



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EDNALDO CONCEIÇÃO SOUSA**

Catalisadores de irídio suportados em aluminas  
modificadas com índio para o tratamento do gás de  
combustão emitido de unidades de FCC – abatimento  
de  $\text{NO}_x$

Salvador – Bahia  
2012

**EDNALDO CONCEIÇÃO SOUSA**

**Catalisadores de irídio suportados em aluminas  
modificadas com índio para o tratamento do gás de  
combustão emitido de unidades de FCC – abatimento  
de NO<sub>x</sub>**

Tese submetida ao Programa de Pós-  
graduação em Química, Instituto de  
Química, Universidade Federal da Bahia,  
como requisito parcial para obtenção do  
grau de Doutor em Química Analítica.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

Salvador  
2012

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Sousa, Ednaldo Conceição.

Catalisadores de irídio suportados em aluminas modificadas com índio para o tratamento do gás de combustão emitido de unidades de FCC- abatimento de NO<sub>x</sub> / Ednaldo Conceição Sousa. - 2012.

141 f. : il.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Heloysa Martins Carvalho Andrade .

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Catalisadores. 2. Irídio. 3. Alumina. 4. Índios. 5. Óxido de Nitrogênio. 6. Poluição do Ar. I. Andrade, Heloysa Martins Carvalho. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395


CDU – 544.47

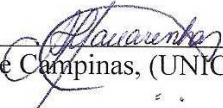
TERMO DE APROVAÇÃO

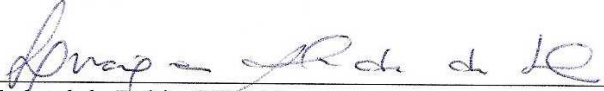
EDNALDO CONCEIÇÃO SOUSA

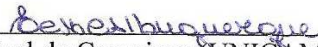
Catalisadores de Irídio suportados em aluminas modificadas com Índio para o tratamento do gás de combustão emitido de unidades de FCC – abatimento de NOx


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Heloysa Martins C. Andrade (Orientadora)   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas   
Doutorado em Química Universidade Estadual de Campinas, (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Elaine Christine de M. C. Albuquerque   
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo   
Doutorado em Físico Química, Universidad Autónoma de Madrid, UAM, Espanha  
Universidade Tiradentes

Salvador, 23 de março de 2012.

## DEDICATÓRIA

A Deus, pois sem Ele não seria possível eu ter chegado até aqui e que com certeza irá me dar força para que eu chegue mais longe ainda.

A minha querida mãe, Ivete, a quem eu serei eternamente grato por tudo que fez e que ainda faz por mim, a qual é um exemplo de bom caráter, fé e perseverança.

Ao meu avô, Bernardino (*in memoriam*), o qual é foi um exemplo de honestidade, bom caráter, moral e amor pela vida.

À toda minha família.

À minha esposa, Vânia, pelo amor, amizade e carinho por todos esses anos.

À minha linda filha, Bruna, a criatura mais linda que Deus colocou na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho só foi possível graças à colaboração de muitas pessoas que acreditaram e/ou colaboraram direta ou indiretamente na sua execução. Gostaria de expressar minha eterna gratidão a todos:

À Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, pela orientação ao longo de todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Artur Mascarenhas, pela co-orientação, com a sua valiosa contribuição para realização do trabalho e pela amizade.

Aos amigos do Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat): Ingrid, Camilona, Fábio, Paulo Henrique, Olivalter, Camilinha, Marina, Allison, Fernanda, Lívia, Filipe, Milena, Eliseu, Edê, Dora, José Vieira, Daniel, Renan, Maurício, Jeferson, Raildo, cada qual contribuindo de sua forma para o êxito do trabalho.

Aos honoráveis professores do Instituto de Química, UFBA, Silvio Cunha, Humberto Testagrossa, Sérgio Ferreira, Lílian Simplício, Jailson Bittencourt Andrade, Luiz Carvalho, Miguel Fásccio, Jorge David, Zênis Rocha, Maria das Graças Korn, Soraia Brandão, Jaime Boaventura.

Aos funcionários do Instituto de Química, UFBA, Rita, Cristóvão, Paulo, Claudio, Railda, Vilberto, Wilson, Egídia, Judite, Rafael, Jocivaldo, Dona Nice, entre outros.

Aos amigos do Instituto de Química, UFBA, Daniela Domingos, Tadeu, Lívia, Raigenis, Altemar, Aninha, Dani Neves, Daniele Muniz, Rogério, entre tantos outros.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudo concedida para realização desse projeto.

SOUSA, Ednaldo Conceição. Catalisadores de irídio suportados em aluminas modificadas com índio para o tratamento do gás de combustão emitido de unidades de FCC – abatimento de  $\text{NO}_x$ . 141 f. il. 2012. Tese (Doutorado) – Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

## RESUMO

A emissão de poluentes atmosféricos, tais como, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) é, atualmente, um dos maiores problemas encontrados em processos industriais. O óxido nítrico (NO) representa cerca de 95% de toda emissão de  $\text{NO}_x$  para a atmosfera. Uma das principais fontes de emissão de  $\text{NO}_x$  são as unidades de regeneração de catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Nesse trabalho, foram utilizados catalisadores de irídio suportados em aluminas (0,1-1,0%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e em aluminas modificadas com índio (0,1%Ir/In<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>). Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida, sendo que para os suportes foi utilizado o método da combustão. Os materiais obtidos foram avaliados cataliticamente na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. Todos os catalisadores mostraram-se ativos e hidrotermicamente estáveis em toda região de temperatura investigada (250 – 600°C) operando sobre alta velocidade espacial. Os catalisadores que não continham In em suas formulações apresentaram uma pequena desativação na presença de SO<sub>2</sub>, enquanto que, para os que possuíam In a presença de SO<sub>2</sub> no meio reacional aumentou a atividade dos catalisadores, comprovando o efeito promotor deste metal. Catalisadores com baixo teor de Ir mostraram-se mais ativos do que os com altos teores. A influência do O<sub>2</sub> no meio reacional também foi investigada, onde foi verificada uma forte dependência da presença do mesmo para a atividade do catalisador. Na ausência de O<sub>2</sub>, os catalisadores investigados tiveram uma significativa redução da atividade tanto na redução de NO quanto na conversão de CO. Avaliando o efeito do pré-tratamento, verificou-se que as amostra pré-reduzidas tiveram um maior desempenho no teste catalítico do que as pré-oxidadas. Sugerindo assim, que o sítio ativo para a redução de NO com CO sobre catalisadores de irídio é o Ir<sup>0</sup>. Todos os catalisadores demonstraram alta conversão de CO e seletividade a CO<sub>2</sub>.

Palavras-chave: 1. Catalisadores. 2. Irídio. 3. Alumina. 4. Índios. 5. Óxido de Nitrogênio. 6. Poluição do Ar.

SOUSA, Ednaldo Conceição. Iridium catalysts supported on alumina modified with indium for the treatment of flue gas emitted from FCC units - abatement of NO<sub>x</sub>. 141 p. ill. 2012. PhD thesis – Institute of Chemical. Federal University of Bahia, Salvador (Bahia, Brazil) 2012.

## ABSTRACT

The emission of air pollutants such as carbon monoxide (CO), sulfur oxides (SO<sub>x</sub>) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) is currently one of the major problems faced in industrial processes. Nitric oxide (NO) represents about 95% of the total emission of NO<sub>x</sub> into the atmosphere. One of the main emission sources of NO<sub>x</sub> are the units of regeneration of the fluidized catalytic cracking (FCC) catalyst. In this study, iridium supported on alumina (0.1-1.0%/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and on alumina modified with indium (0.1% Ir/In<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>3</sub>) was used as catalysts. The catalysts were prepared by wet impregnation, and the supports were prepared by the combustion method. The materials were characterized and evaluated in the catalytic reduction of NO by CO in the presence of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. All catalysts were active and hydrothermally stable over the investigated temperature range (250-600°C), at high space velocity. The presence of In led to higher conversions as compared to catalysts without In in their formulations, indicating a promotor effect. The influence of O<sub>2</sub> in the reaction media was also investigated and a strong dependence was found for the catalytic activity. A significant activity reduction was found for both NO reduction and CO oxidation when O<sub>2</sub> was not fed to the catalyst bed. The effect of the pretreatment conditions was also investigated and pre-reduced catalysts showed higher conversions than the pre-oxidized catalysts. These findings suggest that Ir(0) are the active sites for the reduction of NO by CO on Iridium catalysts. In general, all the investigated catalysts showed high CO conversions and selectivity toward CO<sub>2</sub>.

Keywords: 1. Catalysts. 2. Iridium. 3. Alumina. 4. Indium. 5. Nitrogen Oxide. 6. Air Pollution.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma típico de uma unidade de FCC. (Fonte: Referência ).	22
Figura 2. Química de formação de $\text{NO}_x$ em uma unidade de FCC (Fonte: Referência 20).	26
Figura 3. Moléculas heterocíclicas contendo nitrogênio obstruindo os sítios ácidos do catalisador.	28
Figura 4. Regenerador de leito borbulhante (a) e estilo combustor (b). (Fonte: adaptado da referência ).	30
Figura 5. Redução das emissões de $\text{NO}_x$ em uma unidade de regeneração de FCC.	36
Figura 6. Fluxograma típico de uma redução catalítica seletiva de $\text{NO}_x$ com $\text{NH}_3$ . (adaptado da referência )	41
Figura 7. Fluxograma do processo de abatimento de $\text{NO}_x$ da patente da Mobil.	44
Figura 8. Fluxograma da planta da Praxair Technology, INC.	48
Figura 9. Esquema do sistema catalítico de bancada.	68
Figura 10. Difratoograma de raios-X do suporte E1.	71
Figura 11. Difratoograma de raios-X dos suportes E2, E3 e E4.	72
Figura 12. Difratoogramas de raios-X dos catalisadores E5, E10 e E11.	73
Figura 13. Difratoogramas de raios-X dos catalisadores E6, E7 e E8.	73
Figura 14. Espectros DRIFT dos suportes E1, E2, E3 e E4.	79
Figura 15. Espectros DRIFT dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10, 11).	80
Figura 16. Isotermas de adsorção de $\text{N}_2$ dos catalisadores.	82

Figura 17. Distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH dos catalisadores.....	86
Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura dos suportes, a) E1, b) E2, c) E3 e d) E4.....	88
Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores, a) E5, b) E6, c) E7, d) E8, e) E10 e f) E11. ....	89
Figura 20. TPR-H <sub>2</sub> dos catalisadores E5, E10 e E11.....	91
Figura 21. TPR-H <sub>2</sub> dos catalisadores E6, E7 e E8.....	93
Figura 22. Conversão de NO a N <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10 e 11): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e He em balanço, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> . ....	96
Figura 23. Conversão de CO e seletividade a CO <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10 e 11): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000h <sup>-1</sup> . ....	100
Figura 24. Conversão de NO a N <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 10 e 11), na ausência e presença de SO <sub>2</sub> . 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	103
Figura 25. Conversão de CO e seletividade a CO <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 10 e 11) na ausência e presença de SO <sub>2</sub> : 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> . ....	105
Figura 26. Conversão de NO a N <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 6, 7 e 8), na ausência e presença de SO <sub>2</sub> . 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> ...	109
Figura 27. Conversão de CO e rendimento a CO <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 6, 7 e 8) na ausência e presença de SO <sub>2</sub> : 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> ,	

10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	110
Figura 28. FTIR dos catalisadores pós-testes catalíticos na presença de SO <sub>2</sub> . .....	111
Figura 29. Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão/seletividade de CO a CO <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 7): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500 ou 100ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	114
Figura 30. Conversão de NO a N <sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7) na ausência e na presença de H <sub>2</sub> O e SO <sub>2</sub> : 5.000ppm NO, 5% CO, 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> ...	116
Figura 31. Conversão de CO dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7) na ausência e na presença de H <sub>2</sub> O e SO <sub>2</sub> : 5.000ppm NO, 5% CO, 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	117
Figura 32. Conversão de NO a N <sub>2</sub> e de CO dos catalisadores EX (X = 5, 7) na presença de H <sub>2</sub> O e SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> : 5.000ppm NO, 5% CO, 1,0; 0,2 e 0% de O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	119
Figura 33. Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão/seletividade de CO a CO <sub>2</sub> dos catalisadores E5 presença de SO <sub>2</sub> . 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O <sub>2</sub> , 500ppm de SO <sub>2</sub> , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min <sup>-1</sup> , GHSV = 120.000 h <sup>-1</sup> .....	121
Figura A1. Diagrama de níveis de energia da molécula de óxido nítrico.....	138
Figura D1. Isotermas de adsorção (a) e tipos de histereses (b) classificados pela IUPAC.....	141

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites de emissão de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> em unidades de FCC no Brasil. ....	20
Tabela 2. Algumas estruturas de compostos nitrogenados.....	27
Tabela 3. Experimentos de oxidação de NH <sub>3</sub> sobre catalisador de óxido de ferro suportado a 760°C. ....	46
Tabela 4. Experimentos de redução de NO sobre catalisador de óxido de ferro suportado a 760°C. ....	47
Tabela 5. Resultados do teste de redução de NO e oxidação do CO em um regenerador de FCC. ....	48
Tabela 6. Composição química nominal dos suportes e dos catalisadores. ....	60
Tabela 7. Diâmetro de cristalito dos suportes e catalisadores. ....	74
Tabela 8. Percentual metálico dos suportes determinados por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX). ....	76
Tabela 9. Teor de cloro nos catalisadores determinados por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX). ....	77
Tabela 10. Propriedades texturais dos suportes e catalisadores. ....	83
Tabela 11. Dados quantitativos das análises de TPR dos catalisadores. ....	91
Tabela 12. Teor de cloro residual antes e pós-teste catalítico na presença de SO <sub>2</sub> . ....	101
Tabela 13. Teor de enxofre presente nos catalisadores após reação na presença de SO <sub>2</sub> .....	104

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

$\chi$  - conversão;

$\pi^*$  - orbital pi anti-ligante;

$\rho_T$  – densidade teórica ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

[ ] – concentração;

$2\theta$  – ângulo de Bragg;

Å - ângstrom;

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*;

BJH - *Barret, Joyner e Halenda*;

CAAA - *Clean Air Act Amendments*;

COPAM – Conselho de Política Ambiental

cps – ciclos por segundo;

$\text{CuK}_\alpha$  – radiação na frequência de raios-X da linha do átomo de cobre;

$D_{\text{BET}}$  – diâmetro de partícula por BET;

DCR - *Davison Circulating Riser*;

DCT – Detector de Condutividade Térmica;

$\text{deNO}_x$  – desnitrificação de óxidos de nitrogênio;

$d_p$  – Diâmetro médio de poro;

DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transformed* (Infravermelho com transformada de Fourier e reflectância difusa);

DRX – Difractometria de raios-X;

DZ – diretriz;

EDX – Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X;

EPA – *Environment Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental);

*et al.* – e colaboradores;

FCC – *Fluid Catalytic Cracking* (Craqueamento de Fluido Catalítico);

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente;

FTIR – *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier);

GHSV – *Gas Hourly Spatial Velocity* (Velocidade Espacial Gás-Hora);

GLP – Gás liquefeito de petróleo;

H-USY – acid ultraStable Y Zeolite;

ICP – *Inductively Coupled Plasma*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);

kV – kilovolts;

mA – miliampère;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

mg – miligrama;

nm – nanômetro;

Nm<sup>-3</sup> – Normal metro cúbico;

NO<sub>x</sub> – termo comumente utilizado para NO e NO<sub>2</sub>;

P/P<sup>0</sup> – pressão relativa;

PIC – indicador-controlador de pressão;

ppm – partes por milhão (µg.kg<sup>-1</sup>);

ppmv – partes por milhão em volume (µL.L<sup>-1</sup>);

RCNS - Redução catalítica não seletiva;

RCS – Redução catalítica seletiva;

S<sub>BET</sub> – Área Superficial por BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>);

SEMA – Secretaria do Meio Ambiente;

SO<sub>x</sub> – termo comumente utilizado para SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>;

STP – *Standard Temperature and Pressure* (Condições de Pressão e Temperatura padrão);

TIC – indicador-controlador de temperatura;

T<sub>m</sub> – temperatura máxima de redução;

TPR – *Temperature-programmed-reduction* (Redução Termoprogramada);

TR – terra rara

UOP – antiga, Universal Oil Products

V<sub>m</sub> – Volume de microporo;

V<sub>p</sub> – Volume médio de poro;

W – watt;

WGS – *Water Gas-Shift*

ZSM-5 – Zeolite Soccony Mobil - 5

β - largura a meia altura;

ΔG° - variação de energia livre padrão (Gibbs);

$\Delta H^\circ$  - variação de entalpia padrão de reação;

$\mu\text{m}$  – micrômetro;

# SUMÁRIO

1.0	Introdução .....	18
1.1	Fluid Catalytic Cracking (FCC).....	20
1.2	Origem de NO <sub>x</sub> nos regeneradores de FCC .....	25
1.3	Compostos de nitrogênio básicos e não-básicos .....	26
1.4	Modelo e modo de operação do regenerador .....	28
2.0	Tecnologias empregadas para redução das emissões de NO <sub>x</sub> em unidades de FCC 31	
2.1	Hidrotratamento da alimentação .....	32
2.2	Modificação no modelo ou nas condições de operação do regenerador ....	33
2.3	Uso de aditivos catalíticos.....	34
2.4	Tecnologias de redução de NO <sub>x</sub> pós-combustão .....	37
2.4.1	Scrubbing de NO <sub>x</sub> .....	37
2.4.2	Redução não-catalítica seletiva (RNCS) .....	38
2.4.3	Redução catalítica seletiva (RCS).....	40
3.0	Redução de NO com CO e catalisadores de Ir .....	49
3.1	Catalisadores de irídio .....	51
3.2	Mecanismo proposto para a redução de NO com CO sobre catalisadores de Ir .....	56
4.0	Objetivo Geral .....	58



4.1	Objetivos específicos .....	58
5.0	Parte Experimental.....	59
6.0	Caracterização dos suportes e dos catalisadores.....	60
6.1	Difratometria de raios-X .....	61
6.2	Análise química elementar.....	62
6.3	Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa.....	62
6.4	Análise Textural .....	63
6.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	64
6.6	Redução Termoprogramada .....	65
7.0	Atividade Catalítica.....	66
8.0	Resultados e discussão .....	70
8.1	Difratometria de raios-X .....	70
8.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX) .....	75
8.3	Espectroscopia na região de Infravermelho por Reflectância Difusa - DRIFT .....	78
8.4	Análise textural .....	81
8.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	86
8.6	Redução Termoprogramada .....	90
8.7	Atividade Catalítica .....	94
8.7.1	Estudos preliminares – estudos exploratório da atividade dos catalisadores .....	95

8.7.2	Influência do dióxido de enxofre no meio reacional.....	101
8.7.3	Análise por FTIR pós-teste com SO <sub>2</sub> .....	110
8.7.4	Efeito do teor de SO <sub>2</sub> .....	112
8.7.5	Influência do oxigênio no meio reacional.....	114
8.7.6	Efeito do pré-tratamento .....	120
9.0	Conclusões .....	122
10.0	Considerações Finais.....	125
11.0	Referências.....	126
Anexo A	.....	137
Anexo B	.....	138
Anexo C	.....	139
Anexo D	.....	140

## 1.0 Introdução

O controle das emissões de poluentes atmosféricos, tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e particulados é, atualmente, um dos maiores problemas relacionados, não só a fontes automotivas, mas também às estacionárias<sup>1, 2</sup>. Pode-se dizer que o aumento desses poluentes, teve início por volta do século XVIII com o surgimento da Revolução Industrial, a qual resultou num grande aumento na utilização de máquinas de propulsão mecânica levando, principalmente, a queima de combustíveis fósseis, o que vem impactando direta ou indiretamente praticamente em todo o planeta.

Os NO<sub>x</sub> (termo comumente utilizado para descrever NO e NO<sub>2</sub>) é um dos responsáveis pela formação do ozônio troposférico, pela produção de chuva ácida e pelo formação do *smog* fotoquímico, o que causa problemas à saúde humana. O óxido nítrico (NO) representa cerca de 95% de toda emissão de NO<sub>x</sub> para a atmosfera<sup>3</sup>.

A emissão desses poluentes atmosféricos é frequentemente encontrada em operações industriais convencionais, como por exemplo, em unidades de craqueamento catalítico de petróleo em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking - FCC*)<sup>2</sup>. O processo consiste basicamente, de um reator “riser” e um regenerador, no qual o catalisador de craqueamento desativado é regenerado através da queima do coque depositado. Dependendo da quantidade de compostos nitrogenados na alimentação e das condições operacionais do regenerador, as concentrações de NO<sub>x</sub> podem atingir de 50 a 500ppm na saída do mesmo. Sendo essa unidade responsável por mais de 50% das emissões totais de NO<sub>x</sub> de uma refinaria<sup>4</sup>.

O Processo de FCC é uma tecnologia de grande importância, do ponto de vista do refino do petróleo para obtenção de produtos como gasolina e olefinas leves. Estima-se que cerca de 35% de toda gasolina produzida nos Estados Unidos ocorre através das unidades de FCC<sup>2, 5</sup>.

Cada vez mais ouvimos falar da realização de debates em conferências e encontros entre líderes de vários países, com o intuito de criar regulamentações mais rigorosas para controlar e limitar a quantidade desses gases emitidos para a atmosfera. Isso revela uma grande preocupação em todo mundo com relação à poluição atmosférica e quais serão as suas consequências para o planeta. Como exemplo dessas reuniões, podemos citar a que gerou o Protocolo de Kyoto, o qual foi criado em 1997 e que tem prazo final da primeira etapa agora em 2012 e por enquanto não tem nenhum outro tratado para substituí-lo. Segundo esse acordo, países industrializados reduziram suas emissões combinadas de gases causadores do aumento do efeito estufa em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990, entre 2008 e 2012<sup>6</sup>.

Internacionalmente, as emissões atmosféricas são regulamentadas pela *Clean Air Act Amendments* (CAAA). A CAAA de 1990 apresenta orientações para qualidade do ar, mas não especifica limites de emissões para unidades operacionais como as de FCC. Esses limites são em geral especificados por regulamentações que seguem a CAAA<sup>2</sup>. No entanto, em três estados brasileiros já existem legislações específicas que estabelecem limites de emissão de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> em unidades de FCC (Tabela 1)<sup>7</sup>.

Tabela 1. Limites de emissão de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> em unidades de FCC no Brasil<sup>7</sup>.

Estado	Resolução	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
MG	Deliberação normativa COPAM 001/1992	1800 mg.Nm <sup>-3</sup> ou 630 ppmv SO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>	600 mg.Nm <sup>-3</sup> ou 292 ppmv NO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>
RJ	DZ - FEEMA	1800 mg.Nm <sup>-3</sup> ou 630 ppmv SO <sub>2</sub>	-
PR	SEMA 41	1700 mg.Nm <sup>-3</sup> ou 595 ppmv SO <sub>2</sub>	700 mg.Nm <sup>-3</sup> ou 341ppmv de NO <sub>2</sub>

No entanto, a busca por materiais catalíticos que apresentem propriedades texturais, resistência térmica e mecânica adequadas, de modo a possibilitar a utilização dos mesmos em efluentes de unidades de regeneração de FCC para o abatimento de NO<sub>x</sub>, ainda se faz necessário. A utilização de CO para a redução de NO é particularmente interessante, uma vez que tanto CO como NO são constituintes comuns encontrados em processos de regeneração de FCC.

### 1.1 Fluid Catalytic Cracking (FCC)

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), também conhecido como “*cat cracker*”, é uma tecnologia central de uma refinaria de petróleo moderna. Em uma unidade de FCC, frações de petróleo de elevada massa molar são craqueadas a moléculas menores através de aquecimento na presença de um catalisador. Esse craqueamento ocorre em um reator tubular de fluxo ascendente (*riser*), onde a carga ao entrar em contato com o catalisador a alta temperatura, 500

a 700°C, é craqueada em produtos mais valiosos, com o gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível<sup>8, 9, 10, 11, 12</sup>.

Durante o processo de craqueamento, ocorre a formação de depósitos de coque na superfície do catalisador, que o desativa temporariamente, fazendo com que haja a necessidade de regeneração do catalisador que circula continuamente entre o “*riser*” e o regenerador<sup>10, 13</sup>. A Figura 1 representa um fluxograma típico de uma unidade de FCC. Estima-se que uma partícula de catalisador circula em média 15.000 vezes através do ciclo regeneração-reação durante sua vida útil, sendo esta estimada de dois a três meses. Em todo o mundo, cada vez mais procura-se avançar no desenvolvimento de novas tecnologias para serem usadas nas unidades de FCC e, na Petrobras, esta evolução tem sido na direção de processar cargas cada vez mais pesadas com maior severidade<sup>14</sup>.

No regenerador o coque é queimado, recuperando a atividade do catalisador, porém gerando CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> (principalmente, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) e compostos contendo nitrogênio, como NO<sub>x</sub>. As reações típicas da queima do coque estão representadas no Esquema 1<sup>10, 13, 15</sup>.

No regenerador a temperatura típica está na faixa de 675 – 760°C e o tempo de residência do catalisador é em torno de 5 a 15 minutos. O catalisador regenerado é enviado para o *riser*, onde entra em contato com a carga, completando assim o ciclo. Esse catalisador, regenerado e aquecido, fornece o calor requerido para as reações endotérmicas de craqueamento, dessa forma permitindo a manutenção do balanço de energia na unidade de FCC<sup>2</sup>.

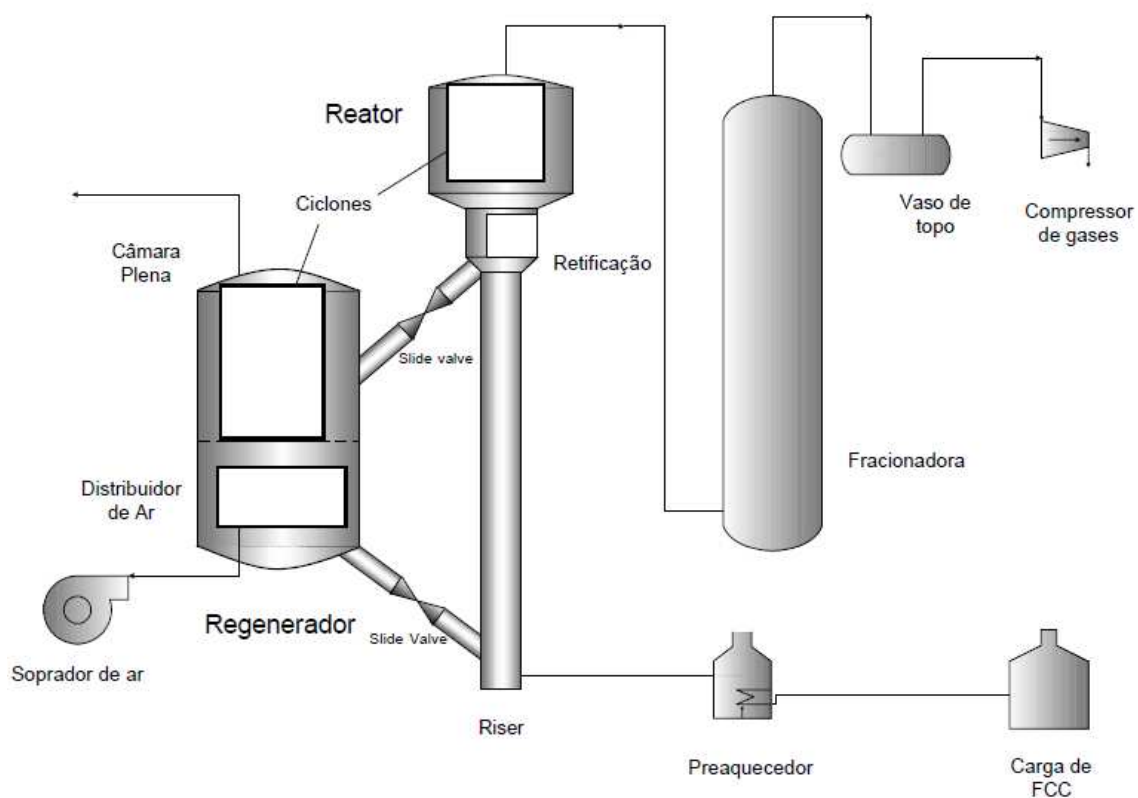
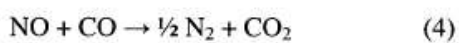
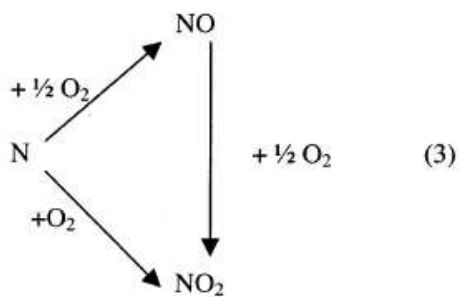
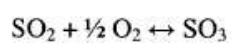
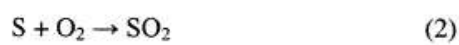
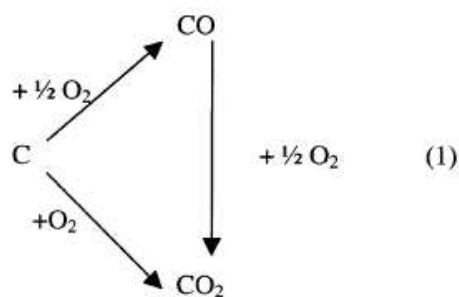


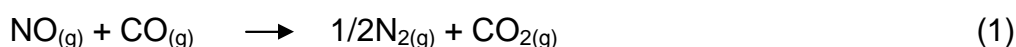
Figura 1: Fluxograma típico de uma unidade de FCC. (Fonte: Referência 14).



Esquema 1. Representação das reações da queima do coque do catalisador<sup>15</sup>.

Durante a combustão do coque ocorre, principalmente, a formação de CO e CO<sub>2</sub>. A subsequente oxidação do CO (*afterburning*) ocorre na fase diluída do regenerador<sup>10, 13</sup>. Sugere-se que a presença de uma quantidade significativa de CO na fase densa do regenerador resulta em baixas emissões de NO<sub>x</sub>, devido à possibilidade da ocorrência da reação 1<sup>15</sup>.

Tipicamente, uma unidade de FCC pode produzir de 50 – 500 ppmv de NO<sub>x</sub>, dependendo do modelo e das condições de operação da mesma. Essa quantidade pode representar cerca de 50% do total das emissões de NO<sub>x</sub> de uma refinaria<sup>16, 17</sup>. Uma das principais causas do aumento das emissões de NO<sub>x</sub> nos efluentes de saída dos regeneradores se deve à utilização de promotores de combustão de CO a base de Pt, os quais têm a função de oxidar CO a CO<sub>2</sub>. Durante a regeneração dos catalisadores de FCC, compostos policíclicos aromáticos contendo nitrogênio são oxidados principalmente a HCN e NH<sub>3</sub>, os quais podem ser convertidos em NO por oxidação. Essa oxidação é acelerada pela presença dos promotores de combustão de CO à base de Pt, pois diminuem a quantidade de CO disponível para reduzir NO<sup>16, 17</sup> (Equação 1).



O catalisador de FCC pode ser um material 100% amorfo, mas é composto preferencialmente de uma zeólita, uma matriz-ativa refratária e argila. Usualmente, a zeólita corresponde de 4 a 5% do catalisador e a mais utilizada é a Y (faujasita), a qual vem sendo utilizada desde o início dos anos 60. No entanto, modificações na zeólita Y vêm sendo feitas no sentido de melhorar o desempenho do catalisador. As principais modificações envolvem a utilização do processo de



ultra-estabilização e troca iônica com um elemento de terra rara (TR). O processo de ultra-estabilização resulta não somente num aumento da estabilidade intrínseca da zeólita como também desenvolve uma rede de mesoporos secundários, o que resulta num aumento da atividade da zeólita<sup>9, 18, 19</sup>.

A troca iônica com TR aumenta a atividade da zeólita e retarda a destruição do cristal e desaluminização da mesma no ambiente hidrotérmico do regenerador. Mas, aumentando-se o grau de troca iônica com TR, aumenta-se a seletividade à gasolina com perda de octanagem. Essa perda é devido à promoção da reação de transferência de hidrogênio decorrente da inserção do TR<sup>9, 19</sup>.

A matriz-ativa contribui significativamente para a melhora do catalisador de FCC. A alumina é a fonte para uma matriz-ativa, a qual fornece os sítios de craqueamento primário. Os sítios ácidos da matriz-ativa não são seletivos como os da zeólita, mas são hábeis para craquear moléculas grandes inacessíveis aos poros pequenos da zeólita. A matriz-ativa promove um pré-craqueamento das moléculas pesadas da alimentação favorecendo o posterior craqueamento nos sítios internos da zeólita. A matriz-ativa também pode servir como um “*trap*” para capturar vanádio ou nitrogênio básico presente na corrente. Dessa forma, tem-se um efeito sinérgico entre a matriz e a zeólita, o que resulta numa melhora na atividade do catalisador<sup>19</sup>.

A argila é um componente importante do catalisador que completa a composição do mesmo a fim de se obter um material com o desempenho requerido. A função da argila é fornecer integridade física (densidade, resistência ao atrito, distribuição de tamanho de partícula, etc.) ao catalisador, o que contribui de forma direta nas propriedades de ótima fluidização<sup>9, 19</sup>.

## 1.2 Origem de NO<sub>x</sub> nos regeneradores de FCC

As legislações ambientais estão progressivamente mais restritivas quanto à redução das emissões de NO<sub>x</sub> nas grandes refinarias, principalmente as provenientes dos efluentes gasosos dos regeneradores de FCC. Essas legislações podem ser locais (ex. *California Air Resources Board*) ou nacionais (ex. *EU gasoline quality Standards*)<sup>8, 9</sup>.

A química de formação dos NO<sub>x</sub> em uma unidade de FCC pode ser representada de acordo com um mecanismo sumarizado na Figura 2. De acordo com esse mecanismo, pode-se verificar que o nitrogênio contido no coque pode ser convertido a nitrogênio molecular e NO<sub>x</sub> direta ou indiretamente através da reação com espécies intermediárias contendo nitrogênio, como HCN ou NH<sub>3</sub>. Neste esquema, também pode-se observar a influência do monóxido de carbono na redução dos NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub><sup>20</sup>.

Basicamente, existem duas formas de NO<sub>x</sub> ser produzido: i) NO<sub>x</sub> térmico, que é o produto de oxidação do N<sub>2</sub> que entra com o ar de combustão no regenerador; e ii) NO<sub>x</sub> combustível, que é a oxidação dos compostos de nitrogênio contidos no coque do catalisador. O NO<sub>x</sub> térmico é formado significativamente acima de 1760°C e em presença de excesso de oxigênio, logo, não é termodinamicamente favorável sob condições típicas de uma unidade de regeneração de FCC<sup>21, 22</sup>.

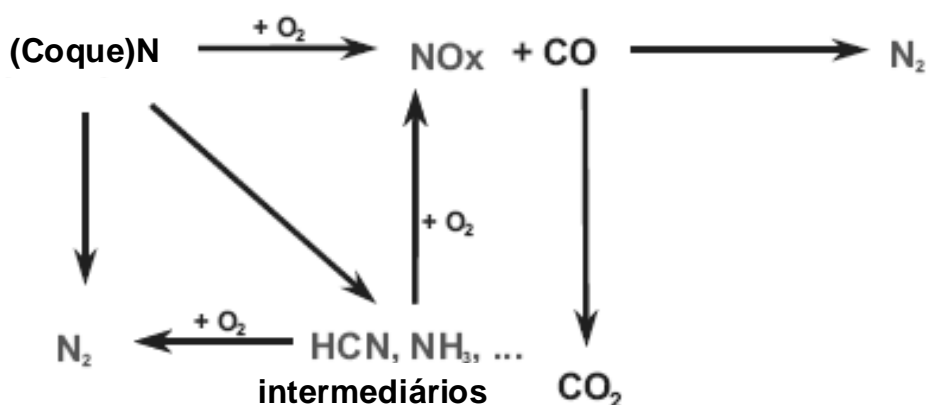


Figura 2. Química de formação de  $\text{NO}_x$  em uma unidade de FCC (Fonte: Referência 20).



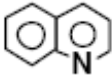
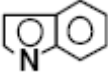
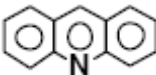
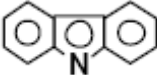
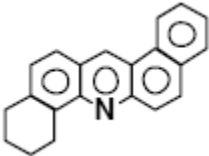
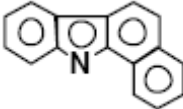
Conforme dito anteriormente e nas condições típicas do regenerador com excesso de  $\text{O}_2$  e na presença de catalisadores/metais, muitos dos intermediários (por exemplo,  $\text{HCN}$  e  $\text{NH}_3$ ) são oxidados a  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$ . Numa análise feita para emissões de  $\text{NO}$  de uma série de unidades comerciais e um DCR (*Davison Circulating Riser*) contendo diferentes níveis de nitrogênio na carga, verificou-se que para cargas contendo maiores teores de nitrogênio, ocorre uma maior produção de  $\text{NO}_x$ , o que levou à conclusão que as emissões de  $\text{NO}_x$  no regenerador são amplamente resultantes do nitrogênio vinculado ao combustível no catalisador coqueado<sup>2</sup>.

### 1.3 Compostos de nitrogênio básicos e não-básicos

Os compostos orgânicos de nitrogênio podem ser classificados como básicos e não-básicos. A Tabela 3 mostra algumas estruturas desses compostos. Os compostos básicos podem neutralizar temporariamente os sítios ácidos do catalisador diminuindo a atividade do mesmo, o que conseqüentemente, reduz a

conversão da unidade de craqueamento. Acredita-se que a maioria das espécies de nitrogênio associadas ao coque é devida a estes compostos básicos adsorvidos no catalisador. A Figura 3 representa o impedimento causado por moléculas heterocíclicas volumosas de nitrogênio nos sítios ácidos do catalisador. Mas, é importante ressaltar que esse envenenamento é temporário, pois, na queima do coque no regenerador, esses compostos são oxidados restaurando a atividade do catalisador. Alguns dos compostos não-básicos também podem contribuir para a formação do coque, mas, em menor proporção<sup>19, 22</sup>.

Tabela 2. Algumas estruturas de compostos nitrogenados<sup>22</sup>.

Compostos de nitrogênio básicos		Compostos de nitrogênio não-básicos	
Piridina		Pirrol	
Quinolina		Indol	
Acridina		Carbazol	
Nafteno - benzacridina		Benzo-carbazol	

Durante a regeneração, de 70 a 90% do nitrogênio no coque é reduzido a N<sub>2</sub>, e os outros 10 - 30% são convertidos em NO<sub>x</sub><sup>12, 19</sup>.

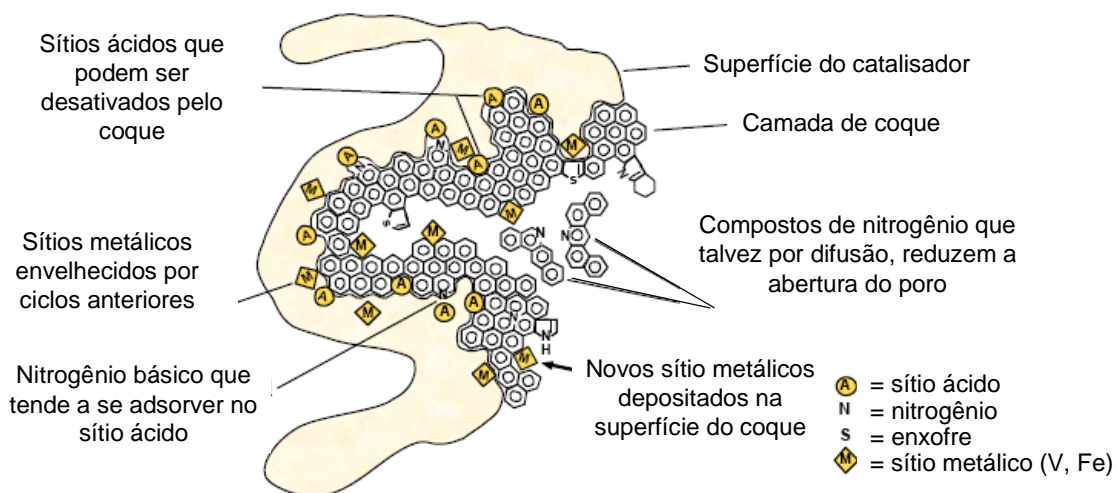


Figura 3. Moléculas heterocíclicas contendo nitrogênio obstruindo os sítios ácidos do catalisador<sup>22</sup>.

As condições operacionais, como também o modelo do regenerador pode influenciar significativamente nas emissões de  $\text{NO}_x$  produzidas no regenerador. O modo de combustão total, comparado com o modo de combustão parcial, provoca um aumento nas emissões de  $\text{NO}_x$ . Este comportamento pode ser devido ao aumento da conversão de nitrogênio contido no coque a  $\text{NO}_x$  em altos teores de oxigênio ou diminuição da reação do  $\text{NO}_x$  formado com agentes redutores. A reação de  $\text{NO}$  com carbono tem sido reportada previamente como rápida ou possivelmente mais rápida do que a reação do coque com o oxigênio. Também é bem conhecido que  $\text{NO}$  reage com  $\text{CO}$  rapidamente na presença de vários óxidos de metais suportados ou metais nobres<sup>2</sup>.

#### 1.4 Modelo e modo de operação do regenerador

Basicamente, existem dois tipos de modelo de regeneradores em operação nas unidades de FCC: regeneradores de leito borbulhante e regeneradores estilo combustor.

- i) Regeneradores de leito borbulhante: esse tipo de regenerador tem sido utilizado desde as primeiras unidades de FCC, iniciadas em 1942, e ainda é amplamente utilizado. Nesse modelo o catalisador a ser regenerado entra no topo do leito e sai pelo fundo, como pode ser visto na Figura 4.a<sup>22</sup>.
- ii) Regenerador estilo combustor: nesse regenerador (Figura 4.b) existe um combustor que é projetado para queima completa do coque à  $\text{CO}_2$  sem a presença de promotores de combustão de CO e sem a presença de oxigênio em excesso<sup>22</sup>.

Em uma análise conduzida pela UOP observando o tipo de regenerador e a quantidade de oxigênio em excesso no meio reacional, verificou-se que os regeneradores estilo combustor produziram de 70 a 80% menos  $\text{NO}_x$  do que os regeneradores de leito borbulhante<sup>22</sup>.

O regenerador é composto de uma fase densa, onde se queima o coque na presença de ar, o que resulta numa produção significativa de CO decorrente da combustão incompleta do coque, e uma fase diluída, onde ocorre a posterior oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ <sup>23, 24</sup>.

Basicamente, existem dois modos de operação de um regenerador em uma unidade de FCC: modo de combustão parcial ou combustão total. No modo de combustão total, existe quantidade suficiente de ar na unidade para converter o coque em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , pela reação com  $\text{O}_2$  existente na corrente que alimenta o regenerador. Tipicamente, o teor de oxigênio utilizado nesse modo se encontra na

faixa de 0,5 a 4% do total do efluente. Nesse tipo de operação aproximadamente 10% do nitrogênio contido no coque é convertido em  $\text{NO}_x$ <sup>13, 22, 25, 26</sup>.

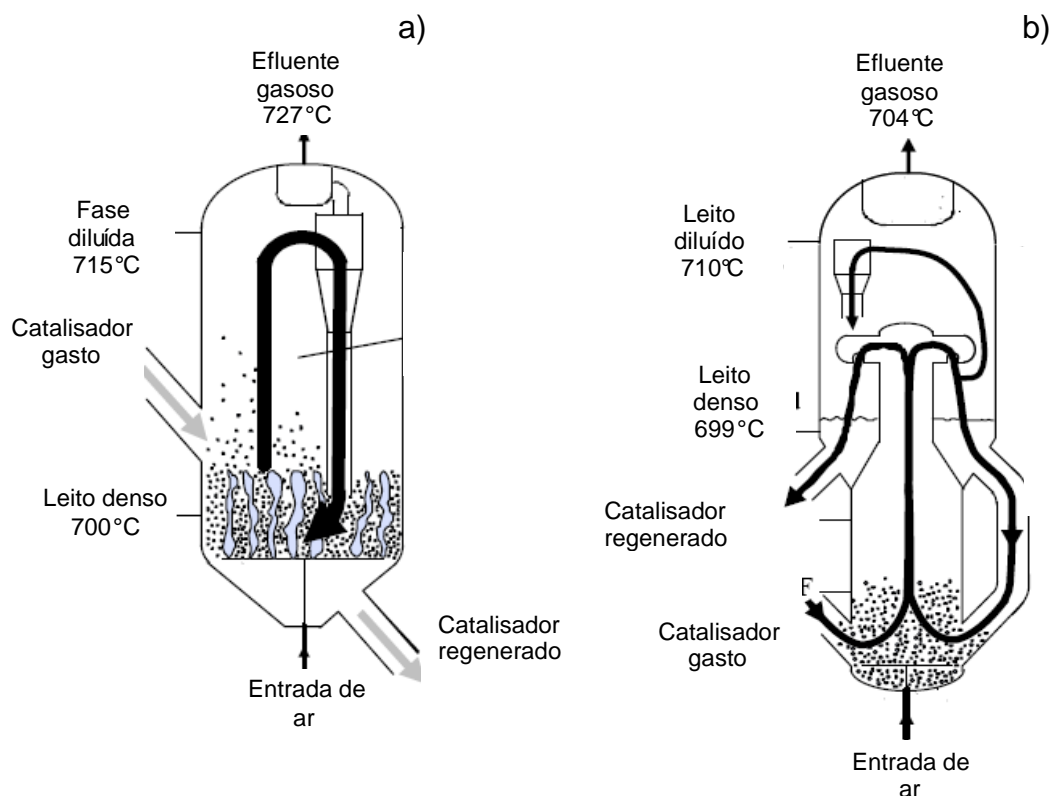


Figura 4. Regenerador de leito borbulhante (a) e estilo combustor (b). (Fonte: adaptado da referência 22).

Quando o regenerador opera no modo de combustão parcial, a quantidade de  $\text{O}_2$  injetado na corrente de alimentação é insuficiente para oxidar completamente o coque a  $\text{CO}_2$  e a  $\text{H}_2\text{O}$ . Como consequência, ocorre uma produção significativa de  $\text{CO}$ , espécies de nitrogênio oxidadas e reduzidas (por exemplo,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$  e  $\text{N}_2$ ) no regenerador<sup>13, 22, 25</sup>. Nesse modo a quantidade de  $\text{NO}_x$  é pequena, devido ao baixo teor de oxigênio presente quando comparada a do modo de combustão total<sup>26</sup>.

O limite de emissão de  $\text{CO}$  em efluentes gasosos estabelecido pela EPA (*Environmental Protection Agency*) é de 500ppm. Logo, o excesso de  $\text{CO}$  é

queimado num combustor externo, utilizando um combustível auxiliar para a queima, a fim de se obter limites aceitáveis de emissão de CO no efluente do regenerador<sup>12</sup>. Nesse combustor, na presença de O<sub>2</sub>, o CO é oxidado a CO<sub>2</sub>; HCN a NO<sub>x</sub> (principalmente NO) e se NH<sub>3</sub> estiver presente também é oxidada a NO<sub>x</sub><sup>26</sup>.

A emissão de NO<sub>x</sub> na saída do regenerador operando no modo de combustão parcial tende a ser menor do que no modo de combustão total. Isso é devido principalmente à reação do CO com NO<sub>x</sub> formando N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub><sup>22</sup>.

## 2.0 Tecnologias empregadas para redução das emissões de NO<sub>x</sub> em unidades de FCC

Basicamente, existem duas formas de se reduzir às emissões de NO<sub>x</sub> em unidade de FCC: uma é evitando a formação de NO<sub>x</sub> e a outra é abatê-los após a sua formação<sup>27</sup>.

Para que uma tecnologia de controle de emissão de NO<sub>x</sub> seja utilizada em uma unidade de FCC, é necessário que a mesma não afete adversamente a atividade do craqueamento e a seletividade do catalisador, nem aumente as emissões de outros poluentes. As principais estratégias utilizadas hoje em dia para abatimento dos NO<sub>x</sub> em unidades de FCC incluem<sup>12, 21, 28</sup>:

- i) Hidrotratamento da carga, para minimizar precursores de NO<sub>x</sub>. No entanto, a instalação de uma unidade desta, como também seu funcionamento, torna esse método economicamente inviável.
- ii) *Scrubbing* - É uma técnica comumente utilizada em processos de combustão, na qual se baseia numa espécie de "lavagem" dos gases



contaminantes efluentes do regenerador. Tecnologia utilizada também para remoção de  $\text{SO}_x$ .

- iii) Modificação no modelo ou nas condições de operação do regenerador, como enriquecimento de  $\text{O}_2$  no ar de combustão ou utilização de um regenerador de dois estágios.
- iv) Uso de aditivos catalíticos. É um método simples e aplicável nas unidades existentes de FCC, sem a necessidade de modificações significativas no modelo do regenerador ou nas condições de operação.
- v) Utilização de reações químicas como redução não-catalítica seletiva (RNCS) ou redução catalítica seletiva (RCS), que são tecnologias pós-regenerador, assim como *scrubbing* de  $\text{NO}_x$ .

Para um melhor entendimento, cada uma dessas tecnologias será detalhada a seguir:

## 2.1 Hidrotratamento da alimentação

O hidrotratamento da carga do reator pode reduzir cerca de 20% (hidrotratamento baixo), 90% (hidrotratamento moderado) e mais de 99% (hidrotratamento rigoroso) os precursores de nitrogênio, reduzindo dessa forma as emissões de  $\text{NO}_x$  no efluente gasoso da unidade de FCC. Mas, conforme dito anteriormente, essa é uma tecnologia inviável do ponto de vista econômico<sup>9</sup>. O custo de investimento pode ser da ordem de 100 a 125 milhões de dólares/ano, enquanto que os custos operacionais podem atingir de 5 a 10 milhões de dólares/ano, na

utilização de  $H_2$  para abater  $NO_x$  em uma unidade de FCC com capacidade de 30.000 barris por dia e emissão não controlada de  $NO_x$  de  $800mg.Nm^{-3}$ <sup>7</sup>.

## 2.2 Modificação no modelo ou nas condições de operação do regenerador

Um regenerador de contracorrente é uma das modificações possíveis que pode ser feita no modo de operação do regenerador, no sentido de diminuir as emissões de  $NO_x$ , utilizando a alta concentração do agente redutor no topo do regenerador. A probabilidade de redução de  $NO_x$  por CO ou pelo coque no catalisador é melhorada substancialmente. Numa unidade utilizando essa tecnologia a porcentagem de nitrogênio liberado do coque na forma de  $NO_x$  é cerca de 5% contra 10 – 20% em outros modelos de regeneradores<sup>27</sup>.

Uma distribuição uniforme do catalisador coqueado no regenerador aumenta a probabilidade de adsorção de  $NO_x$  sobre a superfície de carbono, necessário para que as reações de redução de  $NO_x$  ocorram. O modelo do distribuidor de ar, a distribuição do catalisador gasto, localização da saída do catalisador e regime de fluidização são os principais fatores que podem influenciar na efetividade de distribuição. Erosões no distribuidor de ar e do catalisador podem levar a uma má distribuição, o que, conseqüentemente, provoca um aumento nas emissões de  $NO_x$ . Regeneradores que operam em um regime fluidizado rápido (estilo combustor), ao invés de um regime turbulento (estilo leito borbulhante) permitem uma melhor mistura ar-catalisador e, portanto, menores emissões de  $NO_x$ <sup>9</sup>.

O regenerador de alta eficiência da UOP, tipicamente não requer a utilização de promotores de combustão. Portanto, em geral, as emissões de  $\text{NO}_x$  deveriam ser menores do que aquelas apresentadas nos modelos de regeneradores convencionais<sup>27</sup>.

### 2.3 Uso de aditivos catalíticos

O uso de aditivos catalíticos para o abatimento de  $\text{NO}_x$  é um método simples, efetivo e de baixo custo, que é aplicado em várias unidades de FCC sem modificações significativas no modelo do regenerador ou nas condições de operação da unidade. Esses aditivos operam em altas temperaturas e na presença de outros gases como,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e vapor d'água. Um grande número de materiais que podem diminuir as emissões de  $\text{NO}_x$  sob condições típicas de operação de regeneradores de FCC têm sido patenteado ou relatado por diversos pesquisadores. Entretanto, existe a necessidade de se encontrar aditivos de redução catalítica de  $\text{NO}_x$  que possam operar na presença de promotores de combustão de  $\text{CO}$  ou que tenham a habilidade de reduzir simultaneamente as emissões de  $\text{CO}$  e  $\text{NO}$ <sup>28</sup>.

Catalisadores contendo componentes inorgânicos reduzidos como céria, podem ser utilizados para redução de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ . Um material contendo céria pode ser reduzido por  $\text{H}_2$  ou hidrocarbonetos no *riser* e serve como um agente redutor para reduzir  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  no regenerador, sendo que seu papel é basicamente fornecer vacâncias de oxigênio. Tais aditivos requerem a presença de uma quantidade substancial de agentes redutores no regenerador para a manutenção do ciclo redox, entre  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  [2, 29].

Segundo Wen *et al.*<sup>23</sup>, o catalisador Cu/Ce/Mg/Al/O mostrou melhor atividade catalítica e estabilidade do que os catalisadores Cu/Mg/Al/O e Ce/Mg/Al/O para redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> sob condições similares às do leito da fase densa do regenerador. Esse melhor desempenho do catalisador Cu/Ce/Mg/Al/O foi atribuído a um efeito sinérgico resultante da interação Ce e Cu.

Barth *et al.*<sup>4</sup> investigaram o desempenho de aditivos tipo MCM-36 na redução de NO com CO. Eles atribuíram que a alta atividade apresentada pelos seus materiais durante a regeneração dos catalisadores de FCC não somente à catálise da reação de NO com CO, mas também à reação de RCS de NO com NH<sub>3</sub> formando N<sub>2</sub> nos sítios ácidos de Brønsted nas camadas da zeólita ou nos pilares das intercamadas. Mas, na presença de H<sub>2</sub>O a atividade catalítica diminuiu devido à gradual desaluminização do material compósito durante a reação a alta temperatura.

XNO<sub>x</sub> e DENO<sub>x</sub> (da Grace Davison) são dois aditivos conhecidos e comprovados comercialmente no que diz respeito ao controle das emissões de NO<sub>x</sub> em regeneradores de FCC. DENO<sub>x</sub> é um aditivo de redução de NO que pode ser utilizado simultaneamente com um promotor de CO. Ele promove a oxidação de compostos intermediários contendo nitrogênio a N<sub>2</sub>, sem promover a oxidação de CO. XNO<sub>x</sub> atua, tanto como promotor de CO como aditivo na redução de NO<sup>15, 20</sup>. XNO<sub>x</sub> é um aditivo que não contém Pt em sua composição e que foi testado com sucesso em dez unidades de FCC em todo o mundo<sup>30</sup>.

Como exemplo, pode-se citar uma avaliação comercial feita sobre o desempenho de XNO<sub>x</sub> em uma unidade de FCC da UOP. A refinaria opera com uma carga que é hidrotratada rigorosamente, o que resulta numa alimentação de nitrogênio de 520 ppm e a emissão de NO<sub>x</sub> no regenerador se encontra na faixa de 90 – 120 ppmv. Rotineiramente, a refinaria utiliza um promotor de combustão de

combustão de CO à base de Pt para o controle pós-combustão. A Figura 5 demonstra a imediata redução das emissões de  $\text{NO}_x$  quando se introduziu  $\text{XNO}_x$  e o promotor de CO a base de Pt no regenerador. Essa diminuição foi observada por diversas semanas, comprovando a boa estabilidade do aditivo<sup>30</sup>.

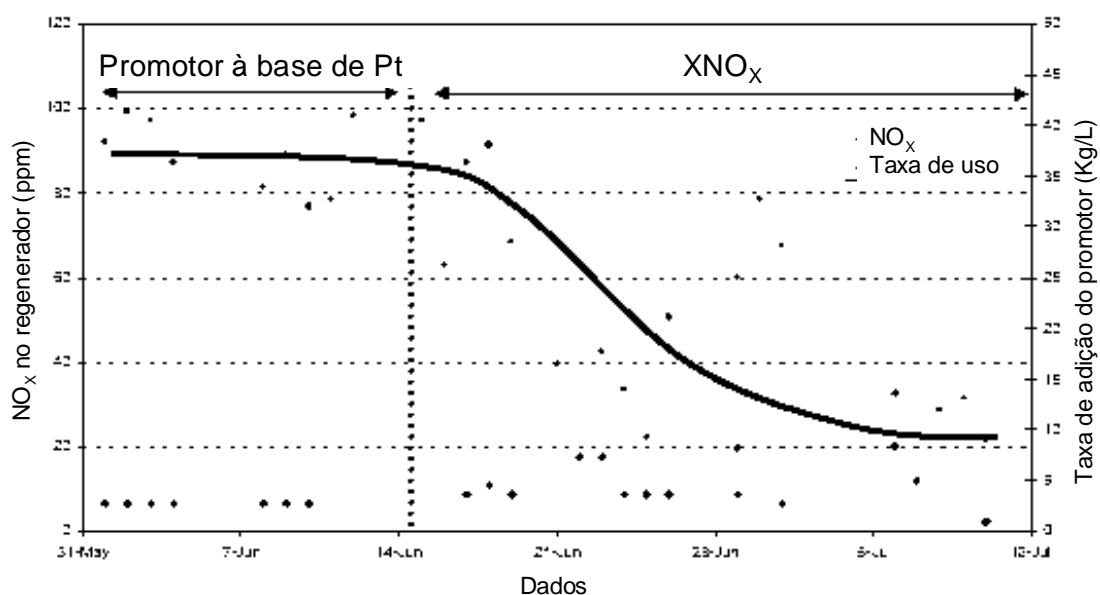


Figura 5. Redução das emissões de  $\text{NO}_x$  em uma unidade de regeneração de FCC<sup>30</sup>.

Já o aditivo  $\text{DENO}_x$  foi avaliado comercialmente em uma unidade da UOP operando no modo de combustão total. O teor de emissão de  $\text{NO}_x$  típico do regenerador era em torno de 165ppmv e utilizava um promotor de CO convencional à base de Pt. À medida que  $\text{DENO}_x$  foi introduzido na unidade, a emissão de  $\text{NO}_x$  foi diminuindo gradualmente para cerca de 70ppmv, o que representava uma redução de aproximadamente 60%. Nenhuma perda líquida de produto foi observada durante todo o período do teste<sup>30</sup>.

## 2.4 Tecnologias de redução de NO<sub>x</sub> pós-combustão

Algumas tecnologias têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> em unidades de FCC pelo tratamento do efluente gasoso após a saída do regenerador. Essas tecnologias podem ser catalíticas ou não-catalíticas.

### 2.4.1 Scrubbing de NO<sub>x</sub>

Num exemplo de processos de *scrubbing* de NO<sub>x</sub>, ozônio é injetado na corrente dos gases de combustão para transformar NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é muito mais solúvel em água do que NO e NO<sub>2</sub>, e rapidamente é convertido em ácido nítrico. Em uma etapa seguinte, utiliza-se uma solução de NaOH para converter o ácido nítrico em um sal neutro, NaNO<sub>3</sub>. Existe também, uma tecnologia de processo combinado químico-biológico que utiliza uma solução aquosa de um quelato de ferro para converter NO<sub>x</sub> em um complexo nitrosil solúvel em água. A solução é enviada para um bioreator, onde o complexo é convertido a N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sup>9</sup>.

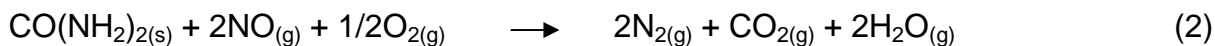
A patente da ExxonMobil Research and Engineering Company (2006) relata a redução de NO<sub>x</sub> através do contato dos gases de exaustão do regenerador com uma quantidade efetiva de uma solução de tratamento, em que as espécies de NO<sub>x</sub> são oxidadas. Essas espécies são posteriormente removidas em um “*wet gas scrubber*”. A solução de tratamento compreende uma mistura de hipoclorito de sódio (NaClO) e clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) ou dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>). Os testes foram realizados em uma unidade comercial de FCC. Entre todos os testes realizados, o máximo de redução de NO<sub>x</sub> obtido ficou em torno de 50%<sup>31</sup>.

No processo BOC Gases' LoTOx utiliza-se oxigênio em um reator de plasma não-térmico para reduzir os poluentes, convertendo-os primeiramente em compostos de maior estado de oxidação. Após oxidação, os compostos são hidrolisados e removidos com um lavador cáustico. Nesse processo foram alcançados reduções de  $\text{NO}_x$  na faixa de 80 a 95%. Essa tecnologia tem sido revista pela *California Air Resources Board* e, de acordo com a base de dados da EPA RBLC, esta tecnologia está sendo instalada em unidades de FCC nos estados do Texas e Arkansas (EUA)<sup>32</sup>.

#### 2.4.2 Redução não-catalítica seletiva (RNCS)

A RNCS, também chamada de "*thermal de-NO<sub>x</sub> process*", é um processo em que amônia ou uréia reage com  $\text{NO}_x$  produzindo  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , sendo que nenhum catalisador é empregado e a reação é feita numa faixa estreita de alta temperatura, 870 – 1100°C, quando comparado com RCS. Redução de  $\text{NO}_x$  na faixa de 50 a 70% pode ser alcançada nessa tecnologia<sup>33</sup>. O reagente é injetado através de múltiplas entradas na seção radiante ou de convecção da fornalha do processo. Para alcançar uma boa mistura, uma pequena quantidade do reagente é injetada junto com um gás carreador, normalmente ar ou vapor. Mas, uma desvantagem dessa tecnologia é a baixa eficiência na remoção de  $\text{NO}_x$ <sup>12, 34, 35</sup>.

Quando se utiliza uréia como agente redutor, esta se decompõe em amônia que reage com  $\text{NO}$ , por exemplo, na presença de oxigênio formando  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Equação 2)<sup>36</sup>.



Como já dito, na tecnologia RNCS pode-se utilizar como agente redutor tanto amônia como uréia, a escolha de qual o melhor processo a ser utilizado depende de quais requisitos específicos de redução de  $\text{NO}_x$  se deseja, tais como<sup>37</sup>:

- a) eficiência de redução de  $\text{NO}_x$  requerida;
- b) amônia *slip* ( $\text{NH}_3$  não reagida ou em excesso) permitida para cumprimento das exigências;
- c) configuração física do equipamento e perfis de temperatura da chaminé em várias cargas;
- d) potencial local disponível para injeções;
- e) desempenho em várias cargas e diferentes modos de operação;
- f) reações laterais e corrosão/obstrução do equipamento *downstream*\*;
- g) segurança, nos riscos de armazenamento, tratamento, transporte e distribuição dos reagentes e potenciadores;
- h) custo de operação, bem como o capital inicial de investimento.

Os sistemas de RNCS requerem uma rápida difusão química nos gases de combustão. O ponto de injeção deve ser selecionado para um tempo de residência adequado no efluente gasoso e para evitar danos ao tubo<sup>38</sup>.

O teor de amônia *slip* é potencialmente maior em sistemas RNCS do que em RCS, devido à maior razão de injeção do reagente químico em RNCS<sup>38</sup>.

---

\* Termo utilizado para: 1) se referir as áreas de negócio que lidam com o refino, distribuição e venda de produtos petrolíferos; e 2) fluxo descendente.



No sistema RNCS da ExxonMobil utiliza-se amônia anidra ou aquosa, a qual reage com ar antes da passagem na fornalha através de uma série de bicos de injeção. Em aplicações mais recentes, H<sub>2</sub> foi adicionado com NH<sub>3</sub> para diminuir a temperatura de operação mínima para 700°C. Esse processo é altamente dependente da temperatura, uma vez que em temperaturas abaixo de 760°C podem causar fuga de amônia *slip*, enquanto temperaturas acima de 1000°C podem levar a um aumento na produção de NO<sub>x</sub><sup>32</sup>.

### 2.4.3 Redução catalítica seletiva (RCS)

No processo RCS, amônia é injetada na câmara de reação catalítica, a qual contém um catalisador suportado em um material, geralmente na forma de colméia (*honeycomb*), para reagir com os NO<sub>x</sub> na presença de O<sub>2</sub>, formando N<sub>2</sub> e vapor d'água. A Figura 6 representa um fluxograma típico de redução catalítica seletiva de NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub>. O catalisador mais utilizado é pentóxido de vanádio/dióxido de titânio, mas também podem ser utilizados catalisadores a base de Pt ou zeolíticos<sup>9, 12, 37</sup>.

Tecnologia de RCS em unidades de FCC tem sido praticada no Japão desde os anos 80 e mais recentemente na refinaria da ExxonMobil em Torrance, Califórnia<sup>12</sup>.

Os principais componentes de um sistema de RCS são: o catalisador, reator de RCS, sistema de injeção de amônia, sistema de estocagem-vaporização de amônia, sistema de diluição ar-amônia e sistema de monitoramento contínuo da atmosfera<sup>39</sup>.

O sistema de diluição é utilizado, principalmente, para diluir a amônia vaporizada por um fator de 20 – 25 com ar, evitando dessa forma uma possível mistura explosiva ar-amônia. Uma vez escolhido o volume de catalisador, a remoção de  $\text{NO}_x$  é fixada pela razão molar  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  na entrada do sistema RCS<sup>39</sup>.

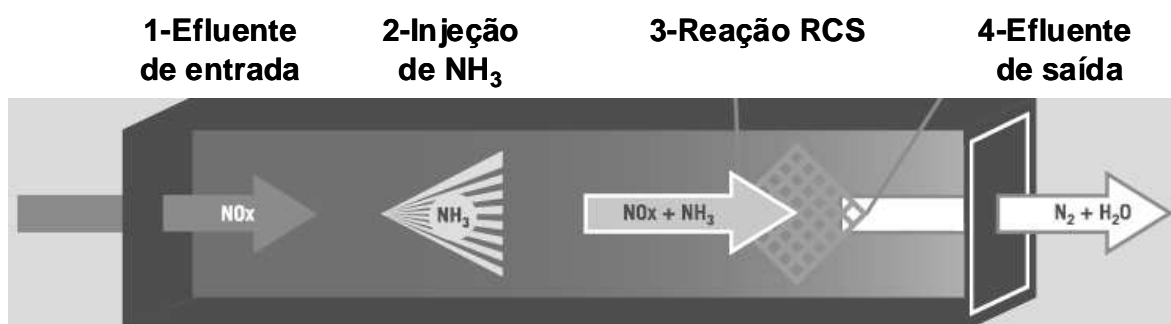
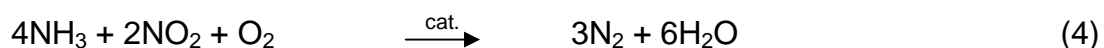


Figura 6. Fluxograma típico de uma redução catalítica seletiva de  $\text{NO}_x$  com  $\text{NH}_3$ . (adaptado da referência 40)

As reações da amônia com  $\text{NO}_x$  na presença de excesso de oxigênio estão representadas pelas Equações 3 e 4. A redução de  $\text{NO}$  é a mais importante, uma vez que a quantidade de  $\text{NO}_2$  nos gases de exaustão representa apenas cerca de 5 – 10% do total de  $\text{NO}_x$ <sup>39</sup>.



Nos anos 60 foram desenvolvidos catalisadores à base de Pt para operarem na faixa de temperatura de 200 – 300°C. No entanto, devido à sua sensibilidade ao envenenamento, esses catalisadores são inadequados para muitas aplicações de combustão. Pequenas variações de apenas 0,4ppm nos níveis de

enxofre podem deslocar completamente a janela de temperatura de operação requerida<sup>39</sup>.

Um dos catalisadores mais utilizados em RCS foi desenvolvido no Japão nos anos 70 e é composto basicamente de pentóxido de vanádio suportado em dióxido de titânio ( $V_2O_5/TiO_2$ ). A reação ocorre preferencialmente na faixa de temperatura de 315 – 400°C, na qual a eficiência na remoção de  $NO_x$  é maior que 90%<sup>9, 39</sup>.

Catalisadores à base de zeólitas também têm sido desenvolvidos. Zeólitas podem ser utilizados em temperaturas mais elevadas do que a de catalisadores convencionais, sendo mais efetivos na faixa de 300 – 600°C. Entretanto, a oxidação da  $NH_3$  a  $NO_x$  se inicia aproximadamente em torno de 450°C e é predominante em temperaturas superiores a 500°C. Acima de 550°C, a estrutura da zeólita pode se degradar irreversivelmente devido à perda de densidade de poro<sup>39</sup>.

Existem alguns problemas relacionados ao uso de RCS em unidades de FCC, principalmente devido à presença de  $SO_x$  no efluente<sup>9, 12</sup>:

- 1) Tipicamente, uma reação lateral converte de 1 a 5% de  $SO_2$  para  $SO_3$ . Esse aumento significativo de  $SO_3$  pode levar à produção de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) que pode causar uma corrosão do equipamento *downstream*.
- 2) Amônia *slip* pode reagir com  $SO_3$  produzindo sulfato de amônio ( $(NH_4)_2SO_4$ ) e bissulfato de amônio ( $(NH_4)HSO_4$ ). Esses sais podem danificar ou entupir o equipamento *downstream*, como também o catalisador de RCS.

### 3) Alto teor de particulado decorrente da formação dos sais de amônia.

A amônia empregada em processos RCS pode ser anidra ou aquosa. A concentração típica das soluções aquosas de amônia é na faixa de 19 – 29%. A escolha de qual tipo de  $\text{NH}_3$  usar é determinada pelo proprietário/operador e é especificada durante a fase de elaboração do projeto<sup>12</sup>.

Como já mencionado a  $\text{NH}_3$  que aparece no efluente da RCS além da requerida para participar das reações é designada como amônia *slip*. Quantidade suficiente de catalisador deve estar presente para fornecer o grau requerido de remoção de  $\text{NO}_x$  em um nível aceitável de amônia *slip*. De modo geral, a eficiência de remoção de  $\text{NO}_x$  depende da quantidade de catalisador, razão  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  e distribuição local da  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_x$ <sup>12</sup>.

Como exemplo de tecnologia de pós-combustão, podemos citar uma patente da Mobil Oil Corporation<sup>18</sup> de 1995. Nesse trabalho os  $\text{NO}_x$  são abatidos em um reator de RCS, no qual amônia ou outro gás redutor é adicionado na presença de um catalisador. O regenerador funciona no modo de combustão total, logo a corrente gasosa efluente do regenerador possui baixa quantidade de CO, mas elevada quantidade de  $\text{NO}_x$ . A amônia é injetada pelas linhas 41 e 51 (Figura 7) no reator de RCS (50), onde ocorre a reação entre a amônia e os  $\text{NO}_x$  para formar  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

A patente não propõe um catalisador em especial, apenas cita diversos catalisadores comerciais que podem ser utilizados. As partículas dos catalisadores devem ser preferencialmente esféricas, compostos de V, Ni, Pt ou qualquer outro catalisador que apresente bons resultados e cujo suporte se adapte às condições de operação, lembrando que os catalisadores convencionais são baseados em

vanádia/titânia. A patente cita as seguintes empresas que possuem tais catalisadores: Babcock-Hitachi, Camet (W. R. Grace), Cormetech, Engelhard, Foster-Wheeler, Hitachi-Zosem, Johnson-Matthey, Joy-Kawasaki, Norton e Steuler.

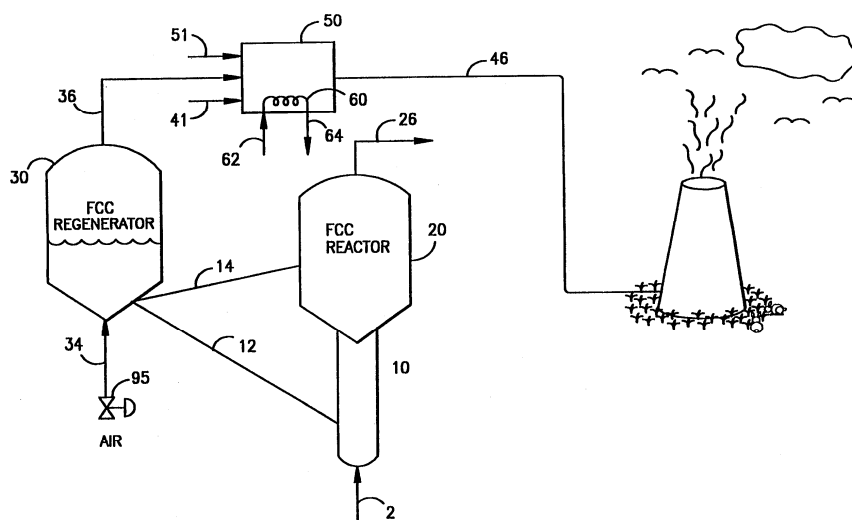


Figura 7. Fluxograma do processo de abatimento de  $\text{NO}_x$  da patente da Mobil<sup>18</sup>.

A Steuler & Norton também fornece catalisadores à base de zeólitas para RCS. A Mobil/Steuler possui um catalisador RCS em forma de colméia contendo ZSM-5.

Os aspectos destacados na patente<sup>18</sup> se referem às condições do reator de RCS, listadas a seguir:

- Temperatura = 230 - 430°C.
- Pressão = 0 - 0,7Barg.
- É aconselhável a injeção de uma quantidade um pouco inferior à estequiométrica do gás redutor.

Nesta mesma patente<sup>18</sup>, é mostrado um exemplo de como o sistema funcionaria e suas condições, entretanto, segundo o próprio autor os dados foram obtidos por estimativas ou por valores reais, o que não permite uma avaliação correta dos resultados.

De acordo com outra patente da Mobil Oil Corp (US)<sup>41</sup> de 1997, as emissões de NO<sub>x</sub> de uma unidade de regeneração de FCC são reduzidas através da conversão homogênea dos precursores dos óxidos de nitrogênio a NO<sub>x</sub> e a posterior conversão catalítica dos NO<sub>x</sub> com CO não convertido. O regenerador opera no modo de combustão parcial de CO com controle do processamento térmico e catalítico do fluxo gasoso.

Assim, um teste comparativo de conversão foi realizado utilizando óxido de ferro/aluminossilicato como catalisador, com aproximadamente 2,5% Fe (11,2g em tubo de alumina com 12mm de diâmetro interno), e a carga consistiu de 2% em vol. de CO, 200ppmv NH<sub>3</sub>, aproximadamente 2% em vol. de H<sub>2</sub>O, variando a quantidade de O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos para esse teste estão mostrados na Tabela 5<sup>41</sup>.

Em todos os casos, excesso de CO foi detectado na saída do reator e, segundo os autores o desempenho dos catalisadores de óxido de ferro suportados foi satisfatório sob certas condições, especialmente na etapa da oxidação da NH<sub>3</sub>.

Tabela 3. Experimentos de oxidação de  $\text{NH}_3$  sobre catalisador de óxido de ferro suportado a  $760^\circ\text{C}$  <sup>41</sup>.

Taxa de vazão, $\text{cm}^3$	Carga		Efluente	
	$\text{O}_2$ , %	$\text{H}_2\text{O}$ , %	$\text{NH}_3$ , ppm	$\text{NO}$ , ppm
400	0,5	0	16	<1
400	0,25	2	145	<1
400	0,5	2	47	8
400	0,75	2	32	25
250	0,75	2	38	3

No teste de conversão homogênea (sem catalisador), utilizou-se uma corrente de alimentação de 2% vol. de  $\text{CO}$ , 0,5% vol. de  $\text{O}_2$ , resultando em menos do que 5ppm de  $\text{NH}_3$  e 96 ppm de  $\text{NO}$  a  $760^\circ\text{C}$ .

Reações homogêneas nessas temperaturas oxidam rapidamente  $\text{NH}_3$  com baixa seletividade a  $\text{N}_2$ . A oxidação da  $\text{NH}_3$  pareceu proceder mais rápida sem catalisador do que na presença do catalisador de óxido de ferro. Possivelmente, o catalisador consome rapidamente oxigênio pela reação com  $\text{CO}$ , fazendo com que menos  $\text{O}_2$  esteja disponível para reagir com  $\text{NH}_3$ , ou o sólido interrompe os caminhos químicos de radicais livres envolvidos na oxidação da  $\text{NH}_3$ .

Assumindo que a maior parte da  $\text{NH}_3$  é transformada em  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2$  no espaço da reação homogênea, o catalisador deve ser efetivo para a redução de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , em elevada temperatura e na presença de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Resultados de redução de  $\text{NO}$  foram realizados utilizando o mesmo catalisador e reator do exemplo anterior (Tabela 4), sendo que agora a alimentação consistia de 100ppm de  $\text{NO}$ , 2% de  $\text{CO}$  e a quantidade de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  foi variada. O catalisador mostrou-se ativo na redução de  $\text{NO}$  enquanto o  $\text{O}_2$  esteve presente em quantidade sub-estequiométrica.

Tabela 4. Experimentos de redução de NO sobre catalisador de óxido de ferro suportado a 760°C<sup>41</sup>.

Taxa de vazão (cm <sup>3</sup> )	Carga		Efluente
	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	NO (ppm)
400	0	0	<3
400	0	8	<3
400	0,5	8	<3
400	1,0	8	>70

O processo é especialmente atrativo, visto que não conta com adição de NH<sub>3</sub> ou precursores de amônia como uréia para reduzir NO<sub>x</sub>.

Sob nenhuma circunstância o referido processo libera grandes quantidades de NH<sub>3</sub> para atmosfera, o que pode acontecer em processos que utilizam NH<sub>3</sub> como agente redutor, se o sistema de injeção de amônia falhar e vir a acrescentar quantidades em excesso de NH<sub>3</sub>.

Numa invenção da Praxair, Inc.<sup>13</sup>, oxigênio aquecido é injetado na corrente gasosa de saída do regenerador para remover o CO presente. Precursores de NO<sub>x</sub> são convertidos em N<sub>2</sub> e, se NO<sub>x</sub> estiver presente na corrente gasosa, a adição de O<sub>2</sub> aquecido diminui a quantidade de emissão de NO<sub>x</sub>.

A redução de NO<sub>x</sub> foi avaliada e ilustrada pelo uso de um modelo computacional de detalhamento cinético químico. A composição do regenerador de FCC foi ajustada para 500ppmv de NH<sub>3</sub> e 500ppmv de HCN e a concentração de N<sub>2</sub> foi ajustada para 0,1% em volume. A Figura 8 mostra o fluxograma da planta.



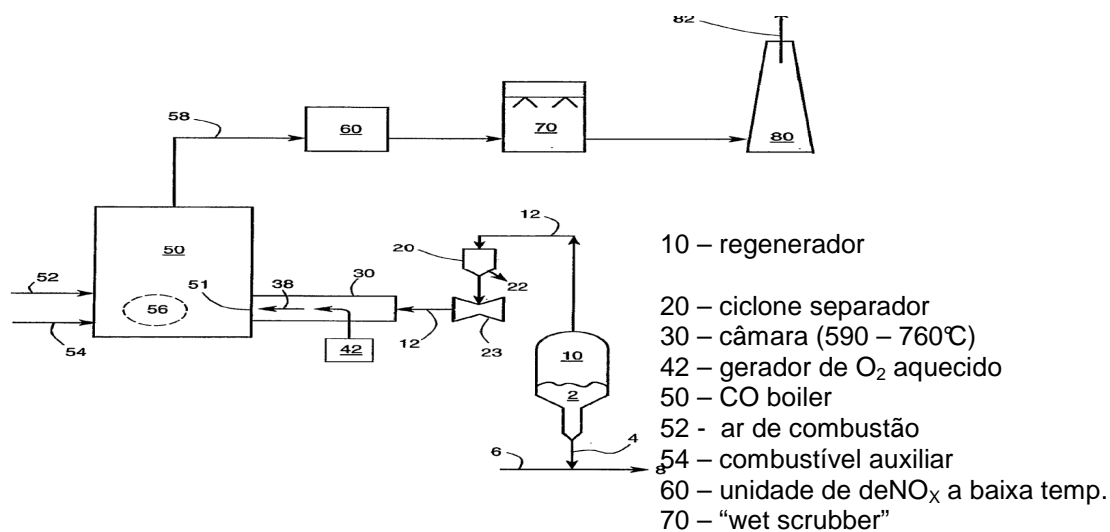


Figura 8. Fluxograma da planta da Praxair Technology, INC<sup>13</sup>.

A Tabela 5 mostra os resultados do teste de redução de NO e oxidação do CO no regenerador de FCC.

Tabela 5. Resultados do teste de redução de NO e oxidação do CO em um regenerador de FCC<sup>13</sup>.

	Caso B	Caso C	Caso D
O <sub>2</sub> usado (ton/dia)	31	59	116
Temperatura do exaustor (°C)	1341	1341	1608
Abatimento de nitrogênio total (% , massa)	61,4	75,1	88,6
oxidação de CO (% , massa)	54,2	70,8	99,1

Pode-se observar pela Tabela 5, que à medida que se aumentou a quantidade de oxigênio na câmara de combustão, a temperatura de entrada da

corrente aquecida através da reação do gás natural com O<sub>2</sub> aumentou, resultando num aumento do abatimento de nitrogênio total.

Observa-se também, que a utilização de gás natural para gerar a corrente aquecida é um fator limitante uma vez que se trata de gás poluente.

### 3.0 Redução de NO com CO e catalisadores de Ir

O uso de CO para redução catalítica foi uma das primeiras possibilidades investigadas para abatimento de NO de fontes automotivas<sup>42</sup>. A reação de NO com CO (Equação 5) representa uma das mais importantes, no que diz respeito à redução de poluentes atmosféricos, uma vez que se trata de dois dos principais contaminantes da atmosfera.



Esta reação é particularmente interessante no caso das emissões veiculares, porque tanto CO como NO são constituintes comuns encontrados nos gases de exaustão, assim como em processos de regeneração em unidades de FCC<sup>5, 42</sup>.

A redução de NO com CO não é considerada seletiva, isso porque geralmente, além de N<sub>2</sub> ocorre à formação de outros compostos indesejados como, por exemplo, N<sub>2</sub>O. A existência de reações laterais e a dificuldade de se conseguir catalisadores estáveis por longos períodos na presença de SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e metais pesados faz com que somente poucos sistemas sejam utilizados na prática. Vários tipos de catalisadores têm sido empregados para a reação de NO com CO, entre

eles: óxidos metálicos, misturas de óxidos metálicos, como perovskitas, metais suportados, zeólitas e ligas<sup>42</sup>.

Com relação à influência da natureza do catalisador, Kobilynski e Taylor foram os primeiros a indicar o rutênio como o metal mais ativo. Eles testaram a atividade na redução de NO com CO sobre vários catalisadores de metais nobres suportados em alumina (Ru, Pd, Pt e Rh), sendo observada a seguinte ordem de atividade Ru > Rh > Pd > Pt. No entanto, pequenas quantidades de oxigênio são prejudiciais para o rutênio<sup>43</sup>.

Boccuzzi *et al.*, em seus estudos utilizando dados de infravermelho, sugeriram um mecanismo no qual a dissociação do NO é determinada pela transferência de um elétron da superfície reduzida para o orbital antiligante da molécula do NO (ANEXO A)<sup>44, 45</sup>. Assim, a sensibilidade ao estado de oxidação do sítio ativo é outro fator importante, quando se trata da atividade do catalisador na redução de NO com CO. Estudos feitos utilizando catalisadores de Rh/SiO<sub>2</sub> pré-oxidados e pré-reduzidos evidenciaram que as amostras pré-oxidadas exibem uma maior atividade<sup>46</sup>.

Assim como o estado de oxidação do sítio ativo, o tamanho da partícula do metal suportado foi considerado como outro fator importante na reação de NO com CO. Hecker *et al.*<sup>47</sup> mostraram que, no catalisador de Rh/SiO<sub>2</sub> o aumento do tamanho da partícula de ródio suportado conduz a um pequeno aumento na taxa de reação.

A estabilidade do suporte tem efeito importante sobre a atividade e seletividade do catalisador de metal nobre suportado na redução de NO em presença de CO<sup>42</sup>. Nos anos 70, alguns estudos demonstraram que, em presença de oxigênio, cério atua como um composto “armazenador de O<sub>2</sub>” e aumenta a

estabilidade do catalisador, o que favorece a estabilidade da dispersão do metal nobre<sup>48, 49</sup>.

De acordo com alguns trabalhos, Ce pode atuar de duas maneiras: i) estabilizando a dispersão do metal; ii) e promovendo o aumento da atividade na redução do NO. Este aumento aparente pode estar associado com a vacância ionizada no retículo do CeO<sub>2</sub> localizado perto do cristalito do metal nobre. Essa capacidade dos catalisadores contendo cério em dissociar NO foi atribuída ao *spillover* do oxigênio do metal nobre para as vacâncias do oxigênio no cério reduzido<sup>42</sup>.

### 3.1 Catalisadores de irídio

Em 1976, Tauster e Murrel<sup>50</sup> foram os primeiros a avaliar o desempenho de catalisadores de Ir na redução de NO com CO. Eles demonstraram que Ir é o único metal nobre que favorece a reação NO-CO em detrimento da reação CO-O<sub>2</sub>. A confirmação desses resultados foi feita, posteriormente, por Taylor e Schlatter<sup>51</sup>, os quais estudaram a redução de NO pelo CO na presença de O<sub>2</sub> sobre uma série de catalisadores (Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Segundo os autores a alta eficiência apresentada pelo catalisador de Ir se deve a habilidade do mesmo em adsorver NO dissociativamente na presença de excesso de O<sub>2</sub>. Wang *et al.*<sup>52</sup> ao testarem uma série de catalisadores de metais nobres (Pd, Pt, Rh e Ir) suportados em ZSM-5 observaram que apenas o catalisador de Ir exibiu alta atividade na redução de NO com CO na presença de excesso de O<sub>2</sub>. Eles verificaram também uma relação inversa do teor de Ir com a atividade do catalisador, ou seja, ao se aumentar o teor do metal havia um decréscimo na atividade do mesmo. Mais uma

vez, segundo os autores o fator governante da reação foi à dissociação do NO na superfície do catalisador. Adicionalmente, foi demonstrado que a presença de vapor na carga não afetou a redução de NO com CO sobre catalisadores de Ir. O mesmo comportamento descrito acima foi observado por Iliopoulou *et al*<sup>53</sup>, ao avaliarem aditivos a base de Ir em uma unidade de planta piloto de FCC.

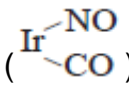
Nakatsuji<sup>54</sup>, estudando uma série de catalisadores de Ir suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, zeólito H-USY, SiO<sub>2</sub> e BaSO<sub>4</sub>, concluiu que o pré-requisito para alcançar elevada atividade na redução de NO é a formação de partículas de Ir relativamente grandes no suporte com fraca interação Ir/suporte<sup>55</sup>. O efeito do tamanho de partícula de irídio na atividade no abatimento de NO<sub>x</sub> sempre foi motivo de discussão e está ligado a interação de CO com NO e O<sub>2</sub><sup>50, 51</sup>.

A ativação de catalisadores a base de Ir pode ser alcançada tanto com pré-tratamento em altas temperaturas, quanto com ativação *in situ*. Para atingir alta conversão de NO a N<sub>2</sub> existe uma razão ótima Ir/IrO<sub>2</sub>, sendo que a estabilização desta razão é fortemente dependente do comportamento redox do sistema Ir-IrO<sub>2</sub>, o qual é largamente determinado pelo tamanho do cristalito de Ir<sup>56</sup>.

O efeito do vapor d'água foi observado sobre catalisadores de Ir/SiO<sub>2</sub> e Ir/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Na ausência de vapor os catalisadores não apresentaram atividade na redução de NO com CO, no entanto na presença de H<sub>2</sub>O a atividade aumentou significativamente, sendo esse aumento mais evidenciado no catalisador Ir/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. No entanto, essa alta atividade só foi verificada em torno dos 300°C. Eles atribuíram ao efeito promotor da coexistência do vapor d'água à formação de sítios de Ir<sup>0</sup> cataliticamente ativos, que são formados pelo H<sub>2</sub> produzido *in situ* via reação de deslocamento gás-água (WGS – *Water Gas Shift*), interagindo fortemente

com espécies do tipo Ir–WO<sub>x</sub> dispersos na SiO<sub>2</sub> via migração de Ir para óxidos de W ou vice-versa<sup>57</sup>.

Alguns autores relataram o surpreendente efeito promotor de SO<sub>2</sub> na redução de NO com vários agentes redutores sobre catalisadores de Ir<sup>58, 59, 60</sup>. De acordo com Yoshinari *et al.*<sup>59</sup>, esse efeito é devido a mudanças irreversíveis na estrutura do catalisador de Ir suportado, causadas pela presença do SO<sub>2</sub> no meio reacional. Essa conclusão foi feita após uma série de testes realizados, onde foi verificado um aumento na conversão de NO com a introdução de SO<sub>2</sub> e a subsequente remoção de SO<sub>2</sub>, não resultando numa diminuição por completo das conversões correspondente à atividade inicial sem SO<sub>2</sub>. Isto significa que o efeito promotor do SO<sub>2</sub> não foi completamente perdido, mesmo após a remoção deste reagente. A presença de vapor também não desativou os catalisadores.

Segundo Haneda *et al.*<sup>58</sup>, a coexistência de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> é de grande importância para criar e estabilizar os sítios de Ir<sup>0</sup>, nos quais a redução de NO procede. Utilizando medidas de infravermelho, eles concluíram que espécies coordenadas do tipo-*cis* de NO com CO em um átomo de Ir () são consideradas possíveis intermediários da reação na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> sobre Ir/SiO<sub>2</sub>. A característica mais interessante desta reação é que a presença de SO<sub>2</sub>, que normalmente é veneno para a reação, atua como promotor na presença de O<sub>2</sub><sup>61</sup>.

De acordo com Iliopoulou *et al.*<sup>5</sup>, vários estudos demonstraram que catalisadores a base de irídio podem ser aditivos promissores para redução simultânea das emissões de NO e CO de efluentes de regeneradores em unidades de FCC. Devido às condições reacionais favoráveis para a atividade no regenerador (alta temperatura e a presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>), catalisadores a base de Ir são

promissores para serem utilizados. A coexistência de sítios de Ir reduzidos e oxidados é interessante para a atividade dos catalisadores a base de Ir, sendo a redução de NO e a oxidação de CO termicamente estáveis a 700°C no teste realizado por eles.

Apesar das características promissoras apresentadas para a reação de NO com CO, a baixa seletividade da reação na presença de excesso de O<sub>2</sub> e baixas concentrações de SO<sub>2</sub> ainda é uma desvantagem da utilização da mesma para fins práticos. Tentando contornar esse problema, Haneda *et al.*<sup>62</sup> fizeram uma série de testes com catalisadores a base de Ir/SiO<sub>2</sub> promovidos com metais alcalinos e alcalinos terrosos. Eles verificaram que nos catalisadores dopados com metais alcalinos, a atividade era inversamente proporcional à massa atômica, enquanto que, para os alcalinos terrosos ocorreu o oposto. O catalisador que teve o melhor desempenho foi o Ir/SiO<sub>2</sub> dopado com Ba. O efeito promotor do Ba foi atribuído a capacidade de estabilizar os sítios Ir<sup>0</sup> (sítios ativos da reação), evitando sua oxidação a IrO<sub>2</sub>, nas condições reacionais. No entanto, a atividade desses catalisadores em baixas temperaturas é insuficiente do ponto de vista prático<sup>61</sup>.

Nanba *et al.* relataram que a adição de W em Ir/SiO<sub>2</sub> melhora drasticamente a atividade da redução de NO mesmo na ausência de SO<sub>2</sub><sup>63</sup>.

No entanto, vale ressaltar que todos os trabalhos citados anteriormente, utilizam teores baixíssimos de SO<sub>2</sub>, condições pouco representativas para FCC, como também, no caso do trabalho de Yoshinari *et al.*<sup>59</sup>, eles não demonstram claramente quais são as “mudanças estruturais irreversíveis” que acontecem no catalisador, quando o mesmo é submetido à presença de SO<sub>2</sub>.

De um modo geral, a escolha do suporte para catalisadores de Ir devem levar em consideração basicamente dois parâmetros. Primeiramente, o agente

reduzidor não deve ser oxidado sobre a superfície do suporte, segundo, a interação do suporte com o Ir não deve levar a elevadas dispersões<sup>53</sup>.

A utilização de índio (In) tem sido reportada como elemento ativo suportado sobre zeólito e materiais de óxidos metálicos sob condições de queima pobre. No entanto, In suportado em alumina tem se mostrado um catalisador promissor para a redução catalítica seletiva de NO na presença de oxigênio. Segundo Li *et al.*<sup>64</sup>, aparentemente o método de preparo do catalisador é o fator crítico para a atividade catalítica de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a redução de NO. Segundo os autores o método de preparo influencia na tolerância do catalisador à  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ , o que está diretamente ligado à forte interação entre o índio e a alumina. Maunula *et al.*<sup>65</sup> mostraram que a adição de índio na alumina aumenta o desempenho do catalisador em baixa temperatura na redução de NO por hidrocarbonetos.

Catalisadores de índio depositado sobre vários suportes, zeólitos (Ogura *et al.*<sup>66</sup> ; Tabata *et al.*<sup>67</sup>) e óxidos mistos (Haneda *et al.*<sup>68</sup>; Richter *et al.*<sup>69</sup>) apresentaram atividade na redução de NO, sendo que, nos trabalhos de Ogura e Tabata, eles utilizaram como agente redutor, metano ( $\text{CH}_4$ ). Já no trabalho de Haneda *et al.*, eles observaram que a introdução de In no suporte de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  melhorou drasticamente a atividade do catalisador na redução de NO com propeno.

Richter *et al.*<sup>69</sup> utilizou catálise combinatória para testar a eficácia de 56 amostras compostas por quatro elementos, Ag, Co, Cu, In depositados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na reação de redução de NO com  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Efeitos sinérgicos foram medidos produzindo altas conversões de  $\text{NO}_x$  a  $450^\circ\text{C}$  com insignificante formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . No entanto,  $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi o único catalisador uni-componente que apresentou baixa atividade. Kikuchi *et al.*<sup>70</sup>, relataram o efeito promotor do In depositado sobre H-ZSM-5 com relação a tolerância à  $\text{H}_2\text{O}$  na redução de NO com  $\text{CH}_4$ . Eles concluíram

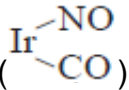


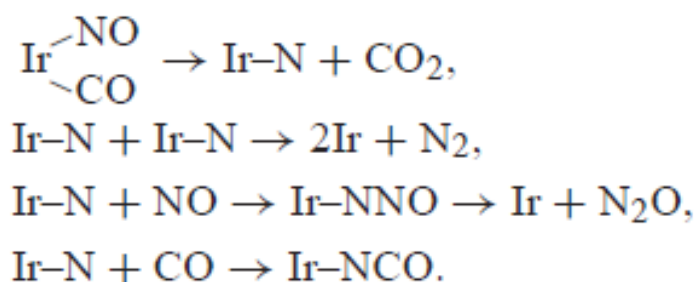
que a adição de H<sub>2</sub>O no meio reacional diminui a atividade catalítica do In/H-ZSM-5, e esta foi atribuído a inibição da oxidação de NO que ocorre nos sítios ácidos de Lewis do zeólito.

Catalisadores a base de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em baixos teores) suportados em alumina têm sido reportado na literatura, não apenas por apresentarem alta conversão de NO<sub>x</sub>, mas também pela alta resistência a água e a SO<sub>2</sub>, o que faz desses materiais catalíticos promissores e inovadores para aplicação em reação de-NO<sub>x</sub><sup>71</sup>.

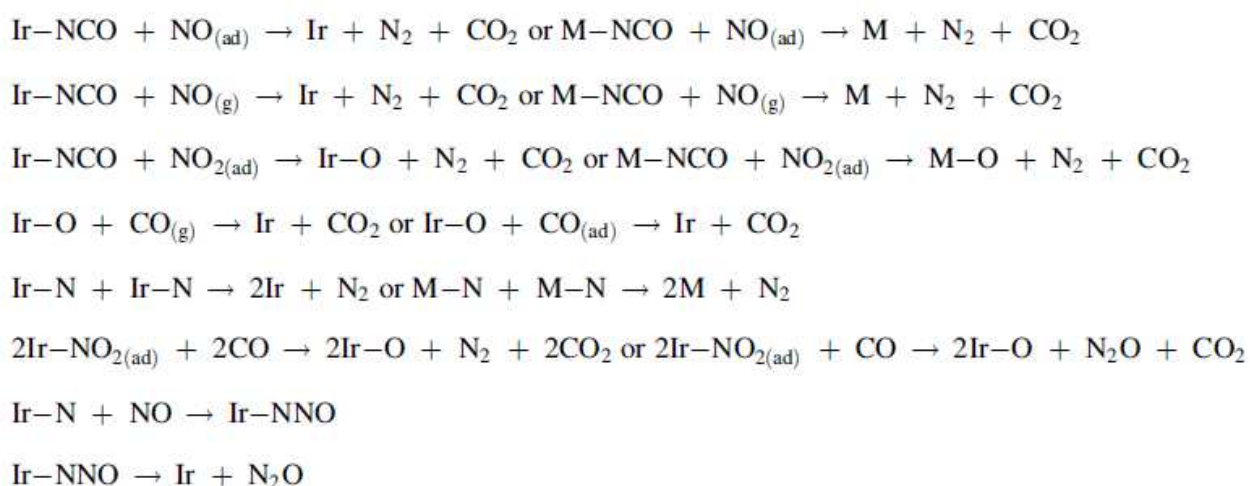
Pode-se observar que, de um modo geral, praticamente não existem trabalhos relatando a utilização de CO como agente redutor de NO quando se trabalha com catalisadores a base de Ir e In na redução de NO<sub>x</sub>, sendo esse um poluente comum encontrado nos gases efluentes, principalmente os de refinarias.

### 3.2 Mecanismo proposto para a redução de NO com CO sobre catalisadores de Ir

De acordo com Haneda *et al.*<sup>58</sup> utilizando dados de FTIR, espécies coordenadas do tipo-*cis* de CO e NO com um átomo de Ir () são considerados prováveis intermediários da redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> sobre Ir/SiO<sub>2</sub>. A formação dessa mesma espécie como intermediário tem sido reportada também para catalisadores de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>72</sup> e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>73</sup>. De acordo com esses estudos, o mecanismo mais provável para a redução de NO com CO é:



Um mecanismo bem parecido foi proposto por Iliopoulou *et al.*<sup>5</sup> em que eles complementam com a reação das espécies isocianato formadas com alguns gases e/ou adsorvidas no catalisador, conforme abaixo:



Como pode-se observar no mecanismo proposto acima, existem basicamente três formas das espécies isocianato interagirem, com o NO/NO<sub>2</sub> adsorvido no catalisador ou com uma molécula de NO do gás de entrada, todos gerando N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O CO também pode interagir com o oxigênio adsorvido no centro metálico formando CO<sub>2</sub>. Segundo os autores, a dissociação do NO na superfície do catalisador é considerada a etapa determinante da reação, uma vez que, a reação entre CO(ad) e O(ad) é muito mais rápida do que a dissociação do NO.

## 4.0 Objetivo Geral

Esta tese teve como objetivo preparar, caracterizar e avaliar catalisadores de Ir suportados em aluminas modificadas com In para a redução de NO com CO na presença de oxigênio, vapor d'água e SO<sub>2</sub>, constituintes usuais encontrados nos efluentes de FCC. Para tanto, o material catalítico tem que apresentar propriedades texturais e resistência térmica e mecânica adequadas de modo a possibilitar a construção de um monólito por *washcoating* e deposição de metais.

### 4.1 Objetivos específicos

Com base na revisão da literatura anteriormente sumarizada, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para elaboração do projeto:

1. Preparar catalisadores contendo baixos teores de Ir ( $\leq 1\%$ ), visando minimizar a emissão de NO;
2. Usar alumina como suporte, já que catalisadores Ir/alumina são mais ativos na faixa de 400 - 600°C que, em princípio, é a de interesse nesse estudo;
3. Avaliar o In como promotor alcalino, para modular as propriedades da alumina, promovendo a melhor interação com a fase ativa;
4. Avaliar a influência do método de preparo dos catalisadores nas propriedades catalíticas, correlacionando com as propriedades físico-químicas.

## 5.0 Parte Experimental

Os suportes ( $\text{In}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ ,  $x = 0,1$  e  $0,3$ ) foram preparados pelo método da combustão, utilizando como reagentes soluções aquosas de nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de índio ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como combustível nas proporções desejadas (Exemplo da reação de combustão:  $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq}) + 5(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 5\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{N}_2(\text{g})$ ). Inicialmente, os reagentes foram misturados em uma cápsula de porcelana, o qual foi colocado em uma mufla pré-aquecida a  $400^\circ\text{C}$ , onde ocorreu a combustão (cerca de uns 15 minutos). Após a combustão o pó obtido foi calcinado a uma temperatura de  $700^\circ\text{C}$  sob fluxo de ar sintético por 3h.

Com a finalidade de se verificar o efeito promotor do In e o método de preparação, preparou-se também uma alumina pelo mesmo método de combustão, sendo parte desta, posteriormente impregnada (via impregnação úmida) com uma solução aquosa de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , utilizando para isso um evaporador rotativo, de forma a obter o mesmo teor de In da amostra  $\text{In}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ , com  $x = 0,1$ .

Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de ácido hexacloroirídico ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$   $0,049 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de forma a obter um teor de 0,1; 0,5 e 1,0% de Ir, para isso utilizou-se um evaporador rotativo, a  $50^\circ\text{C}$  até secagem. Todos os catalisadores foram secos a  $110^\circ\text{C}$  por 12h, peneirados (100 mesh) e calcinados a  $700^\circ\text{C}$  por 3h sob fluxo de ar sintético.

De acordo com a literatura<sup>53, 74</sup>, íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) residuais presentes na superfície dos catalisadores desempenham um papel importante para acelerar a taxa de crescimento e, conseqüentemente, o tamanho das partículas de irídio. Essa afirmação, atrelada ao fato de que partículas grandes de Ir estão relacionadas ao

aumento da atividade dos catalisadores na redução de NO foram responsáveis pela escolha do sal precursor metálico,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ <sup>50, 51, 75</sup> e o fato de não ser utilizado nenhum método para retirada dos íons cloretos. Na Tabela 6 são mostradas as composições químicas nominais dos catalisadores e dos suportes.

Tabela 6. Composição química nominal dos suportes e dos catalisadores.

Catalisador	Composição química	Método/suporte utilizado
E1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Combustão
E2	$\text{In}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	Combustão
E3	$\text{In}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_3$	Combustão
E4	0,1In/ $\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	E1 (Impregnação)
E5	0,1%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	E1 (Impregnação)
E6	0,1%Ir/ $\text{In}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	E2 (Impregnação)
E7	0,1%Ir/ $\text{In}_{0,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_3$	E3 (Impregnação)
E8	0,1%Ir-0,1In- $\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$	E4 (Impregnação)
E10	0,5%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	E1 (Impregnação)
E11	1,0%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	E1 (Impregnação)

## 6.0 Caracterização dos suportes e dos catalisadores

Os catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10, 11) preparados por impregnação úmida e os suportes EY (Y = 1, 2, 3, 4) preparados pelo método de combustão foram caracterizados físico-quimicamente pelas seguintes técnicas:

- Estudo da cristalinidade por Difractometria de raios-X (DRX);
- Análise química elementar por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX);

- Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa (DRIFTS);
- Determinação das propriedades texturais (área superficial, volume de poro, diâmetro de poro) pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH);
- Análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Redução Termoprogramada (TPR-H<sub>2</sub>);

## 6.1 Difratometria de raios-X

Os estudos de difratometria de raios-X foram realizados, tanto com os suportes quanto com os catalisadores, para verificar as fases cristalinas presentes, permitindo assim determinar a cristalinidade dos materiais obtidos por combustão e o efeito da impregnação com Ir.

Os difratogramas dos catalisadores foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, que opera com uma radiação CuK<sub>α</sub> a uma tensão de 30kV, uma corrente de 20mA e um monocromador de grafite, operando numa faixa de 5 a 80° (2θ) numa velocidade de 2°.min<sup>-1</sup>.

O tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X do pico mais intenso utilizando equação de Scherrer, Equação 6:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (6)$$

em que,

D é o tamanho de cristalino;

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,5418Å);

$\beta$  largura a meia-altura

$\theta_B$  representa o ângulo de difração de Bragg;

## 6.2 Análise química elementar

Com a finalidade de verificar a eficiência do método de impregnação de irídio e identificar os teores metálicos de índio e alumínio presente nos materiais preparados, utilizou-se a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX). Esta técnica tem sido empregada com essa finalidade, principalmente, por ser não destrutiva e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo. Para isso, foi utilizado um equipamento, EDX-720 Shimadzu, com fonte de radiação de ródio, operando no modo quali-quantitativo.

## 6.3 Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada no estudo da estrutura dos catalisadores. As análises foram realizadas na região de 4400 a 400  $\text{cm}^{-1}$  num espectrômetro SPECTRUM BX, Perkin Elmer, acoplado a um acessório para reflectância difusa (DRIFT), que permite a realização da análise da superfície das amostras na forma de pó, fazendo-se apenas uma simples diluição das amostras com KBr.

## 6.4 Análise Textural

A fim de se estudar as propriedades texturais dos materiais, fez-se a determinação de alguns parâmetros como, área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume médio de poro ( $V_P$ ), diâmetro médio de poro ( $d_P$ ), diâmetro médio de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) e distribuição de tamanho de poro, os quais são geralmente obtidos através das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , utilizando os métodos BET e BJH. Essas isotermas são funções que relacionam, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão e foram obtidas pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH)<sup>76</sup> plotando-se o volume de  $\text{N}_2$  adsorvido por grama de catalisador ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) versus a pressão relativa ( $P/P_0$ ), a 77 K. Primeiramente, os materiais foram pré-tratados a uma temperatura de 350°C, por 3 h, sob alto vácuo (2 $\mu\text{mHg}$ ), com a finalidade de limpar a superfície das amostras, removendo possíveis interferentes como água ou quaisquer outras substâncias fisissorvidas.

As áreas superficiais dos materiais foram determinadas pelo método BET, que é uma extensão do modelo cinético de Langmuir, baseada na adsorção de nitrogênio<sup>77, 78</sup> e para tanto, foi utilizado um equipamento da Micromeritics ASAP 2020.

Para se determinar o tamanho médio da partícula dos materiais ( $D_{\text{BET}}$ ) utilizou-se a Equação 7, a qual relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e com a área superficial BET, considerado uma aproximação esférica para as mesmas:



$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_t \cdot S_{\text{BET}}} \quad (7)$$

em que,

$D_{\text{BET}}$  = diâmetro médio de partícula (nm);

$\rho_t$  = densidade teórica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

$S_{\text{BET}}$  = área superficial BET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

## 6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua morfologia. Esta análise morfológica é muito importante, pois permite:

- Entender as correlações morfologia - defeitos - propriedades;
- Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Uma das técnicas mais utilizadas para esse objetivo é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para essa análise, as amostras foram primeiramente, metalizadas com vapor de ouro por 12 minutos, operando numa corrente de 4mA, a uma tensão de 1kV, em um metalizador Shimadzu IC 50. As micrografias foram obtidas num equipamento Shimadzu SS-550, com uma aceleração de voltagem de 7 a 15kV.

## 6.6 Redução Termoprogramada

A redução termoprogramada (TPR) é uma técnica de caracterização de materiais que faz parte do conjunto de técnicas conhecidas como termoanalíticas. Para catálise heterogênea esta técnica apresenta as vantagens adicionais de permitir o estudo da superfície do catalisador em condições próximas às reacionais, sem necessidade de vácuo<sup>79</sup>.

A redução termoprogramada de hidrogênio (TPR-H<sub>2</sub>) consiste na redução de um sólido por uma mistura gasosa, à medida que a temperatura do sistema é aumentada linearmente<sup>80</sup>. É uma técnica bastante simples que fornece informações sobre a natureza química, estado de oxidação do metal, ambiente químico, localização de cátions, interações metal-suporte, etc.

Para realização dos experimentos de TPR-H<sub>2</sub> utilizou-se um equipamento ChemiSorb 2720, Pulse Chemisorption System, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

O sistema de alimentação de gases para realização do TPR-H<sub>2</sub> era composto por:

- ar sintético: super seco, 20% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (WHITE MARTINS);
- hidrogênio (H<sub>2</sub>): mistura redutora padrão 10,08% mol/mol H<sub>2</sub>/Ar (WHITE MARTINS);
- argônio (Ar): 5.0 analítico (WHITE MARTINS).

Inicialmente, a amostra (~50mg) foi submetida a um pré-tratamento oxidativo, a 350°C em fluxo de ar sintético (30mL.m<sup>-1</sup>) por 1h, a uma taxa de

aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a partir da temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi resfriada até a uma temperatura de aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$ , e o ar sintético foi substituído pela mistura redutora padrão, 10,08% mol/mol  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . A amostra foi então submetida a aquecimento a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1000^{\circ}\text{C}$ , sendo o consumo de hidrogênio monitorado pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software ChemiSoft TPx.

## 7.0 Atividade Catalítica

As avaliações catalíticas dos catalisadores na redução de NO com CO foram feitas na presença de  $\text{O}_2$ , vapor d'água, com e sem  $\text{SO}_2$ , em condições próximas às de fontes estacionárias:

- ✓ 5.000ppm de NO;
- ✓ 5% de CO;
- ✓ 1% de  $\text{O}_2$ ;
- ✓ 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- ✓ 500 ppm de  $\text{SO}_2$ ;
- ✓ balanço em He.

O teste catalítico foi feito em uma unidade de bancada, a qual era composta por:

### 1. Sistema de alimentação de gases:

- ❖ Oxigênio ( $\text{O}_2$ ): mistura padrão 10% mol/mol  $\text{O}_2/\text{He}$  (AGA);

- ❖ Monóxido de carbono (CO): mistura padrão 10,0% mol/mol CO/He (AGA);
- ❖ Óxido nítrico (NO): mistura padrão 5,009% mol/mol NO/He (WHITE MARTINS);
- ❖ Hélio (He): 5.0 ultra puro (LINDE);
- ❖ Vapor d'água (H<sub>2</sub>O): obtido através de um saturador com temperatura adequada a fornecer 10% mol/mol de vapor ao sistema;
- ❖ Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>): mistura padrão primário 0,525% mol/mol SO<sub>2</sub>/He (LINDE);
- ❖ Sistema de controle de vazão de gases, constituído de válvulas on/off, válvulas de ajuste fino (agulha), manômetros e medidor de fluxo.

## 2. Sistema de aquecimento:

- ❖ Reator em forma de "U" de quartzo;
- ❖ Forno, potência de 1500 W.

## 3. Sistema de análise dos efluentes reacionais:

- ❖ Cromatógrafo a gás, GC-17A SHIMADZU, operando com coluna capilar Carboxen 1010 PLOT (30m x 0,53mm), à temperatura de 50°C (vazão do gás de arraste = 3mL.min<sup>-1</sup>), e detector de condutividade térmica (corrente = 80mA), utilizando He como gás de arraste e uma válvula de 6 vias.

Os testes catalíticos foram feitos na faixa de temperatura de 250 – 600°C. A massa dos catalisadores utilizada foi de aproximadamente 100mg, a qual foi transferida para o reator em “U”. Primeiramente, o catalisador era submetido a uma etapa de limpeza superficial (pré-tratamento) a uma temperatura de 500°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob fluxo de He, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Posteriormente, resfriou-se o reator até 250°C, fazendo-se passar sobre o catalisador a mistura reacional contendo NO, CO e os outros gases reagentes, numa vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup> que corresponde a uma velocidade espacial (GHSV) de aproximadamente 120.000h<sup>-1</sup>, considerando-se uma densidade aparente média dos catalisadores igual a 1,0g.cm<sup>-3</sup>. A temperatura foi aumentada em intervalos de 50°C, obtendo-se três injeções reproduzíveis para cada temperatura com objetivo de se determinar as concentrações dos reagentes e produtos. Foram realizadas análises cromatográficas da concentração dos reagentes (sem passar pelo leito catalítico) para cada batelada de experimentos catalíticos, como também dos respectivos padrões necessários. O esquema do sistema catalítico de bancada está representado na Figura 9.

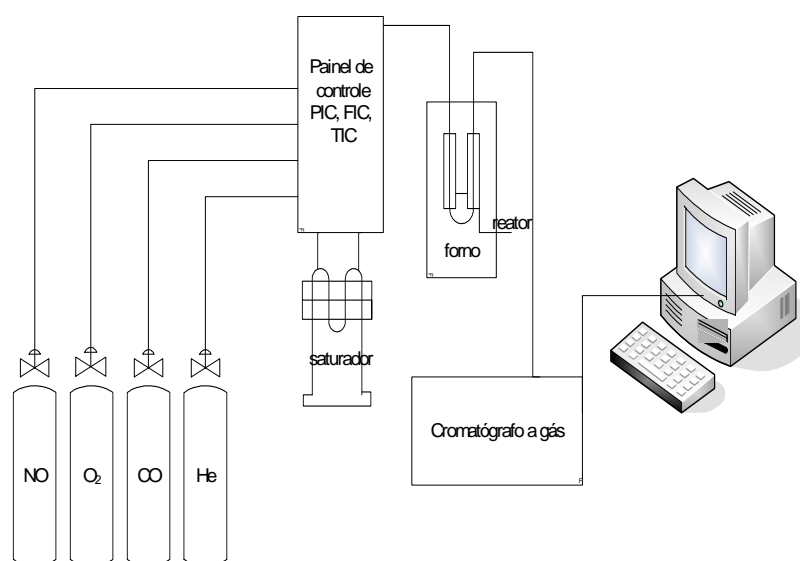


Figura 9. Esquema do sistema catalítico de bancada.

A conversão ( $\chi$ ) de NO a  $N_2$  foi avaliada pelo aumento da concentração de  $N_2$  nos efluentes reacionais. Para essa quantificação utilizou-se a seguinte equação:

$$\chi_{N_2} (\%) = \frac{2 [N_2]_T}{[NO]_0} \cdot 100 \quad (8)$$

em que,

$[N_2]_T$  é a concentração de  $N_2$  na saída do reator a uma dada temperatura;

$[NO]_0$  é a concentração de NO de entrada.

A conversão ( $\chi$ ) de monóxido de carbono (CO) foi feita avaliando a diminuição da concentração do CO nos efluentes reacionais.

$$\chi_{CO} (\%) = \frac{[CO]_0 - [CO]_T}{[CO]_0} \cdot 100 \quad (9)$$

em que,

$[CO]_0$  é a concentração de CO de entrada.

$[CO]_T$  é a concentração de CO na saída do reator a uma dada temperatura.

A seletividade ( $S(\%)$ ) a dióxido de carbono ( $CO_2$ ) foi determinado através da razão da quantidade de matéria de  $CO_2$  formado  $[CO_2]_{form.}$  pela quantidade de matéria de CO consumido  $[CO]_{cons.}$ .

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{[CO_2]_{form.}}{[CO]_{cons.}} \cdot 100 \quad (10)$$

Na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, muitas vezes ocorre à formação de subprodutos como, por exemplo, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O entre outros potenciais produtos para esse sistema. No entanto, não foi verificada a presença dessas substâncias no efluente reacional, ou pela não formação dos mesmos ou por estarem presentes abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado na análise.

## 8.0 Resultados e discussão

### 8.1 Difractometria de raios-X

As Figuras 10 e 11 mostram os difratogramas de raios-X (DRX) dos suportes catalíticos obtidos pelo método da combustão. Para o suporte E1, pode-se observar através da Figura 10, que houve a formação da fase cristalina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme ficha padrão ICSD 10425 – ANEXO B, sem a presença de fases secundárias, confirmando a eficiência do método.

Os DRX dos suportes E2, E3 e E4, os quais contêm índio em suas composições (Figura 11), revela que a presença do índio na síntese por combustão inibe a formação da fase cristalina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com formação de uma segunda fase de alumina,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (halo amorfo em  $2\theta = 46$  e  $37$ )<sup>81</sup>, além da fase cristalina cúbica de óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme ficha padrão ICSD 14387 apresentada no ANEXO C. Essa diminuição é mais facilmente observada à medida que se aumenta o teor de

In<sup>82</sup>. A presença dessa segunda fase cristalina sugere que, apesar do In estar presente em menor quantidade em relação ao Al, não houve a formação de uma solução sólida entre essas espécies, muito provavelmente devido à diferença de tamanho dos raios entre os íons Al<sup>3+</sup> e In<sup>3+</sup>, 0,53 e 0,79Å, respectivamente<sup>83</sup>.

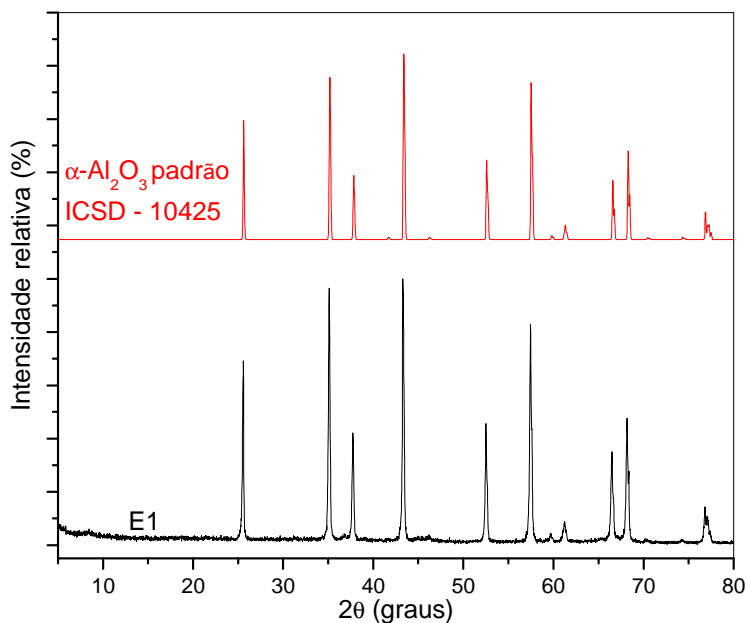


Figura 10. Difratoograma de raios-X do suporte E1.

O suporte E4, no qual a introdução de índio ocorreu via impregnação úmida resultou num material com mistura de fases, apresentando tanto picos de difração da fase cristalina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  quanto picos característicos da fase cristalina de  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>84</sup>. Vale ressaltar que o teor de índio previsto para esse suporte foi o mesmo do E2, tendo como única diferença o método de preparo. Com base nesse resultado, sugere-se que o In introduzido no suporte por impregnação úmida não é inserido na rede da alumina e sim depositado sobre sua superfície, não provocando, portanto, modificações significativas na rede cristalina da mesma.



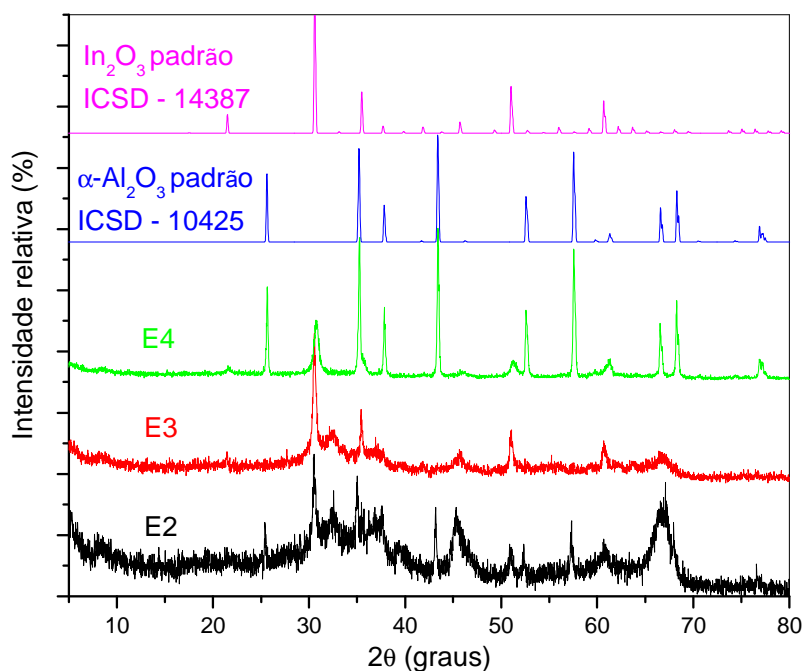


Figura 11. Difratoograma de raios-X dos suportes E2, E3 e E4.

As Figuras 12 e 13 mostram os difratogramas dos catalisadores utilizando os suportes acima descritos. Fazendo-se uma comparação com os seus respectivos suportes, pode-se verificar que nenhum dos catalisadores apresentou mudanças significativas nas fases cristalinas pré-existentes. Pelos difratogramas dos catalisadores foi possível verificar a ausência de picos de difração referentes à  $\text{Ir}^0$  ou  $\text{IrO}_2$ , com exceção de E10 e E11 (os quais possuem maiores teores de Ir), o que sugere que o irídio está, muito provavelmente, bem disperso na superfície dos mesmos<sup>85</sup>. No entanto, os catalisadores E10 e E11 apresentaram um pico de difração em aproximadamente 28 graus ( $2\theta$ ), referente à fase cristalina tetragonal de  $\text{IrO}_{2(110)}$ , sendo esse mais facilmente visível com o aumento do teor de Ir (E11). Dessa forma podemos também inferir que, nas amostras calcinadas, o estado de

oxidação inicial do Ir é em sua maioria +4, o que não exclui a possibilidade da existência de outras espécies de Ir que estão abaixo do limite de detecção do DRX<sup>5</sup>.

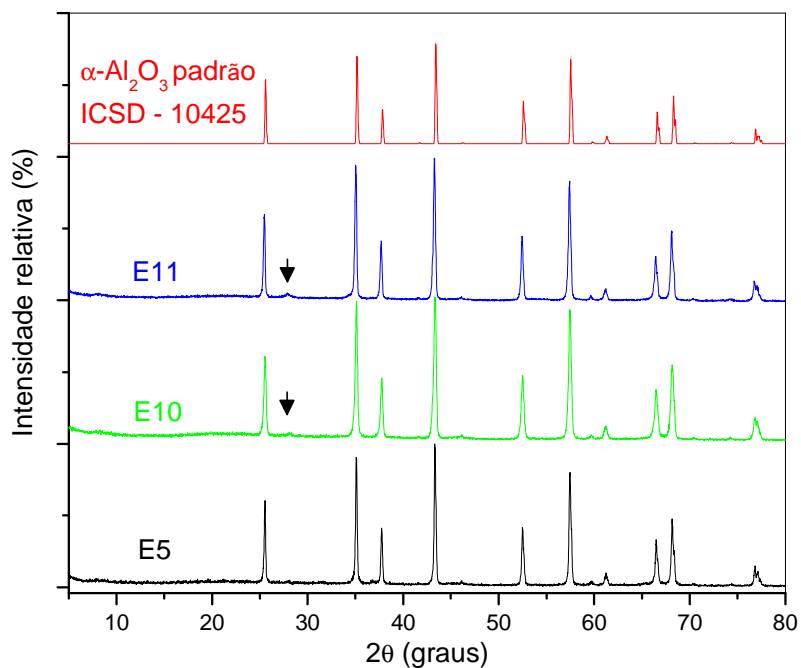


Figura 12. Difratomogramas de raios-X dos catalisadores E5, E10 e E11.

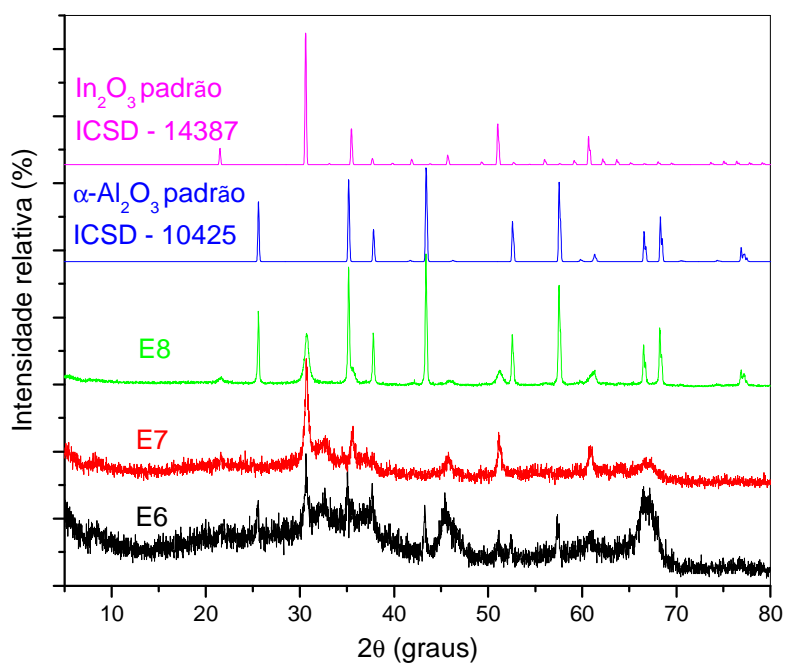


Figura 13. Difratomogramas de raios-X dos catalisadores E6, E7 e E8.

Na Tabela 7 são mostrados os diâmetros de cristalitos dos materiais calculados pela equação de Scherrer. Para o cálculo desses utilizou-se como referência os picos de difração de raios-X de maior intensidade de seus respectivos difratogramas. Como algumas amostras apresentaram mistura de fases, calculou-se tanto o diâmetro de cristalito referente à fase da alumina ( $D_{Al(113)}$ ) quanto o da fase de óxido de índio ( $D_{In(222)}$ ).

Tabela 7. Diâmetro de cristalito dos suportes e catalisadores.

<b>Suporte/Catalisador</b>	<b><math>D_{Al(113)}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b><math>D_{In(222)}</math> (nm)<sup>a</sup></b>
<b>E1</b>	40,7	-
<b>E2</b>	45,0	19,6
<b>E3</b>	-	21,7
<b>E4</b>	37,2	13,7
E5	38,9	-
E6	45,0	11,6
E7	-	16,5
E8	42,8	17,2
E10	28,5	-
E11	34,2	-

<sup>a</sup>Obtidos pela Equação de Scherrer.

Com relação aos catalisadores sem In, pode-se observar que a introdução de Ir resultou numa diminuição do  $D_{Al(113)}$  quando comparados com seu respectivo suporte (E1), sendo essa diminuição foi de quase 30% para o catalisador E10 (de 40,7 para 28,5nm). Já para o catalisador E6, o qual o In foi incorporado através do método de combustão, essa diminuição do  $D_{Al(113)}$  não ocorreu. No entanto, o catalisador E8, o qual foi preparado a partir do suporte E4 (o qual foi obtido pelo método de impregnação), esse efeito foi contrário, ou seja, a incorporação de Ir resultou num aumento tanto do  $D_{Al(113)}$  assim como a do  $D_{In(222)}$  quando comparado com seu suporte. Esse aumento no  $D_{In(222)}$  pode estar relacionado com a maior exposição das espécies de In na superfície do suporte, o

que favorece a aglomeração das mesmas no meio fortemente ácido no momento da impregnação com Ir.

## 8.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX)

Os valores dos teores metálicos, nominais e experimentais, obtidos para todos os suportes e catalisadores preparados estão representados na Tabela 8. Pode-se observar para o suporte E1, o qual não possui In em sua composição, que a diferença entre o valor teórico e experimental obtido foi de apenas 2% para o Al, o que comprova, mais uma vez, a eficiência do método de combustão. Para os suportes E2 e E4, as quais foram preparadas de forma a obter o mesmo teor tanto de Al como de In, mas por rotas de síntese diferente, o erro experimental ficou em torno de apenas 5%, para ambos os metais. Já o suporte E3, o qual possui maior teor de In, observou-se um erro experimental maior, com cerca de 6% tanto para o Al como para o In.

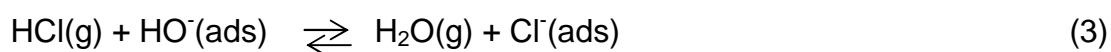
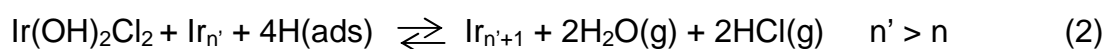
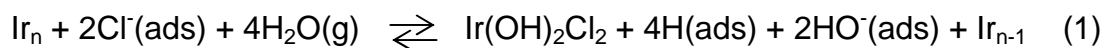
Analisando ainda a Tabela 8, mas agora com relação aos catalisadores, pode-se observar que os percentuais obtidos para todos ficaram bem próximos aos teóricos, tanto para In quanto para Al, com um erro experimental praticamente igual ao apresentado pelos suportes. Com relação ao metal nobre (Ir), pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram um teor de Ir bem próximo do esperado. Essa diferença pode ser atribuída ao pequeno volume utilizado da solução precursora de Ir no momento da impregnação úmida ou até mesmo a erros experimentais ocorridos devido a pequena quantidade de amostra utilizada na análise.

É importante ressaltar algumas dificuldades encontradas na análise elementar do Ir, pois, de acordo com a literatura<sup>53</sup>, fases de irídio formadas em 700°C são difíceis de serem dissolvidas, por ataque ácido, o que se faz necessário para detecção das espécies por ICP (*Inductively Coupled Plasma*). A escolha de se utilizar EDX para a análise foi devido ao fato de se tratar de uma técnica não-destrutiva, pois a quantidade de amostra disponível para análise era pequena. No entanto, a utilização de pequenas quantidades pode ocasionar em erros na medida, o que justificaria os erros percentuais apresentados acima.

Tabela 8. Percentual metálico dos suportes determinados por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX).

Catalisador	Teórico		Experim.		Teórico		Experim.	
	%Al	%Al	%In	%In	%Ir	%Ir	%Ir	%Ir
E1		51,88	-	-	-	-		
E5	52,94	52,75	-	-	0,10	0,13		
E10		52,11	-	-	0,50	0,56		
E11		52,16	-	-	1,00	0,94		
E2	46,31	44,01	10,36	9,85	-	-		
E6		44,69		10,00	0,10	0,12		
E3	35,76	33,32	26,84	25,00	-	-		
E7		33,56		25,18	0,10	0,09		
E4	46,31	43,87	10,36	9,82	-	-		
E8		43,45		9,72	0,10	0,12		

Análises de EDX também foram realizadas com o intuito de se verificar o teor de íons Cl<sup>-</sup> residuais, Tabela 9, uma vez que esses têm um importante papel na melhora da atividade dos catalisadores. De acordo com Balcon *et al.*<sup>74</sup>, a presença de ânions cloretos superficiais aceleram a sinterização dos catalisadores do tipo Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse crescimento de partículas foi atribuído à migração de espécies moleculares do tipo oxiclouro-irídio na superfície da alumina<sup>74</sup>. O mecanismo sugerido para esse crescimento é:



Sendo que a equação (2) do mecanismo acima representa o crescimento da partícula sobre a superfície do catalisador.

Através da Tabela 9, pode-se observar que o catalisador que apresentou o maior teor de cloro residual foi o E10, seguido pelo E7, enquanto que os menores teores foram obtidos pelos catalisadores E5 e E6. Não se observou uma relação direta para o teor de cloro apresentados pelos catalisadores com o teor de Ir.

Tabela 9. Teor de cloro nos catalisadores determinados por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X (EDX).

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de Cl (%)</b>
E5	0,34
E10	0,74
E11	0,54
E6	0,30
E7	0,70
E8	0,55

### 8.3 Espectroscopia na região de Infravermelho por Reflectância Difusa - DRIFT

A Figura 14 representa os espectros de DRIFT dos suportes. Pode-se observar que, tanto o suporte E1 quanto o E4 apresentam espectros de absorção bem parecidos, o que sugere que a etapa de impregnação úmida do índio não afetou a estrutura da alumina, como observado pelos difratogramas dos mesmos. As bandas de absorção intensas presentes na região de  $800 - 500\text{cm}^{-1}$  em todos os suportes, foram atribuídas à presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  octaedricamente coordenados,  $\nu(\text{Al}_{\text{oh}}-\text{O})$ , enquanto que as vibrações  $\delta(\text{Al}_{\text{oh}}-\text{O})$  foram observadas em frequências mais baixas, em torno de  $450 - 330\text{cm}^{-1}$ , sendo que estas não foram observadas no suporte com maior teor de In (E3). Pode-se verificar ainda, que nos suportes E1 e E4 as bandas de  $\nu(\text{Al}_{\text{oh}}-\text{O})$  foram divididas em três, ( $720, 630$  e  $550\text{cm}^{-1}$ ), devido muito provavelmente à diminuição da simetria local e da resolução dos modos degenerados. Todos os suportes apresentaram também banda de absorção entre  $900$  e  $800\text{cm}^{-1}$ , as quais são típicas de vibrações de estiramento de uma rede de tetraedros condensados<sup>81, 86</sup>.

Todos os suportes apresentaram uma banda de média intensidade em aproximadamente  $1090\text{cm}^{-1}$  e um ombro em  $1150\text{cm}^{-1}$ , que são características dos modos vibracionais de  $\delta_{\text{s}}(\text{Al}-\text{O}-\text{H})$  e  $\delta_{\text{as}}(\text{Al}-\text{O}-\text{H})$ , respectivamente<sup>81</sup>.

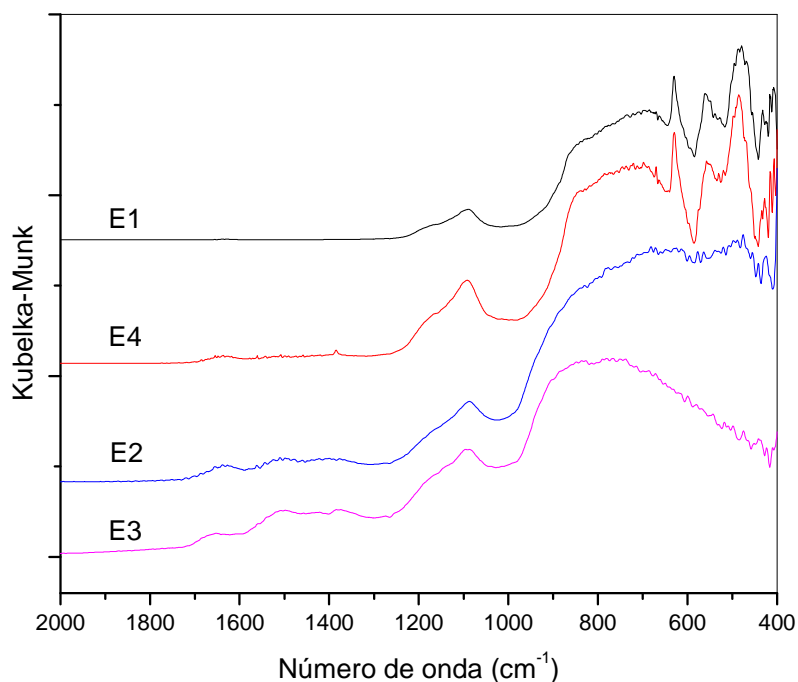
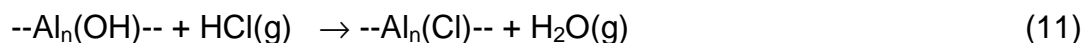


Figura 14. Espectros DRIFT dos suportes E1, E2, E3 e E4.

Pode-se observar pelos espectros dos catalisadores, Figura 15, que a preparação dos catalisadores através da impregnação com solução de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , não provocou mudanças significativas nas estruturas dos seus respectivos suportes, mesmo num ambiente de impregnação fortemente ácido. No entanto, pode-se observar que, as bandas referentes aos modos vibracionais de  $\delta_s(\text{Al-O-H})$  e  $\delta_{as}(\text{Al-O-H})$ , sofreram modificações com relação aos seus respectivos suportes. A diminuição das intensidades dessas bandas está diretamente ligada ao teor de cloro residual na superfície dos catalisadores apresentado na análise de EDX. Pode-se observar, através dos espectros da Figura 15 e da Tabela 9, que os catalisadores que apresentaram menor teor de cloro residual, E5 e E6, foram os que apresentaram as bandas mais intensa de todos da série, referentes aos modos de



$\delta_s(\text{Al-O-H})$  e  $\delta_{as}(\text{Al-O-H})$ , o que nos sugere que para os demais houve uma maior substituição dos grupos OH pelos ânions  $\text{Cl}^-$  (Equação 11):



Segundo Vigué *et al.*<sup>87</sup> a substituição de íons hidróxidos por cloretos afeta principalmente as bandas de vibração na região próxima de  $3720\text{cm}^{-1}$ , com significativa diminuição destas. O mesmo comportamento foi apresentado por todos catalisadores (espectros não mostrados aqui), os quais praticamente não apresentaram banda de vibração nessa região, corroborando ainda mais a presença de íons cloretos residuais adsorvidos sobre os íons  $\text{Al}^{3+}$ .

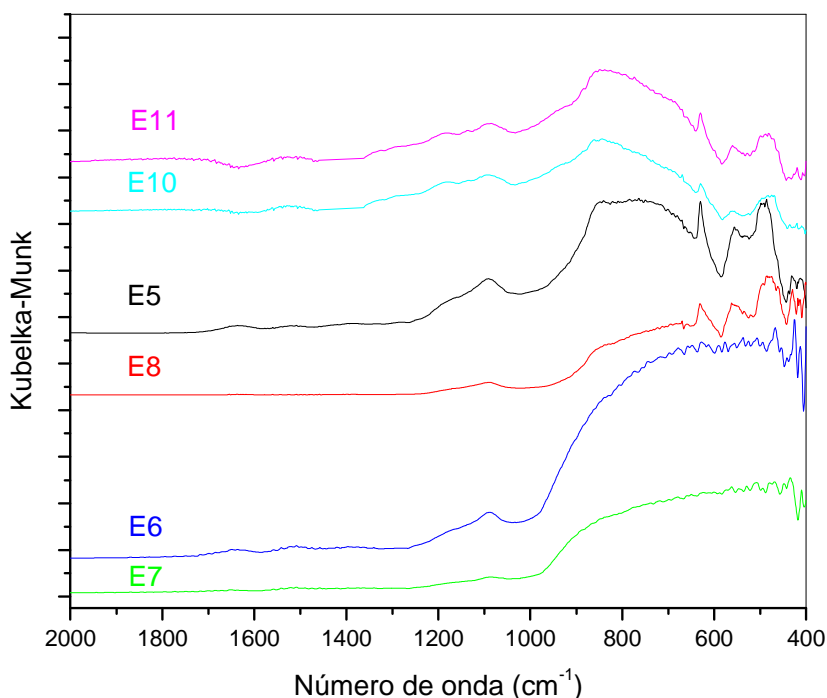


Figura 15. Espectros DRIFT dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10, 11).

## 8.4 Análise textural

A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção de  $N_2$  para todos os catalisadores. Todas as isotermas são do tipo IV (ANEXO D), típicas de materiais mesoporosos, nas quais pode-se observar o fenômeno de condensação capilar. Esse fenômeno resulta em isotermas contendo um *loop* de histerese, nas quais o ramo de adsorção não coincide com o de dessorção. Segundo a classificação da IUPAC (ANEXO D) o loop de histerese presente para cada catalisador é do tipo H1, o qual normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente<sup>88</sup>.

Embora todas as isotermas sejam bem parecidas, pode-se observar uma pequena diferença nas apresentadas pelos catalisadores E8 e E11 em relação aos demais, ou seja, embora suas isotermas sejam do tipo IV, verifica-se um pequeno desvio na região de altas pressões relativas  $P/P^0$ . Esse aumento é característico de um maior consumo do adsorvato no momento do preenchimento do poro<sup>89</sup>. Geralmente está associado a poros em fendas entre placas paralelas, onde a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação,  $P_0$ <sup>88</sup>.

A Tabela 10 mostra as propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores obtidos. O suporte que obteve maior área superficial específica ( $S_{BET}$ ) foi o E2 ( $63,36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), o qual possui menor teor de In em sua formulação e que foi preparado pelo método da combustão. Essa maior  $S_{BET}$  pode ser atribuída como um reflexo direto do menor diâmetro de partícula ( $D_{BET}$ ) e do maior volume de poro ( $V_P$ ) apresentado por esse suporte, o que gera muito provavelmente uma maior

dispersão das espécies, resultando numa maior  $S_{\text{BET}}$ , como também devido à natureza menos cristalina da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentado por essa amostra<sup>83</sup>.

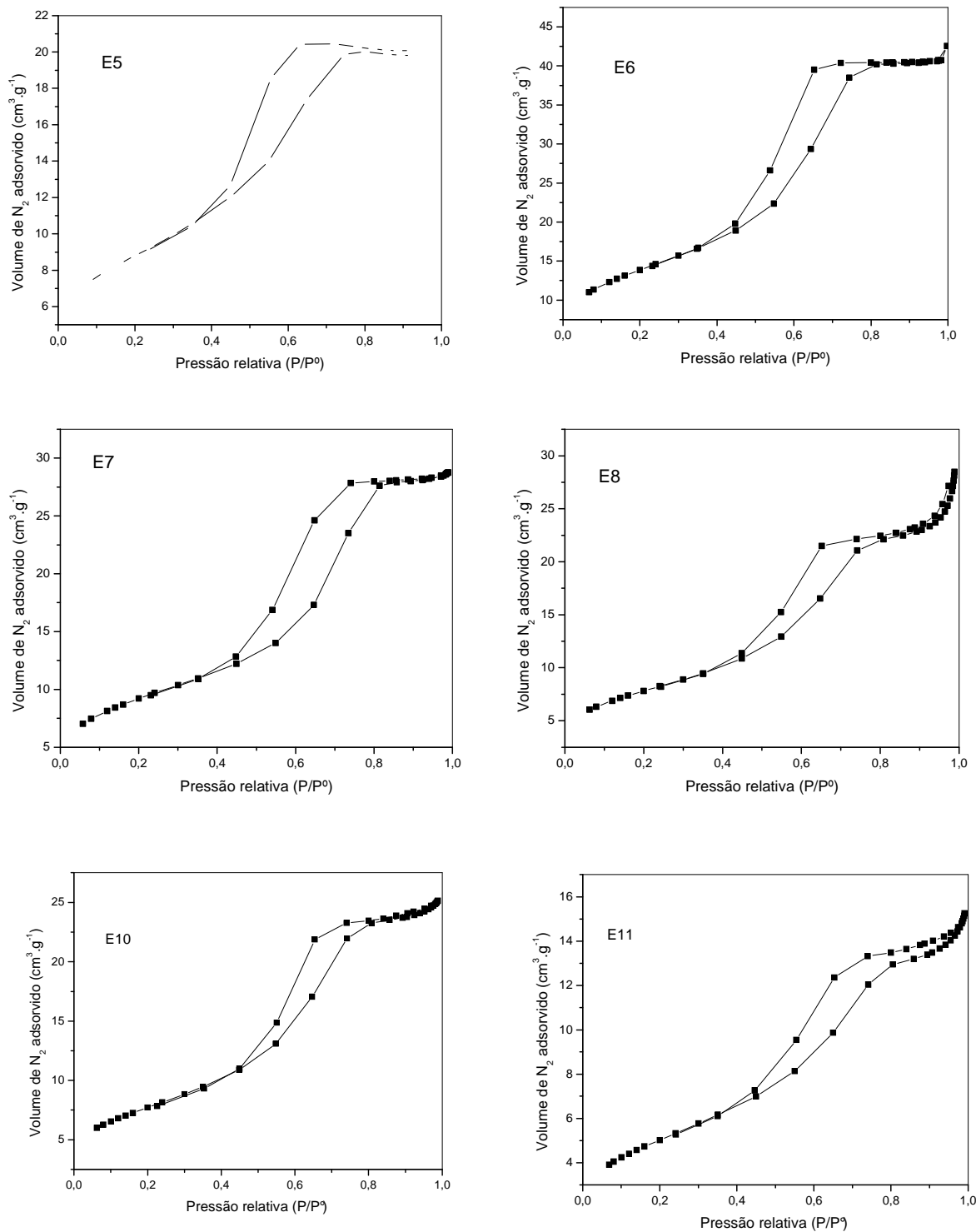


Figura 16. Isothermas de adsorção de  $\text{N}_2$  dos catalisadores.

Pode-se observar que o aumento do teor de In de 10,36% (E2) para 26,84% (E3) resultou na obtenção de um material com uma  $S_{\text{BET}}$  igual a  $38,57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , quase 40% menor do que a do suporte E2. Pode-se observar que, esse comportamento está diretamente ligado a uma maior aglomeração das espécies presentes nesse suporte, resultando num maior  $D_{\text{BET}}$  como também na diminuição do  $V_{\text{P}}$ . Essa diminuição da  $S_{\text{BET}}$  do material com o aumento do teor de In já foi observado por outros pesquisadores em trabalhos recentes<sup>71, 83, 90</sup>.

Tabela 10. Propriedades texturais dos suportes e catalisadores.

<b>Suporte/ catalisador</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{\text{P}}</math> (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>	<b><math>d_{\text{P}}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b><math>D_{\text{Al}(113)}</math> [<math>D_{\text{In}(222)}</math>]<sup>b</sup></b>	<b><math>D_{\text{BET}}</math> (nm)</b>	<b><math>D_{\text{BET}}/D_{(\text{xxx})}</math><sup>c</sup></b>
E1	42,36	0,039	3,69	40,74	35,89	0,88
E5	31,40	0,034	3,92	38,88	46,49	1,20
E10	27,85	0,040	2,45	28,51	52,58	1,84
E11	18,28	0,023	2,46	34,22	81,43	2,38
E2	63,36	0,068	4,28	[19,62]	25,81	1,32
E6	50,04	0,069	4,44	[11,61]	20,87	1,80
E3	38,57	0,046	4,72	[21,69]	36,43	1,68
E7	33,32	0,046	4,66	[16,49]	36,92	2,24
E4	29,07	0,040	5,46	37,21	50,31	1,35
E8	28,28	0,046	5,30	42,79	46,06	1,08

<sup>a</sup>Determinados pelo método BJH.

<sup>b</sup>Obtidos pela equação de Scherrer.

<sup>c</sup>xxx = 113 ou 222.

A influência do método de síntese também pode ser observada, no que diz respeito à obtenção de materiais com elevadas áreas superficiais específicas. Isso pode ser facilmente verificado, comparando-se as áreas superficiais do suporte E2 (combustão) e do E4 (impregnação úmida), os quais inicialmente foram preparados de forma a obter os mesmos teores de metais. A utilização do método de combustão resultou num material com  $S_{\text{BET}}$  com mais que o dobro da área do

preparado por impregnação úmida, 63,36 e 29,07  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente. A introdução de In por impregnação úmida no suporte de partida (E1) resultou numa aglomeração das espécies, gerando não somente um menor  $V_P$  como também maior diâmetro de poro ( $d_P$ ), o que influencia diretamente na  $S_{\text{BET}}$ . A obtenção de suportes com elevadas áreas superficiais é de extrema importância, uma vez que no preparo dos catalisadores poderá ocorrer perda das mesmas devido ao meio fortemente ácido no processo de impregnação do metal nobre (Ir).

Quanto aos catalisadores, pode-se observar que o E6 foi o que apresentou à maior  $S_{\text{BET}}$ , muito provavelmente ainda como reflexo de seu suporte de alta  $S_{\text{BET}}$  em relação aos demais. De modo geral, verificou-se que a introdução de Ir, em todos os catalisadores, resultou numa diminuição da  $S_{\text{BET}}$ , o que pode ser devido ao ambiente químico fortemente ácido ( $\text{pH} = 1,0$ ) no momento da impregnação úmida, o que contribuiu na aglomeração das partículas, o que pode ser confirmado através da relação  $D_{\text{BET}}/D_{(\text{xxx})}$ . Essa sugestão pode ser corroborada, analisando os catalisadores sem In em sua formulação (E5, 10 e 11), ou seja, à medida que aumentou-se o teor de Ir ocorreu uma diminuição da  $S_{\text{BET}}$  dos mesmos, devido a aglomeração das espécies presentes, resultando num aumento dos diâmetros de partículas dos mesmos. Esse comportamento pode ser também reflexo do maior teor de cloro residual presentes nos catalisadores à medida que se aumenta o teor de Ir, o que contribui para uma maior aglomeração das espécies de Ir como também de In, conforme dito anteriormente.

O catalisador que apresentou menor perda quando comparado ao seu respectivo suporte foi o E8, com uma diminuição na  $S_{\text{BET}}$  menor que 3,0%. Logo, pode-se verificar que a utilização do método de impregnação úmida no preparo do

suporte, resultou num material com maior resistência a perda de área superficial na presença de um meio fortemente ácido.

É importante ressaltar que não foi possível determinar dois parâmetros importantes para análise textural dos catalisadores: a área metálica ( $S_M$ ) e dispersão metálica ( $D_M$ ). Além do baixo teor metálico presente em todos os catalisadores, a falta de quantidade suficiente de amostras para a determinação desses parâmetros por titulação de  $H_2$  (metodologia mais utilizada para esse propósito) foram os dois principais aspectos para a não determinação dos mesmos. A análise desses parâmetros seria de grande contribuição para uma melhor elucidação de atividade apresentada por esses catalisadores com relação à redução de NO com CO.

A Figura 17 mostra a distribuição de tamanho de poro dos catalisadores, a qual foi obtida plotando-se a derivada do volume de poro em função do logaritmo do diâmetro de poro ( $dV/d\log(d_P)$ ) versus o diâmetro médio de poro ( $d_P$ ), para isso utilizou-se o ramo de dessorção da isoterma de  $N_2$  pelo método BJH.

Todos os catalisadores apresentaram tamanho médio de poro em torno de 2,5nm, ou seja, numa região de fronteira de micro/mesoporosidade. Essa distribuição também serviu para corroborar o volume médio de poro apresentado por cada catalisador (Tabela 10).

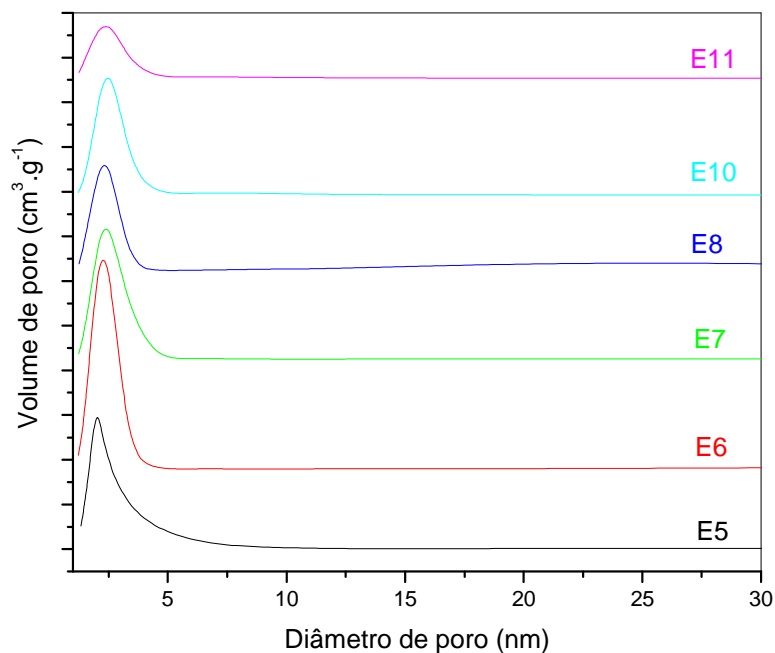


Figura 17. Distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH dos catalisadores.

### 8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 18 e 19 mostram as micrografias dos suportes e dos catalisadores obtidos. Pode-se observar que a superfície dos materiais é composta por agregados em forma de placa de dimensões variadas.

De acordo com Lange<sup>91</sup>, pós cerâmicos tendem a formar aglomerados, os quais podem ser classificados em duros, por exemplo, partículas parcial ou totalmente sinterizadas, ou moles, materiais contendo partículas unidas por forças de Van der Waals e facilmente quebradas com surfactantes. De um modo geral, todos os materiais cerâmico secos, formados por partículas finas (< 10µm) tendem a formar aglomerados moles. Logo, com base no que foi dito acima e observando-se as dimensões das partículas nas micrografias (Figuras 18 e 19), verificou-se que

todos os materiais obtidos são formados por aglomerados moles com tamanho de partícula variando de menos que  $1,0\mu\text{m}$  até mesmo  $60\mu\text{m}$  de largura.

Analisando-se a Figura 18, pode-se observar claramente que o suporte E2 tem uma textura diferente dos demais, ou seja, muito mais porosa. Essa maior porosidade resultou num suporte com maior volume de poro, e conseqüentemente com uma maior  $S_{\text{BET}}$  que os demais, o que pode ser verificado na discussão da análise textural.

Com relação aos demais suportes, E1, E3 e E4, pode-se observar que eles apresentaram micrografias bem semelhantes entre si, com aglomerados em formas de placas sobrepostas com dimensões bem semelhantes, variando de menos de  $1\mu\text{m}$  até  $25\mu\text{m}$ . A introdução de Ir na alumina (suporte E1), através da impregnação úmida (suporte E4), não causou mudanças significativas do ponto de vista das características superficiais dos mesmos.

Com relação aos catalisadores, pode-se observar que as micrografias (Figura 19) apresentadas pelos mesmos foram bem parecidas com os seus respectivos suportes. No entanto, para os catalisadores E5, E10 e E11 (0,13; 0,56 e 0,94%Ir, respectivamente), pode-se observar que o aumento do teor de Ir resultou em materiais com aspecto mais poroso, o que pode ser reflexo do maior volume de solução ácida do precursor de Ir utilizado no preparo de cada catalisador, favorecendo a aglomeração das espécies, conforme podemos verificar através da relação  $D_{\text{BET}}/D_{(113)}$ . Além disso, deve-se levar em conta a questão do cloro residual nos catalisadores. Conforme dito anteriormente, a presença de espécies de Cl presentes na superfície do catalisador contribui para a aglomeração das espécies de Ir na presença de  $\text{H}_2\text{O}$ .



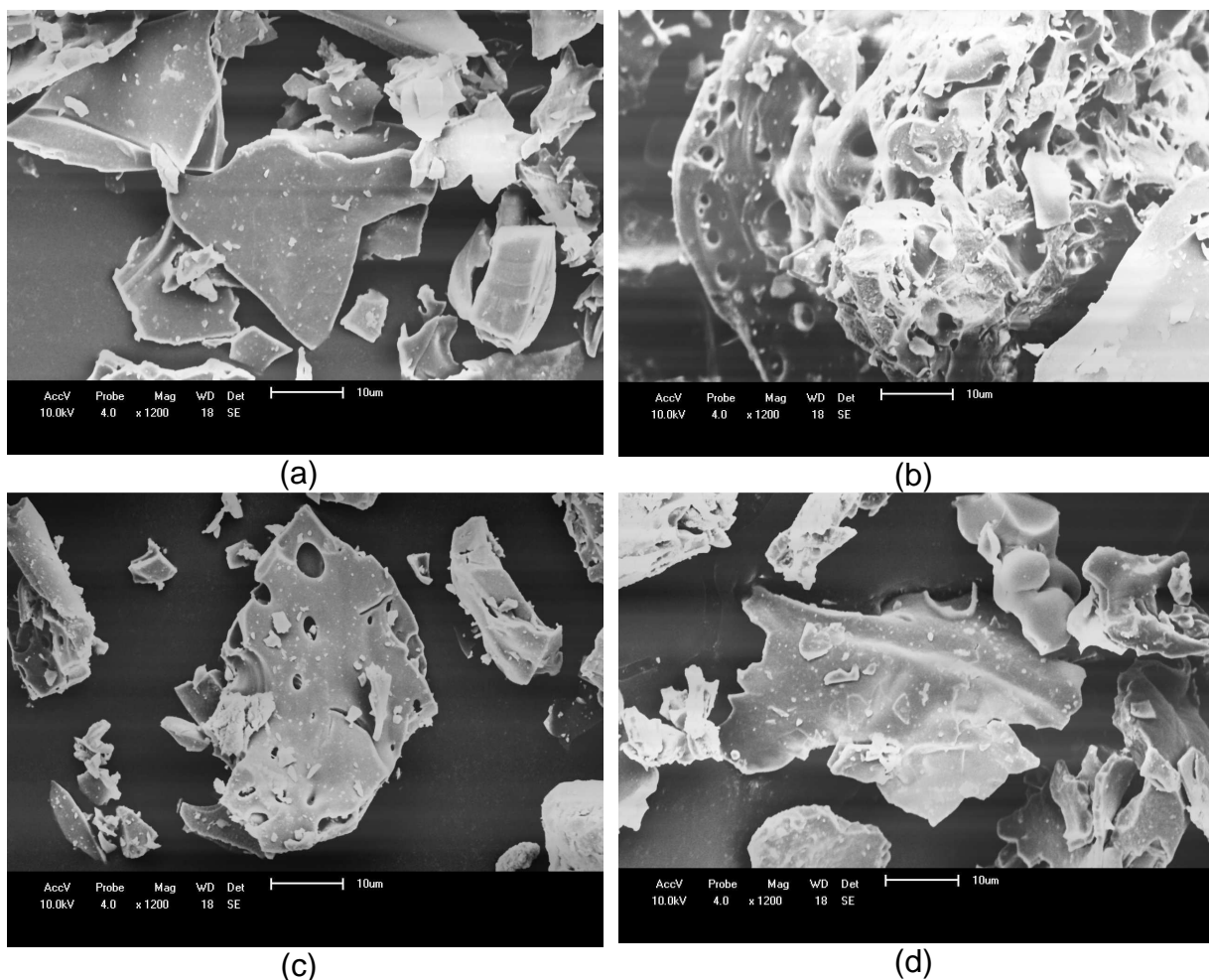


Figura 18. Micrografias eletrônicas de varredura dos suportes, a) E1, b) E2, c) E3 e d) E4.

Para os catalisadores contendo In (E6, E7 e E8), pode-se observar que não houve mudanças significativas do ponto de vista microscópico com relação aos seus respectivos suportes, ressaltando que, o volume da solução ácida do precursor metálico foi pequeno e praticamente o mesmo para os três catalisadores, em torno de 3,0mL.

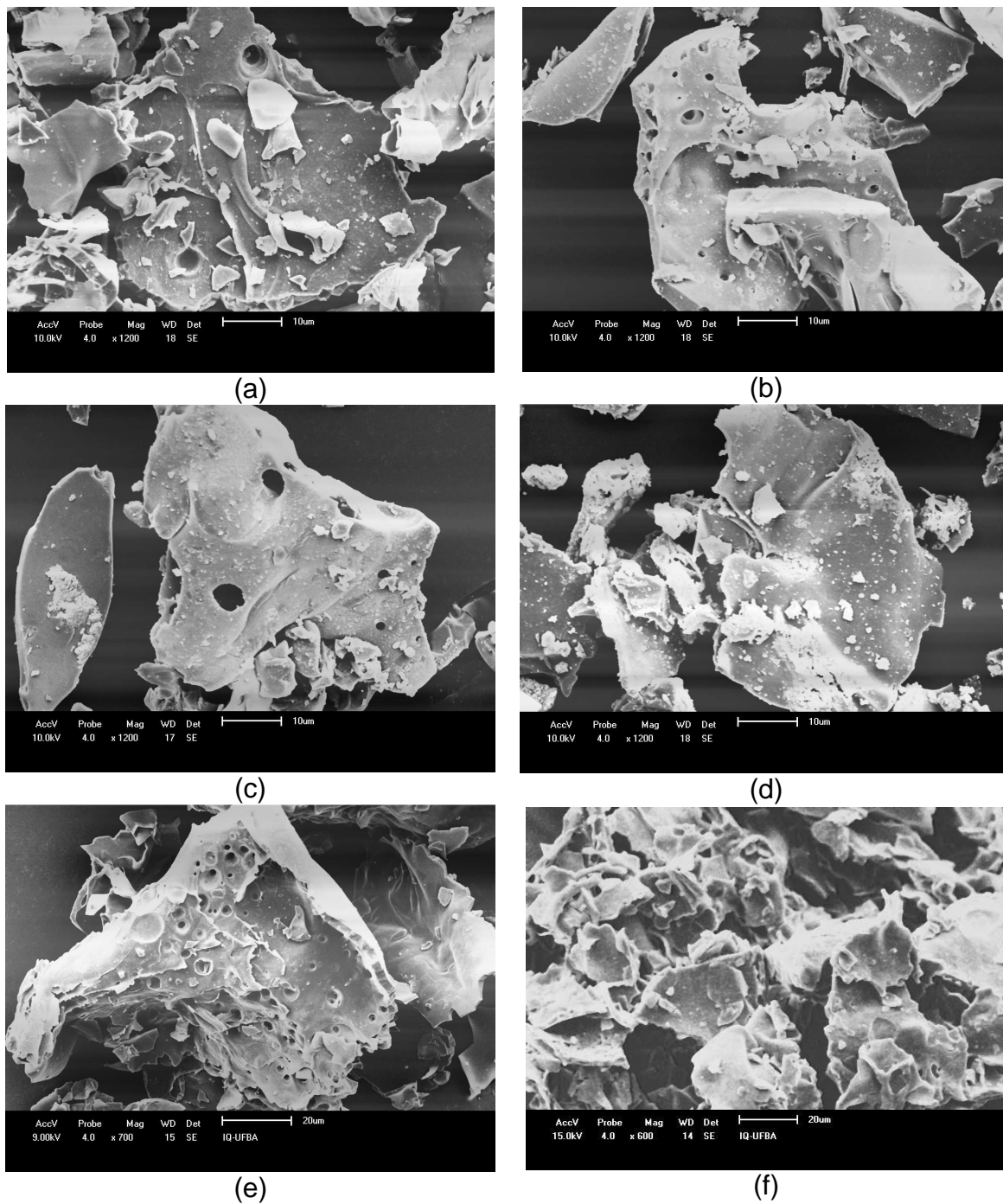


Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores, a) E5, b) E6, c) E7, d) E8, e) E10 e f) E11.

## 8.6 Redução Termoprogramada

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores podem ser observados nas Figuras 20 e 21 e os dados quantitativos do TPR estão apresentados na Tabela 11.

Para os catalisadores sem In em sua formulação, E5, E10 e E11, pode-se observar picos de redução ( $T_m$ , temperatura de máxima redução) em 263, 292 e 283°C, respectivamente. Esses picos foram atribuídos à redução das espécies de  $\text{IrO}_2$  a  $\text{Ir}^0$ <sup>92</sup>. Pode-se observar que houve um aumento no consumo de  $\text{H}_2$  por parte dos catalisadores à medida que o teor de Ir aumenta nos mesmos, Tabela 11. O catalisador E10 foi o que apresentou maior  $T_m$  dos três, sugerindo que nesse catalisador existe uma maior interação das espécies de Ir presentes com o suporte. Para os catalisadores com maior teor de Ir, E10 e E11, observou-se juntamente com os picos principais de redução, ombros em 257°C para ambos os catalisadores. Isso pode ser atribuído a redução das espécies  $\text{IrO}_x$  com diferentes tamanho de partículas, o que resulta em diferentes interações metal-suporte<sup>93, 94</sup>.

Pela Tabela 11, pode-se verificar que a porcentagem das espécies de Ir reduzidas nos três catalisadores ficou em torno 64%. Isso nos sugere que, durante a preparação dos catalisadores, houve uma provável incorporação de Ir na rede da alumina, o que seria possível de ocorrer levando em conta o tamanho dos raios iônicos da  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ir}^{4+}$ , 0,53 e 0,63Å, respectivamente, resultando em espécies não redutíveis na temperatura investigada ou a ocorrência de uma maior dispersão dessas espécies formando partículas maiores difíceis de serem reduzidas<sup>94</sup>.

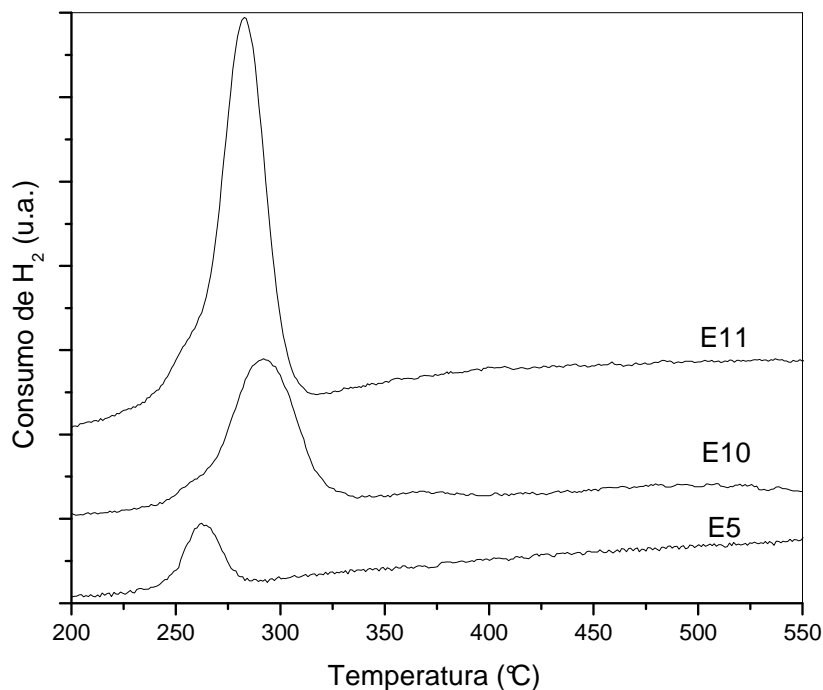


Figura 20. TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores E5, E10 e E11.

Tabela 11. Dados quantitativos das análises de TPR dos catalisadores.

Catalisador	T <sub>m</sub> (°C)	Quantidade de H <sub>2</sub> consumido (μmol/g <sub>cat</sub> )	Mols de Ir reduzidos (μmol/g <sub>cat</sub> )	Mols de In reduzidos (μmol/g <sub>cat</sub> )	% de metal reduzido
E5	263	8,7	4,3		64,2 (Ir)
E10	257	2,4	18,6	-	63,8 (Ir)
	292	34,8			
E11	257	4,2	31,9	-	65,3 (Ir)
	283	59,6			
E6	296	6,8	3,4	-	54,3 (Ir)
	334	15,8	7,9		167,8 (Ir)
E7	565	89,9	-	429,4	19,6 (In)
	787	1170,1			
	914	28,1			
E8	306	10,0	5,0	-	80,0 (Ir)
	591	821,5	-	273,8	32,3 (In)

A Figura 21 mostra os perfis de redução dos catalisadores contendo In. Para o catalisador E6 o pico de redução referente às espécies de Ir ocorreu em 296°C sugerindo que a presença de In favorece a uma maior interação metal-suporte do que os catalisadores descritos anteriormente. Para os catalisadores E7 e E8 pode-se observar um pequeno pico de redução bem largo e centrado em aproximadamente 334 e 306°C, respectivamente, que podem ser atribuídos a redução de IrO<sub>2</sub> com interação maior ainda com o suporte quando comparado com os demais. Esse pico de redução numa maior temperatura em relação aos demais pode ser atribuído também a partículas de Ir grandes, formadas pela presença de íons cloretos presentes na superfície. Observando a Tabela 9, pode-se observar que a T<sub>m</sub> apresentada para cada catalisador é diretamente proporcional ao teor de cloro residual. À mesma interpretação pode ser feita para os que não contêm In.

Verifica-se ainda que com o aumento do teor de In, comparando o E6 e E7, os quais foram sintetizados pela mesma rota, que a temperatura de redução das espécies de Ir desloca-se para um maior valor. Isso sugere que tanto a introdução como o aumento do teor de In favorece uma maior interação metal-suporte, muito provavelmente devido à formação de partículas maiores das espécies de Ir<sup>92</sup>.

A quantidade de Ir reduzido no catalisador E6 foi de apenas 54,3%, enquanto que no E7 a redução atingiu quase 167,8%. Isso sugere, que durante a análise de TPR desse catalisador (E7) pode ter ocorrido *spillover* de H<sub>2</sub> ou que ocorreu redução das espécies de IrO<sub>x</sub> presentes juntamente com algumas de In mais facilmente redutíveis, uma vez que a quantidade de H<sub>2</sub> consumido foi superior ao necessário para reduzir todo o teor de Ir presente no catalisador. A formação de uma solução sólida entre Ir<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup> também não pode ser descartada, embora o aumento do teor de In possa inibir a formação dessa solução. O catalisador E8

apresentou 80,0% de redução das espécies de Ir em uma única etapa, em 306°C. Fazendo-se uma comparação entre o E6 e E8, os quais possuem praticamente o mesmo teor de Ir, pode-se verificar que o preparo do suporte pelo método de impregnação resultou num material com maior interação com o metal, gerando espécies muito menos sujeitas à redução<sup>92</sup>.

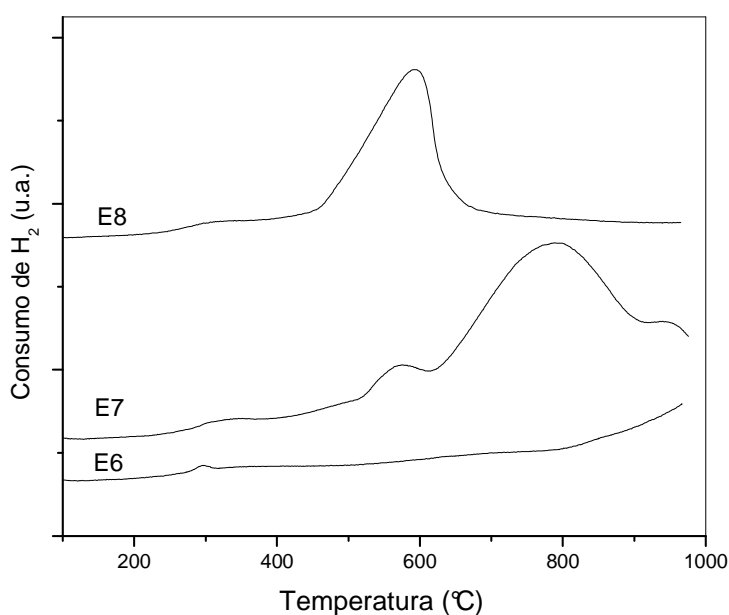


Figura 21. TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores E6, E7 e E8.

Com relação às espécies de Ir, o catalisador com maior teor de Ir (E7) apresentou diferentes perfis de redução das espécies de Ir em elevadas temperaturas, com  $T_{ms}$  em 565, 787 e 914°C, o que sugere uma provável heterogeneidade de tamanho de partículas das espécies de Ir presentes<sup>69</sup>. O catalisador E8 apresentou apenas um pico de redução de Ir em 590°C, o qual pode ser atribuído à redução de partículas grandes da fase cristalina de Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Ir<sub>2</sub>O<sup>90</sup>. Já para o catalisador E6 não foi observado nenhum pico de redução referente a

espécies de In, o que sugere que nesse catalisador todo o In já esteja na forma de  $\text{In}_2\text{O}$  ou não sujeitos a redução na temperatura investigada, uma vez que é possível observar um aumento na linha de base em alta temperatura.

## 8.7 Atividade Catalítica

Apesar do considerável número de trabalhos realizados ao longo dos últimos anos sobre a reação de NO com CO, apenas poucos sistemas catalíticos são utilizados na prática. Isso devido à existência de reações laterais e a dificuldade de se conseguir catalisadores altamente ativos e termicamente estáveis na presença, principalmente de vapor d'água e  $\text{SO}_2$ .

Os resultados de atividade catalítica de todos os catalisadores na redução de NO com CO com vapor d'água, na presença e ausência de  $\text{SO}_2$  foram agrupados de forma que se pudesse observar a atividade de cada catalisador frente a uma determinada condição de avaliação catalítica, ou seja:

- 1) Estudos preliminares – estudos exploratórios da atividade dos catalisadores;
- 2) Influência do dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) no meio reacional;
- 3) Análise de FTIR após testes com  $\text{SO}_2$ ;
- 4) Efeito do teor de  $\text{SO}_2$  no meio reacional
- 5) Influência do oxigênio no meio reacional;
- 6) Efeito do pré-tratamento.

### 8.7.1 Estudos preliminares – estudos exploratório da atividade dos catalisadores

Os catalisadores preparados utilizando os suportes sem In, E5, E10 e E11, foram os que apresentaram maior atividade catalítica na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e vapor d'água na ausência de SO<sub>2</sub> no meio reacional, Figura 22a. O catalisador E5, o qual possui menor teor de Ir dos três (0,13%), foi o que alcançou maior redução de NO a N<sub>2</sub>, aproximadamente 80%, nas temperaturas de 550 e 600°C. Essa relação do teor de Ir com a atividade do catalisador está de acordo com um trabalho prévio feito por Iliopoulou *et al.*<sup>53</sup>, onde foi reportado que durante a redução catalítica de NO com CO sob uma série de aditivos catalíticos de Ir suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalisadores com baixo teor de Ir favoreceram a redução de NO, enquanto altos teores promove a oxidação do CO. Os testes realizados pelos autores foram feitos utilizando um reator de leito fluidizado alimentado com 2% de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ou 1% de CO/N<sub>2</sub>-1% de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, o fluxo total foi de 1.000mL.min<sup>-1</sup> a 700°C. Wang *et al.*<sup>95</sup>, chegaram à mesma conclusão avaliando uma série de monólitos a base de Ir/ZSM-5 na reação de NO com CO ou C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, com composição de entrada: 1.000ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1.000ppm NO, 2% O<sub>2</sub>, 1,5% CO, 0,5% H<sub>2</sub>, 12% CO<sub>2</sub> e 10% H<sub>2</sub>O na faixa de temperatura 200 - 500°C, com um GHSV = 20.000h<sup>-1</sup>

De um modo geral, os catalisadores E10 e E11 apresentaram um perfil de conversão de NO bem parecido em toda região de temperatura investigada, sendo que nas temperaturas iniciais de reação (300 e 350°C) o E10 apresentou uma pequena melhor atividade do que o E11, comportamento esse que se inverteu em temperaturas mais altas (550 e 600°C).



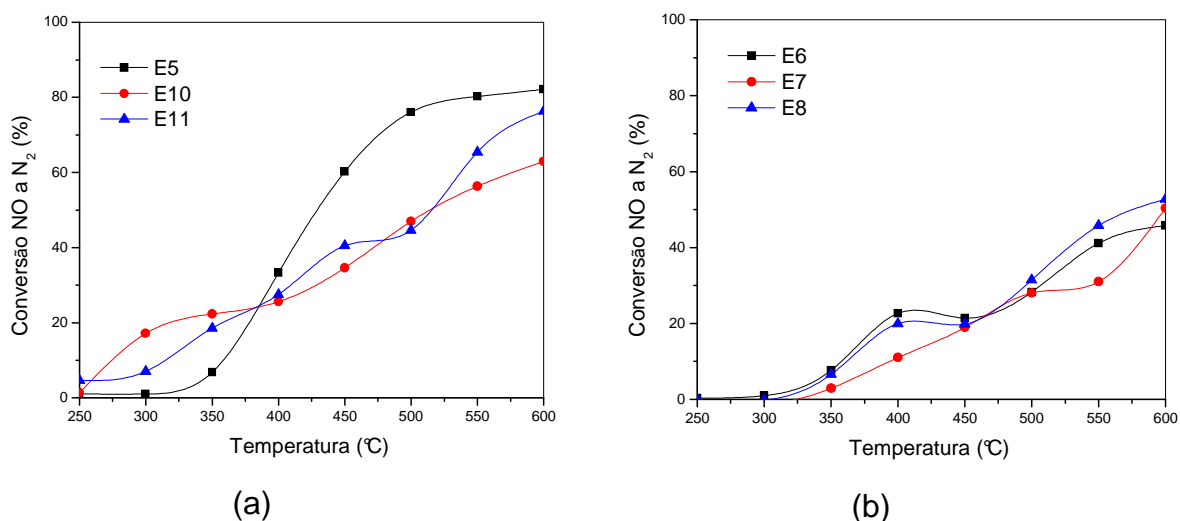
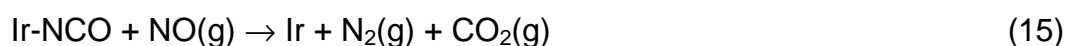
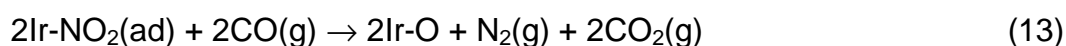


Figura 22. Conversão de NO a N<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10 e 11): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e He em balanço, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

Deve-se ressaltar o desempenho dos catalisadores descritos acima, com relação a alguns trabalhos encontrados na literatura. Como exemplo, podemos citar os catalisadores preparados por Haneda *et al*<sup>58</sup>, contendo um teor muito maior de Ir (5%) suportados em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos comerciais, que demonstraram menor atividade do que os nossos catalisadores E5, E10 e E11 e trabalhando ainda, em condições muito mais brandas de avaliação catalítica: NO (1.000ppm), CO (6.000ppm), O<sub>2</sub> (5%), e H<sub>2</sub>O (6%) - balanço em He, resultando num GHSV de 75.000h<sup>-1</sup>, ou seja, quase a metade da utilizada neste trabalho, 120.000h<sup>-1</sup>. No teste realizado por Haneda o catalisador Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve sua maior conversão de NO em 500°C de apenas 12%, enquanto que o catalisador de Ir/SiO<sub>2</sub> praticamente não apresentou atividade em toda faixa de temperatura investigada na ausência de SO<sub>2</sub>. Ainda sobre os testes realizados por Haneda, verificou-se que a dispersão do Ir no suporte não está diretamente relacionada com uma maior atividade do catalisador, uma vez que a dispersão do metal nobre foi maior no catalisador contendo sílica do

que na alumina, no entanto, o catalisador contendo alumina teve melhores resultados. Num outro exemplo, aditivos a base de alumina preparados por Iliopoulou *et al.*<sup>63</sup>, descritos anteriormente, o aditivo com 0,1% de Ir foi o que apresentou maior conversão de NO, mas de apenas 42,9%.

Analisando-se o perfil catalítico apresentado na Figura 22.b, com relação aos catalisadores contendo In (E6, E7 e E8), pode-se observar que, de uma forma geral, os três catalisadores apresentaram um comportamento bem parecido entre si na redução de NO a N<sub>2</sub>, podendo-se verificar ainda, que a presença de In não resultou num aumento da atividade, e sim numa diminuição, em todos os catalisadores quando comparado com os que não possuem (E5, E10 e E11). Essa menor atividade apresentada pelos catalisadores contendo In, pode ser explicada levando em consideração que nesses materiais existem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um óxido isolante<sup>96</sup>, e, portanto, não possui a capacidade de quimissorver O<sub>2</sub> nem CO, apenas H<sub>2</sub>O. Logo, levando em consideração o mecanismo abaixo proposto por Iliopoulou *et al.*<sup>5</sup>, a falta de oxigênio e monóxido de carbono adsorvidos, pode contribuir para uma diminuição na atividade do catalisador para a formação de N<sub>2</sub>, uma vez que essas espécies adsorvidas contribuem para a formação de possíveis intermediários da reação<sup>5, 64</sup> (Equações 12 - 15).

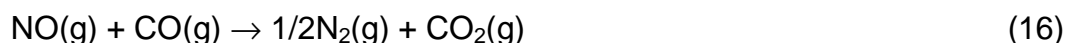


Fazendo-se uma comparação entre a atividade catalítica e o método de síntese dos suportes, e tomando como base os catalisadores E6 e E8, os quais apresentaram praticamente o mesmo teor de Ir e In, pode-se observar que o modo de preparo do suporte não teve influência direta na atividade catalítica dos mesmos no que diz respeito à redução de NO a N<sub>2</sub>. Logo, a utilização do método de combustão no preparo dos suportes se torna muito mais interessante, uma vez que é uma rota de síntese ambientalmente correta que não se necessita de múltiplas etapas, possui custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água. A conversão máxima dos três catalisadores ficou em torno de 50% a 600°C. O aumento do teor de In (E7) não resultou na melhora da atividade catalítica. Esse comportamento pode está ligado à maior interação das espécies de Ir com o suporte E3, como pode ser visto pela maior temperatura de redução mostrada no TPR, como também a possível formação de cristalitos de In maiores devido ao maior teor deste presente, o que diminui a atividade do catalisador com relação à redução de NO<sup>97</sup>. Essa afirmação está baseada no fato de que, no teste realizado apenas com o suporte (E3), o qual não contém Ir, praticamente não houve atividade na redução de NO, o que reforça mais uma vez a necessidade do sítio ativo metálico (Ir<sup>0</sup>) para que a reação ocorra. A baixa atividade apresentada pelo E7 também pode estar relacionada com a presença em maior teor do óxido isolante In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, influência discutida anteriormente.

Quanto à conversão de CO a CO<sub>2</sub> (Figura 23), todos os catalisadores apresentaram de um modo geral, alta conversão de CO e de seletividade a CO<sub>2</sub>. A conversão de CO foi de aproximadamente 50% em altas temperaturas, enquanto

que a seletividade a CO<sub>2</sub>, em toda região de temperatura investigada, ficou em torno de 80-90% para os catalisadores sem Ir e de 90% para os que continham.

Conforme dito anteriormente, o aumento do teor de Ir sobre a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultou em catalisadores mais ativos na oxidação de CO, o que pode ser verificado nos perfis catalíticos dos catalisadores E5, E10 e E11 na Figura 23. Com exceção do E5 em baixas temperaturas, todos os três catalisadores apresentaram uma alta conversão de CO, lembrando que o CO se encontra em excesso, numa proporção volumétrica de 10:1 e 5:1 com relação ao NO e O<sub>2</sub>, respectivamente, não havendo, portanto, quantidade de redutores suficientes para oxidá-lo, conforme podemos verificar nas Equações 16 e 17 abaixo.



Dessa série de catalisadores, E10 foi o que apresentou maior conversão de CO atingindo cerca de 55% na faixa de temperatura de 350 a 550°C, com uma boa seletividade a CO<sub>2</sub>, em torno de 80%. O catalisador E11 apresentou um perfil de conversão de CO muito parecido com o E10, mas com uma conversão de 5 a 10% menor. No entanto, a seletividade a CO<sub>2</sub> deste foi de mais de 90% em toda região de temperatura investigada. O catalisador E5 foi o que apresentou menor conversão de CO em baixas temperaturas, mas a partir de 500°C essa conversão se igualou aos demais. O mesmo aconteceu com a seletividade a CO<sub>2</sub>, o qual atingiu mais de 80% a partir de 400°C. Essa relação do teor de Ir com a oxidação de CO foi verificada também por Iliopoulou *et al.*<sup>53</sup>, onde eles observaram que altos teores de Ir favorecem a oxidação de CO pelo O<sub>2</sub>, enquanto que em baixos teores a oxidação do

CO ocorre pelo NO, concluindo que a reação de NO com CO e O<sub>2</sub> sobre Ir/ZSM-5 é sensível a estrutura do catalisador.

Quanto aos catalisadores contendo In, todos apresentaram, mais uma vez, perfis semelhantes tanto de conversão de CO como de seletividade a CO<sub>2</sub>, Figura 23. Sendo que a partir de 450°C o catalisador E8 se destacou dos demais com relação à conversão de CO, atingindo aproximadamente 50%. A seletividade a CO<sub>2</sub>, para os três catalisadores foi de 90% a partir de 350°C.

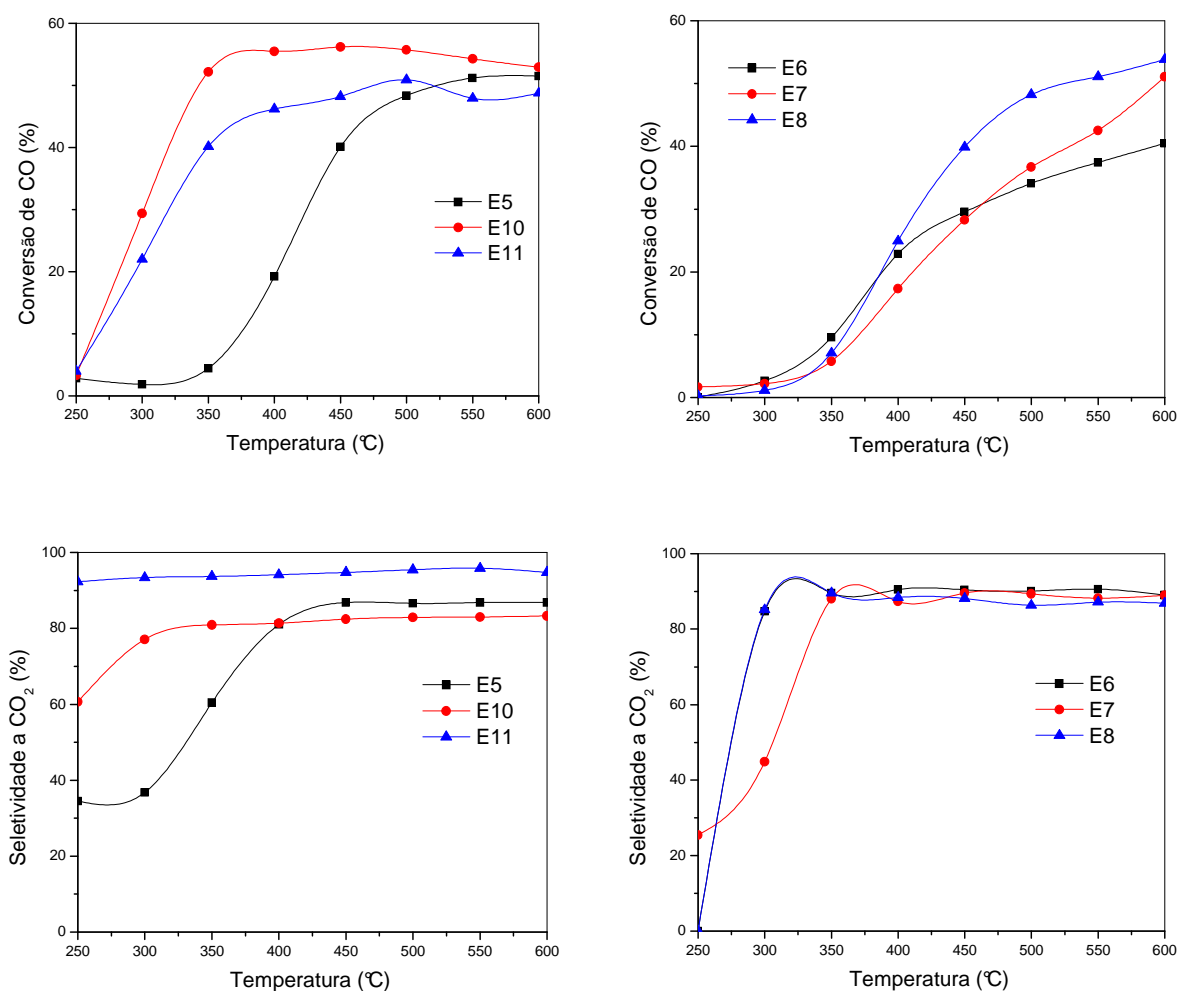


Figura 23. Conversão de CO e seletividade a CO<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7, 8, 10 e 11): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000h<sup>-1</sup>.

A Tabela 12 mostra os teores de cloro residual pós-testes. Pode-se observar que após a realização dos testes que o teor de cloro residual diminui em todos os catalisadores, sendo que para os catalisadores E6 e E8, essa redução de cloro chegou a 100%. Essa redução se deve à presença de vapor d'água no meio reacional, o que faz com que os íons  $\text{Cl}^-$  sejam substituídos por  $\text{OH}^-$ .

Tabela 12. Teor de cloro residual antes e pós-teste catalítico na presença de  $\text{SO}_2$ .

Catalisador	%Cl pós calc.	% Cl pós-teste
E5	0,34	0,13
E10	0,74	0,52
E11	0,54	0,26
E6	0,30	0
E7	0,70	0,14
E8	0,55	0

### 8.7.2 Influência do dióxido de enxofre no meio reacional

Como já dito anteriormente, a desativação de catalisadores na presença de vapor d'água e  $\text{SO}_2$ , é um dos maiores problemas a ser resolvido no que diz respeito à redução de NO com CO<sup>58</sup>. Taylor<sup>98</sup> descreveu o efeito do  $\text{SO}_2$  sobre catalisadores em sistemas automotivos. Na presença de  $\text{SO}_2$  resultante do processo de combustão, os catalisadores tinham sua atividade reduzida. Segundo os autores,  $\text{SO}_2$  interagia tanto com o metal nobre quanto com o suporte, sendo que no suporte, o enxofre era armazenado na forma de sulfitos e sulfatos, os quais poderiam ser removidos apenas com tratamento térmico a 702°C. Já nos metais nobres a remoção ocorria na presença de atmosfera oxidante.

As Figuras 24 - 27 mostram os resultados de atividade catalítica de todos os catalisadores na presença de  $\text{SO}_2$ . Pode-se observar que todos os catalisadores que não possuíam Ir em suas formulações (E5, E10 e E11, Figura 24) foram parcialmente desativados na presença de  $\text{SO}_2$  no meio reacional. Resultado parecido foi obtido por Yoshinari *et al.*<sup>59</sup>, os quais testaram uma série de catalisadores a base de Ir (0,5%) sobre vários suportes. No catalisador onde o suporte era alumina, observou-se uma diminuição, na já baixa conversão de NO obtida, na presença de apenas 20ppm de  $\text{SO}_2$  no meio reacional. O mesmo comportamento foi observado por Haneda *et al.*<sup>58, 62</sup>, onde o teor de Ir foi de 5% sobre alumina e também 20ppm de  $\text{SO}_2$ . De acordo com este autor, a redução de NO utilizando CO como agente redutor ocorre principalmente nos sítios de irídio na forma metálica. A estabilidade destes durante a reação é um fator de grande importância quando se utiliza catalisadores de Ir suportados. Essa conclusão foi feita após análise estrutural dos catalisadores testados pelo autor, onde ele observou que o catalisador que apresentou maior atividade foi aquele pré-tratado em atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ). Ele observou para essa amostra, picos de difração referentes à fase de  $\text{Ir}^0$ , enquanto que, para os que apresentaram baixa atividade, e que haviam sido pré-tratados em atmosfera oxidante, houve o surgimento de picos de difração referente à fase  $\text{IrO}_2$  com desaparecimento do  $\text{Ir}^0$ . Logo, conforme descrito acima, essa desativação muito provavelmente se deve à adsorção de  $\text{SO}_2$  sobre os sítios ativos dos catalisadores ( $\text{Ir}^0$ ), sendo estes muito provavelmente oxidados a  $\text{IrO}_2$ <sup>59, 99</sup>, o que contribui para redução do desempenho dos catalisadores

Analisando-se ainda a Figura 24, pode-se observar que à medida que a quantidade de Ir vai aumentando, a tolerância à desativação por parte do  $\text{SO}_2$  também aumenta. No entanto, verificou-se através da Figura 22, que o menor teor

de Ir favoreceu a uma maior conversão de NO a  $N_2$  na ausência de  $SO_2$ . Para o catalisador E11, o qual possui maior teor de Ir, a desativação por  $SO_2$  foi pouco significativa e só ocorreu a partir de 550°C.

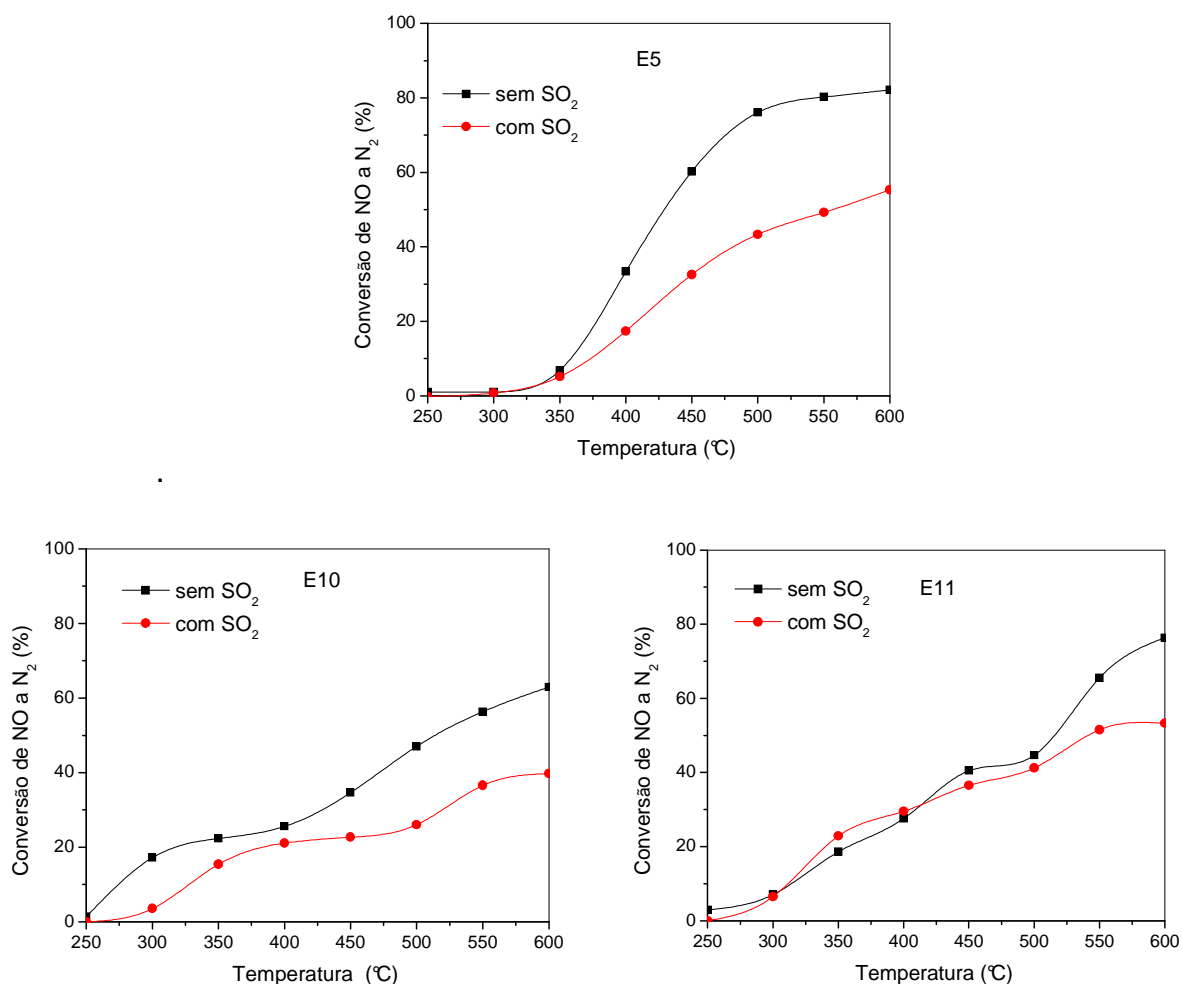


Figura 24. Conversão de NO a  $N_2$  dos catalisadores EX (X = 5, 10 e 11), na ausência e presença de  $SO_2$ . 5.000ppm NO, 5% CO, 1%  $O_2$ , 500ppm de  $SO_2$ , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , GHSV =  $120.000\text{ h}^{-1}$ .

Em 600°C os catalisadores E5 e E11 atingiram 55% de conversão de NO a  $N_2$ , enquanto a do E10 ficou em torno dos 40%. Nos testes na ausência de  $SO_2$  nessa mesma temperatura as conversões foram de 80% (E5), 62% (E10) e 76% (E11), demonstrando assim que  $SO_2$  diminui a atividade desses catalisadores.



A Tabela 13 mostra os teores de enxofre presente nos catalisadores após o teste com SO<sub>2</sub>. Fazendo-se então uma comparação entre esses resultados mostrados acima e a quantidade de enxofre remanescente na superfície dos catalisadores, pode-se observar que a desativação está diretamente ligada à tendência de adsorção de SO<sub>2</sub> nos sítios ativos dos catalisadores durante a reação. O catalisador com menor teor (0,4%) de enxofre adsorvido (E11) da série foi o que apresentou maior resistência à desativação, enquanto o E5 com 0,12% de enxofre adsorvido foi o que sofreu maior desativação.

Um dos obstáculos da utilização de catalisadores de Ir comercialmente é à perda de Ir devido à formação de compostos voláteis do mesmo. No entanto, pode-se observar que para todos os catalisadores não houve perda após a reação de redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub><sup>75, 100</sup>. Isso reflete a grande estabilidade dos catalisadores obtidos utilizando os suportes preparados pelo método de combustão, mesmo operando sob alta velocidade espacial.

Tabela 13. Teor de enxofre presente nos catalisadores após reação na presença de SO<sub>2</sub>.

Catalisador	Inicial Ir (%)	Pós-teste Ir (%)	S (%)
E5	0,13	0,14	0,12
E10	0,56	0,54	0,08
E11	0,94	0,99	0,04
E6	0,12	0,11	0,11
E7	0,09	0,09	0,10
E8	0,12	0,13	0,09

Na Figura 25 estão representadas as curvas de conversão/seletividade de CO a CO<sub>2</sub>. Da mesma forma que a presença de SO<sub>2</sub> no meio reacional diminuiu a

atividade dos catalisadores E5, E10 e E11 com relação à redução de NO à  $N_2$ , a oxidação do CO também diminuiu, o que de certo modo já era esperado, uma vez que para essa reação a conversão do CO está diretamente ligada à redução do seu agente oxidante (NO), o qual muito provavelmente foi impedido ser adsorvido no sítio ativo do catalisador e dissociado devido à presença de  $SO_2$  no mesmo, além disso, o CO está em excesso em relação aos demais agentes oxidantes. Mais uma vez, o catalisador E11 foi o que apresentou maior estabilidade quanto à presença de  $SO_2$ . Pode-se observar ainda, que em baixas temperaturas, o aumento do teor de Ir favorece o aumento tanto a conversão de CO quanto a da seletividade a  $CO_2$ .

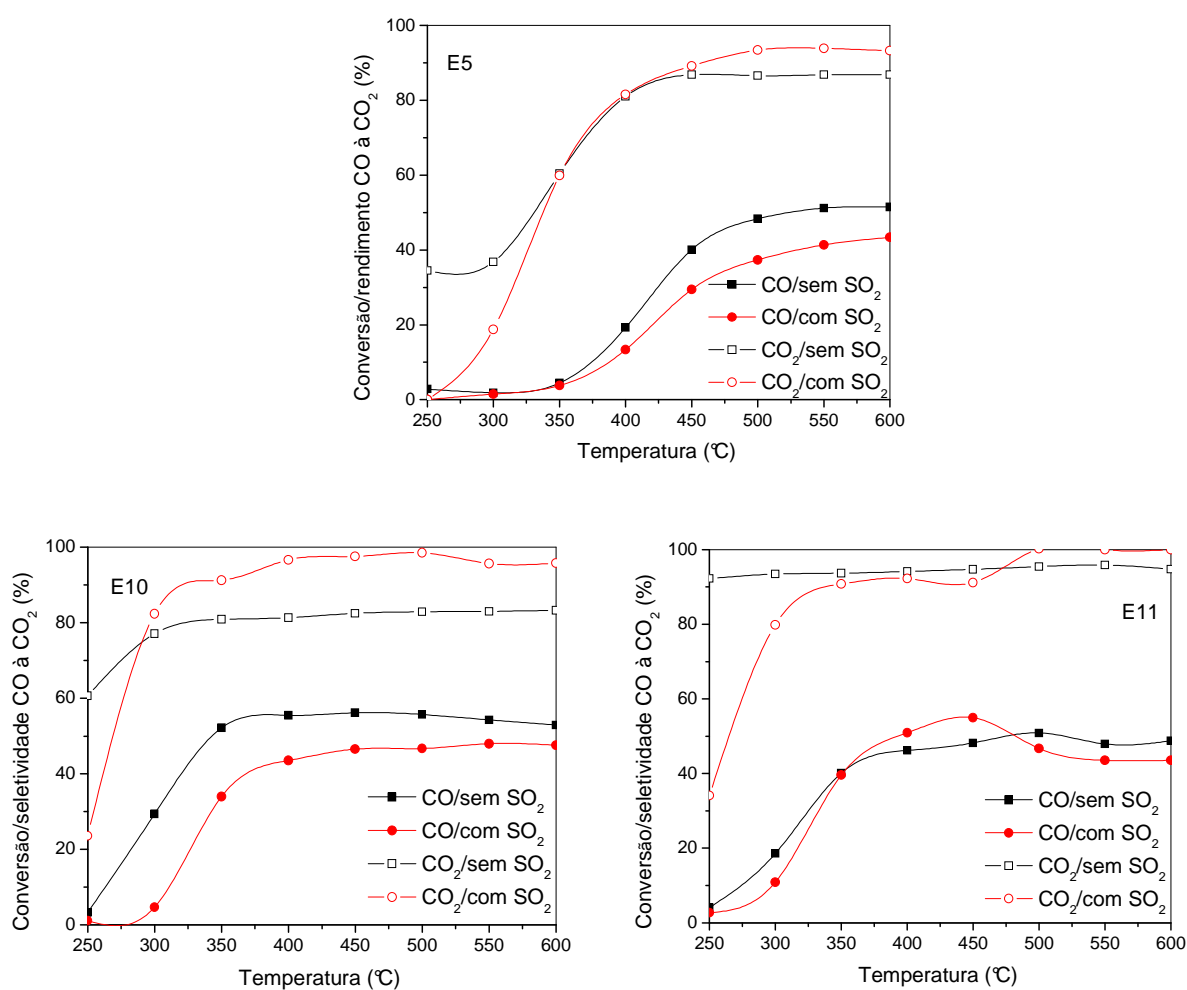


Figura 25. Conversão de CO e seletividade a  $CO_2$  dos catalisadores EX (X = 5, 10 e 11) na ausência e presença de  $SO_2$ : 5.000ppm NO, 5% CO, 1%  $O_2$ , 500ppm de  $SO_2$ ,

10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , GHSV =  $120.000\text{ h}^{-1}$ .

Esse comportamento, quanto ao efeito do aumento do teor de Ir em catalisadores para essa reação em específico, já tinha sido observado anteriormente por Iliopoulou *et al.*<sup>53</sup>, onde eles verificaram que o aumento do teor de Ir em seus aditivos catalíticos resultou num aumento da conversão de CO com uma diminuição na redução de NO.

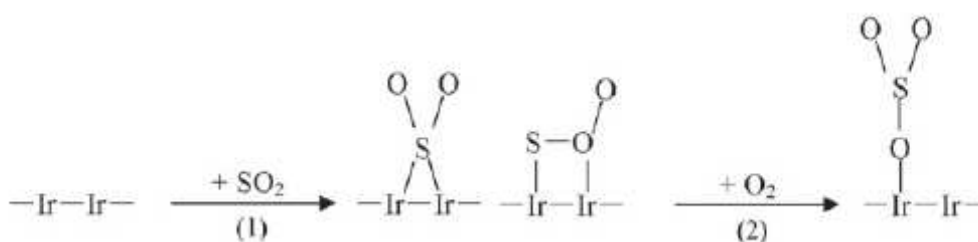
O efeito promotor do Ir, introduzido através do método de combustão no suporte, na redução de NO com CO pode ser observado nos resultados de atividade catalítica dos catalisadores E6 e E7, Figura 26. A presença de  $\text{SO}_2$  no meio reacional aumentou a atividade desses catalisadores em toda região de temperaturas investigadas em comparação com os catalisadores sem Ir na presença de  $\text{SO}_2$  (Figura 24). Na faixa de temperatura de  $300 - 400^\circ\text{C}$ , o catalisador E6 apresentou a maior atividade de todos na redução de NO. No entanto, a partir de  $450^\circ\text{C}$  o catalisador mais ativo da série na presença de  $\text{SO}_2$  foi o E7, o qual possui o maior teor de Ir, o que demonstra o efeito promotor do Ir na redução de NO com CO na presença de  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$ .

Conforme dito anteriormente, por Haneda<sup>57</sup>, para que ocorra a redução de NO com CO sobre catalisadores de Ir suportados é necessário à presença de principalmente sítios de  $\text{Ir}^0$  estáveis. Logo, a presença de  $\text{SO}_2$  no meio reacional não é apenas estabilizar  $\text{Ir}^0$  já existentes e sim também gerar esses sítios, principalmente em atmosferas oxidantes. Segundo os autores, um dos mecanismos disso ocorrer seria através das seguintes reações:



Ou seja, após a dissociação do  $\text{SO}_2$  adsorvido sobre  $\text{Ir}^0$ , o enxofre residual reagiria, numa segunda etapa, com o oxigênio na superfície do irídio restaurando assim sua forma metálica<sup>55, 57</sup>.

Outro mecanismo (Esquema 2) para a interação de  $\text{SO}_2$  com a fase ativa do catalisador, que de certa forma está relacionado ao anterior e explica a formação de  $\text{SO}_3$ , foi desenvolvido por Inomata *et al.*<sup>104</sup>, o qual foi proposto através de uma série de reações de NO com CO na presença de  $\text{O}_2$  e  $\text{SO}_2$  sobre catalisadores de Ir/ $\text{WO}_3$ . Segundo esse mecanismo, na presença de  $\text{SO}_2$ , os sítios de  $\text{Ir}^0$  podem ser ocupados por essas espécies, o que diminui o número de sítios disponíveis para que a adsorção de NO e CO ocorra, diminuindo dessa forma, a atividade do catalisador. No entanto, na presença de  $\text{O}_2$ , essas espécies são oxidadas liberando o sítio ativo, o que diminui o efeito inibidor da reação devido à presença de  $\text{SO}_2$ . A influência do  $\text{O}_2$  no meio reacional será abordada mais adiante.



Esquema 2. Interação do  $\text{SO}_2$  com os sítios metálicos do catalisador.

Os resultados obtidos para os catalisadores E6 e E7 nos testes com  $\text{SO}_2$  sugerem que a introdução de In na alumina previne a oxidação da fase ativa

metálica ( $\text{Ir}^0$ ) evitando assim a formação da fase  $\text{IrO}_2$ , a qual é inativa nas condições reacionais<sup>62</sup>.

A eficiência do método de síntese de combustão no preparo dos suportes pode ser evidenciada observando o desempenho catalítico (Figura 26) dos catalisadores E6 e E8, os quais foram projetados para terem o mesmo teor de todos os metais. Quando o ensaio catalítico foi realizado na presença de  $\text{SO}_2$ , o catalisador E8 sofre desativação em toda região de temperatura investigada, comportamento esse muito parecido com os que não possuíam In.

Através da Figura 27, pode-se verificar que os catalisadores E6 e E7 mais uma vez apresentaram melhor desempenho frente ao E8 na presença de  $\text{SO}_2$  agora com relação à conversão de CO à  $\text{CO}_2$ . Mais uma vez, vale ressaltar que os resultados de conversão de CO foram ótimos, uma vez que o CO está presente em excesso, logo, não há reagente suficiente para oxidá-lo completamente. A seletividade a  $\text{CO}_2$  apresentada para os catalisadores E6 e E7 ficou em torno de 90% em praticamente toda região de temperatura investigada, enquanto que para o E8 atingiu essa seletividade a partir de  $450^\circ\text{C}$ .

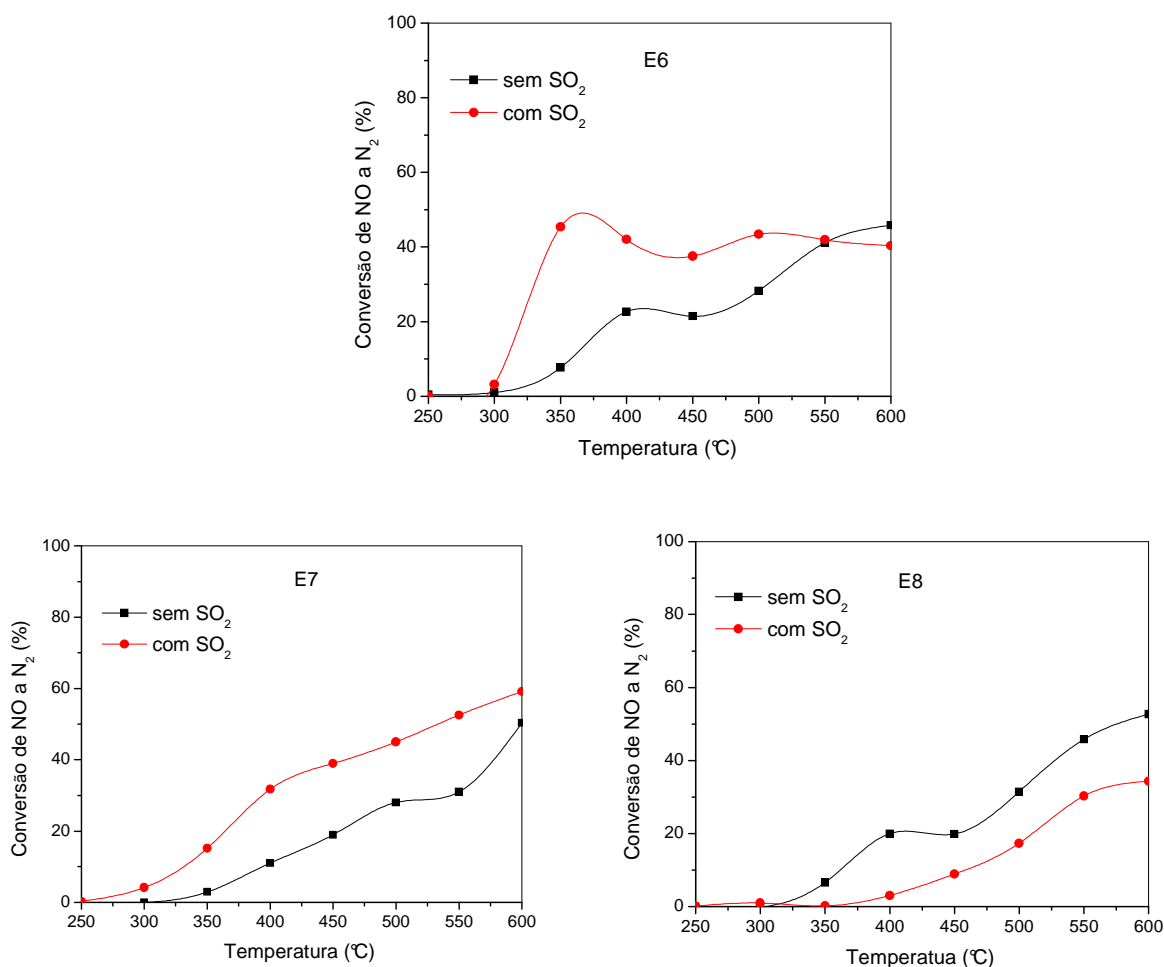


Figura 26. Conversão de NO a N<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 6, 7 e 8), na ausência e presença de SO<sub>2</sub>. 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 500ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

De uma forma geral, pode-se observar que os catalisadores E10 e E11, os quais possuem maiores teores de Ir, foram os que apresentaram melhores resultados na conversão de CO, tanto na presença quanto na ausência de SO<sub>2</sub> em baixas temperaturas. No entanto, deve-se destacar o efeito promotor dos catalisadores contendo In, preparados utilizando os suportes obtidos por combustão, nos testes realizados com SO<sub>2</sub>. A presença de In aumentou a atividade dos catalisadores, muito provavelmente, através da estabilização dos sítios ativos (Ir<sup>0</sup>) evitando a sua oxidação a IrO<sub>2</sub>.

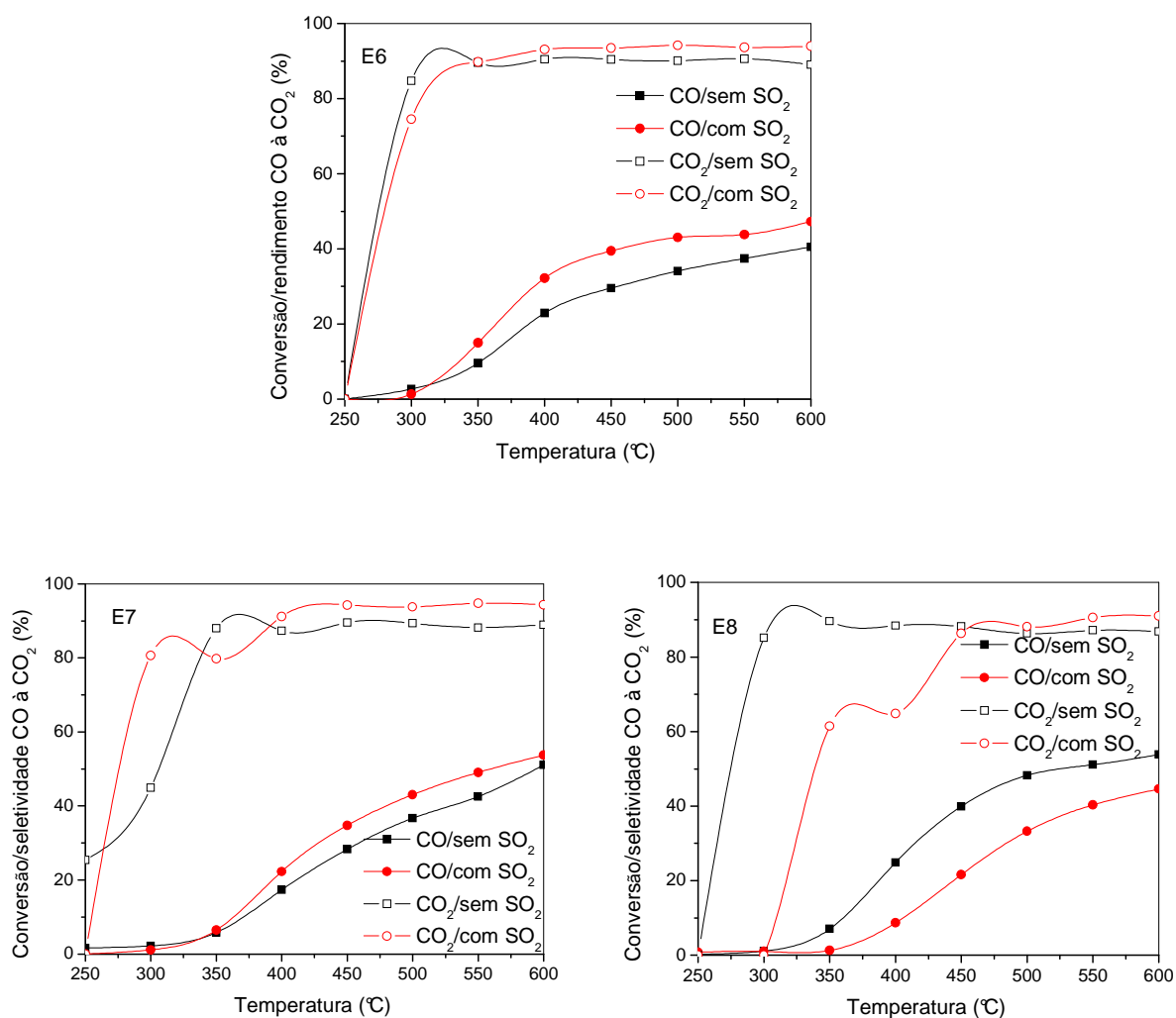


Figura 27. Conversão de CO e rendimento a CO<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 6, 7 e 8) na ausência e presença de SO<sub>2</sub>: 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 500ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

### 8.7.3 Análise por FTIR pós-teste com SO<sub>2</sub>

Análises de espectroscopia no infravermelho dos catalisadores foram feitas após o teste de NO com CO na presença de SO<sub>2</sub>, com o objetivo de se verificar a ocorrência de possíveis alterações na estrutura dos mesmos (Figuras 28).

Pode-se observar, fazendo-se uma comparação com a Figura 15, que não houve mudanças significativas na estrutura dos catalisadores mesmo após os testes na presença de  $\text{SO}_2$ . No entanto, em todos os catalisadores surgiu uma banda em torno de  $1400\text{cm}^{-1}$ , a qual foi atribuída ao modo de vibração de  $\nu(\text{S}=\text{O})$  das espécies de sulfato adsorvido sobre a alumina<sup>101, 102, 103</sup>. Essa banda de vibração presente em todos catalisadores, serviu pra comprovar a presença de espécies de enxofre adsorvidas, conforme foi verificado na análise de EDX realizada pós-testes com  $\text{SO}_2$ .

As bandas de vibração na região de  $1640\text{cm}^{-1}$ , presente em todos os catalisadores, foram atribuídas a deformação angular da água ( $\delta\text{-H}_2\text{O}$ ), sendo essa adsorvida durante o teste catalítico<sup>81</sup>.

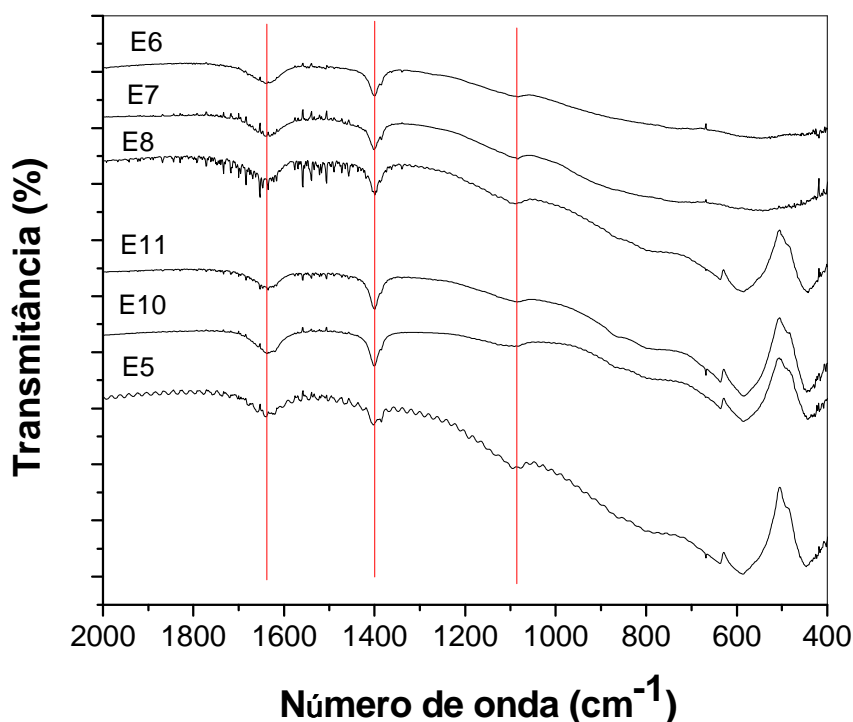


Figura 28. FTIR dos catalisadores pós-testes catalíticos na presença de  $\text{SO}_2$ .



Pode-se observar também, o aumento da intensidade de uma banda de vibração centrada em torno de  $1090\text{cm}^{-1}$ , referente à banda  $\delta_{\text{S}}\text{Al-O-H}$ . Essa banda serve para comprovar a substituição dos íons  $\text{Cl}^-$  residuais pelos íons  $\text{OH}^-$  nas superfícies dos catalisadores. O surgimento dessa banda está diretamente ligado à diminuição do teor de cloro residual após teste catalítico, o qual foi mostrado na Tabela 12.

#### 8.7.4 Efeito do teor de $\text{SO}_2$

Com o intuito de se avaliar a influência do teor de  $\text{SO}_2$  no meio reacional, foi realizado um teste com 100ppm de  $\text{SO}_2$ , ao invés de 500ppm, para os dois catalisadores mais ativos da série, com e sem In (E7 e E5, respectivamente), os quais possuem teores de Ir, 0,13 e 0,09%, respectivamente. Através da Figura 29, pôde-se corroborar que no catalisador sem In (E5), a presença de  $\text{SO}_2$  inibe a reação de NO com CO mesmo na presença de  $\text{O}_2$ , enquanto para o que possui In (E7), a atividade aumenta. Na presença de 100ppm de  $\text{SO}_2$  a redução máxima de NO para o catalisador E5 foi de 79% a  $600^\circ\text{C}$ , sendo que ao se aumentar o teor para 500ppm a redução caiu para 59% na mesma temperatura. Já para o catalisador E7 o efeito foi contrário. Quando a composição de entrada possuía apenas 100ppm de  $\text{SO}_2$  a redução de NO foi de no máximo 44% a  $600^\circ\text{C}$ , no entanto, quando a concentração de  $\text{SO}_2$  passou para 500ppm, a redução atingiu 59% na mesma temperatura, atingindo, portanto, a mesma redução apresentada pelo E5. O comportamento apresentado para o catalisador E7 sugere que os sítios cataliticamente ativos para redução de NO são gerados pela interação com a coexistência de  $\text{SO}_2$  na superfície do catalisador<sup>58</sup>.

Com essa avaliação foi possível verificar claramente o quanto o teor de enxofre contido na carga pode influenciar na atividade do catalisador, seja aumentando ou diminuindo a atividade dos mesmos a depender de suas características estruturais.

Com relação à conversão do CO, pode-se observar que para o catalisador E5, a diminuição do teor de SO<sub>2</sub> resultou num aumento da atividade do mesmo, o que de certa forma já era esperado, já que a conversão de NO também aumentou. No entanto, para o E7, o efeito da diminuição do teor de SO<sub>2</sub> não afetou significativamente a conversão de CO, mantendo-se praticamente constante. A conversão máxima de CO para o E5 foi de 60% em 600°C quando o teor de SO<sub>2</sub> era de 100ppm, enquanto que para o E7, a conversão foi de 54% tanto para 100ppm quanto para 500ppm de SO<sub>2</sub> na mesma temperatura. No entanto, pode-se observar que quando o teor de SO<sub>2</sub> na entrada era de 500ppm a conversão máxima para o E5 foi de 43%.

Com relação à seletividade a CO<sub>2</sub>, pode-se observar que o aumento do teor de SO<sub>2</sub> favoreceu ao aumento da mesma para ambos os catalisadores a partir de 400°C, atingindo mais de 90% para os dois catalisadores.

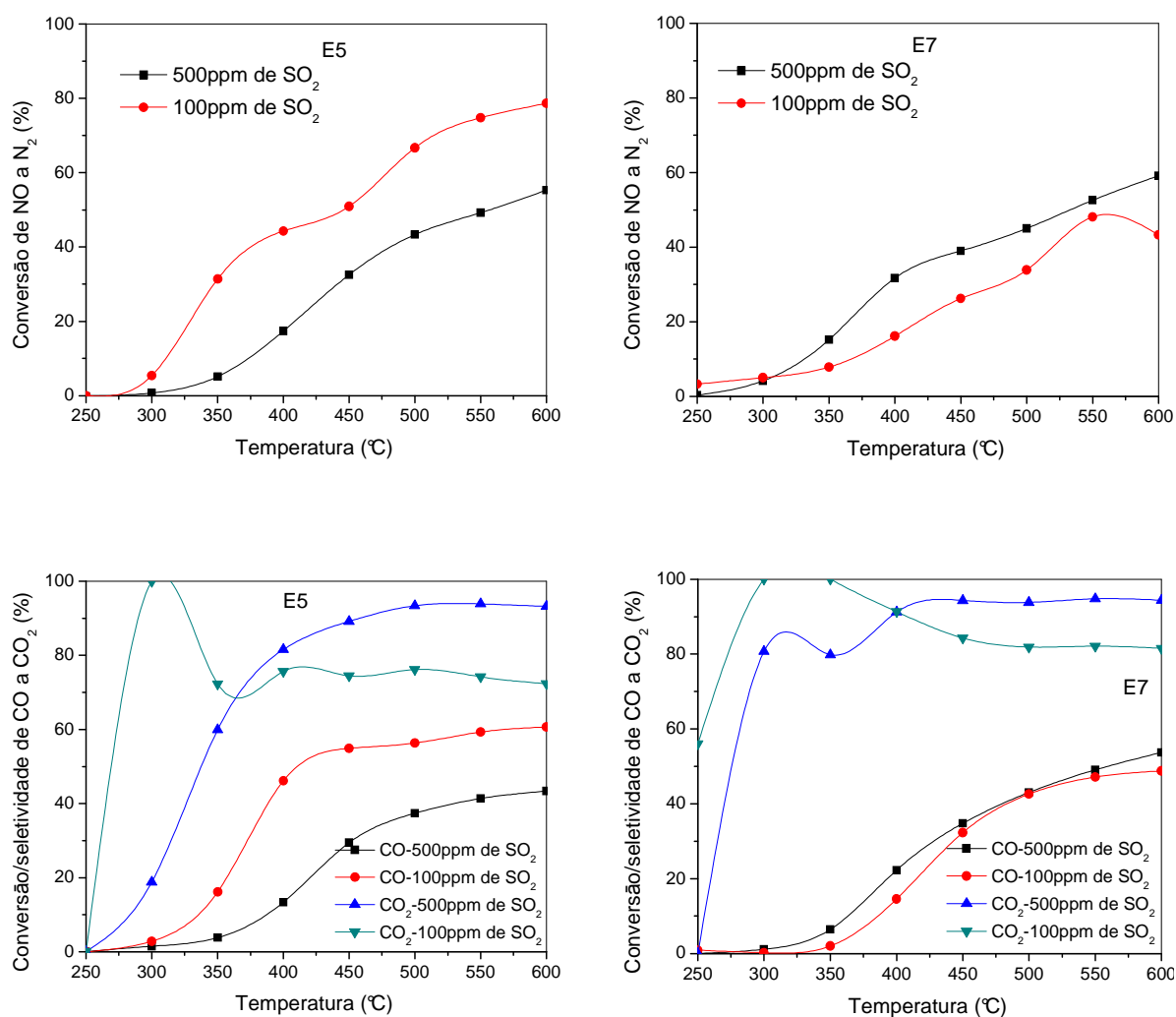


Figura 29. Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão/seletividade de CO a CO<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 7): 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 500 ou 100ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

### 8.7.5 Influência do oxigênio no meio reacional

A Figura 30 mostra o efeito da ausência de O<sub>2</sub> na redução de NO com CO, na presença e ausência de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> no meio reacional. Os testes foram realizados nas mesmas condições dos anteriores, sendo que a única diferença foi à

ausência de  $O_2$ . Os catalisadores escolhidos para os testes foram aqueles com o mesmo teor de Ir teórico, preparados utilizando os suportes obtidos pelo método da combustão (E5, E6 e E7), com a finalidade de se verificar o efeito promotor de Ir na ausência de  $O_2$ .

Pode-se observar que o catalisador E5 apresentou alta atividade na redução de NO, tanto na presença de  $H_2O$ , quanto na ausência de  $H_2O$  e  $SO_2$ . De acordo com Haneda *et al.*<sup>57</sup>, utilizando análises de DRX e espectroscopia Raman, a alta atividade na presença de  $H_2O$  obtida pelos catalisadores do tipo Ir/ $WO_3$ / $SiO_2$  não é devido a participação dessa como reagente. Segundo os autores a função da  $H_2O$  está na regeneração e/ou estabilização dos sítios de Ir metálicos gerados durante a etapa de pré-tratamento com He a  $600^\circ C$ . Essa geração e/ou estabilização dos sítios de  $Ir^0$  ocorreria devido à presença de  $H_2$  gerado *in situ* via reação de WGS. Na ausência de  $H_2O$  e  $SO_2$  a conversão de NO a  $N_2$  atingiu 70% em  $400 - 450^\circ C$ .

Ainda com relação ao catalisador E5, pode-se observar que a introdução de  $SO_2$  no meio reacional resultou numa significativa redução da atividade do catalisador, podendo-se até dizer que foi quase que totalmente desativado. Comportamento bem parecido, foi observado por Inomata *et al.*<sup>104</sup>, os quais avaliando a atividade de um catalisador contendo 5% de Ir em  $WO_3$ , verificaram que na ausência de  $O_2$  os mesmos sofriam desativação. Esse efeito foi atribuído à capacidade de  $O_2$  oxidar o  $SO_2$  no sítio liberando-o, muito provavelmente na forma de  $SO_3$  (conforme mecanismo mostrado anteriormente), e regenerando o mesmo.

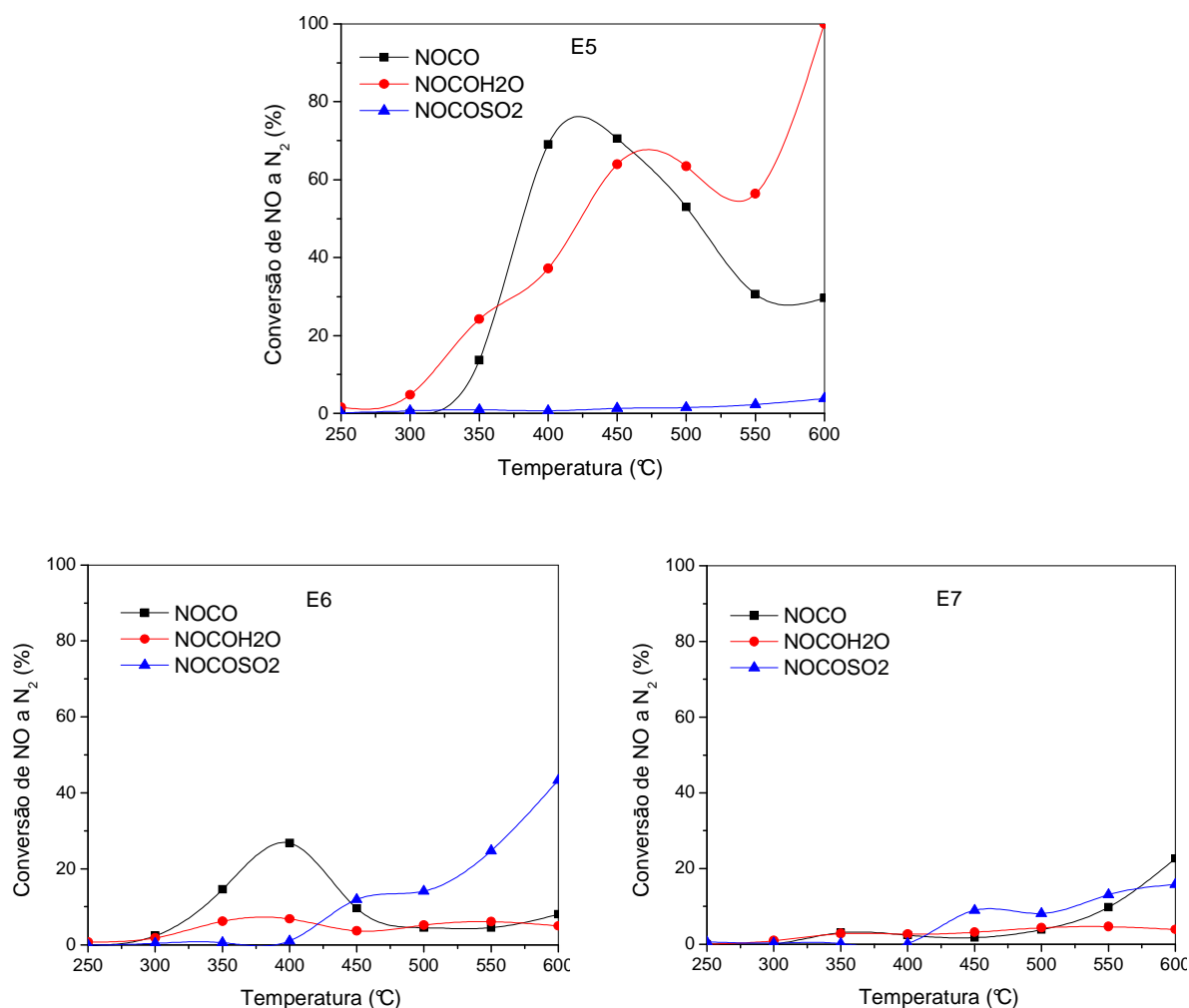


Figura 30. Conversão de NO a N<sub>2</sub> dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7) na ausência e na presença de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>: 5.000ppm NO, 5% CO, 500ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

Com relação aos catalisadores contendo In, pode-se observar que para os dois catalisadores testados a conversão de NO a N<sub>2</sub> foi relativamente baixa em toda região de temperatura investigada, tanto na ausência como na presença de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. No entanto, verificou-se que mesmo sem a presença de O<sub>2</sub> no meio reacional, o catalisador E6 apresentou um aumento na atividade a partir de 450°C na presença de SO<sub>2</sub>, mais uma vez demonstrando o efeito promotor do In presente no catalisador. O aumento do teor de In (E7) não resultou num aumento da atividade

em nenhum dos casos estudados, apresentando apenas um leve aumento na atividade do catalisador quando o mesmo foi exposto à presença de  $\text{SO}_2$ , demonstrando que com o aumento do teor de In o catalisador se torna mais sensível à ausência de  $\text{O}_2$ .

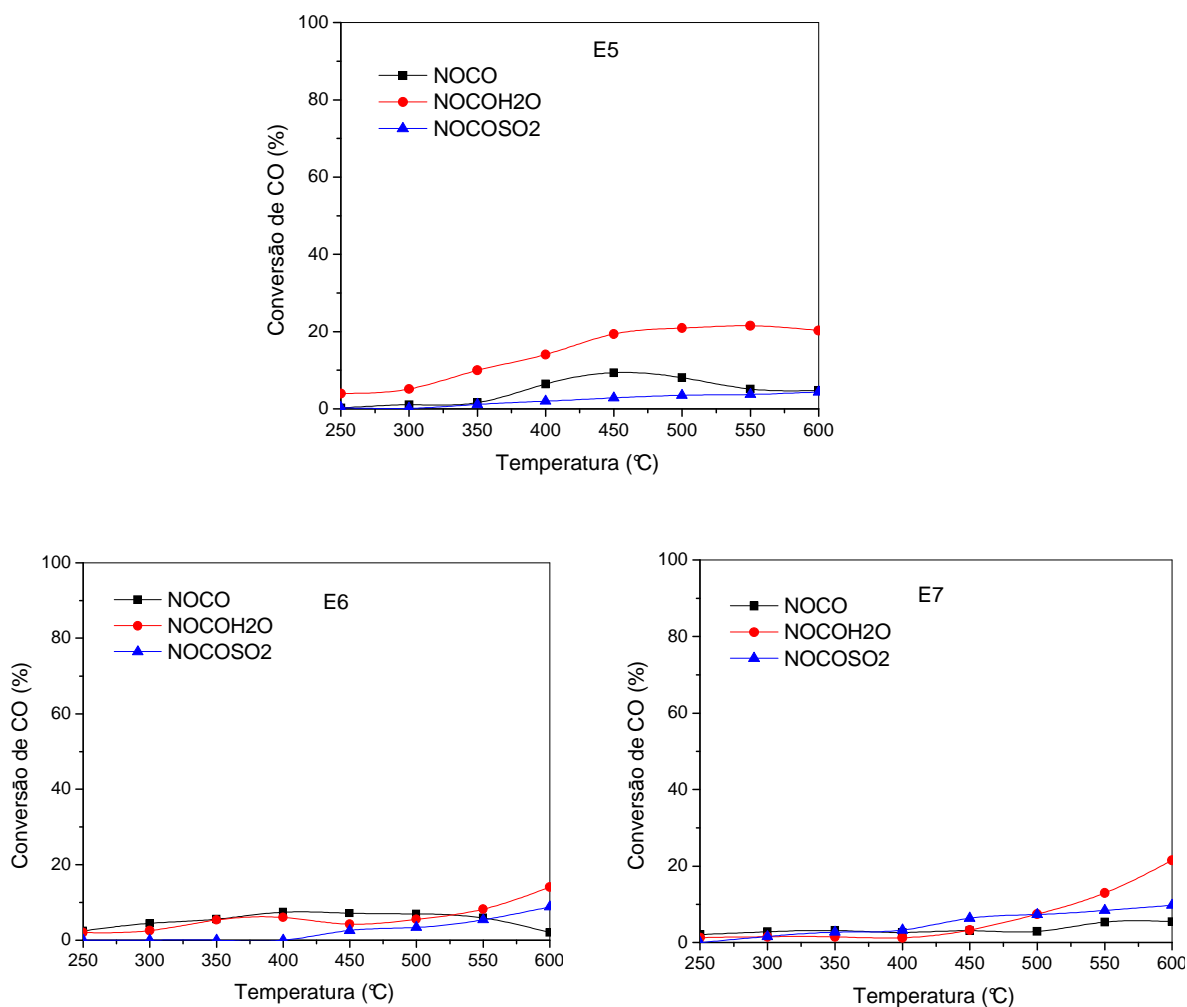


Figura 31. Conversão de CO dos catalisadores EX (X = 5, 6, 7) na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ : 5.000ppm NO, 5% CO, 500ppm de  $\text{SO}_2$ , 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , GHSV =  $120.000\text{ h}^{-1}$ .

A ausência de  $\text{O}_2$  teve efeito negativo mais significativo, no que diz respeito à conversão de CO para todos os catalisadores, conforme pode ser observado na Figura 31. Apenas o catalisador E5 apresentou uma pequena

atividade na conversão de CO, máximo de 10 e 20%, na ausência de H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> e na presença apenas de H<sub>2</sub>O, respectivamente. Esse comportamento está diretamente ligado à conversão de NO obtida por esse catalisador, Figura 30. A ausência de O<sub>2</sub> no meio reacional resultou na perda da atividade com relação à conversão de CO dos catalisadores contendo In.

Para comprovar efeito promotor e do teor de O<sub>2</sub> na redução de NO com CO, realizou-se testes utilizando como base as condições de experimento iniciais de teste catalítico, variando o teor de O<sub>2</sub> de 0 a 1%. Para esse teste, foram utilizados os catalisadores mais ativos na presença de SO<sub>2</sub>, E5 e E7, os quais possuem praticamente o mesmo teor de Ir (~0,1%). Os resultados estão apresentados na Figura 32. Pode-se observar que, para os dois catalisadores a presença de O<sub>2</sub> no meio reacional aumenta a atividade de ambos. Para o catalisador sem In (E5), a introdução de apenas 0,2% foi suficiente para aumentar significativamente a conversão de NO a N<sub>2</sub>, um aumento que atingiu aproximadamente 50% em 600°C, sendo que para essa concentração de O<sub>2</sub> de entrada não foi suficiente para melhorar a atividade do E7, o que pode estar diretamente ligado às características isolantes do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, e conforme já havia sido verificada anteriormente, a presença de 1% de O<sub>2</sub> resultou num aumento da atividade do catalisador E7, superando a do E5. Essa melhor atividade se deve a presença de In no catalisador E7, o qual muito provavelmente, estabiliza os sítios de Ir<sup>0</sup> (sítios ativos da reação), evitando sua oxidação a IrO<sub>2</sub>.

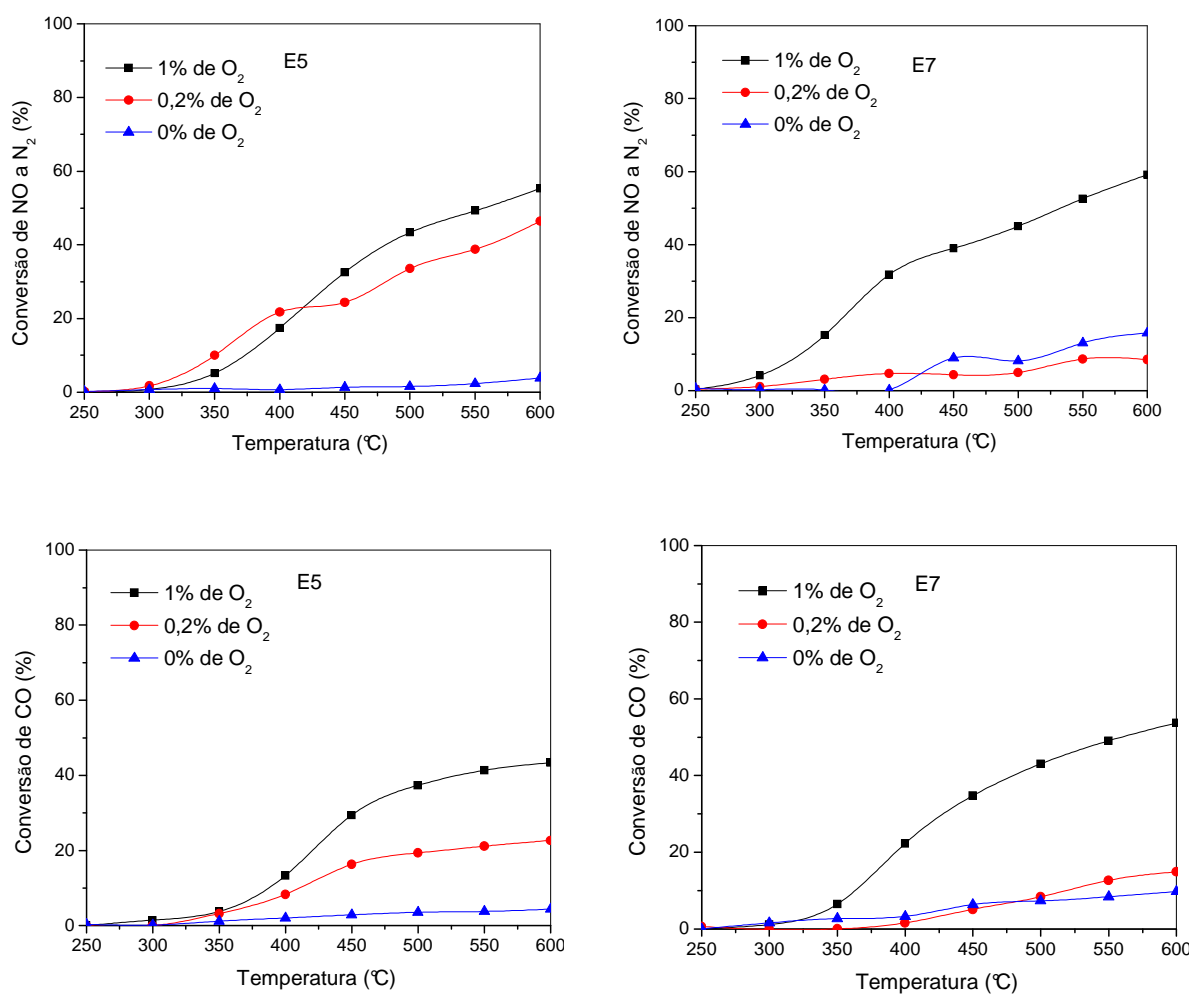


Figura 32. Conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO dos catalisadores EX (X = 5, 7) na presença de H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>: 5.000ppm NO, 5% CO, 1,0; 0,2 e 0% de O<sub>2</sub>, 500ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

Do mesmo modo que aconteceu com a redução de NO a N<sub>2</sub>, ocorreu na oxidação de CO, ou seja, para o catalisador sem In, apenas 0,2% de O<sub>2</sub> foi suficiente para aumentar a oxidação do CO, o que está diretamente ligado à redução de NO. Enquanto que, na presença de In um aumento significativo só foi verificado a partir de 1% de O<sub>2</sub> no meio reacional. Isso nos sugere que, o efeito promotor do SO<sub>2</sub> na redução de NO na presença de In, só ocorre na presença de uma determinada quantidade de O<sub>2</sub> no meio para oxidar as espécies de enxofre adsorvidas devido, conforme dito anteriormente, as características isolantes do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



### 8.7.6 Efeito do pré-tratamento

Com o intuito de se verificar o efeito do ambiente químico durante o pré-tratamento na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, realizou-se também um teste com o catalisador E5, um dos mais ativos da série, pré-tratando-o com H<sub>2</sub> (40% H<sub>2</sub>/He) por 1h, sob fluxo de 30mL.min<sup>-1</sup> a 300°C.

Através da Figura 33, pode-se observar que houve um aumento da atividade do catalisador em decorrência do pré-tratamento em atmosfera redutora (H<sub>2</sub>). Esses resultados sugerem que, para a redução de NO com CO se faz necessário à presença de sítios de irídio na forma metálica<sup>105</sup>.

A conversão a N<sub>2</sub> atingiu cerca de 80% em 600°C quando o pré-tratamento foi conduzido sobre atmosfera de H<sub>2</sub>, contra 55% quando o pré-tratamento foi realizado com He. Pelo perfil da curva, sugere-se que existe uma tendência de aumento da atividade com o aumento da temperatura mesmo acima de 600°C, temperatura máxima do teste. Isso demonstra a alta estabilidade hidrotérmica apresentada por este catalisador.

No entanto, o teste foi realizado na presença de O<sub>2</sub>, logo o catalisador deve estar parcialmente oxidado ou deve haver uma fração Ir<sup>0</sup>/Ir<sup>4+</sup> que determina a atividade do catalisador. Alguns autores<sup>58, 62</sup> sugerem que sítios Ir<sup>0</sup>/IrO<sub>2</sub> são os centros de atividade para a redução de NO com CO.

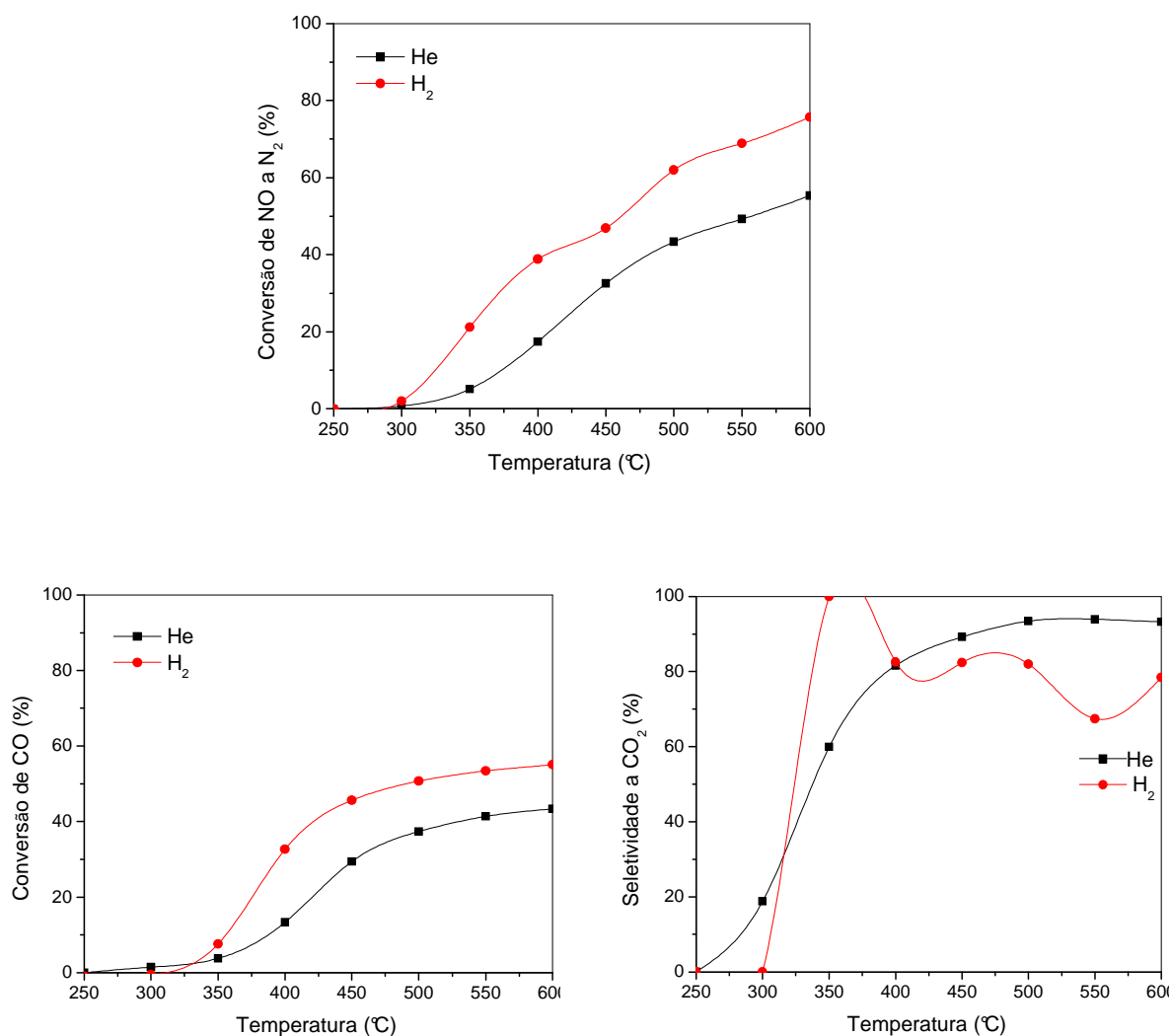


Figura 33. Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão/seletividade de CO a CO<sub>2</sub> dos catalisadores E5 presença de SO<sub>2</sub>. 5.000ppm NO, 5% CO, 1% O<sub>2</sub>, 500ppm de SO<sub>2</sub>, 10% vapor d'água e balanço em He, com vazão total de 200mL.min<sup>-1</sup>, GHSV = 120.000 h<sup>-1</sup>.

## 9.0 Conclusões

Catalisadores de irídio suportado em aluminas modificadas com índio utilizando, sendo os suportes obtidos pelo método de combustão, mostraram-se ativos na redução catalítica de NO com CO na presença de O<sub>2</sub>, vapor d'água e SO<sub>2</sub>, operando sob alta velocidade espacial.

A presença de In favoreceu a formação de espécies de Ir com mais forte interação com o suporte, provavelmente devido à formação de partículas grandes de Ir, resultando em maiores temperaturas de redução de IrO<sub>2</sub> à Ir<sup>0</sup>. De acordo com a literatura, os centros ativos metálicos para a redução de NO são Ir<sup>0</sup>.

Através da avaliação do efeito do teor de Ir na redução de NO com CO na presença de O<sub>2</sub> e vapor d'água, para os catalisadores sem In, verificou-se uma forte relação da atividade com o teor metálico, no que diz respeito à redução de NO. O catalisador com menor teor metálico (E5) foi o que apresentou maior atividade para redução de NO, enquanto os com maiores teores (E10 e E11) favoreceram a oxidação de CO. Esses resultados estão de acordo a trabalho prévios presentes na literatura aberta.

Os catalisadores contendo In (E6, E7 e E8), apresentaram de uma forma geral, uma atividade bem parecida entre si na redução de NO a N<sub>2</sub>. A menor atividade apresentada pelos catalisadores contendo In pode ser explicada levando em consideração que nesses materiais existem In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um óxido isolante, o qual não possui a capacidade de quimissorver O<sub>2</sub> nem CO, apenas H<sub>2</sub>O, e segundo o mecanismo proposto por vários pesquisadores, oxigênio adsorvido na superfície do catalisador contribui na formação de possíveis espécies intermediárias da reação na redução de NO.

Nos testes feitos na presença de  $\text{SO}_2$  no meio reacional, todos os catalisadores sem In foram parcialmente desativados. Essa desativação foi atribuída principalmente à adsorção de espécies de enxofre sobre irídio metálico, os quais são os sítios ativos da reação. No entanto, verificou-se que com o aumento do teor de Ir ocorre uma maior resistência à desativação por parte de  $\text{SO}_2$ . Já para os catalisadores contendo In, a presença de  $\text{SO}_2$  aumentou a atividade dos catalisadores preparados utilizando os suportes obtidos pelo método da combustão. O efeito promotor de In nos catalisadores na presença de  $\text{SO}_2$  foi atribuído não somente à estabilização de  $\text{Ir}^0$  já existentes e sim também à geração desses sítios, principalmente, em atmosferas oxidantes. Os resultados obtidos para os catalisadores E6 e E7 nos testes com  $\text{SO}_2$  sugerem que a introdução de In na alumina previne a oxidação da fase ativa metálica ( $\text{Ir}^0$ ) evitando assim a formação da fase  $\text{IrO}_2$ , a qual é inativa nas condições reacionais.

Após realização dos testes com  $\text{SO}_2$ , através de análises por infravermelho, foi possível verificar, para todos os catalisadores, bandas de vibração referentes à  $\nu(\text{S}=\text{O})$  de espécies de enxofre adsorvidas na superfície dos catalisadores, provavelmente referente às espécies de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esses resultados serviram para confirmar os dados obtidos através de análises por EDX após o teste.

A influência do teor de  $\text{SO}_2$  também foi verificada para todos os catalisadores. Com esses testes foi possível verificar que o aumento do teor de  $\text{SO}_2$  de 100 para 500ppm no meio reacional, desativa os catalisadores sem In, enquanto que, os que continham sofriam um aumento na atividade com relação à redução de NO.

A influência da presença de  $\text{O}_2$  no meio reacional foi avaliada para os catalisadores E5 e E7. Os testes foram realizados na presença de  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Foi

possível verificar para os dois catalisadores, que a ausência de  $O_2$  reduz significativamente a atividade dos mesmos. Esse efeito foi atribuído à capacidade de  $O_2$  oxidar o  $SO_2$  no sítio liberando-o, muito provavelmente, na forma de  $SO_3$  (conforme mecanismo mostrado anteriormente), regenerando dessa forma o centro ativo. Para o catalisador E5 verificou-se que apenas 0,2% de  $O_2$  foi suficiente para aumentar a atividade do catalisador com relação redução de NO.

A conversão de CO a  $CO_2$  foi alta em toda a região de temperaturas investigadas, tanto na presença como ausência de  $SO_2$  para todos os catalisadores, mesmo realizando os testes catalíticos com excesso de CO, não sendo observada a formação de subprodutos.

Testes para verificar o efeito do pré-tratamento na redução de NO com CO na presença de  $O_2$  e  $SO_2$  foram realizados para o catalisador E5, praticamente o mais ativo de todos. Foi possível verificar um aumento na atividade do catalisador quando o mesmo foi pré-tratado com  $H_2$ . Esses resultados sugerem que, para a redução de NO com CO se faz necessário, a presença de sítios de irídio na forma metálica.

O desempenho de todos os catalisadores foi superior a muitos resultados encontrados na literatura. Além disso, é preciso considerar que os testes catalíticos foram realizados em condições hidrotérmicas mais rigorosas e operando com velocidade espacial maior.

## 10.0 Considerações Finais

Após análise dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se sugerir a aplicação dos catalisadores aqui obtidos para a redução de NO com CO em plantas de regeneração de FCC. Sendo os dois catalisadores mais promissores da série o E7 e E5 (com e sem In, respectivamente), os quais possuem teores de Ir igual a 0,13 e 0,09%, respectivamente.

No entanto, se faz necessário à realização de alguns estudos com a finalidade de se esclarecer alguns dos resultados obtidos, como:

- Análises de área e dispersão metálica;
- Análise detalhada do efluente do reator, para verificação de possíveis subprodutos;
- Testes de longa duração;
- Verificar a influência do teor de Ir nos catalisadores contendo In;
- Análise por DRX após teste catalítico para verificação de possíveis mudanças estruturais nos catalisadores.

## 10.0 Referências

---

- <sup>1</sup> BASF CATALYSTS LLC (US). Matheson David Stockwell. FCC additive for parcial and full burn NO<sub>x</sub> control. WO 2007/064510 A1, 07 de junho de 2007.
- <sup>2</sup> CHENG, W.-C.; KIM, A. W.; PETERS, X. Z.; RAJAGOPALAN, K. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1 e 2) (1998) 39.
- <sup>3</sup> FORZATTI, P.; Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis. *Appl. Catal. A.* 222 (2001) 221.
- <sup>4</sup> BARTH, J.-O.; JENTYS, A.; ILIOPOULOU, E. F.; VASALOS, I. A.; LERCHER, J. A. Novel derivative of MCM-36 as catalyst for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams. *J. Catal.* 227 (2004) 117.
- <sup>5</sup> ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; NALBANDIAN, L.; VASALOS, I. A.; BARTH, J.-O.; LERCHER, J. A. Ir-based additives for NO reduction and CO oxidation in the FCC regenerator: Evaluation, characterization and mechanistic studies, *Appl. Catal. B: Environm* 60 (2005) 277.
- <sup>6</sup> PROTOCOLO DE QUIOTO, Editado e traduzido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia com o apoio do Ministério das Relações Exteriores da República Federativa do Brasil.
- <sup>7</sup> RONCOLATTO, R. E. Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisador. 2007. 187p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. RJ.
- <sup>8</sup> HARDING, R. H.; PETERS, A. W.; NEE, J. R. D. New developments in FCC catalyst technology. *Appl. Catal. A.* 221 (2001) 389.
- <sup>9</sup> Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth Edition, Volume 11. John Wiley & Sons, Inc., 888 pp. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N. J. USA. (2005).
- <sup>10</sup> CARVALHO, M. C. N. A.; MORGADO Jr., E.; CERQUEIRA H. S.; RESENDE, N. S.; SCHMAL, M. Behavior of Fresh and Deactivated Combustion Promoter Additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3133.

- 
- <sup>11</sup> PENTEADO, J. C.; NEGRÃO, C. O. R.; ROSSI, L. F. S. Modelagem de regeneradores em leito fluidizado de unidades de FCC. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás.
- <sup>12</sup> BOUZIDEN, G. D.; GENTILE, J. K.; KUNZ, R. G. Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> from Fluid Catalytic Cracking – Case Study: BP Whiting Refinery. National Environmental & Safety Conference. Abril 2002, New Orleans, LA.
- <sup>13</sup> PRAXAIR TECHNOLOGY, INC. Lee Rosen, Kuang-Tsai Wu, Mushtaq M. Ahmed. Reduction of CO and NO<sub>x</sub> in regenerator flue gas. WO 2007/075397 A1, 05 de julho de 2007.
- <sup>14</sup> COSTA, A. F.; PINTO, J. C.; SALIM, V. M. M.; KARAM, J. C. Preparo de Catalisadores de FCC modificados com siloxanos para redução do índice de atrito e aumento da acessibilidade. Bol. téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 47 (2/4): 255 - 265, abr./dez. 2004.
- <sup>15</sup> EFTHIMIADIS, E. A.; ILIOPOULOU, E. F.; LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; VASALOS, I. A. NO Reduction Studies in the FCC Process. Evaluation of NO Reduction Additives for FCCU in Bench- and Pilot Plant-Scale Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5401.
- <sup>16</sup> LUO, L.; RAINER, D.; GONZALEZ, J. A. Laboratory deactivation testing for the stability of FCC CO combustion promoters. *Appl. Catal. B* 72 (2007) 212.
- <sup>17</sup> STEVENSON, S. A.; SOCHA, R. F.; MATHIAS, M. F. Modeling of NO<sub>x</sub> emissions from the laboratory regeneration of spent fluid catalytic cracking catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2966.
- <sup>18</sup> MOBIL OIL CORPORATION. Tai-Sheng Chou. FCC process with fines tolerant SCR reactor. US 05413699A, 09 de maio de 1995.
- <sup>19</sup> SADEGHBEIGI, R.; Fluid catalytic cracking handbook 2<sup>nd</sup> ed. Gulf Professional Publishing, 2000.
- <sup>20</sup> BRUHIN, T.; McELHINEY, G.; BOURDILLON, G.; DIDDAMS, P. A. Catalytic Solutions for FCC Unit Emissions. World Petroleum Congress, 2003, p.144.
- <sup>21</sup> ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; VASALOS, I. A.; BARTH, J.-O.; LERCHER, J. A. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst. *Appl. Catal. B* 47 (2004) 165.



- 
- <sup>22</sup> ROSSER, F. S.; SCHNAITH, M. W.; WALKER, P. D. Integrated view to understanding the FCC NO<sub>x</sub> puzzle. Apresentado em 2004 no AIChE Annual Meeting.
- <sup>23</sup> WEN, B.; HE, M.; COSTELLO, C. Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, and CO from FCC regenerator. *Energy & Fuels* 16 (2002) 1048.
- <sup>24</sup> KOC – Promotor de combustão de CO com platina. Nota técnica da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. Disponível em: <www.fccsa.com.br>.
- <sup>25</sup> ALEXEEV, O. S.; KRISHNAMOORTHY, S.; ZIEBARTH, M. S.; YALURIS, G.; ROBERIE, T. G.; AMIRIDIS, M. D. Characterization of Pd-based FCC CO/NO<sub>x</sub> control additives by in situ FTIR and extended X-ray absorption fine structure spectroscopies. *Catal. Today* 127 (2007) 176.
- <sup>26</sup> STATOILHYDRO ASA. Trond Myrstad, Remo Geir Fredriksen. Reduction of NO<sub>x</sub> emissions. WO 2008/056130 A1, 15 de maio de 2008.
- <sup>27</sup> ZHAO, X.; PETERS, A. W.; WEATHERBEE, G. W. Nitrogen chemistry and NO<sub>x</sub> control in a fluid catalytic cracking regenerator *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4535.
- <sup>28</sup> BARTH, J.-O.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3097.
- <sup>29</sup> TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catal. Today* 50 (1999) 353.
- <sup>30</sup> DAVEY, S. W. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. Presented at the European Refining Technology Conference, Fev 2000.
- <sup>31</sup> EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. Timothy A. Barckholtz; Theresa J. Hochhalter; John R. Faber; Cynthia M. Havran. Reduction of NO<sub>x</sub> in fluid catalytic cracking regenerator off-gas streams. US 2006/0198778 A1, 07 de setembro de 2006.
- <sup>32</sup> SABO, E.; TOOTHMAN, D. A. Assessment of Control Technology Options For Petroleum Refineries in the Mid-Atlantic Region Final Report January, Final Technical Support Document. Preparado para: Mid-Atlantic Regional Air Management Association (MARAMA) e preparado por: MACTEC Federal Programs, Inc. 31 de janeiro de 2007.

- 
- <sup>33</sup> HOLLAND, C. D. SPECIAL REPORT. A Summary Of NO<sub>x</sub> Reduction Technologies. The Texas Institute for Advancement of Chemical Technology. Special Report 1, 2000.
- <sup>34</sup> NODA, S.; HARANO, A.; HASHIMOTO, M.; SADAKATA, M. Development of selective noncatalytic reduction by ammonia in the presence of phenol *Combustion And Flame* 122 (2000) 439.
- <sup>35</sup> MARTIN, E.; SCHIPPER, H. *et al.* Best available techniques to reduce emissions from refineries. Preparado para o CONCAWE Air and Water Quality Management Groups, AQ/STF-55 and WQ/STF-28, maio de 1999.
- <sup>36</sup> BRADFORD, M.; GROVER, R.; PAUL, P. Controlling NO<sub>x</sub> Emissions Part 2. Disponível em: <[www.cepmagazine.org](http://www.cepmagazine.org)> abril de 2002.
- <sup>37</sup> Post-Combustion NO<sub>x</sub> Control for Fired Equipment in General Refinery Services. API Recommended Practice 536, First Edition, March 1998.
- <sup>38</sup> U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA-453/R-93-034. Alternative Control Techniques Document-NO<sub>x</sub> Emissions from Process Heaters (Revised) Emission Standards Division, setembro de 1993.
- <sup>39</sup> Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Ed.), Volume 10. John Wiley & Sons, Inc., 874 pp. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N. J. USA. (2005).
- <sup>40</sup> CORMETECH, INC Environmental Technologies. CORMETECH SCR catalysts for gas-fired generators. Disponível em: <[www.cormetech.com](http://www.cormetech.com)>.
- <sup>41</sup> MOBIL OIL CORP (US). John Scott Buchanan. FCC regenerator NO<sub>x</sub> reduction by homogeneous and catalytic conversion. WO 97/08268, 06 de março de 1997.
- <sup>42</sup> PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- <sup>43</sup> KOBYLINSKI, T. P.; TAYLOR, B. W. The catalytic chemistry of nitric oxide II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts. *J. Catal.* 33 (1974) 376.
- <sup>44</sup> BOCCUZZI, F.; GUGLIELMINOTTI, E.; MARTRA, G.; CERRATO, G. Nitric oxide reduction by CO on Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* 146 (1994) 449.

- 
- <sup>45</sup> BOCCUZZI, F.; BARICCO, M.; GUGLIELMINOTTI, E. Surface characterization of copper-titanium systems: an IR study *Appl. Surf. Sci.* 70-71 (1993) 147.
- <sup>46</sup> HECKER, W. C.; BELL, A. T. Reduction of NO by CO over silica-supported rhodium: Infrared and kinetic studies. *J. Catal.* 84 (1983) 200.
- <sup>47</sup> HECKER, W. C.; BRENEMAN, R. B. Effect of weight loading and reduction temperature on rhodium/silica catalysts for nitric oxide reduction by carbon monoxide. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catal. Automot. Pollut. Control)* 30 (1987) 257.
- <sup>48</sup> SUMMERS, J. C., AUSEN, S. A., Interaction of cerium oxide with noble metals. *J. Catal.* 58 (1979) 131.
- <sup>49</sup> SILVER, R. G.; SUMMERS, J. C.; WILLIAMSON, W. B. Design and performance evaluation of automotive emission control catalysts. *Catalysis and Automotive pollution Control II, Studies in Surface Science and Catalysis* 71 (1991) 167.
- <sup>50</sup> TAUSTER, S. J.; MURRELL, L. L. The NO-CO reaction in the presence of excess O<sub>2</sub> as catalyzed by iridium *J. Catal.* 41 (1976) 192.
- <sup>51</sup> TAYLOR, K. C.; SCHLATTER, J. C. Selective reduction of nitric oxide over noble metals *J. Catal.* 63 (1980) 53.
- <sup>52</sup> WANG, A.; MA, L.; CONG, Y.; ZHANG, T; LIANG, D. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen. *Appl. Catal. B: Environmental* 40 (2003) 319.
- <sup>53</sup> ILIOPOULOU, E. F.; EFTHIMIADIS, E. A.; LAPPAS, A. A.; IATRIDIS, D. K.; VASALOS, I. A. Development and Evaluation of Ir-Based Catalytic Additives for the Reduction of NO Emissions from the Regenerator of a Fluid Catalytic Cracking Unit *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 ( 2004) 7476.

- 
- <sup>54</sup> NAKATSUJI, T. Studies on the Structural Evolution of Highly Active Ir-based Catalysts for the Selective Reduction of NO with Reductants in Oxidizing Conditions. *Appl. Catal., B* 25 (2000) 163.
- <sup>55</sup> HANEDA, M.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Effect of iridium dispersion on the catalytic activity of Ir/SiO<sub>2</sub> for the selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> *J. Mol. Catal. A: Chemical* 256 (2006) 143.
- <sup>56</sup> WORGERBAUER, C.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A.; GOBEL, U. Structural Properties and Catalytic Behaviour of Iridium Black in the Selective Reduction of NO by Hydrocarbons *J. Catal.* 201, (2001) 113.
- <sup>57</sup> HANEDA, M.; HAMADA, H. Promotional role of H<sub>2</sub>O in the selective catalytic reduction of NO with CO over Ir/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst *J. Catal.* 273 (2010) 39.
- <sup>58</sup> HANEDA, M.; PUSPARATU; KINTAICHI, Y.; NAKAMURA, I.; SASAKI, M.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Promotional effect of SO<sub>2</sub> on the activity of Ir/SiO<sub>2</sub> for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions *J. Catal.* 229 (2005) 197.
- <sup>59</sup> YOSHINARI, T.; SATO, K.; HANEDA, M.; KINTAICHI, Y.; HAMADA, H. Positive effect of coexisting SO<sub>2</sub> on the activity of supported iridium catalysts for NO reduction in the presence of oxygen *Appl. Catal. B: Environm.* 41 (2003) 157.
- <sup>60</sup> YOSHINARI, T.; SATO, K.; HANEDA, M.; KINTAICHI, Y.; HAMADA, H. Remarkable promoting effect of coexisting SO<sub>2</sub> on the catalytic activity of Ir/SiO<sub>2</sub> for NO reduction in the presence of oxygen *Catal. Commun.* 2 (2001) 155.
- <sup>61</sup> HANEDA, M.; CHIBA, K.; TAKAHASHI, A.; SASAKI, M.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Enhancing Effect of H<sub>2</sub> on the Selective Reduction of NO with CO over Ba-doped Ir/WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst *Catal. Lett.* 118 (2007) 159.

- 
- <sup>62</sup> HANEDA, M.; KUDO, H.; NAGAO, Y.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Enhanced activity of Ba-doped Ir/SiO<sub>2</sub> catalyst for NO reduction with CO in the presence of O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> *Catal. Comm.* 7 (2006) 423.
- <sup>63</sup> NANBA, T.; SHINOHARA, S.; UCHISAWA, J.; MASUKAWA, S.; OHI, A.; OBUCHI, A. Enhancement of activity of Ir catalysts for selective catalytic reduction of NO with CO by physical mixing with SiO<sub>2</sub> *Chem Lett* 35 (2006) 450.
- <sup>64</sup> LI, J.; HAO, J.; CUI, X.; FU, L.; Influence of preparation methods of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on selective catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen *Catal. Lett.* 103, 1–2 (2005) 75.
- <sup>65</sup> MAUNULA, T.; KINTAICHI, Y.; INABA, M.; HANEDA, M.; SATO, K.; HAMADA, H. Enhanced activity of In and Ga-supported sol-gel alumina catalysts for NO reduction by hydrocarbons in lean conditions *Appl. Catal. B: Environm* 15 (1998) 291.
- <sup>66</sup> OGURA, M.; HAYASHI, M.; KIKUCHI, E. Role of zeolite structure on reduction of NOx with methane over In- and Pd-based catalysts, *Catal. Today* 45 (1998) 139.
- <sup>67</sup> TABATA, T.; KOKITSU, M.; OKADA, O. Relationship between methane adsorption and selective catalytic reduction of nitrogen oxide by methane on gallium and indium ion-exchanged ZSM-5 *Appl. Catal. B* 6 (1995) 225.
- <sup>68</sup> HANEDA, M.; KINTAICHI, Y.; INABA, M.; HAMADA, H. Catalytic performance of silver- and indium-supported TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxide for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 391.
- <sup>69</sup> RICHTER, M.; LANGPAPE, M.; KOLF, S.; GRUBERT, G.; ECKELT, R.; RADNIC, J.; SCHNEIDER, M.; POHL, M.-M.; FRICKE, R. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multicomponent deNOx catalysts *Appl. Catal. B* 36 (2002) 261.

- 
- <sup>70</sup> KIKUCHI, E.; OGURA, M.; ARATANI, N.; SUGIURA, Y.; HIROMOTO, S.; YOGO, K. Promotive effect of additives to In/H-ZSM-5 catalyst for selective reduction of nitric oxide with methane in the presence of water vapor *Catal. Today* 27 (1996) 35.
- <sup>71</sup> PERDIGON-MELON, J. A.; GERVASINI, A.; AUROUX, A. Study of the influence of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading on  $\gamma$ -alumina for the development of de-NO<sub>x</sub> catalysts *J. Catal.* 234 (2005) 421.
- <sup>72</sup> ARAI, H.; TOMINAGA, H.; An infrared study of nitric oxide adsorbed on rhodium-alumina catalyst *J. Catal.* 43 (1976) 131.
- <sup>73</sup> SOLYMOSI, F.; RASKÓ, J. An infrared study on the formation of isocyanate in the NO + CO reaction on supported Ir catalyst *J. Catal.* 63 (1980) 217.
- <sup>74</sup> BALCON, S.; MARY, S.; KAPPENSTEIN, C.; GENGEMBRE, E. Monopropellant decomposition catalysts II. Sintering studies on Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, influence of chloride anions *Appl. Catal. A: General* 196 (2000) 179.
- <sup>75</sup> NAWDALI, M.; PRALIAUD, H.; PRIMET, M. SCR of NO over Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Importance of the activation procedure and influence of the dispersion *Topics in Catalysis Vols. 16/17, Nos. 1–4*, (2001) 199.
- <sup>76</sup> WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle technology, Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.
- <sup>77</sup> GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press, 1982.
- <sup>78</sup> CIOLA, R. Fundamentos de Catálise Heterogênea, 1<sup>a</sup>. Ed. Editora da Universidade de São Paulo, 1985, São Paulo.

- 
- <sup>79</sup> NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (tpr) *Quim. Nova*, vol. 29, 4, (2006) 641.
- <sup>80</sup> JONES, A.; McNICOL, B. Temperature-Programed Reduction for Solid Materials Characterization, Marcel Dekker, Inc., 1986, New York.
- <sup>81</sup> PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K. G. K.; DAMODARAN, A. D.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol±gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1584.
- <sup>82</sup> GERVASINI, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; GUIMON, C.; AUROUX, A. An In-depth Study of Supported  $\text{In}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NOx: The Influence of the Oxide Support *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), 240.
- <sup>83</sup> CHEN, M., XU, J., CAO, Y.; HE, H.-Y.; FAN, K.-N.; ZHUANG, J.-H. Dehydrogenation of propane over  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mixed oxide in the presence of carbon dioxide *J. Catal.* 272 (2010) 101.
- <sup>84</sup> RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; GÓMEZ, R.; MOSCOSA-SANTILLAN, M.; AMOUROUX, J. Synthesis, characterization, and catalytic activity in the *n*-heptane conversion over Pt/In- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel prepared catalysts *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 42 (2007)165.
- <sup>85</sup> GUO, M.; ZHU, R.; DONG, M.; OUYANG, F. NO Reactions Over Ir-Based Catalysts in the Presence of  $\text{O}_2$  *E-Journal of Chemistry* <http://www.e-journals.net> 8(S1) (2011) 349.
- <sup>86</sup> MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species *Catal. Today* 27 (1996) 497.

- 
- <sup>87</sup> VIGUÉ, H.; QUINTARD, P.; MERLE-MÉJEAN, T.; LORENZELLI, V. An FT-IR Study of the chlorination of  $\gamma$ -Alumina Surfaces *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 305.
- <sup>88</sup> FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987, p. 92 – 118.
- <sup>89</sup> LOWELL, S.; SHIELDS, L. E. Powder Surface Area and Porosity. 2<sup>nd</sup>. Ed. Chapan and Hall, New York, 1984.
- <sup>90</sup> PARK, P. W.; RAGLE, C. S.; BOYER, C. L.; BALMER, M. L.; ENGELHARD, M.; MCCREARY, D.  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for NO<sub>x</sub> Reduction in Lean Condition, *J. Catal.* 210 (2002) 97.
- <sup>91</sup> LANGE, F. F. Sinterability og Agglomerated Powders, *J. Amer, Ceram. Soc.* 67 (1984) 83.
- <sup>92</sup> HUANGA, Y.; WANGA, A.; WANGA, X; ZHANGA, T. Preferential oxidation of CO under excess H<sub>2</sub> conditions over iridium catalysts *Inter. J. Hyd. Ener.* 32 (2007) 3880.
- <sup>93</sup> DOKJAMPA, S.; RIRKSOMBOON, T.; PHUONG, DO T. M.; RESASCO, D. E. Ring opening of 1,3-dimethylcyclohexane on Ir catalysts Modification of product distribution by addition of Ni and K to improve fuel properties *J. Mol. Catal. A: Chemical* 274 (2007) 231.
- <sup>94</sup> ZHU, S.; WANG. X.; WANG, A.; ZHANG, T. Superior performance of Ir-substituted hexaaluminate catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition *Catal. Today* 131 (2008) 339.
- <sup>95</sup> WANG, A.; LIANG, D.; XU, C.; SUN, X.; ZHANG, T. Catalytic reduction of NO over in situ synthesized Ir/ZSM-5 monoliths *Appl.Catal. B: Environm.* 32 (2001) 205.
- <sup>96</sup> DAMIANI, L. R. Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering. 2010. 112p. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo.



---

<sup>97</sup> HANEDA, M.; KINTAICHI, Y.; BION, N.; HAMADA, H. Mechanistic study of the effect of co existing H<sub>2</sub>O on the selective reduction of NO with propene over sol-gel prepared In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst *Appl. Catal. B: Environm.* 42 (2003) 57.

<sup>98</sup> TAYLOR, K.C., Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35 (1993) 457.

<sup>99</sup> WEN, B.; HE, M. Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> in FCC operation *Appl. Catal. B: Environm.* 37 (2002) 75.

<sup>100</sup> WORGERBAUER, C.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Structure Sensitivity of NO Reduction over Iridium Catalysts in HC-SCR *J. Catal.* 205 (2002) 157.

<sup>101</sup> MARCZEWSKI, M.; JAKUBIAK, A.; MARCZEWSKA, H.; FRYDRYCH, A.; GONTARZ, M.; ŚNIEGUŁA, A. Acidity of sulfated oxides: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. Application of test reactions *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 2513.

<sup>102</sup> GUZMÁN-CASTILLO, M.L.; LÓPEZ-SALINAS, E.; FRIPIAT, J.J.; SÁNCHEZ-VALENTE, J.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. *J. Catal.* 220 (2003) 317.

<sup>103</sup> NAKAMOTO, K. Infrared spectra of Inorganic and coordination compounds. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & Sons: New York, 1973.

<sup>104</sup> INOMATA, H.; SHIMOKAWABE, M.; ARAI, M. An Ir/WO<sub>3</sub> catalyst for selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> and/or SO<sub>2</sub> *Appl. Catal. A: General* 332 (2007) 146.

---

<sup>105</sup> INOMATA, H.; SHIMOKAWABE, M.; KUWANA, A.; ARAI, M. Selective reduction of NO with CO in the presence of O<sub>2</sub> with Ir/WO<sub>3</sub> catalysts: Influence of preparation variables on the catalytic performance *Appl. Catal. B: Environm.* 84 (2008) 783.

---

**ANEXO A – Diagrama de níveis de energia da Molécula de NO.**

---

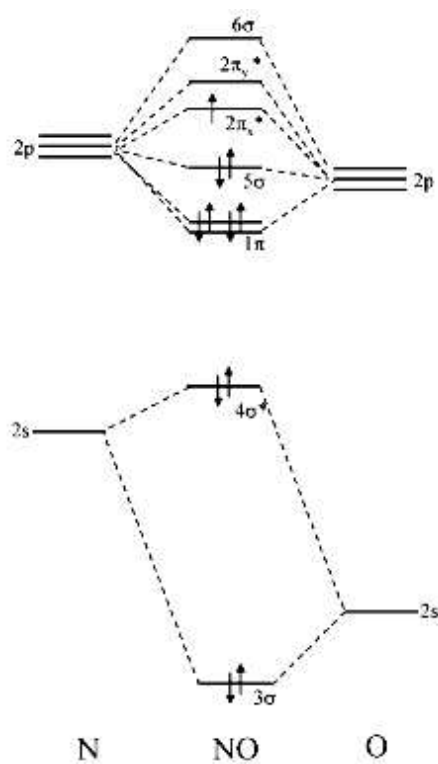
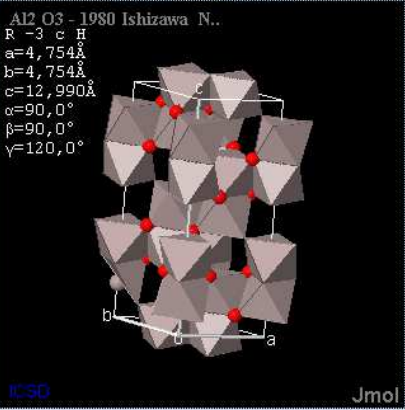


Figura A1. Diagrama de níveis de energia da molécula de óxido nítrico.

## ANEXO B – Ficha padrão $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ICSD 10425

**Published Crystal Structure**

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1980 Ishizawa N..  
 R -3 c H  
 a=4,754 Å  
 b=4,754 Å  
 c=12,990 Å  
 α=90,0°  
 β=90,0°  
 γ=120,0°



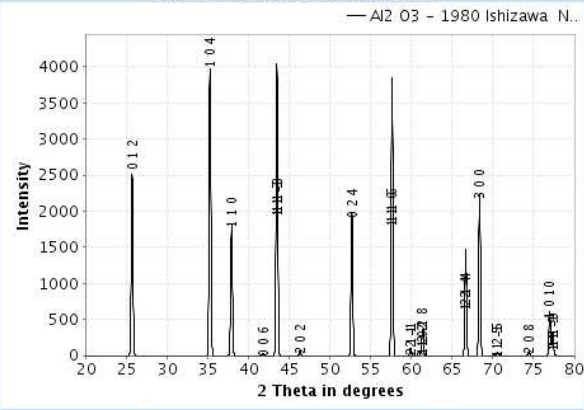
ICSD Jmol

[Display in Window](#)

[Configure Structure Display](#)

**Powder Pattern of ICSD Coll.Code: 10425**

— Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1980 Ishizawa N..



[Display in Window](#) [Export as x-y data](#) [Export as table](#) [Show as PDF](#)

[Configure Powder Pattern Calculation and Display](#)

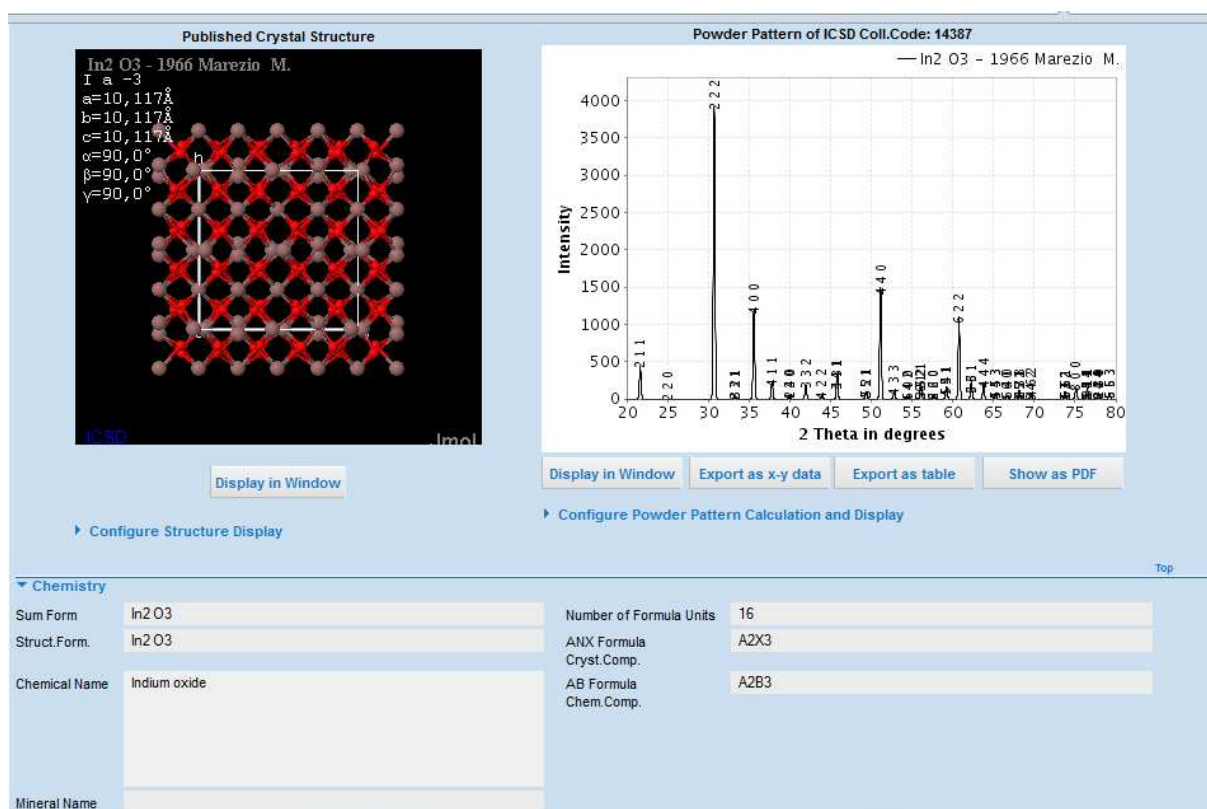
---

Top

**Chemistry**

Sum Form	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Number of Formula Units	6
Struct. Form.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ANX Formula	A <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
Chemical Name	Aluminium oxide - alpha	AB Formula	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>
Mineral Name	Corundum	Chem. Comp.	

## ANEXO C – Ficha padrão $\text{In}_2\text{O}_3$ – ICSD 14387



---

## ANEXO D – Classificação da IUPAC para isotermas de adsorção e histerese.

---

A classificação da IUPAC para as isotermas de adsorção e os quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4 estão representados na Figura 35.

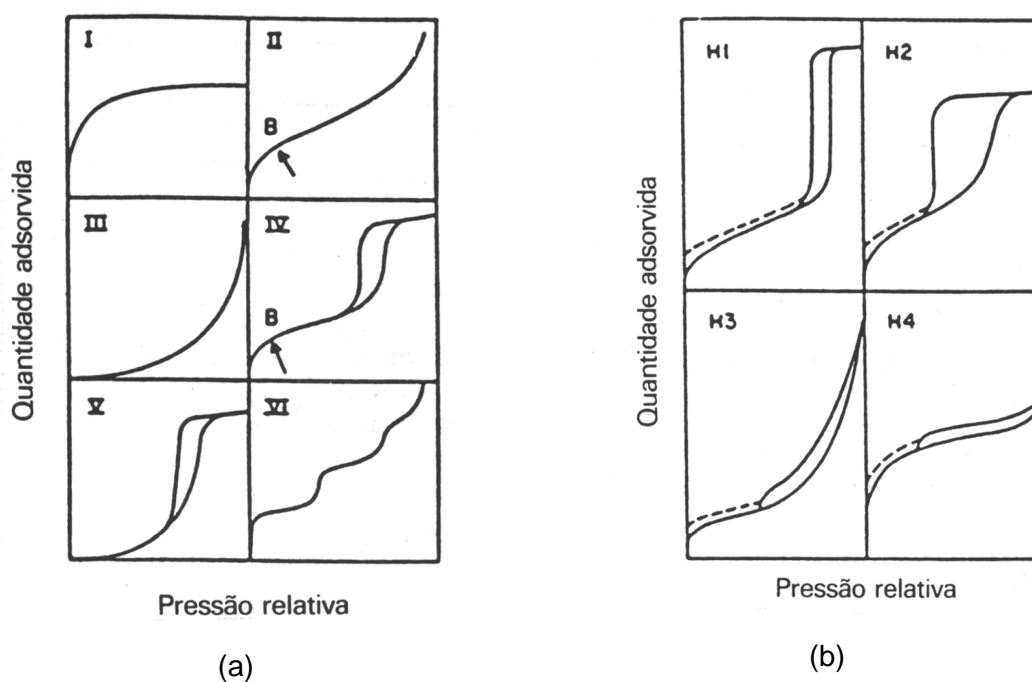


Figura D1. Isotermas de adsorção (a) e tipos de histereses (b) classificados pela IUPAC.