskite
Yang e LI (1982)	Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Otsuka (1985)	vários metais e óxidos metálicos
Cheng et al. (1987)	NiTPP/suporte
Tabata (1988)	Ba <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> (tipo Perovskite)
Shimada et al. (1988)	óxido Y-Ba-Cu, Y-Ba-Cu/MgO (tipo Perovskite)

### 2.4.1.3 Zeólitas trocadas ionicamente com cobre.

Iwamoto e colaboradores descobriram que zeólitas trocadas ionicamente com cobre são ativas para decomposição do NO e, em particular as Cu-ZSM-5, mostram atividade extremamente mais alta que os catalisadores reportados até então. Considerando que atualmente as Cu-ZSM-5 são as mais ativas (TABELA 6) e as mais próximas de uma aplicação prática, os detalhes serão mencionados na próxima seção.

TABELA 6 - Atividade catalítica para decomposição do NO de metais nobres suportados em alumina, óxidos metálicos, óxidos tipo perovskita e zeólitas Cu-ZSM-5\* (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Catalisador	Conversão de NO a N <sub>2</sub> / %					
	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
0,5 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,1	10	28	47	-
0,5 % Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,6	6	10	11	-
0,5 % Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,4	0,7	7,6	20	-
0,5 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,7	0,7	1,8	2,8	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,0	3,8	11	19	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	5,2	25	77	89	-
NiO	-	2,4	3,5	15	31	-
CuO	-	1,4	3,7	9,7	18	-
CeO <sub>2</sub>	-	-	0,4	0,1	23	-
Ag-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	19	45	38	-	-
SrFeO <sub>3-x</sub>	-	-	0	0,12	2,2	5,6
LaCoO <sub>3</sub>	-	-	1,5	3,8	8,8	12
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CoO <sub>3</sub>	-	-	1,6	6,3	24	42
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	-	-	-	0,49	1,8	3,9
Cu-ZSM-5						
SAR=35 Cu=3,9%p	2,5	39	65	53	-	-
54 3,3	4,4	58	82	72	-	-
72 1,4	0,66	25	25	15	-	-
72 3,1	-	51	78	66	-	-
72 3,6	4	56	82	72	-	-
216 1,2	-	30	59	46	-	-

\* Condições de reação: P<sub>NO</sub> = 2,0 %, tempo de contato = 0,5 g.s.cm<sup>-3</sup>.

## 2.4.2 Decomposição de NO sobre Zeólitas ZSM-5 Trocadas Ionicamente com Cobre

### 2.4.2.1 Propriedades catalíticas das zeólitas ZSM-5 trocadas ionicamente com cobre (Cu-ZSM-5)

Antes de descrever as propriedades catalíticas das Cu-ZSM-5, será comentado como ocorreu a Iwamoto que zeólitas trocadas com íons cobre poderiam ser apropriadas para decomposição do NO.

Como já foi dito, nos anos 70 era amplamente conhecido que a decomposição catalítica é inibida pela presença do oxigênio (HIGHTOWER e VAN LEIRSBURG, 1975). Quando Iwamoto e seus colaboradores começaram a estudar esta reação por volta de 1979, os resultados obtidos na desorção de oxigênio a temperatura programada em zeólitas Cu-Y foram animadores. A Cu-Y adsorve maior quantidade de oxigênio do que quando trocada com outro íon metálico e desorve-o a temperaturas tão baixas quanto 300 °C. Eles experimentaram a decomposição do NO sobre as Cu-Y e os resultados mostraram atividades fracas, mas estáveis (IWAMOTO et al., 1981). Estas descobertas resultaram no desenvolvimento da Cu-ZSM-5.

A dependência da reação de decomposição com a temperatura é mostrada na FIGURA 6 (IWAMOTO, 1990) para a zeólita Cu-ZSM5-23,3-143 (cátion-tipo de zeólita-SAR-grau de troca iônica).

A composição do gás foi analisada por cromatógrafo a gás, com detector de condutividade térmica, usando colunas Porapak Q (N<sub>2</sub>O) e Peneira Molecular 5A

(NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). As conversões do NO correspondem às percentagens deste que desapareceram, e as conversões a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> são os percentuais do NO alimentado que se converteram em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

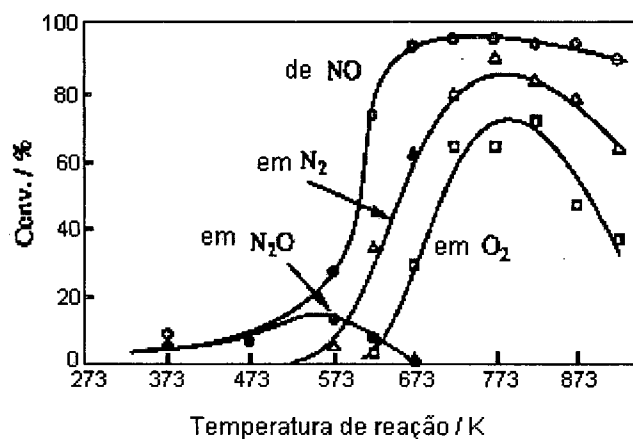


FIGURA 6 - Dependência da reação de decomposição do NO com a temperatura sobre Cu-ZSM5-23,3-143 a 4,0 g.s.cm<sup>-3</sup> e P<sub>NO</sub> = 1,0 % (IWAMOTO, 1990).

A máxima atividade foi observada por volta de 500-550 °C e o grau de decomposição diminuiu a temperaturas maiores. A melhor temperatura para a reação dependeu do catalisador usado e da pressão de NO no gás de alimentação. A queda na atividade catalítica a altas temperaturas não foi atribuída à desativação do catalisador pois, quando a temperatura de reação foi novamente 550 °C, após experimento a 650 °C, o grau de conversão foi o mesmo que o anterior, dentro do erro experimental. Presume-se que isto tenha sido devido a mudanças no mecanismo da reação, na etapa limitante da reação e/ou no estado dos sítios ativos no catalisador (IWAMOTO e HAMADA, 1991).

Observa-se na FIGURA 6 que os graus de conversão do NO não correspondem àqueles de formação de  $N_2$  e  $O_2$ , sendo este fato atribuído à formação de  $NO_2$ . A primeira reação que ocorre no catalisador é  $2 NO \leftrightarrow N_2 + O_2$ , então parte do  $O_2$  produzido reage posteriormente com o NO não-reagido,  $2 NO + O_2 \leftrightarrow 2 NO_2$ . LI e HALL (1990) confirmaram o progresso destas reações sobre o catalisador e na fase homogênea, respectivamente.

Uma pequena quantidade de  $N_2O$ , um produto intermediário durante a decomposição do NO, aparece abaixo de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que sua decomposição é mais rápida que a do NO a temperaturas mais altas.

Foram testadas as atividades catalíticas de zeólitas trocadas com íons  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Ag^+$ . Apenas as Cu-ZSM-5 e Co-ZSM-5 exibiram atividades estáveis, entretanto, o grau de remoção do NO sobre a Co-ZSM-5 foi de apenas 7,9 % a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  e tempo de contato de  $4,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ . Está claro que os catalisadores ativos são essencialmente as zeólitas trocadas com  $Cu^{2+}$ , como pode ser observado na TABELA 7 (IWAMOTO, 1990).



TABELA 7 - Atividades catalíticas para decomposição do NO de zeólitas ZSM-5 (SAR = 50) trocadas com vários íons metálicos (IWAMOTO, 1990).

Amostra	Temperatura de reação (K)	Conversão (%)		
		NO	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Cu <sup>2+</sup> -ZSM5-50-73	673	57,0	21,9	0
	723	94,7	50,4	16,3
	773	96,4	73,0	38,2
	823	98,0	78,6	57,3
	873	97,7	78,7	52,0
	923	97,2	74,7	48,4
	973	97,1	67,4	36,7
Co <sup>3+</sup> -ZSM5-50-80	673	0	0	0
	723	0	0	0
	773	0	0	0
	823	1,4	1,5	0
	873	5,0	2,9	0
	923	7,9	4,4	0
	973	3,8	2,6	0
Fe <sup>3+</sup> -ZSM5-50-80	825	0	0	0
Zn <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Mg <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Ca <sup>2+</sup> -ZSM5-50-80	823	0	0	0

A respeito da relação quantitativa entre estrutura zeolítica e atividade catalítica apresenta-se a FIGURA 7 (IWAMOTO, 1990). A atividade catalítica é claramente dependente da estrutura da zeólita. Entre estes experimentos a ZSM-5 foi a mais ativa.

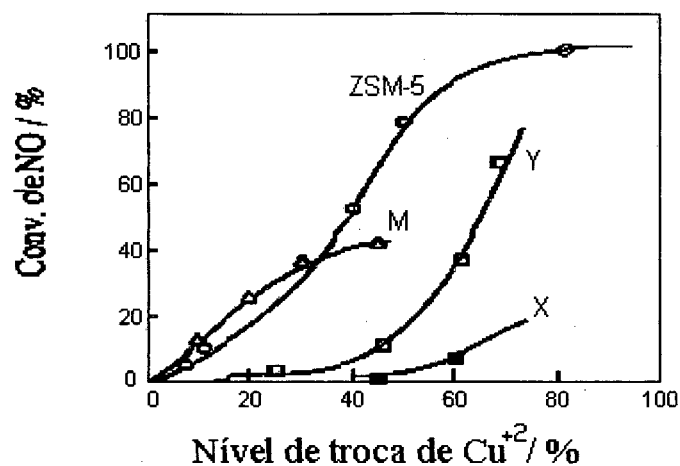


FIGURA 7 - Influência do nível de troca com íons  $\text{Cu}^{2+}$  na atividade catalítica de várias zeólitas, ZSM-5-23,3, M-10, Y-5,2 e X-2,1. A temperatura de reação foi 823 ou 873 K e o tempo de contato foi  $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  (IWAMOTO, 1990).

A capacidade das zeólitas para troca iônica é determinada pelo conteúdo de alumínio. Os resultados da FIGURA 7 sugerem que um íon  $\text{Cu}^{2+}$  trocado numa zeólita ZSM-5, com SAR = 23,3 (ZSM-5-23,3), é mais ativo do que numa mordenita (M-10), Y (Y-5,2) ou X (X-2,1). IWAMOTO et al. (1986) reportaram uma correlação linear entre o SAR e a atividade catalítica por íon  $\text{Cu}^{2+}$ . No sistema NO/Cu-zeólita, a estrutura zeolítica seria o fator determinante da eficiência dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , e a atividade de cada íon  $\text{Cu}^{2+}$  efetivo é, provavelmente, controlada pelo conteúdo de alumínio (IWAMOTO, 1990).

Descobriu-se que, submetendo as zeólitas a vários tratamentos de troca iônica entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , obtinha-se um excesso de cobertura destas com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , o que resultava numa maior atividade para decomposição do NO (IWAMOTO, 1989 apud IWAMOTO e HAMADA, 1991).

A FIGURA 8 (IWAMOTO, 1990) mostra a relação entre atividade catalítica e nível de troca com íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Um ponto interessante nesta figura é a atividade de amostras de Cu-ZSM-5 com níveis de troca 100 % ou mais. A taxa de decomposição em  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  cresce, monotonicamente, com o nível de troca. Isto indica que os íons cobre em excesso dentro da ZSM-5 são efetivos para a reação de decomposição, embora seus estados sejam desconhecidos.

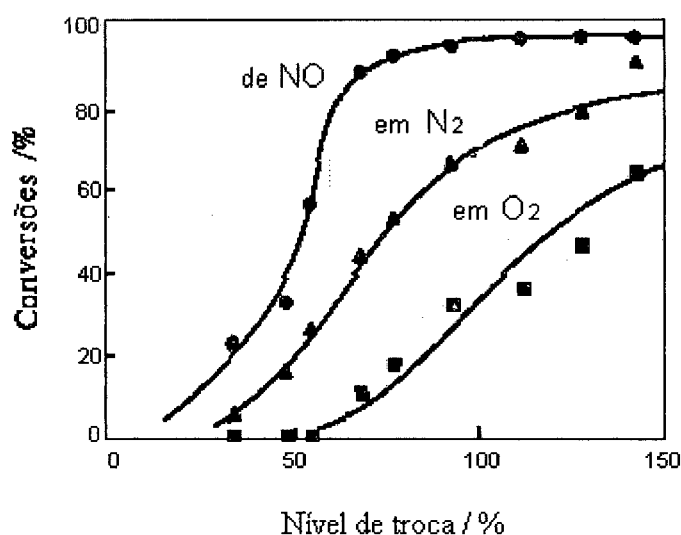


FIGURA 8 - Correlação entre nível de troca com íons cobre e as conversões do NO em  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ .  $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ , tempo de contato  $4,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ ,  $P_{\text{NO}} = 1,0\%$ , catalisador = ZSM-5-23,3 (IWAMOTO, 1990).

Supõe-se, então, que um excesso de troca com íons cobre, bem como uma troca iônica adicional com um segundo íon metálico, são possibilidades de desenvolver catalisadores mais ativos. Também foi desenvolvido um método para preparo de ZSM-5 com excesso de cobre numa única etapa, utilizando amônia (IWAMOTO et al., 1990).

IWAMOTO (1991) reportou a dependência da reação de decomposição do NO com o tempo de contato (razão entre a massa de catalisador e o fluxo de gás) e com a pressão parcial de NO no gás de alimentação. A FIGURA 9 mostra os efeitos sobre uma zeólita Cu-ZSM5-23,3-122. A conversão de NO foi 40-60 % a  $0,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e 13-25 % a  $0,025 \text{ g.s.cm}^{-3}$ . Os resultados demonstram que este catalisador tem excelente atividade para a decomposição, mesmo a tempos de contato tão baixos, fator importante para seu uso prático. Note-se que a taxa de decomposição aumenta com a elevação da pressão parcial do NO no gás de reação.

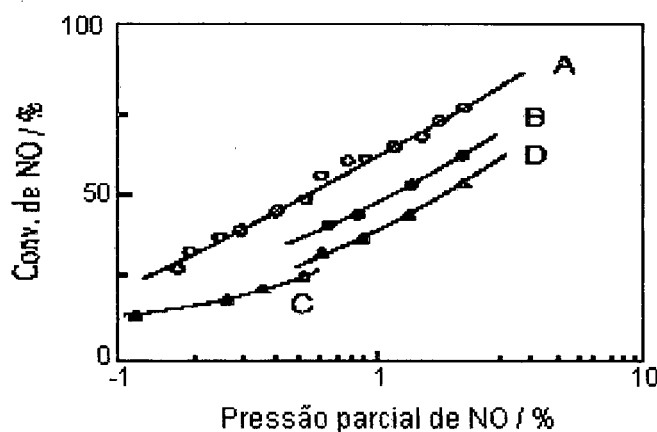


FIGURA 9 - Dependência do grau de conversão do NO com a pressão parcial de NO e o tempo de contato. (A)  $T = 480 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (B)  $T = 480 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $0,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (C)  $T = 480 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $0,025 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , (D)  $T = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ . Catalisador = Cu-ZSM-5-23,3-122 (IWAMOTO, 1991).

#### 2.4.2.2 Mecanismo de reação para a decomposição do NO

O mecanismo de reação para a decomposição do NO foi estudado por IWAMOTO, MIZUNO e YAHIRO (1991) através de técnicas IR (infra-vermelho) e

TPD (termodesorção programada), combinadas com um método de traçador isotópico. A FIGURA 10 mostra resultados típicos de IR na região de 2500 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  sobre uma pastilha de Cu-ZSM-5-81, em atmosfera de NO à temperatura ambiente, onde são vistas espécies de NO adsorvidas.

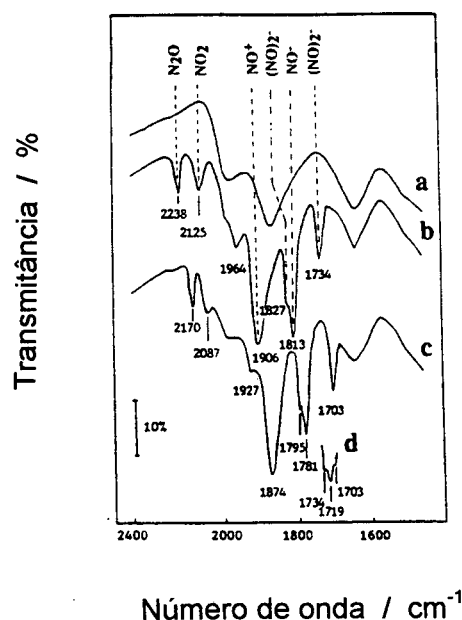


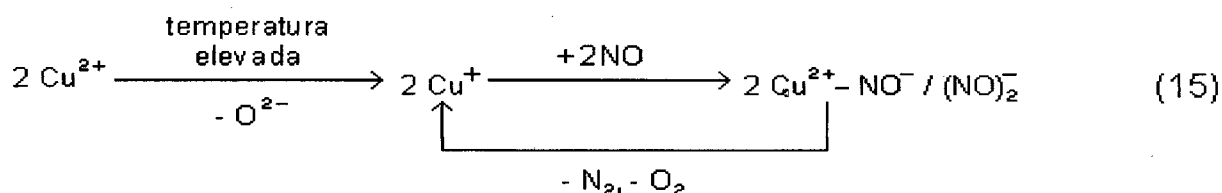
FIGURA 10 - Espectro de infravermelho observado à temperatura ambiente sobre Cu-ZSM-5-81 (IWAMOTO, MIZUNO e YAHIRO, 1991).

As bandas 2238 e 2125  $\text{cm}^{-1}$  na FIGURA 10b são atribuídas aos  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_2$ . A banda 1906  $\text{cm}^{-1}$  é devida à presença de  $\text{Cu-NO}^+$ . As bandas 1827 e 1734  $\text{cm}^{-1}$  designam as espécies aniônicas dinitrosil  $(\text{NO})_2^-$  e a banda 1813  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao  $\text{NO}^-$ .

Para revelar os estados dos íons cobre nos catalisadores, foram usados ESR (ressonância de *spin* de elétron), XPS (espectroscopia fotoeletrônica por raios-X), fosforescência, reflectância difusa de UV (ultra-violeta) e Cu-MASNMR. A técnica ESR atribuiu sinal ao íon hidratado  $\text{Cu}^{2+}$  para uma Cu-ZSM-5 após o procedimento de troca iônica. Após a zeólita ter sido evacuada a temperaturas elevadas, o sinal mudou para aquele atribuído ao íon  $\text{Cu}^{2+}$  localizado na sua estrutura. A intensidade deste sinal diminuiu com o aumento da temperatura de evacuação e quase chegou a zero a 500 °C. Nos ensaios de fosforescência, após evacuação a temperaturas elevadas, observou-se sinal atribuído ao íon  $\text{Cu}^+$ .

Adsorção de CO e experimentos TPD foram empregados para medir, quantitativamente, o conteúdo de íons  $\text{Cu}^+$ , NO adsorvido e  $\text{O}_2$  remanescente na superfície do catalisador.

Baseando-se nessas investigações, foi proposto um mecanismo de reação que inclui íons  $\text{Cu}^+$ , como sítios ativos, e espécies  $\text{NO}^-$  e/ou  $(\text{NO})_2^-$ , como intermediárias. O ciclo de reação é sugerido a seguir:



IWAMOTO (1990) sugere que a atividade excepcionalmente alta e estável das Cu-zeólitas, para a decomposição do NO, parece estar baseada na combinação dos seguintes fatores:

- a) as propriedades de troca iônica com o cobre;

b) o oxigênio gerado através da decomposição não é estabilizado pela formação de óxido ou adsorção forte, e desorve facilmente a temperaturas relativamente baixas;

c) a redução do  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  na zeólita é mais difícil do que a dos íons platina ou paládio, e mais fácil do que a de outros íons de metais de transição. A fácil redutibilidade do  $\text{Cu}^{2+}$  e a estabilidade do  $\text{Cu}^+$  conduzem ao comportamento redox reversível entre  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , e resulta no aparecimento da atividade catalítica peculiar;

d) o comportamento redox dos íons cobre na zeólita é um fenômeno específico, pois em outros suportes, como sílica gel ou alumina, o  $\text{Cu}^{2+}$  é prontamente reduzido a  $\text{Cu}^0$ . A dificuldade de gerar  $\text{Cu}^0$  em zeólitas pode prevenir a formação de partículas metálicas de cobre.

#### 2.4.3 Zeólitas Trocadas com Íons Cério (Ce-zeólita)

Recentemente, YOKOYAMA e MISONO (1994a) e YOKOYAMA e MISONO (1994b), reportaram uma excelente atividade da ZSM-5 trocada com Ce para a redução do NO por propeno, em presença de oxigênio. Observando a TABELA 8, nota-se que a Ce-ZSM-5 é ainda mais ativa que a Cu-ZSM-5 para esta reação, sob as condições especificadas.

TABELA 8 - Conversões máximas de NO observadas para ZSM-5 trocada com vários íons na redução catalítica por propeno (YOKOYAMA e MISONO, 1994a).

Catalisador	Conversão (%)		Seletividade * (%)	Temperatura * (°C)
	a N <sub>2</sub>	a CO <sub>x</sub> *		
Ce(21)-Z	66,2	71,8	22,5	350
Ce(60)-Z	84,3	85,0	24,3	300
La(17)-Z	21,2	62,4	8,6	500
Pr(16)-Z	29,7	70,3	10,8	500
Nd(18)-Z	12,2	33,6	9,2	500
In(50)-Z	47,6	100	10,7	400
Pb(100)-Z	65,4	75,2	20,2	400
Cu(100)-Z	56,2	99,9	12,5	300
Sr(24)-Z	20,7	20,4	25,2	400
H(100)-Z	27,6	45,1	17,2	400
Na-Z	1,4	40,6	0,8	400

\*Conversão de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a CO<sub>x</sub>, seletividade e temperatura de reação quando a máxima conversão de NO a N<sub>2</sub> foi obtida sob as seguintes condições: NO 1000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 500 ppm, O<sub>2</sub> 2%, fluxo de 150 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> e 0,5 g de catalisador.

O CeO<sub>2</sub> é geralmente adicionado em catalisadores de três vias por sua capacidade de estocar oxigênio em condições pobres de combustível para usá-lo sob condições ricas. Muitos estudos têm sido realizados sobre o conteúdo de oxigênio em catalisadores trocados com Ce, bem como sobre suas atividade e estabilidade (TAYLOR, 1984).

A revisão da literatura não apontou trabalhos que utilizassem Ce-ZSM-5 para decomposição direta do NO.



## CAPÍTULO 3

### MATERIAL E MÉTODOS

Montou-se uma unidade experimental para o estudo da decomposição catalítica do NO sobre zeólitas ZSM-5 com diferentes razões molares sílica/alumina (SAR) e trocadas com íons cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e cério ( $\text{Ce}^{4+}$ ).

Os experimentos visaram estudar a influência do SAR, dos íons metálicos trocados, da temperatura, do tempo de contato e da concentração do NO na alimentação sobre a conversão do NO em  $\text{N}_2$ .

Como foi mencionado no capítulo anterior, não foi encontrada referência à utilização de zeólitas trocadas com íon cério para decomposição direta do NO. Objetivou-se, aqui, investigar sua atividade para esta reação.

Neste capítulo, serão apresentados os catalisadores usados e as justificativas quanto à região experimental estudada. Serão também descritos os equipamentos e o procedimento utilizados na realização dos experimentos.

### 3.1 OS CATALISADORES

Para a identificação das zeólitas será usada a seguinte nomenclatura:

(cátion de compensação original ou trocado - tipo de zeólita - SAR)

Exemplo: Cu-ZSM-5-26.

As zeólitas originais e sua procedência são apresentadas na TABELA 9.

TABELA 9 - Zeólitas empregadas na decomposição do NO e respectiva procedência.

Zeólita	SAR	Fornecedor
ZSM-5	26,5	DEGUSSA S/A
ZSM-5	60	Divisão de Catalisadores do Centro de Pesquisa da Petrobrás (DICAT/CENPES/PETROBRÁS)
ZSM-5	67	Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos da UFSC (LABORE/UFSC)

A síntese da ZSM-5-67 foi realizada utilizando-se sílica dispersa (aerosil - DEGUSSA S/A), 380 m<sup>2</sup>/g, como fonte de silício. Este é um método alternativo de síntese, em substituição ao método que utiliza como fonte de silício tri-silicato de sódio, desenvolvido por CARDOSO et al., 1995.

A estrutura zeolítica é um fator determinante da eficiência dos íons metálicos trocados e a atividade destes é, provavelmente, controlada pelo conteúdo de alumínio na zeólita (IWAMOTO, 1990). Em vista disto, neste trabalho, estudou-se a atividade catalítica para a decomposição do NO em N<sub>2</sub> das seguintes amostras:

Na-ZSM-5-60 (amostra original sem troca iônica)  
Cu-ZSM-5-26  
Cu-ZSM-5-60  
Cu-ZSM-5-67  
Ce-ZSM-5-60

Para caracterização das zeólitas, foram feitas análises de difração de raios-X (difratômetro *X'PERT* da PHILIPS) e microscopia eletrônica (microscópio eletrônico de varredura *XL 30* da PHILIPS) no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC (LABMAT/UFSC). Na Central de Análises - Departamento de Química da UFSC foram realizadas análises dos teores de sílica, sódio, alumínio e cobre da amostra Cu-ZSM-5-67, teor de cobre da Cu-ZSM-5-26 e teores de sódio da Ce-ZSM-5-60. As análises do teor de Ce da Ce-ZSM-5-60 e do teor de Cu da Cu-ZSM-5-60 foram feitas pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As características da Na-ZSM-5-60 foram fornecidas pelo DICAT/CENPES/PETROBRÁS.

### 3.1.1 Troca Iônica

Para obtenção de zeólitas ZSM-5 com alto nível de troca iônica com  $\text{Cu}^{2+}$ , utilizou-se um método desenvolvido por IWAMOTO et al. (1990). Este método consiste na adição de compostos básicos, como amônia ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , à solução de troca. As atividades catalíticas para a decomposição do NO das zeólitas resultantes

mostraram-se dependentes do pH da solução de troca e do aditivo, como mostra a TABELA 10.

TABELA 10 - Efeito da adição de base no nível de troca iônica e atividades catalíticas de zeólitas Cu-ZSM-5 (IWAMOTO et al. 1990).

Sal de Cobre usado	Aditivo	Concentração mol.dm <sup>-3</sup>	pH após adição	Nível de troca iônica / %	Atividade catalítica / %
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	nenhum	-	5,9	90	não medido
	NH <sub>4</sub> OH	3,0	7,5	148	não medido
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	nenhum	-	4,2	84	20,9
	NH <sub>4</sub> OH	3,0	7,5	146	48,4
	KOH	3,0	7,9	122	2,1
	NaOH	3,0	7,5	125	2,0
	Mg(OH) <sub>2</sub>	solução saturada	5,8	101	32,4
	Ca(OH) <sub>2</sub>	solução saturada	7,5	131	8,1
	Ba(OH) <sub>2</sub>	solução saturada	7,6	137	10,9
	piridina	1,2	6,4	103	9,3
	et*	3,0	7,5	96	4,5

\*etilenodiamina

Neste trabalho utilizou-se hidróxido de amônio como aditivo por este demonstrar melhores resultados para o nível de troca e atividade catalítica da Cu-ZSM-5.

A razão entre massa de zeólita e volume de solução de troca foi variada, de acordo com a quantidade disponível de cada zeólita, com o objetivo de manter a proporção de sete gramas por litro.

### 3.1.1.1 Troca iônica com íon cobre

Colocou-se a zeólita em suspensão numa solução diluída de  $\text{NaNO}_3$  (0,3 N) por quatro horas sob agitação. O objetivo era saturar a zeólita com íons sódio. A suspensão foi então filtrada sob vácuo. A torta resultante foi posta em contato com uma solução de nitrato de cobre [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 10-11  $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]. Adicionou-se, gradualmente, uma solução de hidróxido de amônia, a 3,0  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , até que a suspensão de troca alcançasse  $\text{pH} = 7,5$ . Após 24 horas de agitação, filtrou-se a mistura sob vácuo, lavando a torta com 1,5 litros de água destilada. A seguir, a zeólita foi posta a secar em estufa a 110 °C por 24 horas.

Os catalisadores secos foram prensados hidraulicamente, e as pastilhas resultantes foram trituradas em cápsula de porcelana e peneiradas. Foi usado, nos experimentos, o material retido entre peneiras de 45 e 80 mesh.

### 3.1.1.2 Troca iônica com íon cério

O sal utilizado para realizar a troca iônica foi o nitrato de amônio e cério (IV) [ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ]. O procedimento de troca foi idêntico ao realizado com o íon cobre.

## 3.2 GASES

Os gases utilizados para reação de decomposição do NO foram uma mistura especial de 5,0 % em volume de NO em He, He (para diluição da mistura anterior) e N<sub>2</sub> (para os padrões cromatográficos de N<sub>2</sub>) fornecidos pela empresa White Martins.

## 3.3 VARIÁVEIS E REGIÃO EXPERIMENTAL ESTUDADAS

IWAMOTO et al. (1986) reportaram que a conversão total do NO e a conversão a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, sobre Cu-ZSM-5, aumentaram, gradualmente, com o tempo de reação, atingindo o estado estacionário em 6 horas de reação ou mais. KAGAWA et al. (1991) avaliaram a atividade de Cu-ZSM-5 em termos de conversão de NO a N<sub>2</sub> e observaram que, após 2-3 horas, a reação, praticamente, alcançava o estado estacionário. Testes preliminares indicaram que um tempo de 90 minutos era suficiente para que a reação atingisse o estado estacionário. Neste sentido, o tempo de reação foi mantido constante em 90 minutos e não foi uma variável estudada neste trabalho.

Alguns autores variaram a razão massa de zeólita e fluxo de gás para obter diferentes tempos de contato (LI e HALL, 1990; IWAMOTO, MIZUNO e YAHIRO, 1991). Neste trabalho, durante os experimentos, manteve-se a massa constante e

igual a um grama para cada catalisador, pois a tarefa de acomodar o leito catalítico no reator não era trivial.

Assim sendo, as variáveis a serem investigadas nesta dissertação são: temperatura, tempo de contato e concentração de NO no gás de alimentação.

A análise será feita em relação à conversão de NO em N<sub>2</sub>:

$$X = [ 2 (N_2)_{\text{sai}} / (NO)_{\text{entra}} ] \times 100 \quad (16)$$

A seguir, serão apresentadas as regiões experimentais a serem estudadas em cada uma destas variáveis.

### 3.3.1 Temperatura

A literatura reporta estudos de decomposição de NO sobre zeólitas entre 100 e 700 °C (IWAMOTO e HAMADA, 1991; IWAMOTO, MIZUNO e YAHIRO, 1991). Estudos preliminares mostraram que a atividade catalítica das zeólitas iniciava-se a 250 °C e começava a decair a 650 °C. Portanto, foi esta a faixa de temperatura investigada em todos os experimentos.

### 3.3.2 Tempo de Contato

Reportam-se tempos de contato entre 1,0 e 10,0 g.s.cm<sup>-3</sup> (LI e HALL, 1990). Na realização deste trabalho, houve algumas limitações quanto à faixa do tempo de contato. Define-se tempo de contato como a razão entre massa de catalisador e fluxo de gás. Como foi necessário manter a massa de catalisador constante e igual a um grama, para variar o tempo de contato variava-se o fluxo de gás. O limite mínimo de leitura dos rotâmetros usados era 30 cm<sup>3</sup>/min, e o máximo fluxo utilizado foi 60 cm<sup>3</sup>/min. Portanto, a faixa de tempo de contato estudada foi 1,0 - 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>.

### 3.3.3 Concentração de NO

KAGAWA et al. (1991) realizaram estudos de decomposição de NO sobre Cu-ZSM-5 com 0,5 % em volume (% vol) de NO em He no gás de alimentação. IWAMOTO et al. (1991) utilizaram misturas entre 0,2 - 2,0 % vol de NO/He e observaram que a conversão do NO crescia com o aumento da sua concentração na alimentação. Com o objetivo de verificar se essa tendência mantinha-se a concentrações mais elevadas, optou-se por trabalhar na faixa de 1,0 a 5,0 % vol de NO em He.



### 3.3.4 Planejamento Experimental

Uma vez definidas as variáveis e região experimental a serem estudadas, torna-se necessário escolher um esquema para planejar os experimentos a serem realizados. Nesta dissertação, escolheu-se estudar o efeito de uma variável por tempo, mantendo-se todas as outras fixas. Tal metodologia foi selecionada devido ao interesse em se obter o perfil da conversão de NO em N<sub>2</sub> em função da temperatura, o que exigia um grande número de níveis nesta variável. A princípio, a temperatura foi investigada em cinco níveis, sendo que a busca da melhor temperatura de conversão exigiu um sexto nível para algumas zeólitas. Os efeitos do tempo de contato e da concentração de NO foram estudados em três níveis na temperatura de melhor conversão.

A TABELA 11 mostra as condições experimentais para as zeólitas.

TABELA 11 - Condições experimentais para estudo da decomposição do NO sobre zeólitas ZSM-5.

Temperatura (°C)	Tempo de contato (g.s/cm <sup>3</sup> )	Concentração de NO em He (%)
250	2,0	3,0
350	2,0	3,0
450	2,0	3,0
550	2,0	3,0
650	2,0	3,0
melhor temperatura	1,0	3,0
melhor temperatura	1,5	3,0
melhor temperatura	melhor tempo de contato	1,0
melhor temperatura	melhor tempo de contato	5,0

Assim sendo, neste trabalho têm-se nove condições experimentais. Se fosse adotado um projeto fatorial, no qual realizam-se todas as combinações possíveis entre as variáveis e seus níveis, ter-se-ia quarenta e cinco condições experimentais ( $5^1 \cdot 3^2 = 45$ ). Embora consiga-se uma grande redução no número de experimentos com a metodologia adotada, torna-se impossível detectar efeitos de interação entre as variáveis.

Para determinação do erro experimental na resposta em estudo e/ou reprodutibilidade do equipamento, são realizadas réplicas dos experimentos. Nesta dissertação, optou-se por replicar apenas um experimento duas vezes. Quando se replica uma única condição experimental em toda a malha, indiretamente é considerado que o erro experimental é constante em todas as condições estudadas.

### 3.4 EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.4.1 Descrição do Equipamento

A unidade experimental para decomposição catalítica do NO, montada no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos do Departamento de Engenharia Química da UFSC, é esquematizada na FIGURA 11. A unidade era composta de cilindro de mistura gasosa de NO em He a 5,0 % (A); cilindros de gás He (B), usados para diluição da mistura NO/He e como gás de arraste do cromatógrafo; medidores de fluxo (C); válvula de seis vias (D), que permite *by pass*

do reator; reator (E); forno (F); controlador de temperatura (G); válvula de amostragem de 1,0 ml (H); cromatógrafo (I), para análise da composição dos gases antes e após a reação e microcomputador em linha (J), com *software* para integração dos picos dos cromatogramas.

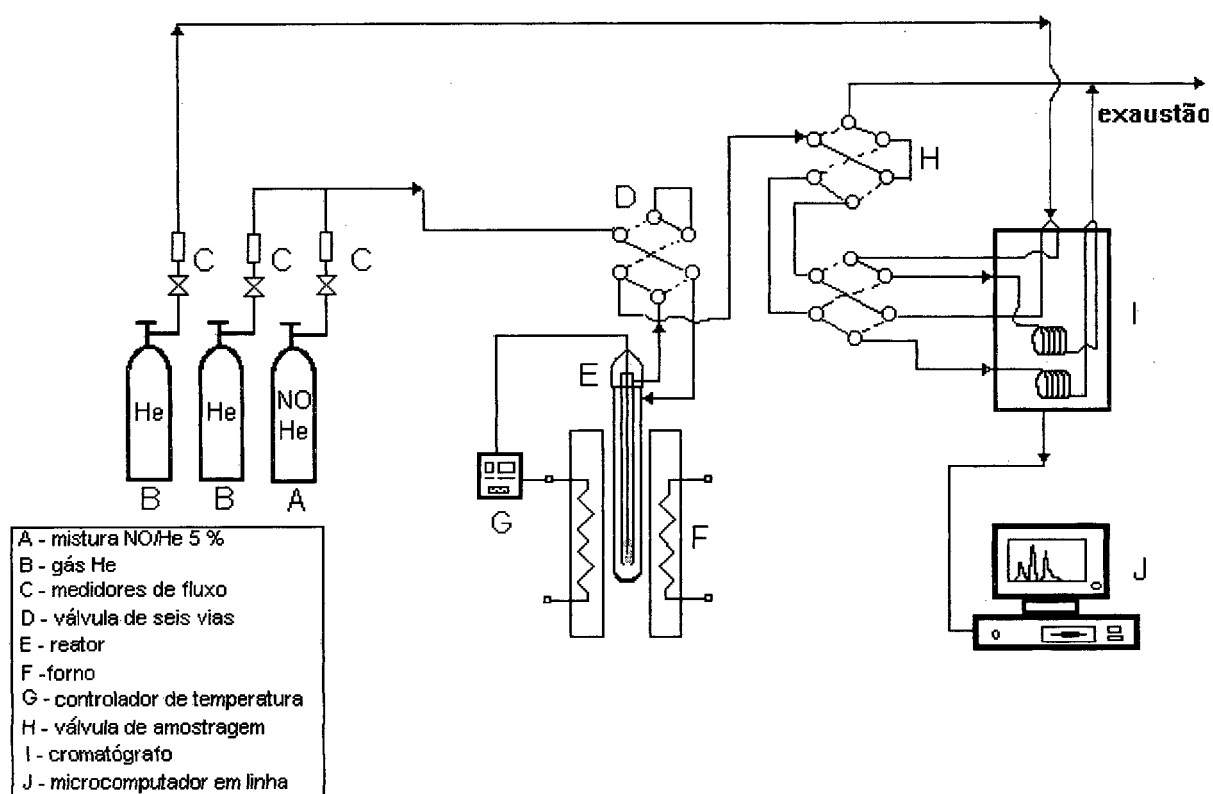


FIGURA 11 - Unidade experimental para decomposição catalítica do NO.

Foi utilizado um reator tubular de leito fixo, fabricado em quartzo, que era constituído de três cilindros sobrepostos (FIGURA 12). O primeiro cilindro media 2,58 cm de diâmetro externo e permitia a entrada dos gases. O segundo media 1,70 cm de diâmetro externo, a sua parte inferior recebia o leito catalítico e a porção

superior conectava-se à saída dos gases. O tubo mais interno tinha 0,40 cm de diâmetro externo e era fechado na extremidade inferior. Permitia a introdução em seu interior de um termoelemento que media a temperatura do leito catalítico sem entrar em contato com os gases de reação.



FIGURA 12 - Reator.

Para a medição da temperatura do leito catalítico foi usado um termopar tipo N (Nicrosil / Nisil) fabricado por Thermocoax S. N. Q. O controle da temperatura do forno foi feito por um controlador/programador de temperatura modelo 818 da Eurotherm. Qualquer gradiente de temperatura no leito era insignificante, pois a altura deste era em torno de 1,0 cm.

A análise da composição dos gases foi feita antes e após reação por um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, modelo CG - 35. Para separação dos gases NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> usou-se uma coluna de peneira molecular 5A com 3,17 mm de diâmetro e 1,8 m de comprimento. A coluna foi recondicionada a intervalos iguais de operação para evitar sua saturação. O cromatógrafo foi operado sob as seguintes condições:

Temperatura do vaporizador	: 55 °C
Temperatura da coluna	: 65 °C
Temperatura do detector	: 92 °C
Corrente elétrica do detector	: oscilava entre 215-220 mA
Gás de arraste	: Hélio
Fluxo do gás de arraste	: 30 - 35 ml/min
Pressão do gás de arraste	: 4,5 kgf/cm <sup>2</sup>

A integração dos picos foi realizada por um *software* integrador da Varian - Star instalado em linha. As FIGURAS 13, 14 e 15 mostram cromatogramas típicos de padrão de nitrogênio puro, padrão de mistura de NO/He 3 % e gases após uma reação, respectivamente.

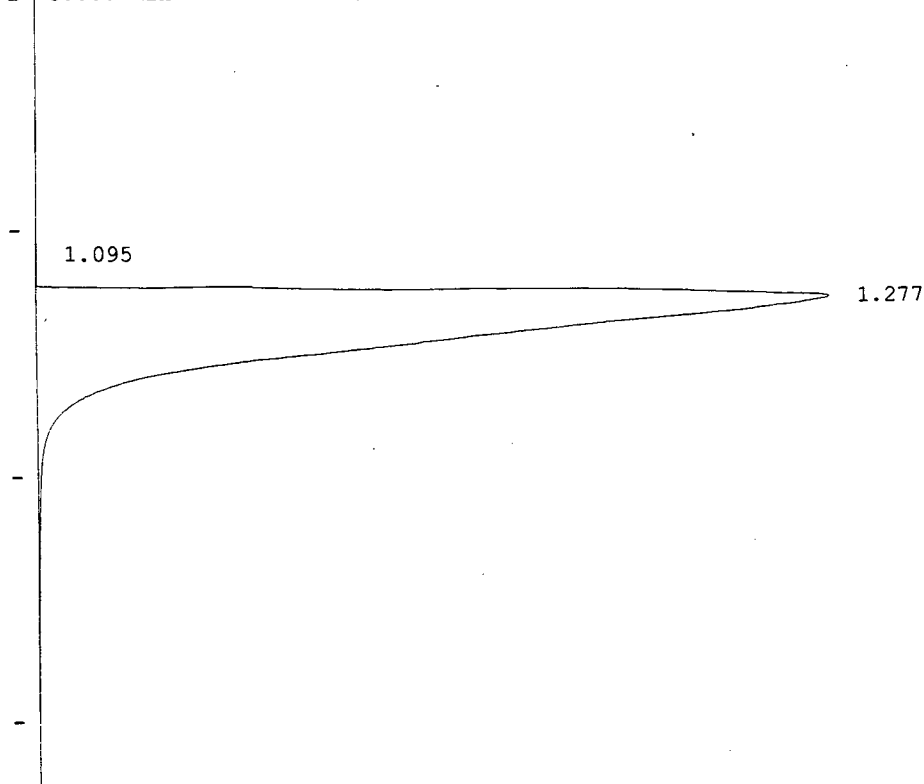
Title : Análise Cromatográfica  
 Run File : C:\STAR\MODULE16\TESE003.RUN  
 Method File : C:\STAR\LABORE.MTH  
 Sample ID : Manual Sample

Injection Date: 27-JUN-96 12:37 PM

Operator : Detector Type: ADCB (1 Volt)  
 Workstation: Bus Address : 16  
 Instrument : CG35 Sample Rate : 10.00 Hz  
 Channel : A = A Run Time : 4.160 min

\*\*\*\*\* Varian GC Star Workstation \*\*\*\*\* Rev. A 05/23/91 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 4.59 cm/min Attenuation = 931 Zero Offset = 0%  
 Start Time = 0.000 min End Time = 4.160 min Min / Tick = 1.00



Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Retention Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)
1	O <sub>2</sub>	0.0137	1.095		376	BP	2.5
2	N <sub>2</sub>	99.9863	1.277		2744141	PB	12.6
Totals:		100.0000		0.000	2744516		

Total Unidentified Counts : 2744516 counts

Detected Peaks: 3 Rejected Peaks: 1 Identified Peaks: 0

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Noise: 0 microVolts/sec Baseline Offset: 165 microVolts

FIGURA 13 - Cromatograma de nitrogênio puro.

Title : Análise Cromatográfica  
 Run File : C:\STAR\MODULE16\TESE010.RUN  
 Method File : C:\STAR\LABORE.MTH  
 Sample ID : Manual Sample

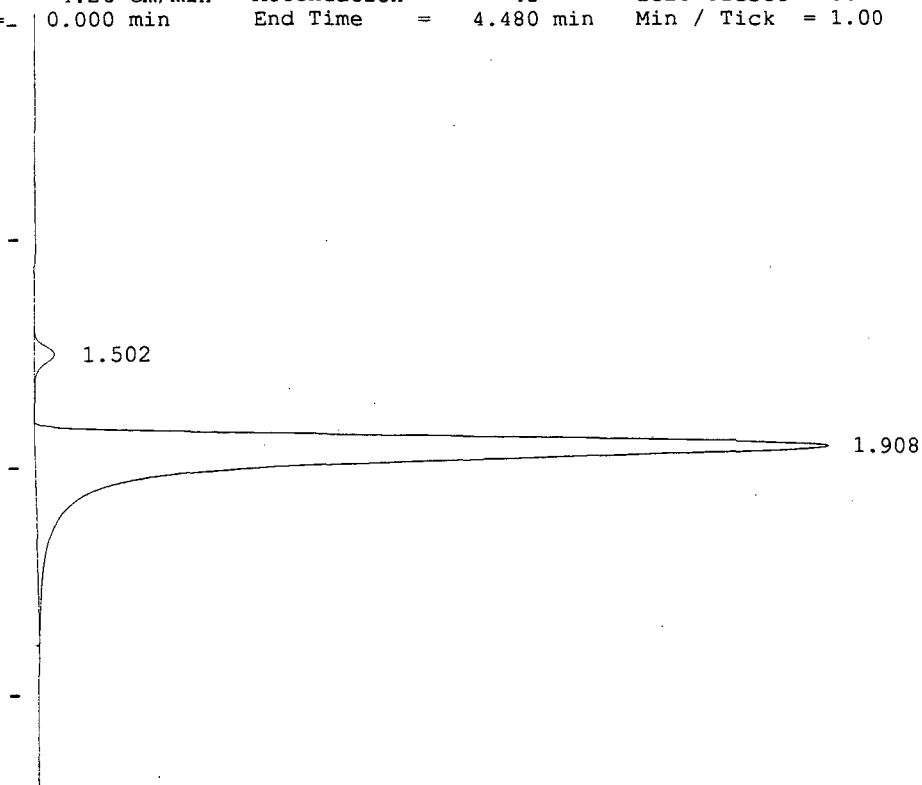
Injection Date: 27-JUN-96 2:37 PM

Operator :  
 Workstation:  
 Instrument : CG35  
 Channel : A = A

Detector Type: ADCB (1 Volt)  
 Bus Address : 16  
 Sample Rate : 10.00 Hz  
 Run Time : 4.480 min

\*\*\*\*\* Varian GC Star Workstation \*\*\*\*\* Rev. A 05/23/91 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 4.26 cm/min Attenuation = 41 Zero Offset = 0%  
 Start Time = 0.000 min End Time = 4.480 min Min / Tick = 1.00



Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ( )	Retention Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)
1	N <sub>2</sub>	1.6992	1.502		1258	BP	5.1
2	NO	98.3008	1.908		72790	PB	6.6
Totals:		100.0000		0.000	74048		

Total Unidentified Counts : 74048 counts

Detected Peaks: 2 Rejected Peaks: 0 Identified Peaks: 0

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Noise: 0 microVolts/sec Baseline Offset: -42 microVolts

FIGURA 14 - Cromatograma de mistura NO/He 3 %.

Title : Análise Cromatográfica  
 Run File : C:\STAR\MODULE16\TESE012.RUN  
 Method File : C:\STAR\LABORE.MTH  
 Sample ID : Manual Sample

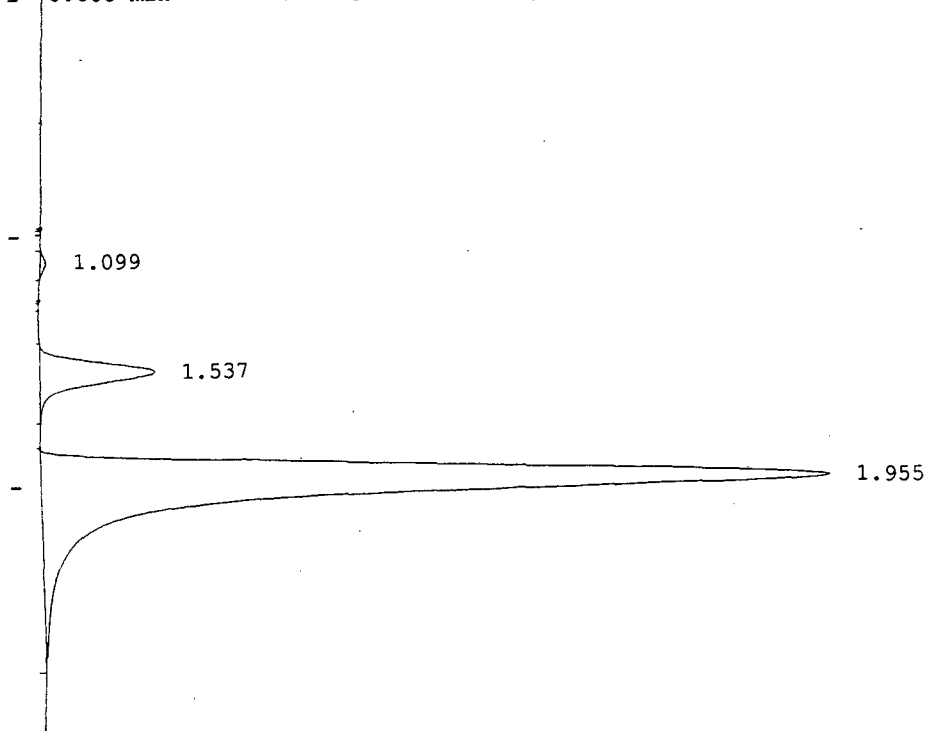
Injection Date: 27-JUN-96 2:56 PM

Operator :  
 Workstation:  
 Instrument : CG35  
 Channel : A = A

Detector Type: ADCB (1 Volt)  
 Bus Address : 16  
 Sample Rate : 10.00 Hz  
 Run Time : 4.080 min

\*\*\*\*\* Varian GC Star Workstation \*\*\*\*\* Rev. A 05/23/91 \*\*\*\*\*

Chart Speed = 4.68 cm/min Attenuation = 23 Zero Offset = 2%  
 Start Time = 0.000 min End Time = 4.080 min Min / Tick = 1.00



Run Mode : Analysis  
 Peak Measurement: Peak Area  
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result (%)	Retention Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)
1	O <sub>2</sub>	0.2691	1.099		120	BB	3.2
2	N <sub>2</sub>	9.1408	1.537		4074	BB	5.1
3	NO	90.5901	1.955		40371	BB	6.6
Totals:		100.0000		0.000	44564		

Total Unidentified Counts : 44564 counts

Detected Peaks: 5 Rejected Peaks: 2 Identified Peaks: 0

Amount Standard: 1.000000 Multiplier: 1.000000 Divisor: 1.000000

Noise: 0 microVolts/sec Baseline Offset: -68 microVolts

FIGURA 15 - Cromatograma dos gases após reação de decomposição do NO.



### 3.4.2 Procedimento Experimental

O reator era carregado com o catalisador e posto no forno, cuidando-se que sua extremidade inferior ficasse a meia altura do forno. Realizava-se um pré-tratamento térmico onde os catalisadores eram aquecidos a 120 °C por três horas e, a seguir, a 500 °C também por três horas, sob fluxo de hélio. Este procedimento visava remover da superfície do catalisador impurezas tais como água, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O sistema era, então, levado à temperatura desejada e simultaneamente preparava-se o cromatógrafo.

Após estabilização da temperatura do reator e das condições do cromatógrafo, desviava-se o fluxo de He do reator e fazia-se o padrão de área do N<sub>2</sub>. A seguir, purgava-se a linha com He até que não se detectasse N<sub>2</sub> nos cromatogramas. Neste ponto, abria-se o cilindro de NO/He e ajustava-se a diluição apropriada, certificando-se através de cromatogramas da correção da mistura.

Feito isto, iniciava-se a reação permitindo a passagem dos gases pelo reator e aguardava-se cinco minutos até efetuar o primeiro cromatograma. Os cromatogramas eram realizados a cada cinco minutos na primeira meia hora e a intervalos de dez minutos no tempo restante. Para realizar uma nova reação, deixava-se passar He pelo reator até que não se verificasse NO nos cromatogramas e a seguir, elevava-se à temperatura seguinte. Repetia-se o procedimento a partir do ajuste da mistura de NO/He.

O catalisador era mantido no reator até que fossem realizados todos os experimentos planejados, portanto, cuidava-se que, após um dia de trabalho, o resfriamento fosse feito sob fluxo de He.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Os efeitos de temperatura, tempo de contato e concentração de NO, sobre a conversão do NO em N<sub>2</sub>, serão tratados primeiramente para cada zeólita. A seguir far-se-á comparação das atividades das zeólitas e do tipo de cátion trocado sobre a conversão do NO em N<sub>2</sub>.

O erro experimental foi calculado replicando experimentos sobre a zeólita ZSM-5-26 nas seguintes condições : T = 550 °C, tempo de contato (tc) = 1,5 g.s.cm<sup>-3</sup> e concentração de NO = 3,0 %. As converções de NO em N<sub>2</sub> obtidas foram 12,36 %, 11,00 % e 17,60 % que fornecem um desvio padrão de 3,48 %. Como foi comentado no capítulo anterior este erro foi considerado constante em todas as condições estudadas.

#### 4.1 ZEÓLITA Na-ZSM-5-60

A zeólita Na-ZSM-5-60 apresentava as seguintes características:

SAR	: 60
Na <sub>2</sub> O	: 1,79 %
Área BET	: 303 m <sup>2</sup> /g
Cristalinidade	: 90 %

A FIGURA 16 apresenta um difratograma de raios X para a zeólita Na-ZSM-5-60, com alta cristalinidade. O difratograma é típico da zeólita ZSM-5.

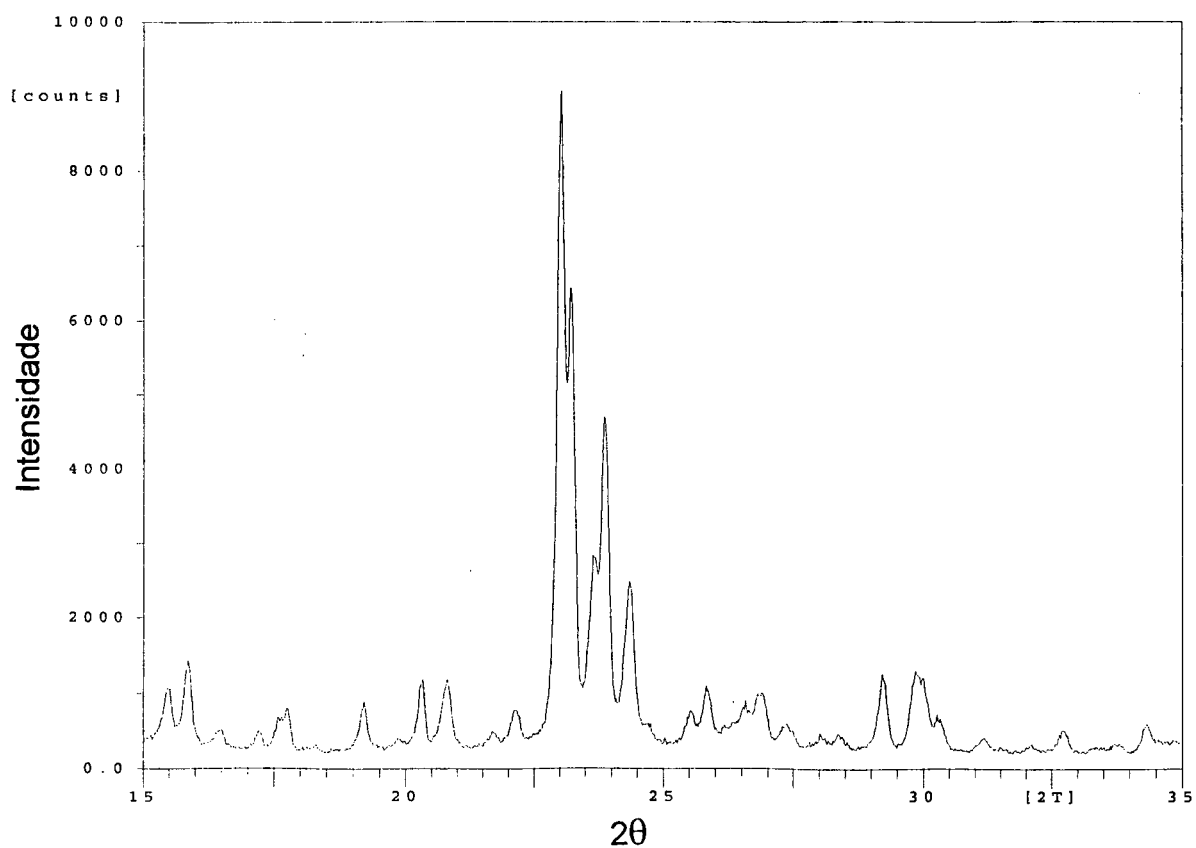


FIGURA 16 - Difração de raios X para a zeólita Na-ZSM-5-60.

A FIGURA 17 mostra uma micrografia da ZSM-5-60, com aglomerados de cristais.

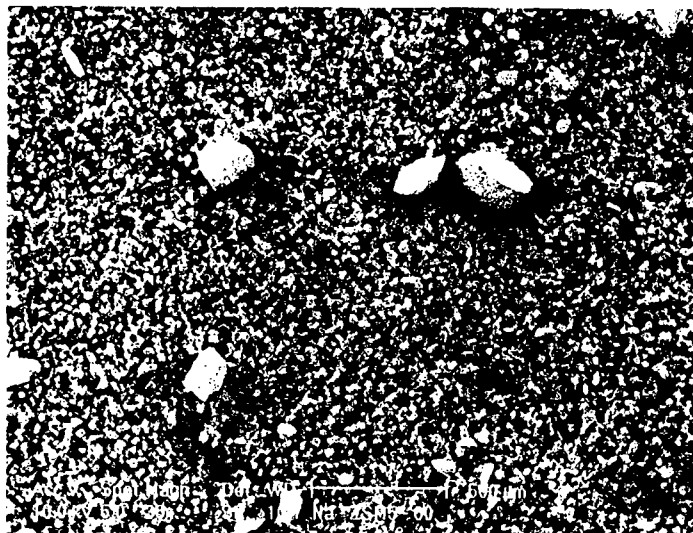


FIGURA 17 - Micrografia da zeólita ZSM-5-60 com aumento de 35 vezes.

#### 4.1.1 Efeito da Temperatura

Os resultados das reações de decomposição do NO sobre a zeólita ZSM-5-60 estão sintetizados na TABELA 12 e na FIGURA 18. Os ensaios foram conduzidos a um tempo de contato de  $2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e uma concentração de NO em He de 3,0 %.

TABELA 12 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Na-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

Temperatura °C	Conversão em N <sub>2</sub> %	Conversão em O <sub>2</sub> %	Conversão de NO %
250	0,86	0,00	1,51
350	0,47	0,00	0,52
450	0,52	0,00	1,25
550	2,21	0,00	0,13
650	3,46	0,00	1,44

Nota-se que a atividade da zeólita foi desprezível, pois seus valores de conversão de NO em N<sub>2</sub> foram menores que o desvio padrão experimental. Por conta disto não foram realizados experimentos variando tempo de contato e concentração de NO.

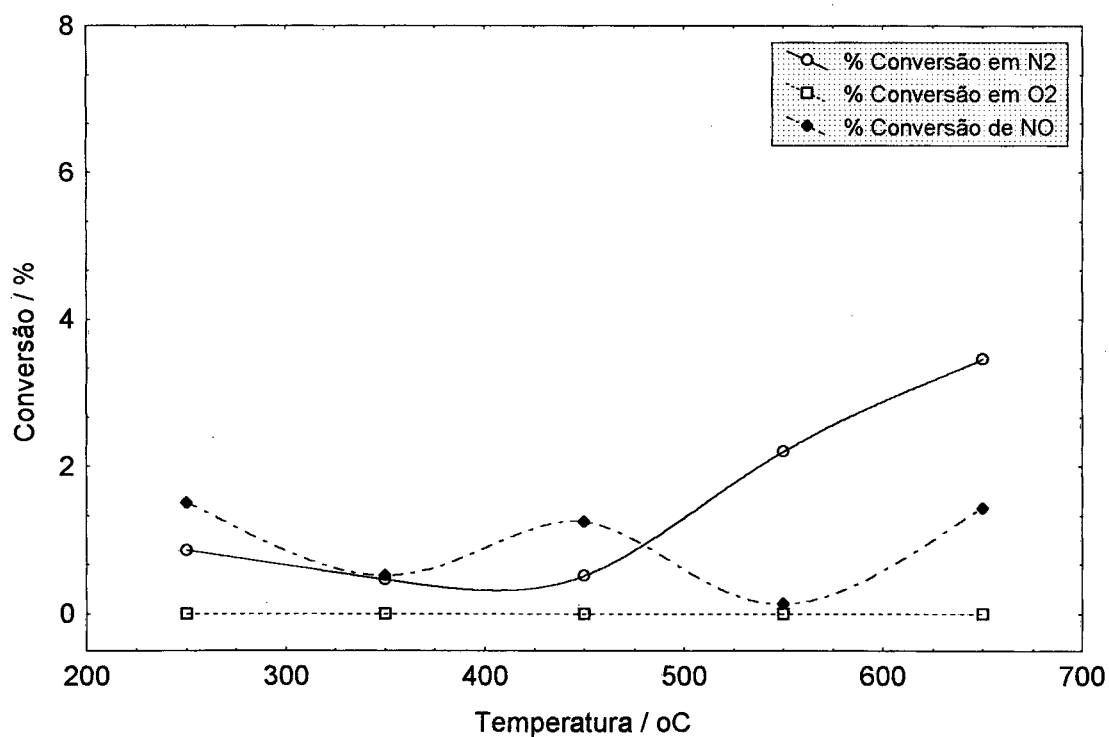


FIGURA 18 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Na-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

## 4.2 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-60

As principais características desta zeólita foram apresentadas na seção anterior. O conteúdo de íons cobre após a troca iônica foi de 5,0 % em peso.

A FIGURA 19 apresenta um difratograma de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-60. Pode-se observar uma redução na intensidade dos picos causada, possivelmente, por efeito de absorção do cobre ou pela perda de cristalinidade da amostra.

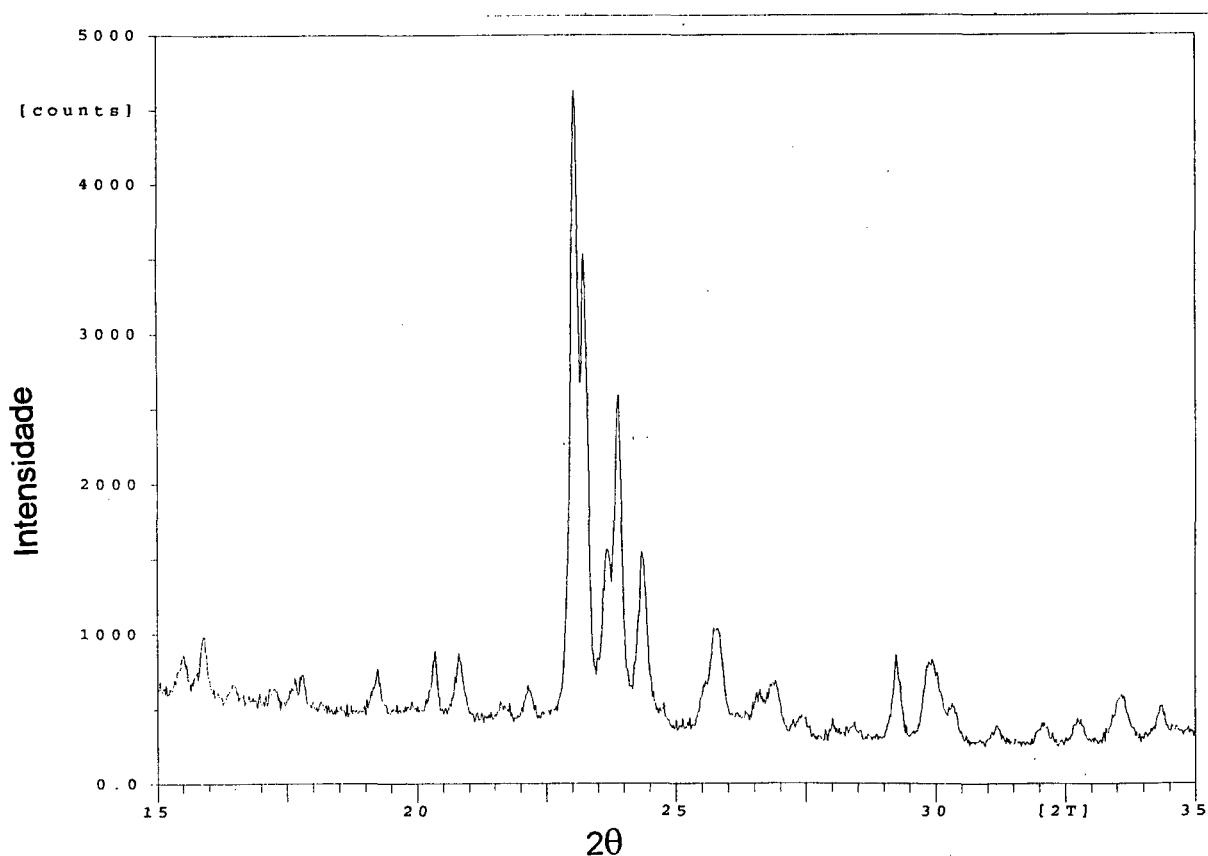


FIGURA 19 - Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-60.

A FIGURA 20 apresenta uma micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-60, com aglomerados de cristais selhantes àqueles da ZSM-5-60.

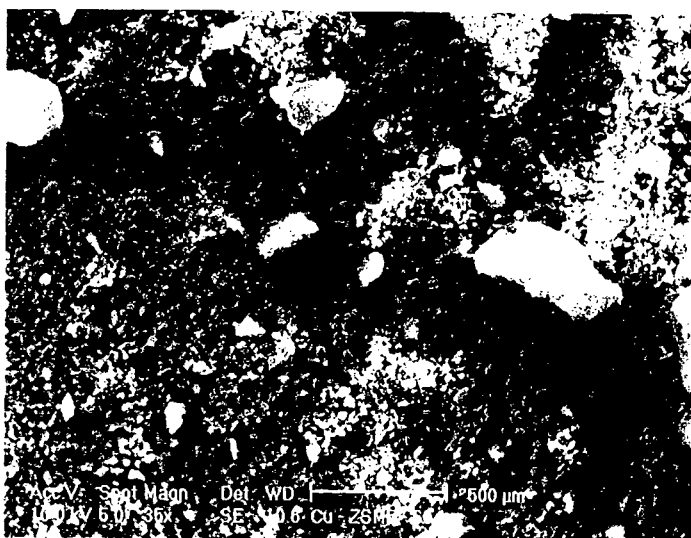


FIGURA 20 - Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-60 com aumento de 35 vezes.

#### 4.2.1 Efeito da Temperatura

Os resultados da decomposição do NO sobre a zeólita Cu-ZSM-5-60 estão sintetizados na TABELA 13 e na FIGURA 21. Os experimentos foram realizados a tempo de contato  $2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e concentração de NO na alimentação de 3,0 %.



TABELA 13 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

Temperatura °C	Conversão em N <sub>2</sub> %	Conversão em O <sub>2</sub> %	Conversão de NO %
250	0,11	0,00	0,54
350	8,27	0,05	12,32
450	46,09	10,85	84,24
500	47,98	11,21	85,43
550	43,80	8,45	80,87
650	7,61	0,00	6,87

A atividade catalítica iniciou-se por volta de 300 °C, alcançando seu máximo a 500 °C com 47,98 % de conversão de NO em N<sub>2</sub>. Quando a temperatura ultrapassou esse valor a atividade decaiu, chegando a 7,61 % a 650 °C. Não se atribuiu o decaimento da atividade com o aumento da temperatura à desativação do catalisador, pois os experimentos não foram realizados em ordem crescente de temperatura. A literatura sugere (IWAMOTO e HAMADA, 1991) que isto ocorreu devido a mudança reversível da estrutura dos sítios ativos e/ou da adsorção do NO.

O grau de conversão de NO foi maior que as quantidades de N<sub>2</sub> produzidas. Como foi comentado previamente, esta discrepância deve-se à conversão do NO a NO<sub>2</sub>, o qual não pode ser detectado pela cromatografia gasosa.

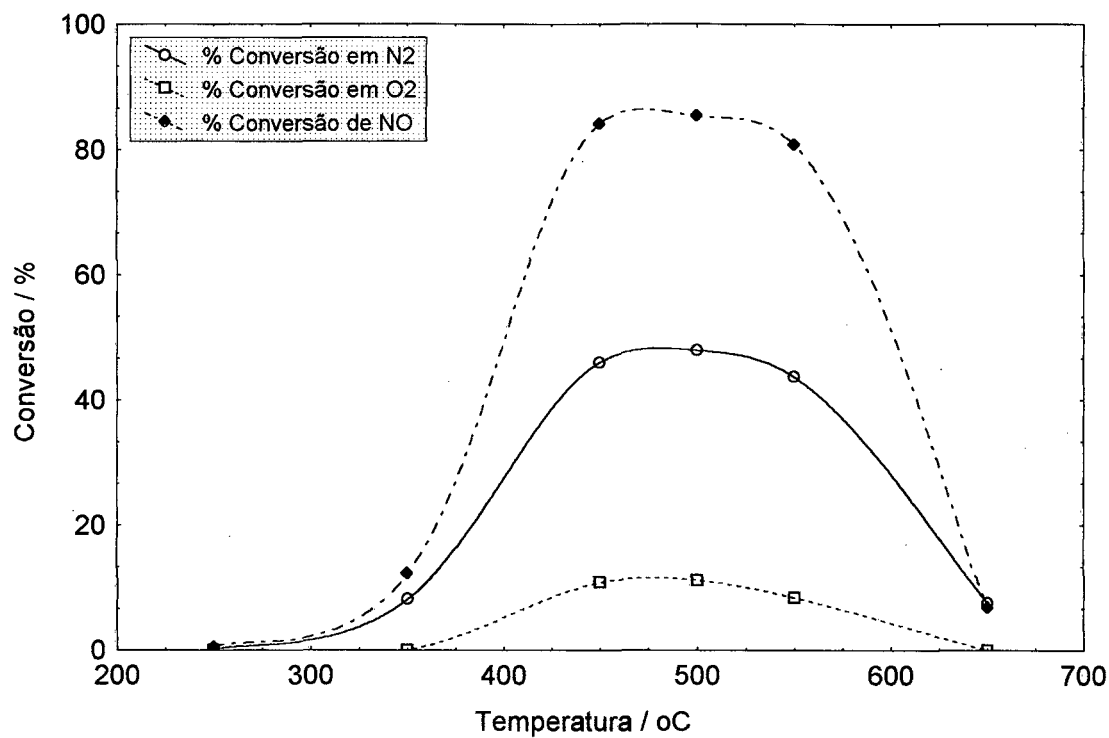


FIGURA 21 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

#### 4.2.2 Efeito do Tempo de Contato

A dependência da conversão de NO a N<sub>2</sub> com o tempo de contato foi observada a 500 °C, pois esta foi a temperatura de maior conversão, e concentração NO/He de 3,0 %. Os resultados são apresentados na TABELA 14 e FIGURA 22.

TABELA 14 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a T = 500 °C e NO/He = 3,0 %.

Tempo de Contato g.s.cm <sup>-3</sup>	Conversão de NO em N <sub>2</sub> %
1,0	39,09
1,5	47,45
2,0	47,98

A conversão a N<sub>2</sub> aumentou variando-se o tempo de contato de 1,0 para 1,5 g.s.cm<sup>-3</sup>. A 1,0 g.s.cm<sup>-3</sup> a conversão foi de 39,09 % e a 1,5 foi de 47,45 %. O aumento do tempo de contato de 1,5 a 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> não mostrou efeito relevante, pois para este último a conversão foi de 47,98 %. O aumento da conversão com o tempo de contato era esperado, pois a literatura reporta conversões de NO de cerca de 100 % em tempos de contato maiores que 4,0 g.s.cm<sup>-3</sup>. Os resultados obtidos demonstram que este catalisador possui boa atividade para a decomposição catalítica do NO, mesmo a um baixo tempo de contato.

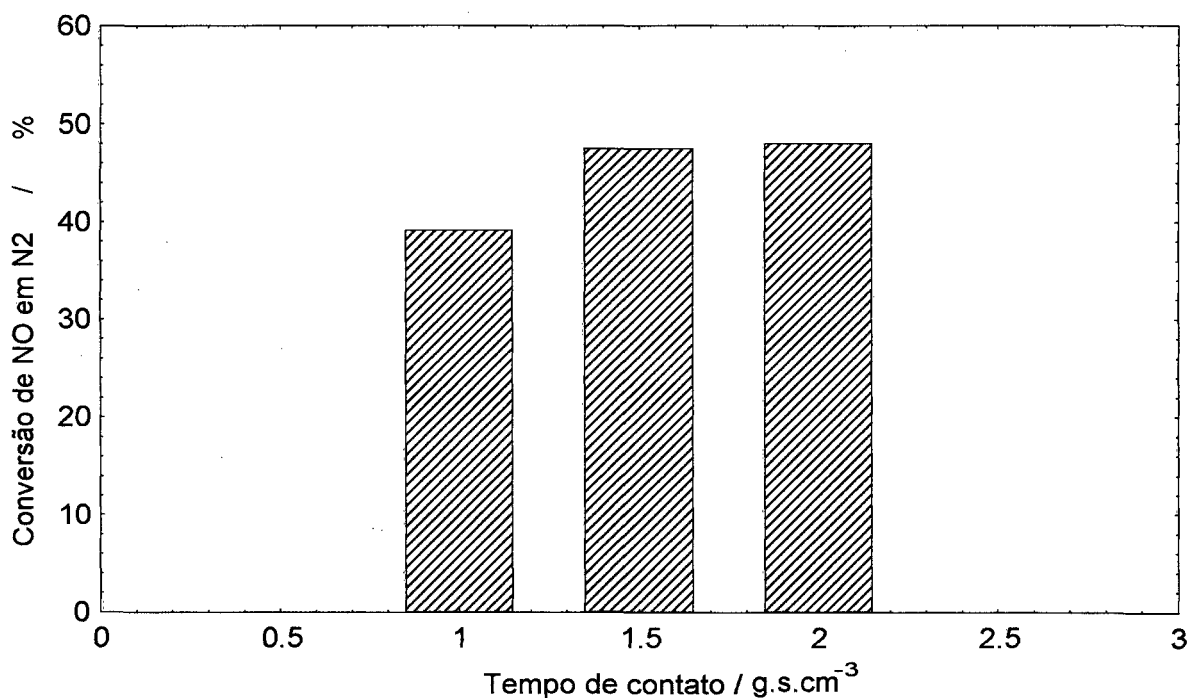


FIGURA 22 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{NO/He} = 3,0\%$ .

#### 4.2.3 Efeito da Concentração de NO

Os experimentos foram realizados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t_c = 2,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ , pontos onde encontrou-se a maior conversão. Os resultados obtidos são mostrados na TABELA 15 e FIGURA 23.

TABELA 15 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t_c = 2,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ .

Concentração de NO %	Conversão de NO em N <sub>2</sub> %
1,0	32,08
3,0	47,98
5,0	54,00

A conversão aumentou de 32,08 % para 47,98 % com a variação da concentração de NO/He de 1,0 para 3,0 %. Aumentando-se a concentração para 5,0 % obteve-se uma conversão ainda maior de 54,00 %. Comparando-se este resultado com dados da literatura já apresentados (IWAMOTO, 1991), nota-se que esta zeólita é bastante ativa para a decomposição, mesmo com alta concentração do NO.

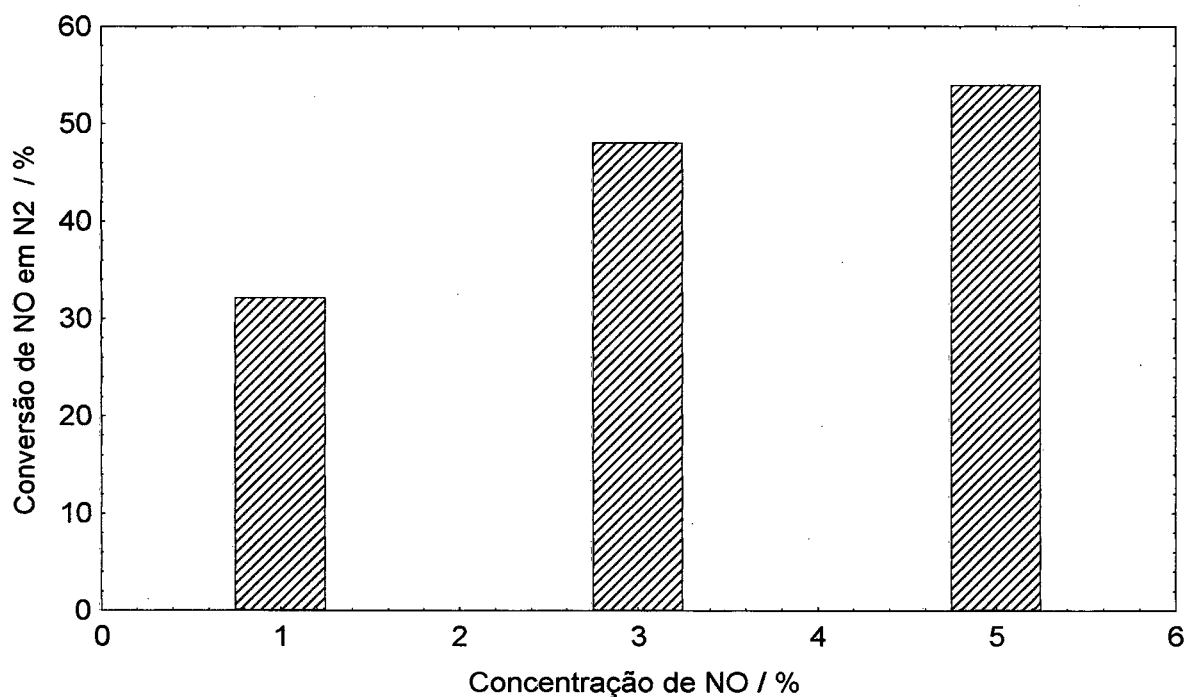


FIGURA 23 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-60, a  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t_c = 2,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ .

### 4.3 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-26

A zeólita Cu-ZSM-5-26 possuía uma razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 26,5. Após troca iônica, o conteúdo de cobre foi de 8,46 %.

A FIGURA 24 representa um difratograma de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-26, com cristalinidade semelhante à Cu-ZSM-5-60.

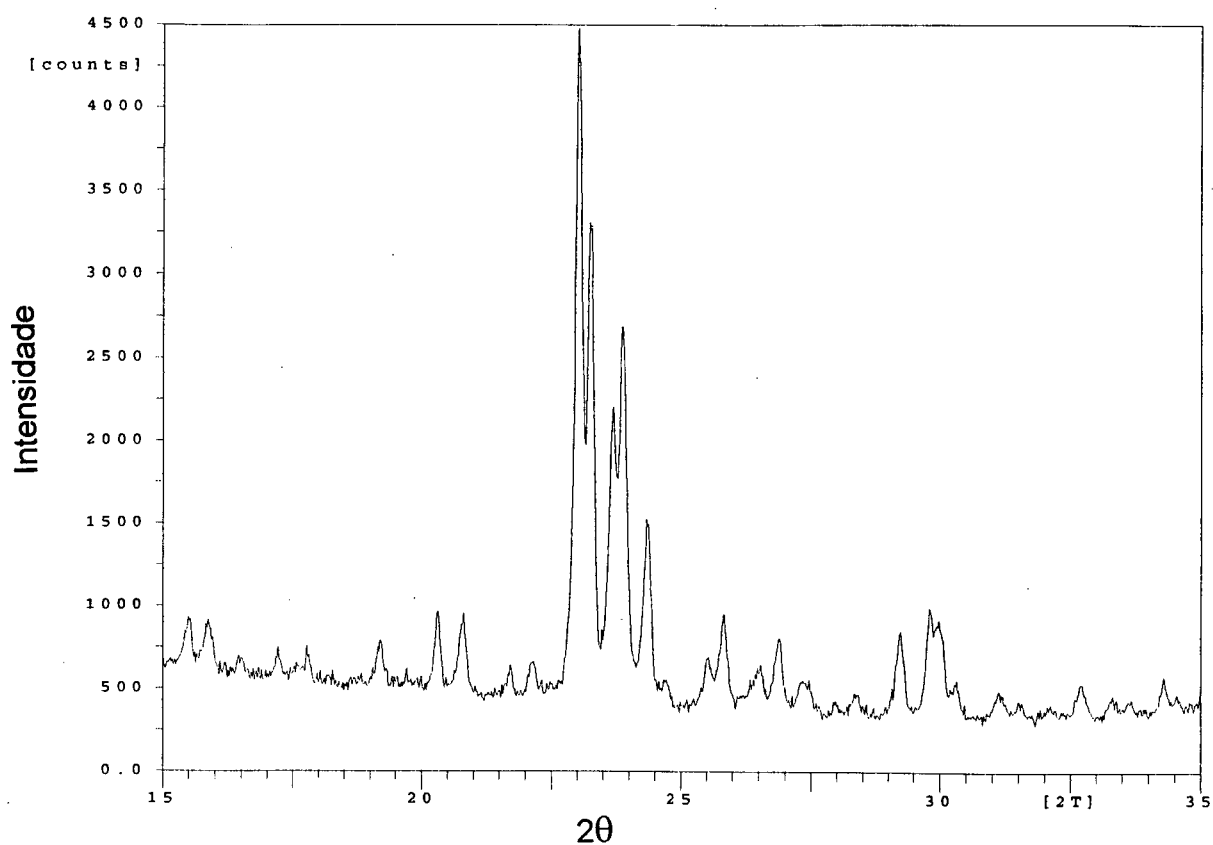


FIGURA 24 - Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-26.

A FIGURA 25 apresenta uma micrografia da zeólita ZSM-5-26, sem troca iônica.

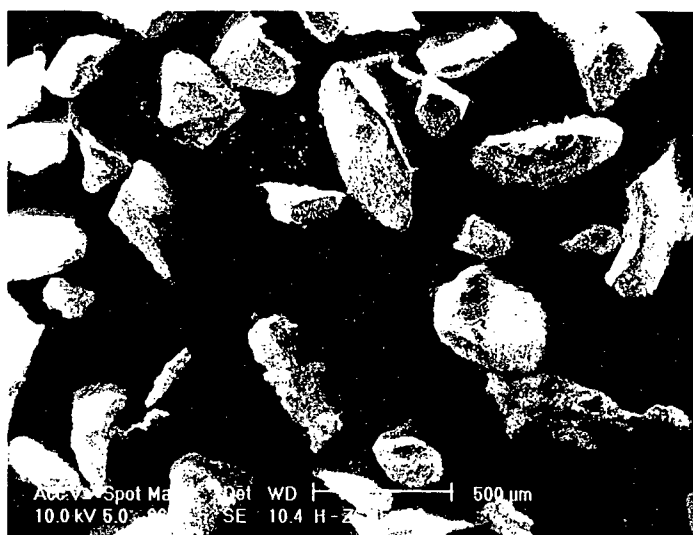


FIGURA 25 - Micrografia da zeólita ZSM-5-26 com aumento de 36 vezes.

#### 4.3.1 Efeito da Temperatura

Os resultados da decomposição do NO com a temperatura, sobre a zeólita Cu-ZSM-5-26, estão sintetizados na TABELA 16 e na FIGURA 26. Os experimentos foram conduzidos a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

TABELA 16 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

Temperatura °C	Conversão em N <sub>2</sub> %	Conversão em O <sub>2</sub> %	Conversão de NO %
250	0,16	0,00	17,50
350	36,07	3,17	73,10
400	51,73	18,56	88,82
450	60,14	19,52	88,98
500	29,18	3,04	58,90
550	21,11	0,54	42,98
650	13,47	0,20	14,67

Observa-se que para esta zeólita a conversão de NO em N<sub>2</sub> alcançou 36,07 % a 350 °C, aumentando progressivamente com a temperatura. A máxima atividade foi alcançada a 450 °C com 60,14 % de conversão em N<sub>2</sub>. A partir desta temperatura a atividade decaiu e a 650 °C a conversão foi 13,47 %. Observa-se que os graus de conversão do NO não correspondem àqueles de formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, sendo este fato atribuído à formação de NO<sub>2</sub> na fase homogênea, como confirmaram LI e HALL (1990).



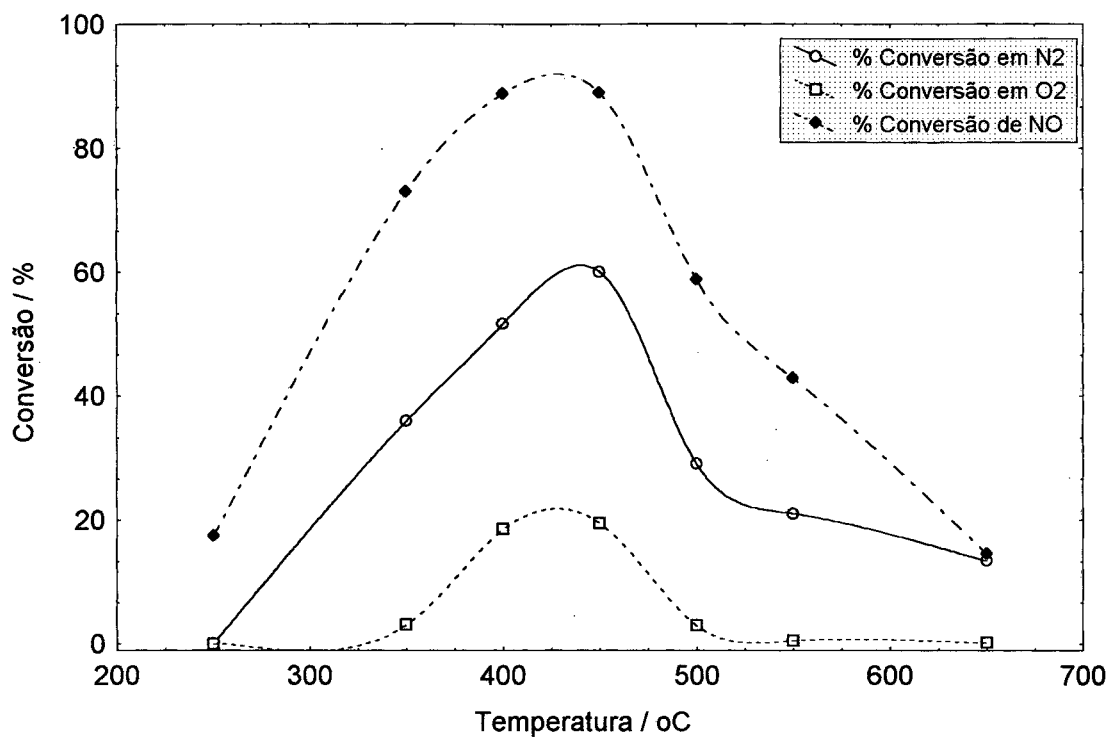


FIGURA 26 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

#### 4.3.2 Efeito do Tempo de Contato

Este estudo foi feito na temperatura de maior conversão de NO,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $\text{NO/He}$  de  $3,0 \%$ . A TABELA 17 e a FIGURA 27 representam os resultados dos experimentos.

TABELA 17 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{NO/He} = 3,0\%$ .

Tempo de Contato $\text{g.s.cm}^{-3}$	Conversão de NO em $\text{N}_2$ %
1,0	41,64
1,5	24,93
2,0	60,14

Variando o tempo de contato de 1,0 para 1,5  $\text{g.s.cm}^{-3}$  observou-se uma redução na conversão em  $\text{N}_2$  de 41,64 para 24,93 %. Ao aumentar o tempo de contato para 2,0  $\text{g.s.cm}^{-3}$  a atividade voltou a ascender e a conversão foi de 60,14 %. A redução ocorrida para  $t_c = 1,5\text{ g.s.cm}^{-3}$  foi inesperada, visto que a literatura reporta crescimento da conversão de NO em  $\text{N}_2$  com o aumento do tempo de contato.

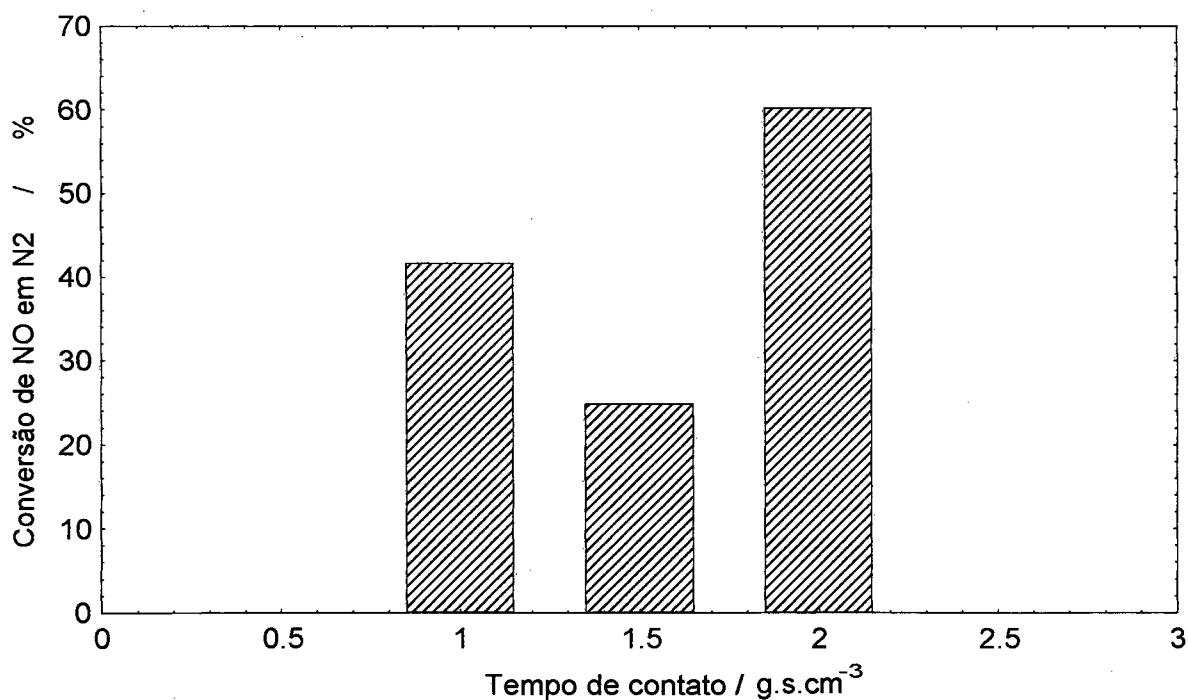


FIGURA 27 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\text{NO/He} = 3,0\%$ .

### 4.3.3 Efeito da Concentração de NO

A maior conversão de NO em N<sub>2</sub> ocorreu a T = 450 °C e tc = 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>.

Neste ponto foi então observado o efeito da concentração de NO sobre a conversão em N<sub>2</sub>. A TABELA 18 e a FIGURA 28 apresentam os dados obtidos.

TABELA 18 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a T = 450 °C e tc = 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>.

Concentração de NO %	Conversão de NO em N <sub>2</sub> %
1,0	13,10
3,0	60,14
5,0	19,85

Houve um aumento da conversão de 13,10 para 60,14 % quando elevou-se a concentração de NO/He de 1,0 para 3,0 %. Entretanto, quando a concentração foi aumentada para 5,0 %, a atividade decaiu e a conversão foi de 19,85 %. IWAMOTO (1991) reportou o crescimento da conversão em N<sub>2</sub> com a concentração do NO para misturas NO/He de até 3,0 %. É possível que a partir desse valor tenha havido dificuldade na acessibilidade do NO aos sítios.

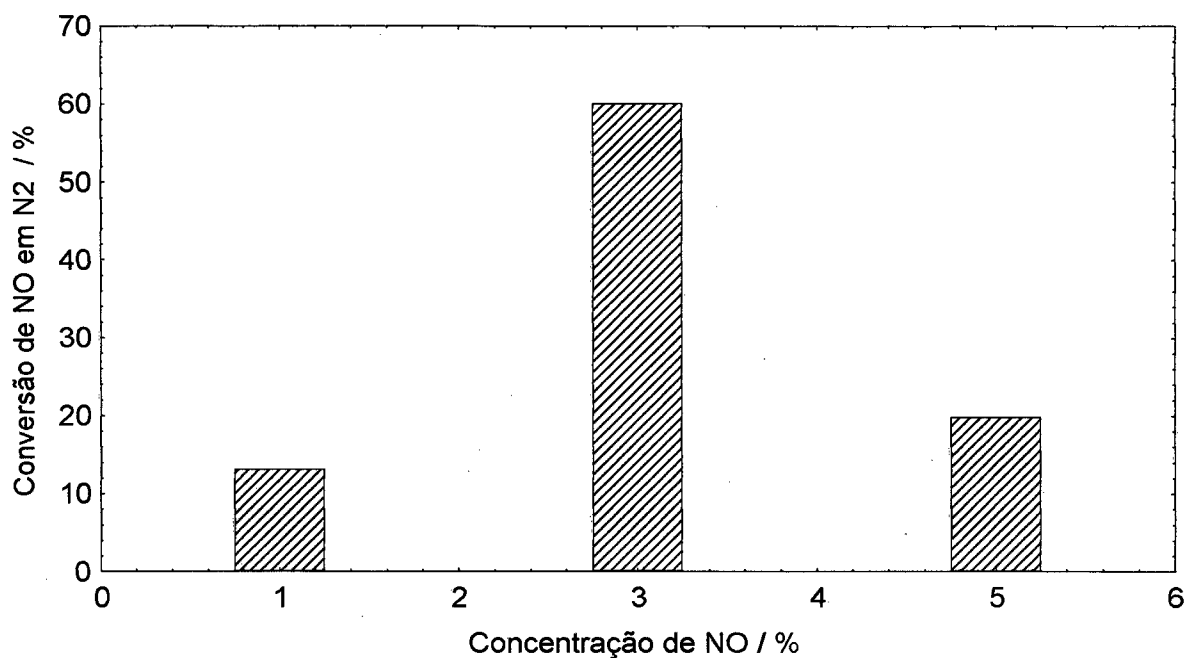


FIGURA 28 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-26, a  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t_c = 2,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ .

#### 4.4 ZEÓLITA Cu-ZSM-5-67

Apresentar-se-á algumas características desta zeólita.

SAR : 67,40 %  
SiO<sub>2</sub> : 75,39 %  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,90 %  
Na<sub>2</sub>O : 0,20 %  
Cu : 9,23 %

A FIGURA 29 representa um difratograma de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-67, onde se nota uma redução na intensidade dos picos indicando baixa cristalinidade.

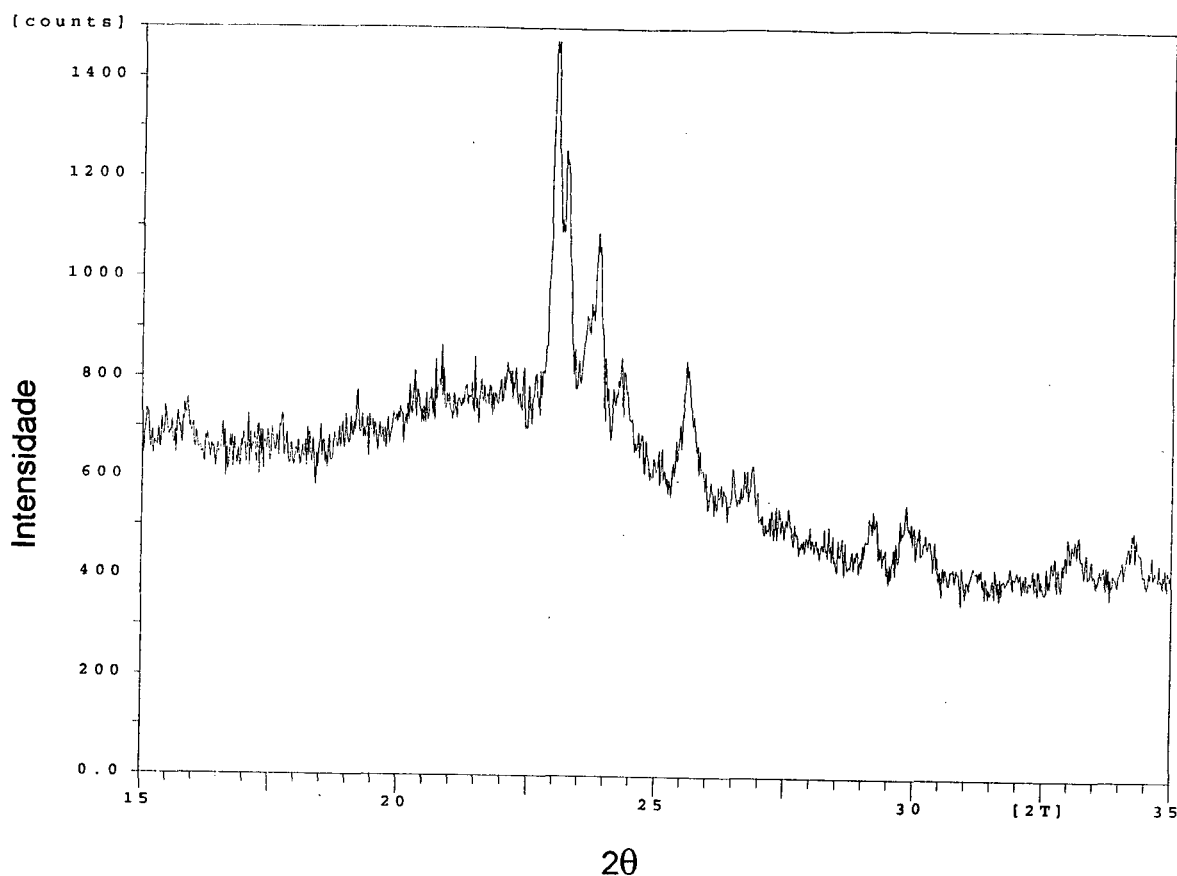


FIGURA 29 - Difração de raios X para a zeólita Cu-ZSM-5-67.

A FIGURA 30 apresenta uma micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-67. Nota-se que para esta zeólita a intensidade dos picos foi bem menor, em relação aos difratogramas já apresentados, indicando menor cristalinidade deste material.

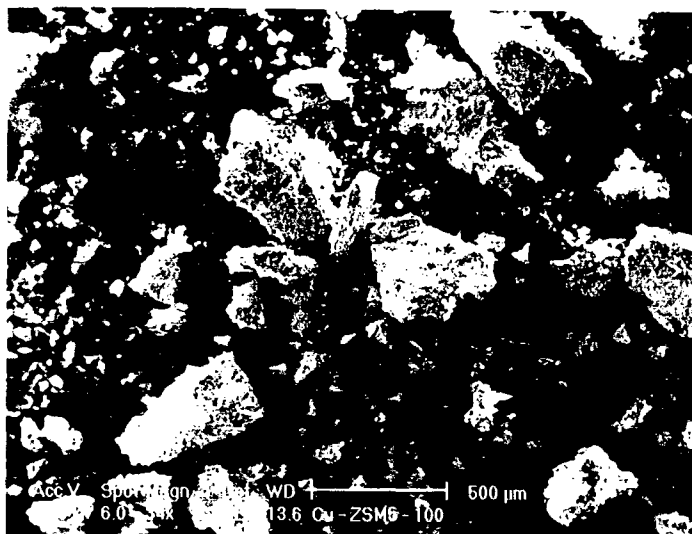


FIGURA 30 - Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5-67 com aumento de 34 vezes.

#### 4.4.1 Efeito da Temperatura

Os resultados das reações de decomposição do NO sobre a zeólita Cu-ZSM-5-67 estão sintetizados na TABELA 19 e na FIGURA 31. Os experimentos foram realizados a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He 3,0 %.

A conversão de NO a  $\text{N}_2$  foi de 6,83 % a 250 °C. A 350 °C a conversão aumentou até 21,31 % e este foi o seu máximo. A partir deste ponto a atividade reduziu progressivamente com o aumento da temperatura. A 650 °C a conversão foi de apenas 3,59 %.

TABELA 19 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

Temperatura °C	Conversão em N <sub>2</sub> %	Conversão em O <sub>2</sub> %	Conversão de NO %
250	6,83	0,00	41,63
350	21,31	0,00	20,63
450	6,93	0,00	10,16
550	5,64	0,00	10,28
650	3,59	0,00	1,45

Não foi detectado oxigênio nos experimentos em qualquer das temperaturas. Como a conversão foi baixa é possível que todo o oxigênio produzido tenha reagido com o NO para formar NO<sub>2</sub>.

Embora tenha-se obtido a máxima conversão em N<sub>2</sub> a uma temperatura tão baixa como 350 °C, a conversão foi muito pequena para esta zeólita. A reduzida atividade ocorreu, provavelmente, devido à baixa cristalinidade desta zeólita.

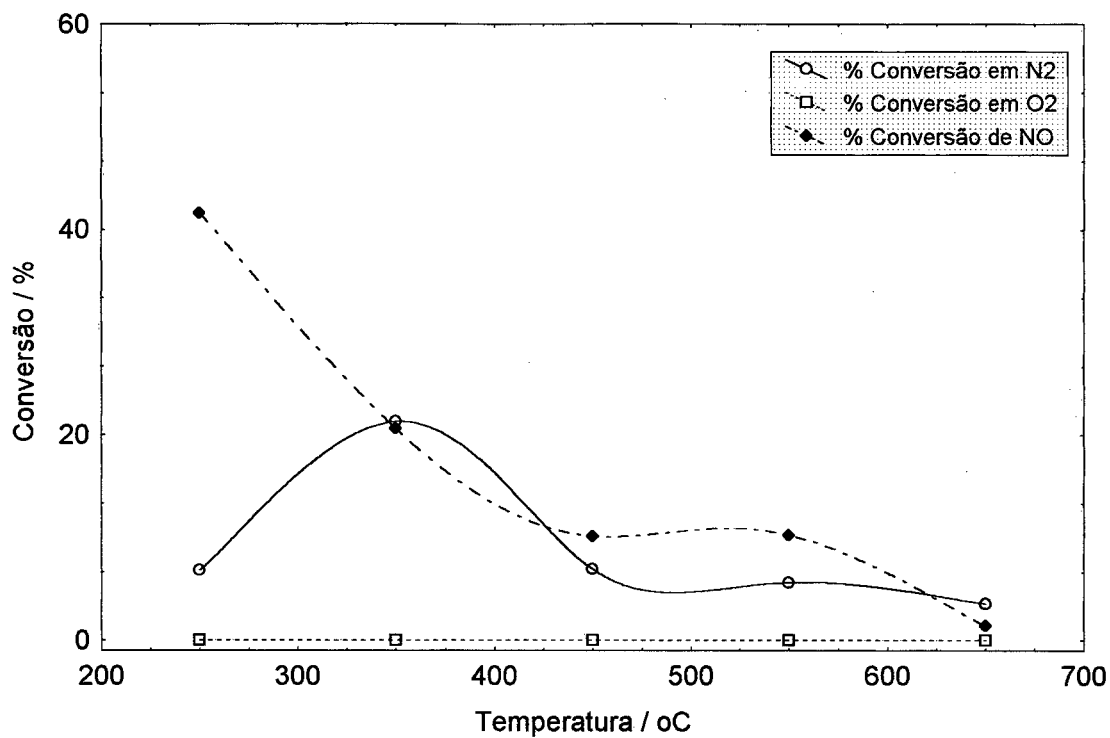


FIGURA 31 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

#### 4.4.2 Efeito do Tempo de Contato

O efeito do tempo de contato foi verificado sob  $T = 350 \text{ °C}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

Os resultados podem ser vistos na TABELA 20 e FIGURA 32.

TABELA 20 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a  $T = 350 \text{ °C}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

Tempo de Contato $\text{g.s.cm}^{-3}$	Conversão de NO em N <sub>2</sub> %
1,0	4,68
1,5	5,86
2,0	21,31



Nota-se aqui, que a elevação do tempo de contato de 1,0 para 1,5 g.s.cm<sup>-3</sup> não causou efeito relevante na conversão do NO em N<sub>2</sub>. A 1,0 g.s.cm<sup>-3</sup> obteve-se 4,68 % de conversão e a 1,5 g.s.cm<sup>-3</sup> esta foi de 5,86 %. Entretanto, quando o tempo de contato foi 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> a conversão saltou para 21,31 %.

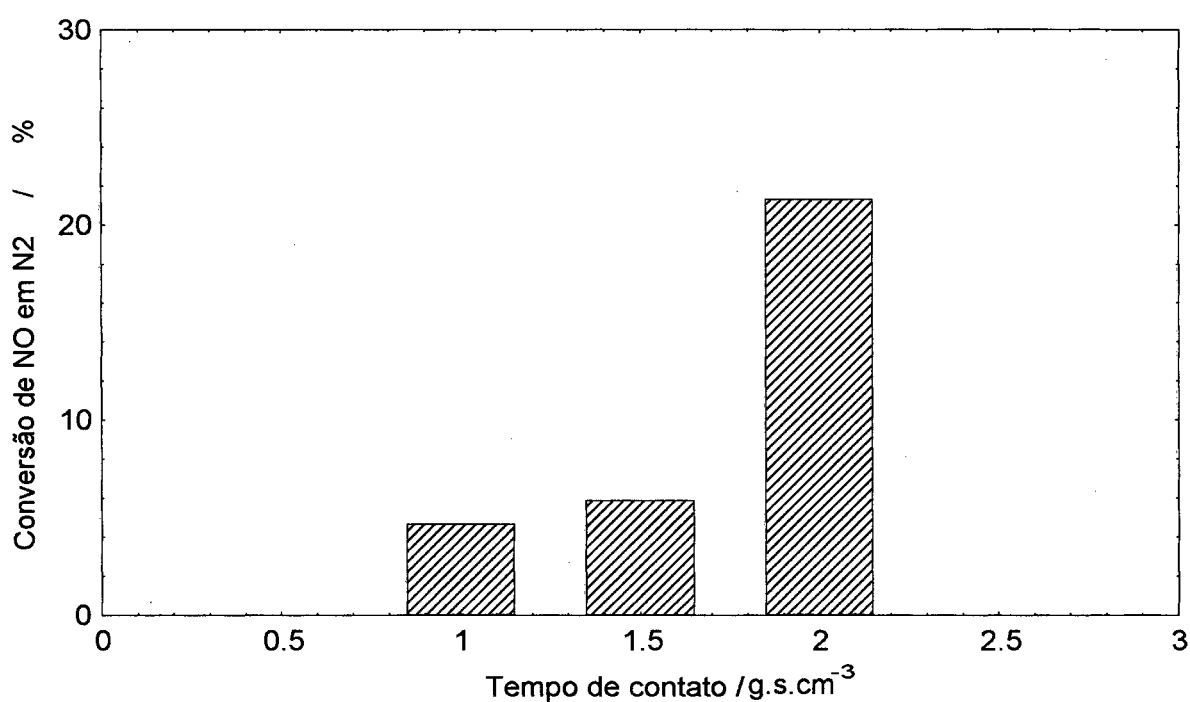


FIGURA 32 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a T = 350 °C e NO/He = 3,0 %.

#### 4.4.3 Efeito da Concentração de NO

Os ensaios de variação da concentração de NO foram realizados a  $T = 350$  °C e  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ . Os resultados são mostrados a seguir na TABELA 21 e na FIGURA 33.

TABELA 21 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a  $T = 350$  °C e  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ .

Concentração de NO %	Conversão de NO em N <sub>2</sub> %
1,0	5,49
3,0	21,31
5,0	7,44

A conversão de NO em N<sub>2</sub> aumentou de 5,49 para 21,31 % quando elevou-se a concentração de NO de 1,0 para 3,0 %. Entretanto, quando a concentração foi novamente aumentada, para 5,0 %, houve uma redução na conversão para 7,44 %. É possível que a partir desse valor tenha havido dificuldade na acessibilidade do NO aos sítios.

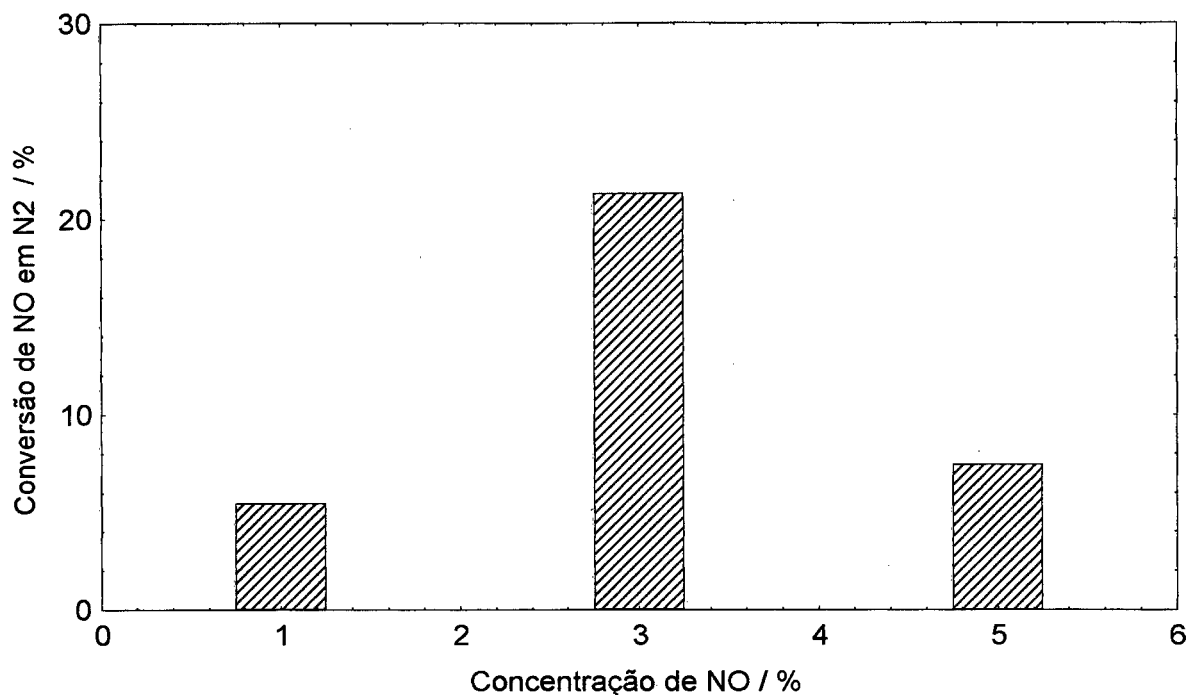


FIGURA 33 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5-67, a  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t_c = 2,0\text{ g.s.cm}^{-3}$ .

#### 4.5 ZEÓLITA Ce-ZSM-5-60

A zeólita ZSM-5-60, cujas características já foram mostradas, após a troca iônica apresentou teor de  $\text{CeO}_2$  de 4,80 % e teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 0,12 %.

A FIGURA 34 representa um difratograma de raios X para a zeólita Ce-ZSM-5-60. Nota-se que trocada com íon cério a ZSM-5-60 reduziu mais sua cristalinidade do que quando trocada com cobre. A redução na intensidade dos picos pode ter sido causada por efeito de absorção do cério ou pela perda de cristalinidade da amostra.

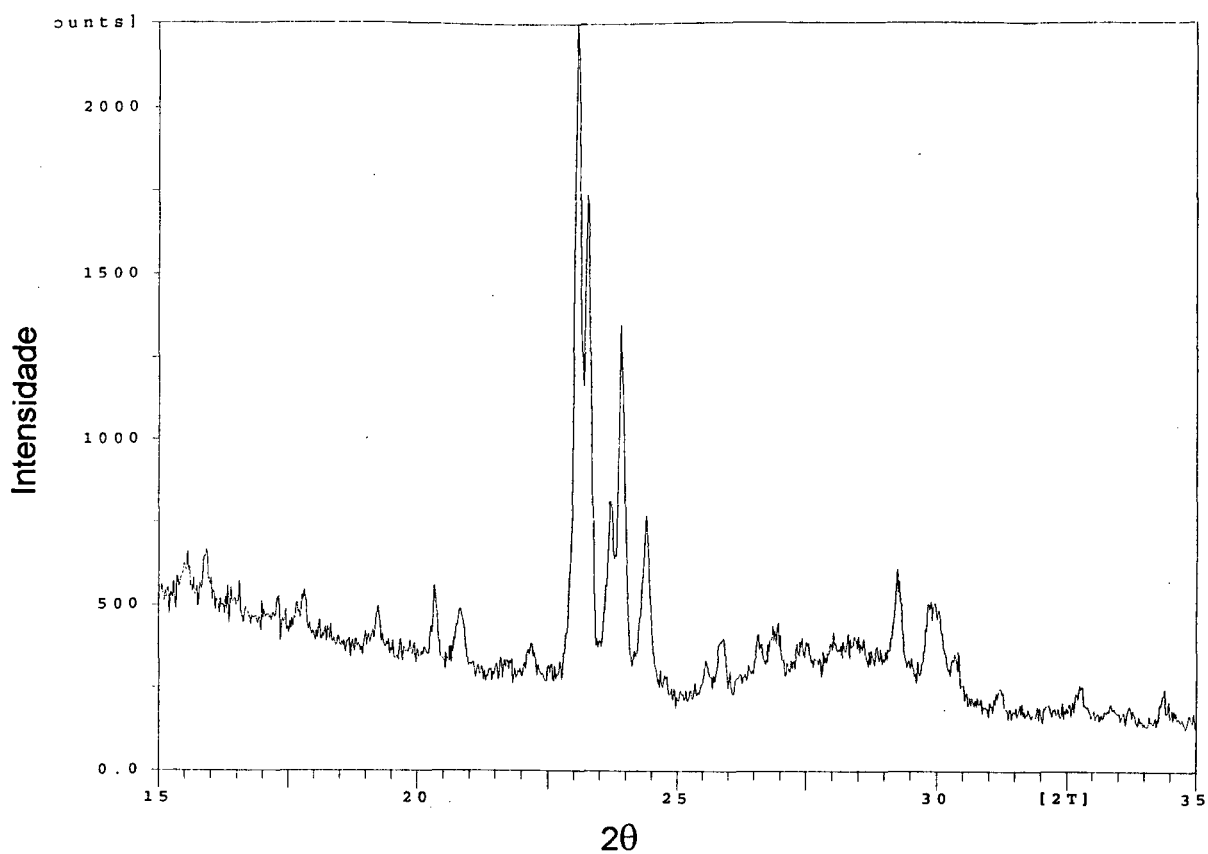


FIGURA 34 - Difração de raios X para a zeólita Ce-ZSM-5-60.

#### 4.5.1 Efeito da Temperatura

Os resultados das reações de decomposição do NO sobre a zeólita Ce-ZSM-5-60 estão sintetizados na TABELA 22 e na FIGURA 35. Os experimentos foram feitos a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

TABELA 22 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Ce-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

Temperatura °C	Conversão em N <sub>2</sub> %	Conversão em O <sub>2</sub> %	Conversão de NO %
250	0,44	0,00	0,00
350	3,11	0,00	0,00
450	3,24	0,00	0,00
550	3,18	0,00	0,00
650	3,29	0,00	0,00

A conversão de NO em N<sub>2</sub> sobre esta zeólita pode ser considerada desprezível na faixa de temperatura estudada, pois os valores obtidos foram menores que o erro experimental.

Por conta disto não foram avaliadas as influências do tempo de contato e da concentração de NO.

O íon cério não se mostrou promissor na reação de decomposição do NO nas condições empregadas neste trabalho. Porém, é possível que a níveis mais elevados de troca iônica o cério venha a se mostrar cataiiticamente ativo.

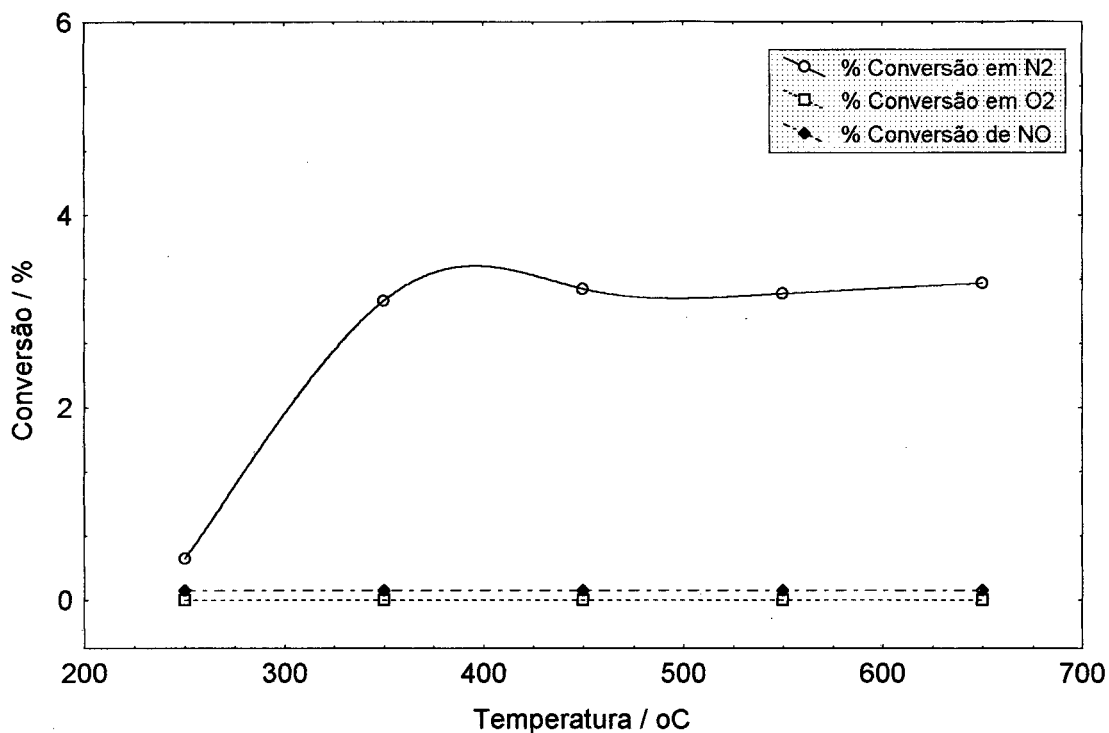


FIGURA 35 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Ce-ZSM-5-60, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

#### 4.6 COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES DAS ZEÓLITAS Cu-ZSM-5 COM DIFERENTES SAR

Nesta seção far-se-á uma comparação dos resultados da conversão de NO em N<sub>2</sub> sobre as zeólitas Cu-ZSM-5-26, Cu-ZSM-5-60 e Cu-ZSM-5-67. A análise será feita para a temperatura de reação, o tempo de contato e a concentração de NO.

#### 4.6.1 Temperatura de Reação

A FIGURA 36 relaciona conversão de NO em N<sub>2</sub> com temperatura para Cu-ZSM-5-26, Cu-ZSM-5-60 e Cu-ZSM-5-67. Observa-se que a atividade catalítica é claramente dependente da razão molar sílica/alumina. A Cu-ZSM-5-26 foi a mais ativa, a 400 °C, e a Cu-ZSM-5-67 a menos ativa. Por volta de 500 °C a Cu-ZSM-5-60 foi mais ativa que a Cu-ZSM-5-26. A temperaturas baixas a Cu-ZSM-5-67 demonstrou maior atividade que a Cu-ZSM-5-60. É importante lembrar a baixa cristalinidade da Cu-ZSM-5-67, que pode ter afetado negativamente seu desempenho.

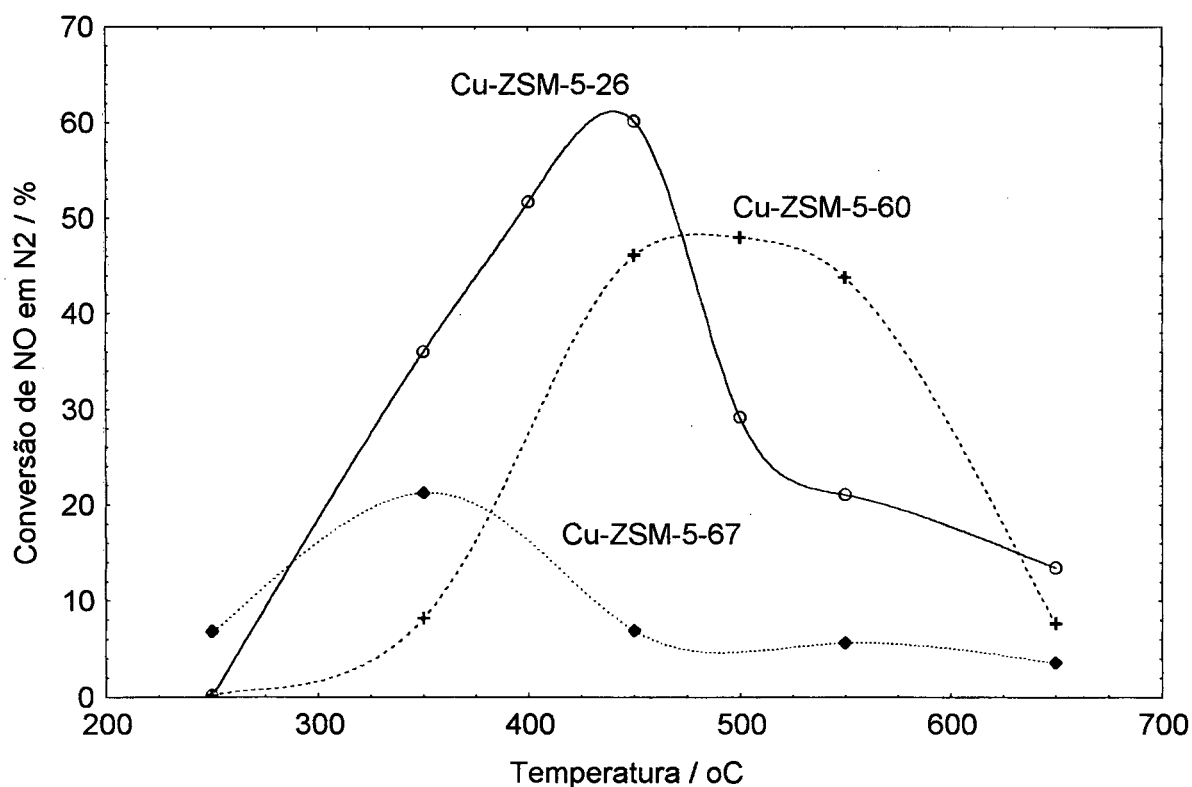


FIGURA 36 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e NO/He = 3,0 %.

A zeólita Cu-ZSM-5-26 mostrou o melhor desempenho para a decomposição do NO (60,14 % de N<sub>2</sub>), seguida da Cu-ZSM-5-60 (47,98 % de N<sub>2</sub>) e da Cu-ZSM-5-67 (21,31 % de N<sub>2</sub>).

Observa-se que quanto menor o SAR maior a atividade catalítica máxima para a decomposição direta do NO. Isto pode ser explicado pelo fato da atividade catalítica da zeólita por íon cobre, ativo para adsorção de NO, ser controlada pelo conteúdo de alumínio (IWAMOTO, 1990).

#### 4.6.2 Tempo de Contato

A FIGURA 37 relaciona conversão de NO em N<sub>2</sub> com tempo de contato para Cu-ZSM-5-26, Cu-ZSM-5-60 e Cu-ZSM-5-67. Notou-se que a conversão normalmente aumentou com o incremento do tempo de contato, com exceção da Cu-ZSM-5-26 que reduziu inesperadamente sua conversão quando  $t_c = 1,5 \text{ g.s.cm}^{-3}$ .

Para  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , onde ocorreram as maiores conversões, a Cu-ZSM-5-26 revelou-se a mais ativa, seguida pela Cu-ZSM-5-60 e pela Cu-ZSM-5-67. Mesmo para o menor tempo de contato,  $t_c = 1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ , essa ordem de atividade se manteve.

É notório que a Cu-ZSM-5-67 foi a menos ativa em todas as condições.



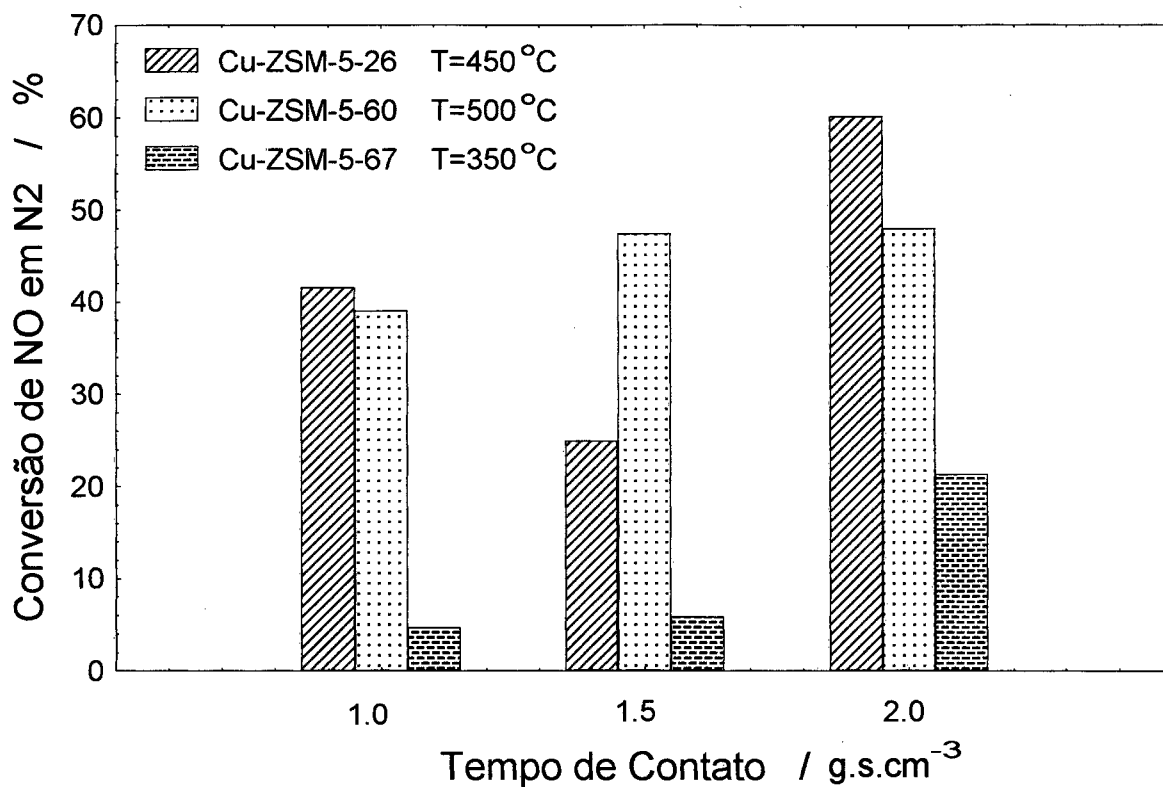


FIGURA 37 - Efeito do tempo de contato na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a NO/He = 3,0 %.

#### 4.6.3 Concentração de NO

A FIGURA 38 relaciona conversão de NO em N<sub>2</sub> com concentração de NO no gás de alimentação para as zeólitas Cu-ZSM-5-26, Cu-ZSM-5-60 e Cu-ZSM-5-67.

A figura evidencia que as três zeólitas mostraram a tendência de aumentar a conversão com a elevação da concentração de NO até 3,0 %. Entretanto quando a concentração passou a 5,0 % houve diferença no seu comportamento.

Observa-se que as zeólitas Cu-ZSM-5-26 e Cu-ZSM-5-67 reduziram as conversões, embora estas fossem maiores do que aquelas para a mistura NO/He 1,0 %. A zeólita Cu-ZSM-5-60, por sua vez, aumentou sua conversão de 47,98 para 54,00 % e foi a mais ativa nesta concentração. Comparando-se as micrografias destas zeólitas, observa-se que as partículas das Cu-ZSM-5-26 e Cu-ZSM-5-67 são maiores que aquelas da Cu-ZSM-5-60, portanto, pode ter havido dificuldade na acessibilidade aos seus sítios quando a concentração de NO foi 5 %.

Para 1,0 % de NO em He a Cu-ZSM-5-60 foi a mais ativa. Quando a concentração de NO foi 3,0 % a zeólita Cu-ZSM-5-26 teve o melhor desempenho na decomposição. A Cu-ZSM-5-67 foi a menos ativa em todas as condições.

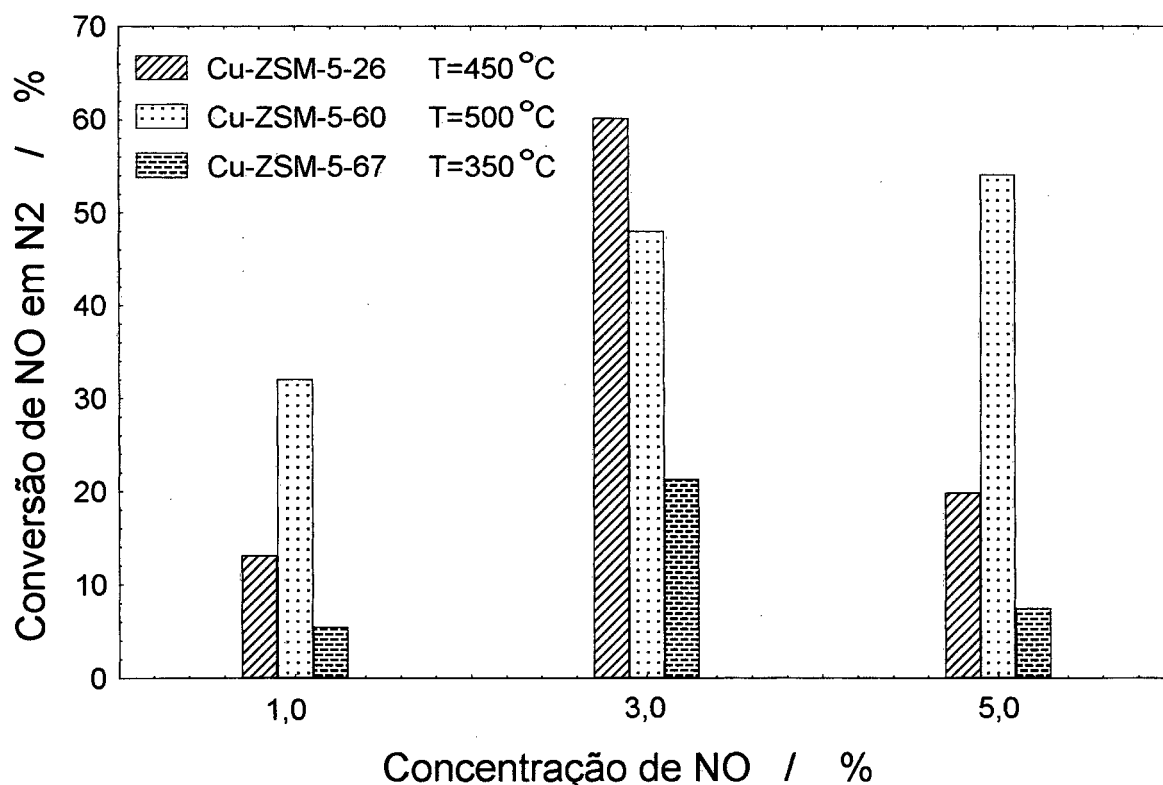


FIGURA 38 - Efeito da concentração de NO na decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5 com diferentes SAR, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ .

#### 4.7 COMPARAÇÃO DAS ATIVIDADES DAS ZEÓLITAS ZSM-5-60 COM DIFERENTES ÍONS TROCADOS

Nesta seção apresentar-se-á uma comparação dos resultados da conversão de NO em N<sub>2</sub> sobre as zeólitas Na-ZSM-5-60, Cu-ZSM-5-60 e Ce-ZSM-5-60. A análise será feita para a temperatura de reação.

A FIGURA 39 apresenta a variação da conversão de NO em N<sub>2</sub> com a temperatura de reação para as três zeólitas.

A zeólita Na-ZSM-5-60 não mostrou qualquer atividade catalítica. A Cu-ZSM-5-60, por sua vez, demonstrou-se bastante ativa (47,98 % a 450 °C) para a decomposição do NO em N<sub>2</sub>. Isto evidenciou que o íon cobre participa diretamente do mecanismo de decomposição do NO, como reportou IWAMOTO (1990).

A Ce-ZSM-5-60 não foi ativa para a decomposição do NO nas condições experimentais empregadas, ainda que tenha um excelente desempenho na redução do NO por hidrocarbonetos. Provavelmente o íon cério não tem a capacidade redox do cobre quando trocado na ZSM-5, essencial para a atividade catalítica desta. O mecanismo de redução é diferente daquele da decomposição e não depende do ciclo redox do íon trocado na zeólita. Outra possibilidade para a inatividade da Ce-ZSM-5-60 seria um nível de troca iônica (4,8 %) insuficiente.

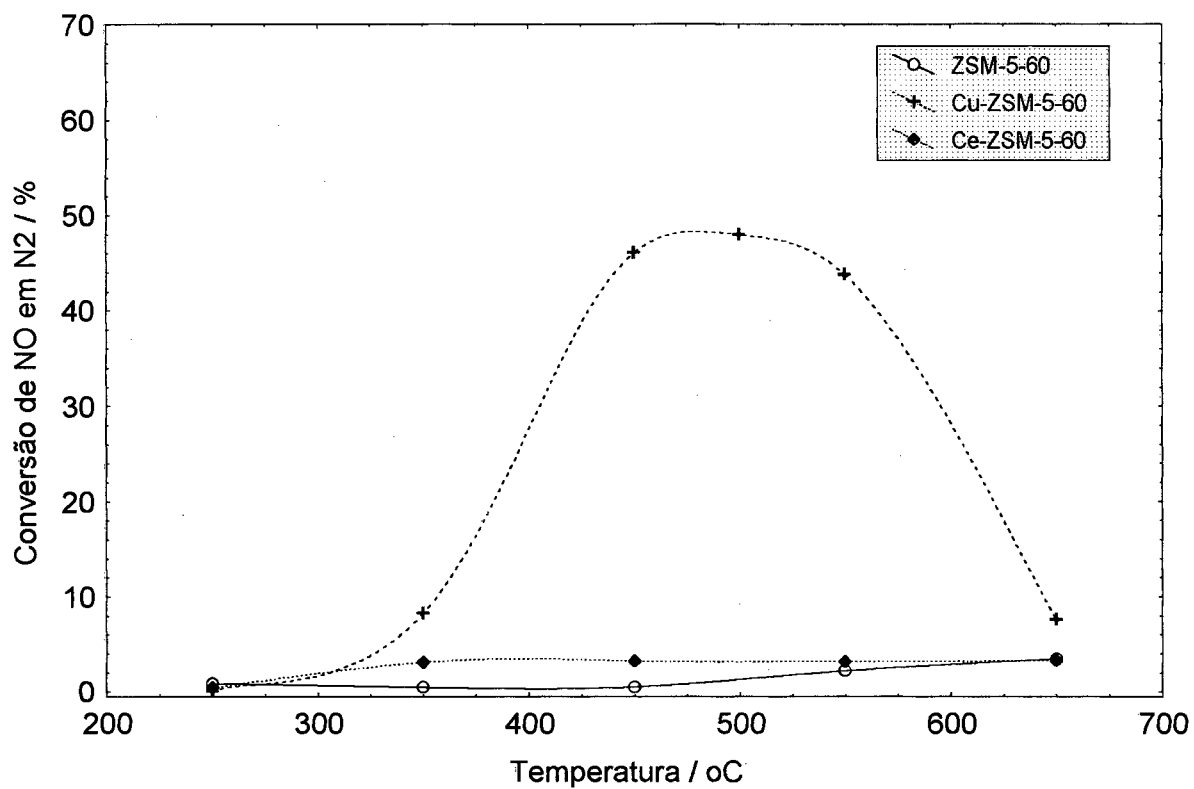


FIGURA 39 - Efeito da temperatura na decomposição do NO sobre ZSM-5-60 com diferentes íons trocados, a  $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$  e  $\text{NO/He} = 3,0 \%$ .

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 CONCLUSÕES

A unidade experimental mostrou-se capaz de fornecer resultados confiáveis para o estudo da decomposição catalítica do NO em N<sub>2</sub>.

A zeólita Na-ZSM-5-60, na forma sódica, não apresentou atividade catalítica para a decomposição do NO em N<sub>2</sub> nas condições empregadas.

A zeólita Cu-ZSM-5-60 mostrou-se bastante ativa para a reação de decomposição do NO. A maior conversão em N<sub>2</sub> foi obtida à temperatura de 500 °C (47,98 %), com tempo de contato de 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> e concentração de NO na alimentação de 3,0 %.

Para a Cu-ZSM-5-60, a conversão aumentou entre os tempos de contato de 1,0 e 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> e foi maior para este último, alcançando 47,98 %.

A conversão do NO aumentou com a concentração deste na alimentação. Nos experimentos realizados, a concentração de NO/He 5,0 % chegou a propiciar uma conversão de 54,00 %.

A zeólita Cu-ZSM-5-26 mostrou excelente atividade catalítica para a decomposição do NO, sendo a mais ativa das zeólitas utilizadas neste trabalho. Obteve-se uma conversão máxima de 60,14 % à temperatura de 450 °C, para tempo de contato de 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> e concentração de NO de 3,0 %.

Os experimentos sobre a Cu-ZSM-5-26 mostraram um efeito positivo do tempo de contato, isto é, a conversão aumentou na faixa de 1,0 - 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>.

A concentração que proporcionou a maior conversão para a Cu-ZSM-5-26 foi 3,0 % de NO/He. Ao aumentar-se a concentração para 5,0 % foi observada uma redução na conversão.

A zeólita Cu-ZSM-5-67 mostrou-se fracamente ativa para a decomposição catalítica do NO. Obteve-se uma conversão máxima de 21,31 % a 350 °C, com tempo de contato de 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> e concentração de NO de 3,0 %. Isto pode ter sido reflexo da baixa cristalinidade da amostra utilizada neste trabalho.

A conversão aumentou na faixa de tempo de contato estudada para a Cu-ZSM-5-67 e a 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> a conversão foi de 21,31 %.

A conversão do NO sobre a Cu-ZSM-5-67 aumentou, de 5,49 para 21,31 %, quando a concentração deste variou entre 1,0 e 3,0 %. Nos experimentos a 5,0 % NO/He a conversão se reduziu para 7,44 %.

A zeólita Ce-ZSM-5-60 mostrou-se inativa para a decomposição catalítica do NO nas condições de estudo, embora seja altamente ativa para a redução do NO por hidrocarbonetos. É importante frisar que o mecanismo de redução é essencialmente diferente daquele de decomposição e não depende do ciclo redox do íon trocado na zeólita.. O mecanismo de decomposição baseia-se na redução

reversível do cobre ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ) e provavelmente com o cério não ocorre este ciclo ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ).

A atividade catalítica mostrou-se dependente da razão molar sílica/alumina. A conversão cresceu com a redução do SAR, e conseqüente aumento da quantidade de alumínio, e a ordem foi a seguinte: Cu-ZSM-5-26 (60,14 % a 450 °C) > Cu-ZSM-5-60 (47,98 % a 500 °C) > Cu-ZSM-5-67 (21,31 % a 350 °C). Embora fosse esperado que a atividade crescesse com o aumento do SAR, devido um aumento da força ácida do material, isto não ocorreu. Os resultados corroboram o fato de que a atividade catalítica por íon cobre ativo foi controlada pelo conteúdo de alumínio na zeólita.

As conversões sobre as zeólitas testadas foram maiores para o maior tempo de contato empregado, 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup>. Porém, a Cu-ZSM-5-26 revelou uma conversão (41,64 % ) a 1,0 g.s.cm<sup>-3</sup> quase da mesma ordem que aquela para a Cu-ZSM-5-60 a 2,0 g.s.cm<sup>-3</sup> (47,98 %), o que é muito importante para o uso prático desta zeólita.

As conversões aumentaram com o aumento da concentração de NO de 1,0 para 3,0 %. Entretanto, os experimentos mostraram que quando a concentração foi 5,0 % as zeólitas Cu-ZSM-5-26 e Cu-ZSM-5-67 reduziram suas conversões, enquanto a Cu-ZSM-5-60 aumentou a sua. Estes resultados levam a crer que possivelmente houve efeitos difusivos nas zeólitas Cu-ZSM-5-26 e Cu-ZSM-5-67. Comparando-se as micrografias percebe-se que estas zeólitas apresentam partículas bem maiores do que a zeólita Cu-ZSM-5-60.

Comparando-se as atividades das zeólitas em função do cátion trocado, ficou claro que o cobre tornou a Na-ZSM-5-60 mais ativa, evidenciando sua participação direta no mecanismo de decomposição do NO em N<sub>2</sub>.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que temperatura, tempo de contato, concentração de NO e SAR são variáveis passíveis de otimização para o projeto de um catalisador de decomposição mais ativo.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fabricação de um recipiente adequado para o leito catalítico no reator, facilitando a introdução da amostra e evitando perda de material, bem como prevenindo acidentes no manuseio do reator de quartzo. Este porta-amostra deve ser poroso e resistente a altas temperaturas.

Prover a entrada e a saída dos gases no reator de conexões de engate rápido para maior flexibilidade e segurança no manuseio do reator.

Utilização de equipamentos de segurança adequados, como máscara e óculos de proteção, para lidar com os eventuais vazamentos do gás NO.

Avaliação da viabilidade de utilização de leitos catalíticos em série para a decomposição do NO, com intuito de aumentar a conversão do NO a N<sub>2</sub>.

Preparo e utilização de Ce-ZSM-5 com maior nível de troca para a reação de decomposição do NO.

Estudo da atividade catalítica do íon cério como cátion adicional na zeólita Cu-ZSM-5.

Utilização de técnicas de planejamento experimental que permitam avaliar os efeitos de interação entre as variáveis sobre a conversão do NO em N<sub>2</sub>.



## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 IWAMOTO, Masakazu. Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 54, p. 121-143, 1990.
- 2 IWAMOTO, Masakazu; HAMADA, Hideaki. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 10, p. 57-71, 1991.
- 3 SEGOVIA, Francisco Machado. Tamices moleculares. In: CURSO IBEROAMERICANO TAMICES MOLECULARES (1:1993:Caracas). Caracas: Ediciones Tecnicas Intepev, 1993. p. 1-24.
- 4 GIANNETTO, Giuseppe. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: CURSO IBEROAMERICANO TAMICES MOLECULARES (1:1993:Caracas). Caracas: Ediciones Tecnicas Intepev, 1993. p. 25-49.
- 5 MONTEIRO, José Luiz Fontes. Introdução a peneiras moleculares. In: CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES (2:1995:São Carlos). São Carlos: [s.n.], 1995. p. 1-18.
- 6 GATES, Bruce C. Catalysis in molecular-scale cavities. In: \_\_\_\_\_. **Catalytic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 260-261.

- 7 SILVA FILHO, Emmanoel Vieira; MARIANI, Rauda Lúcia Cruz; MADDOCK, John Edmund Lewis. Chove chuva...ácida! **Ciência Hoje**, v. 15, n. 51, p. 20-26, jun, 1993.
- 8 HARRISON, B.; WYATT, M.; GOUGH, G. Catalysis of reactions involving the reduction or decomposition of nitrogen oxides. **Catalysis**, London: Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 127-171, 1982.
- 9 ARMOR, J. N. Environmental catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 1, p. 221-256, 1992.
- 10 CHIRON, M. Effects of motor vehicle pollutants on health. In: CRUCQ, A.; FRENNET, A. (Ed.). **Catalysis and automotive pollution control**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. p. 1-10.
- 11 TAYLOR, K. C. Automobile catalytic converters. In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Ed.). **Catalysis: Science and Technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. v.5, cap. 2, p. 119-170.
- 12 CRUCQ, A.; FRENNET, A. (Ed.). Catalysis and automotive pollution control. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. v. 30.
- 13 BOSCH, Hans; JANSSEN, Frans. Catalytic reduction of nitrogen oxides — a review on the fundamentals and technology. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 369-532, 1988.
- 14 IWAMOTO, Masakazu. Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 54, p. 121-143, 1990.
- 15 NAKAJIMA, Fumito. Air pollution control with catalysis — past, present and future. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 1-20, 1991.

- 16 TAYLOR, Kathleen C. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems. **Catalysis Review — Science Engineering**, [S.I.], v. 34, n. 4, p. 457-481, 1993.
- 17 GANDHI, H. S.; SHELEF, M. The role of research in the development of new generation automotive catalysts. In: CRUCQ, A.; FRENNET, A. (Ed.). **Catalysis and automotive pollution control**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1987. p. 199-214.
- 18 HIGHTOWER, J. W.; VAN LEIRSBURG, D. A. Current status of the catalytic decomposition of NO. In: KLIMISCH, R. L.; LARSON, J. G. (Ed.). **The catalytic chemistry of nitrogen oxides**. New York: Plenum Press, 1975. p. 63-90.
- 19 AMIRNAZMI, A.; BENSON, J. E.; BOUDART, M. Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 30, p. 55-65, 1973.
- 20 IWAMOTO, Masakazu; YOKOO, Seiya; SAKAI, Kazunari; KAGAWA, Shuichi. Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged Y-type zeolites. **Journal of Chemical Society, Faraday Trans. 1**, [S.I.], v. 77, p. 1629-1638, 1981.
- 21 IWAMOTO, Masakazu et al. Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. **Journal of Chemical Society, Chem. Commun.**, [S.I.], p. 1272-1273, 1986.
- 22 IWAMOTO, Masakazu; YAHIRO, Hidenori; TORIKAI, Yuji et al. Novel preparation method of highly copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites and their catalytic activities for NO decomposition. **Chemistry Letters**, [S.I.], p. 1967-1970, 1990.

- 23 IWAMOTO, Masakazu. Copper ion-exchanged zeolites as active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMISTRY OF MICROPOROUS CRISTALS (1990:Tokyo). **Proceedings...** Tokyo: Kodansha Ltd., 1991. p. 327-334.
- 24 IWAMOTO, Masakazu; MIZUNO, Noritaka; YAHIRO, Hidenori. Removal of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, [S.I.], v. 34, n. 5, p. 375-390, Sept., 1991.
- 25 YOKOYAMA, Chikafumi; MISONO, Makoto. Catalytic reduction of nitrogen monoxide by propene in the presence of oxygen over cerium ion-exchanged zeolites. I. General characteristics of the reaction and effects of alkaline earth metal addition. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, [S.I.], v. 67, p. 557-562, Feb., 1994a.
- 26 \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. II. Mechanistic study of roles of oxygen and doped metals. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 150, p. 9-17, 1994b.
- 27 KAGAWA, Shuichi; OGAWA, Hiroshi; FURUKAWA, Hiroshi; TERAOKA, Yasutake. Cocation effect in catalytic property of copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites for the direct decomposition of nitrogen monoxide. **Chemistry Letters**, [S.I.], p. 407-410, 1991.
- 28 LI, Yuejin; HALL, Keith. Stoichiometric catalytic decomposition of nitric oxide over Cu-ZSM-5 catalysts. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.I.], v. 94, n. 16, p. 6145-6148, Aug., 1990.
- 29 CARDOSO, Dilson; ALMEIDA, Francisco E. F.; FRANCISCO, Regina P. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE (8:1995:Nova Friburgo). Rio de Janeiro: IBP - Comissão de Catálise, 1995. p. 295-302.