

Catalisadores de Fe_2O_3 e Mn_2O_3 suportados sobre H-Mor e CeH-Mor – Avaliação na Oxidação de CO

H. J. SENA¹, E. A. URQUIETA-GONZÁLEZ¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: urquieta@ufscar.br

RESUMO – A oxidação de CO gerado no processo de FCC e na queima de combustíveis é de extrema importância no controle das suas emissões. Nessa reação, utilizam-se catalisadores à base de metais nobres, entretanto, pela sua crescente demanda, escassez e alto custo há necessidade de se buscar catalisadores alternativos. Neste trabalho se prepararam catalisadores à base de óxidos de ferro ou manganês suportados sobre a zeólita mordenita trocada com cério (CeH-Mor), os que foram avaliados na oxidação de CO com O_2 entre 100 e 550°C. Os catalisadores apresentaram boa dispersão dos óxidos de Fe(III) ou Mn(III) sobre H-Mor ou CeH-Mor uma vez que não foi possível a identificação plena dessas fases por DRX. As análises de TPR- H_2 mostraram uma significativa menor redutibilidade do óxido de Fe(III) em comparação ao óxido de Mn(III) suportados em H-Mor ou CeH-Mor. Na oxidação de CO com O_2 sobre esses catalisadores foi evidente o seu efeito catalítico, entretanto com menor desempenho que um catalisador Pt/CeH-Mor de referência. Dentre os catalisadores de Fe(III) e Mn(III) estudados, o catalisador Mn/CeH-Mor foi o mais ativo em temperaturas menores que 500°C, o que foi atribuído às melhores propriedades de redução do sistema Mn/Ce. Esse resultado torna o catalisador Mn/CeH-Mor muito interessante para ser aplicado comercialmente, sendo que o rendimento poderá ser melhorado substancialmente otimizando-se os teores de fase ativa introduzidos e/ou o tempo de contato utilizado na operação do reator.

1. INTRODUÇÃO

Grande parte das emissões de CO é proveniente da queima de combustíveis fósseis, seja para produção de energia, aquecimento ou transporte. Outro processo que produz emissões significativas de CO é a regeneração do catalisador utilizado no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC). Nesse último processo os catalisadores ficam desativados pela deposição de coque sobre a sua superfície, o qual precisa ser queimado. Nessa combustão são gerados CO_2 , CO, H_2O , NO_x e SO_x e a energia resultante aproveitada no próprio processo (Bartholomew e Farrauto, 2006).

A combustão completa do coque é importante para diminuir as emissões de CO pelo processo assim como para o balanço energético do processo. Para promover a combustão do CO formado são adicionados aditivos ao catalisador. Os aditivos, atualmente mais usados são a base de platina suportada principalmente em alumina (Raseev, 2003). Entretanto, os altos preços desse metal e o premente esgotamento das suas reservas, justifica o investimento em pesquisa de catalisadores alternativos.

Nesse contexto, a utilização de óxidos de metais de transição vem sendo estudados. Desde o início do século XX é conhecida a atividades desse tipo de óxido para a oxidação de CO, porém não tem sido usado em escala comercial devido à sua menor atividade quando comparados aos metais nobres e, também, pela sua baixa estabilidade na presença de SO_x, NO_x e H₂O, os que fazem parte de todo gás de combustão de combustíveis fósseis. Assim, para melhorar seu desempenho buscam-se suportes, promotores ou dopantes mais adequados. (Royer e Duprez, 2011).

Uddin *et al.*, (1994) estudaram o mecanismo de oxidação do CO sobre FeMFI e Fe-Oxi/Sil preparado por impregnação e verificaram que a reação sobre Fe-MFI ocorre entre o CO e oxigênio da atmosfera, os que são adsorvidos sobre a superfície do catalisador. Segundo esses autores, sobre Fe-Oxi impregnado sobre sílica, o oxigênio que forma o CO₂ é proveniente do óxido suportado. Essa etapa deixa uma vacância de oxigênio (S) na rede do óxido que é preenchida pelo oxigênio da atmosfera (Equações 1 e 2).



Na tentativa de melhorar a atividade de óxidos de metais de transição, através do aumento da acessibilidade aos sítios ativos e aumento da área superficial, trabalhos foram realizados usando zeólitas como suporte ou zeólitas trocadas com esse tipo de metal (Petunchi e Hall, 1982). Outra forma usada para aumentar a atividade desses catalisadores é a sua dopagem com terras raras. Estudos com o cátion Ce³⁺ compensando carga da estrutura de zeólita foram realizados para catalisadores de ouro (QI *et al.*, 2012). O autor concluiu que a dopagem por cério estabilizou a estrutura da zeólita, melhorou a dispersão do ouro sobre a superfície e auxiliou a adsorção e mobilidade de O₂.

No cenário discutido, o objetivo do trabalho foi avaliar a atividade de óxidos de Fe(III) e de Mn(III) suportados sobre a zeólita H-mordenita (Fe/HMor e Mn/HMor). Buscou-se a melhoria da atividade por dopagem da mordenita ácida com cério introduzido via troca iônica (Fe/CeHMor e Mn/CeHMor). Para fins de comparação foi preparado, também, um catalisador Pt/CeHMor.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Preparação dos suportes

A mordenita sódica (Na-Mor), de código CBV 10A, foi fornecida pela Zeolyst. Essa tem razão Si/Al nominal de 6,5. Para a obtenção da sua forma ácida a Na-Mor passou por um processo de troca iônica dos íons Na por NH₄. Foram aplicados três tratamentos sucessivos de uma hora em solução de NH₄NO₃ 1mol/L a 80°C. O material obtido (NH₄-Mor) foi lavado e seco por 12h à 110°C finalmente calcinado durante 3h a 550°C.

A forma CeH-Mor foi obtida a partir da NH₄-Mor, a qual foi submetida a troca iônica de 3h sob refluxo de uma solução de Ce(NO₃)₃.6H₂O, fornecido (Sigma-Aldrich) 0,5mol/L a 80°C. Posteriormente o sólido obtido foi lavado e seco por 12h à 110°C, sendo finalmente calcinado durante 3h a 550°C.

2.2. Obtenção dos catalisadores

Os catalisadores Fe/H-Mor ou Fe/CeH-Mor foram obtidos impregnando-se por via úmida a H-Mor ou CeH-Mor com o sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), dissolvido previamente em água destilada em quantidade suficiente para se obter um catalisador contendo 10%_{m/m} de metal, o qual mantido aquecido até completa evaporação da água. Posteriormente, o material foi seco por 4h em estufa à 110°C e calcinado a 550°C por 3h para formação do óxido. Para os catalisadores Mn/H-Mor e Mn/CeH-Mor seguiu-se o mesmo procedimento usando o sal $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).

O catalisador de referência Pt/CeH-Mor, foi obtido via impregnando-se por via úmida o ácido $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) dissolvido previamente em água destilada em quantidade suficiente para gerar um catalisador contendo 0,5%_{m/m} de metal. Após, a água foi vaporizada, o material seco em estufa por 4h e finalmente calcinado a 550°C durante 3h.

2.3. Caracterização

Para certificar que a zeólita manteve a cristalinidade e identificar a formação dos óxidos sobre o suporte, os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e redução com H_2 à temperatura programada (TPR- H_2). As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Rigaku Multiflex com varredura entre 5° a 80° (2 θ) com velocidade do goniômetro de 2° (2 θ)/min, utilizando radiação $\text{CuK}\text{-}\alpha$ e filtro de níquel e as por EDX realizadas em um equipamento Shimadzu com detectores EDX800HS operado sob vácuo. Os perfis de TPR- H_2 foram obtidos em equipamento Micromeritics AutoChemII entre 50 a 1000°C utilizando H_2 (10%_{v/v} em N_2). Nessa análise cada amostra era pré-tratada a 200°C sob fluxo de N_2 .

2.4. Avaliação catalítica

A oxidação do CO foi realizada entre 100 e 550°C em reator de leito fixo utilizando 50mg de catalisador. O reator foi alimentado com razão CO/O_2 igual a 0,4 (excesso de oxigênio), usando He como gás de arraste (WHSV=8,93h⁻¹). O gás efluente foi analisado por cromatografia gasosa, determinando-se às concentrações de CO na entrada e na saída do reator, as que foram utilizadas para o cálculo da conversão de CO segundo a Equação 3.

$$\text{Conv} = \frac{([\text{CO}]_a - [\text{CO}]_p)}{[\text{CO}]_a} \quad 3$$

Onde, $[\text{CO}]_a$ e $[\text{CO}]_p$, são as concentrações de CO na alimentação e na corrente de produtos, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectroscopia dispersiva de raios X

A análise da composição química dos catalisadores determinada por EDX é apresentada na Tabela

1. Foi utilizada para isso a fórmula da estrutura da zeólita mordenita descrita pela Equação 4 (Auerbach *et al.*, 2003).

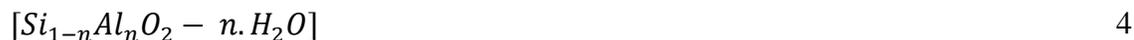


Tabela 1. Teor dos metais (% m/m) nos catalisadores.

Metal	Fe/CeH-Mor	Fe/H-Mor	Mn/CeH-Mor	Mn/H-Mor	Pt/CeH-Mor
Mn	-	-	11,9	8,9	-
Fe	10,7	10,3	-	-	-
Pt	-	-	-	-	0,5
Ce	8,2	-	8,2	-	11,6

Observa-se que os teores metálicos das amostras foram próximos ao valor nominal de 10% utilizado na síntese dos catalisadores de Fe(III) e Mn(III) e de 0,5% para o catalisador contendo Pt. Considerando-se o erro intrínseco da determinação, não se considerarão as diferenças observadas na Tabela 1 na discussão da atividade para a oxidação de CO a ser discutida na seção 3.4.

3.2. Difração de Raios X

Nos difratogramas de raios X dos suportes H-Mor e CeH-Mor (Figura 1a) não foi identificada nenhuma modificação na estrutura cristalina da zeólita Na-Mor precursora pelas trocas iônicas e sucessivas calcinações realizadas durante a sua preparação. Esse resultado era esperado uma vez que é conhecido a maior estabilidade térmica da zeólita mordenita em relação a zeólitas e possuem relações Si/Al menores (Auerbach *et al.*, 2003). Além disso, não é possível identificar picos referentes à céria ou a silicatos de cério no suporte CeH-Mor, o que evidencia que esse metal encontra-se principalmente compensando carga na zeólita. Da Figura 1a observa-se, também, que ocorre uma variação na intensidade dos picos de difração, a que é menor quanto maior o cátion de compensação (CeH-Mor < Na-Mor < H-Mor). Esse fato é atribuído à absorção de raios X por parte desses cátions, os que se encontram compensando a carga negativa da estrutura da zeólita (Mohamed *et al.*, 2005).

Como se verifica nos difratogramas dos catalisadores contendo ferro (Figura 1b), o processo de impregnação e posterior calcinação não danificaram a estrutura da mordenita, no entanto, é possível notar uma diminuição na intensidade dos picos de difração devido à absorção de raios X pelo ferro. Na Figura 1b é possível observar, também, uma difração de raios X de baixa intensidade correspondente ao pico principal do óxido Fe₂O₃ em 2θ=33,2 em ambos os catalisadores (Grazulis *et al.*, 2012).

Para os catalisadores contendo manganês, se verifica dos seus difratogramas de raios X (Figura 1c), que não houve danos à estrutura cristalina da mordenita e, como no caso dos catalisadores de Fe, a presença do manganês reduziu a intensidade dos picos de difração raios X. Porém, neste caso, não foram identificados nos catalisadores picos de difração referentes ao óxido de manganês. O óxido mássico obtido pela calcinação do sal de Mn utilizado no trabalho apresenta picos de difração referentes ao Mn₂O₃ (Grazulis *et al.*, 2012).

A partir dos dados de DRX apresentados pode extrair-se que os catalisadores de Fe(III) e Mn(III) apresentam suas espécies bem dispersas na superfície da H-Mor ou da CeH-Mor.

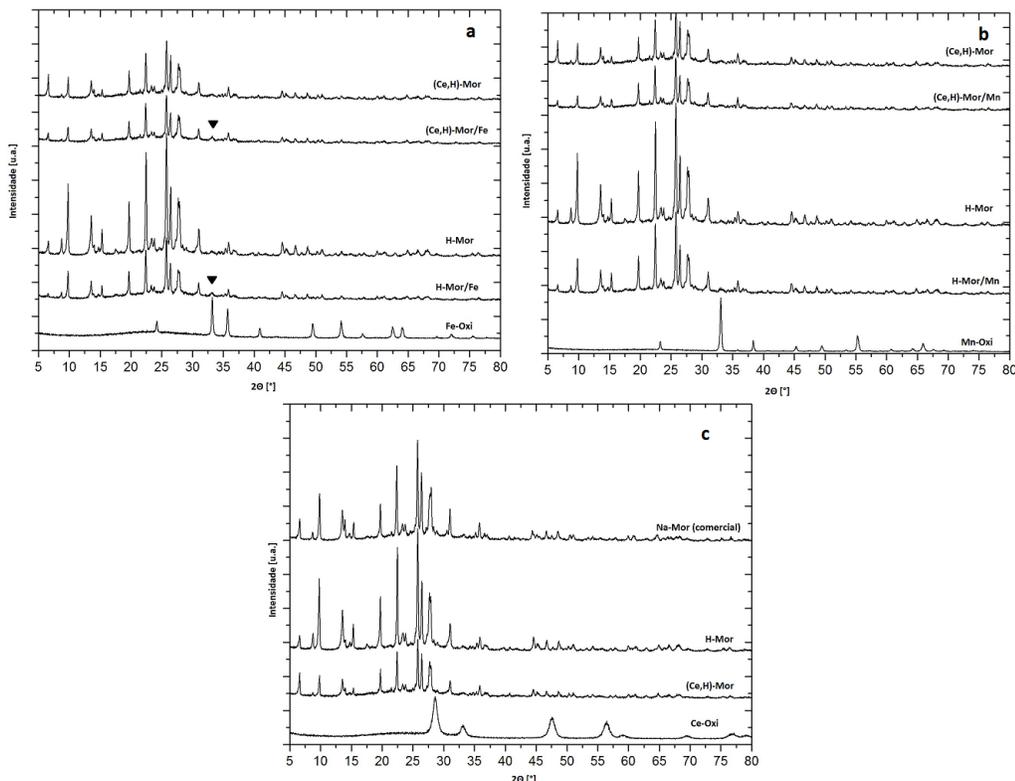


Figura 1. DRX: a) Suportes; b) Catalisadores de Fe; c) Catalisadores de Mn.

3.3.Redução com H₂ à temperatura programada

Os resultados da análise por TPR-H₂ são mostrados na Figura 2a e Figura 2b para os catalisadores de ferro e manganês, respectivamente. Segundo a literatura o Fe₂O₃, óxido suportado na H-Mor e na CeH-Mor, reduz em torno da sequência de temperaturas mostradas na Equação 5 (Lin *et al.*, 2003). Assim, no catalisador Fe/H-Mor o consumo de H₂ em temperaturas menores que 400 °C é atribuído à redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e acima dessa temperatura à redução desse óxido misto a Fe⁰. Entretanto não pode ser descartada nesse catalisador a presença de Fe³⁺ em sítios de troca iônica, os que se reduzem a Fe²⁺ em temperatura próximas aos 400 °C (Batista, 2002).



Já o catalisador Fe/CeH-Mor (Figura 2a), além do consumo de H₂ para a redução de Fe₂O₃ nas temperaturas acima comentadas (Galvita e Sundmacher, 2007), ele mostra um maior consumo de H₂ no mesmo intervalo de temperaturas, o que, segundo interpretação de Song *et al.* (2013), corresponde à redução simultânea de Ce³⁺ em sítios de troca iônica em zeólitas. Entretanto não pode ser descartada nesse catalisador a presença de Fe³⁺ em sítios de troca iônica como foi comentado acima para o catalisador Fe/H-Mor, e nem de óxido de cério, pois, como se verifica da Figura 2a, a redução de céria mássica apresenta consumo de H₂ no mesmo intervalo de temperaturas.

No perfil de redução dos catalisadores de Fe (Figura 2a) o consumo de H₂ em temperaturas superiores a 850°C pode estar relacionado à redução de espécies de Fe com forte interação com a zeólita.

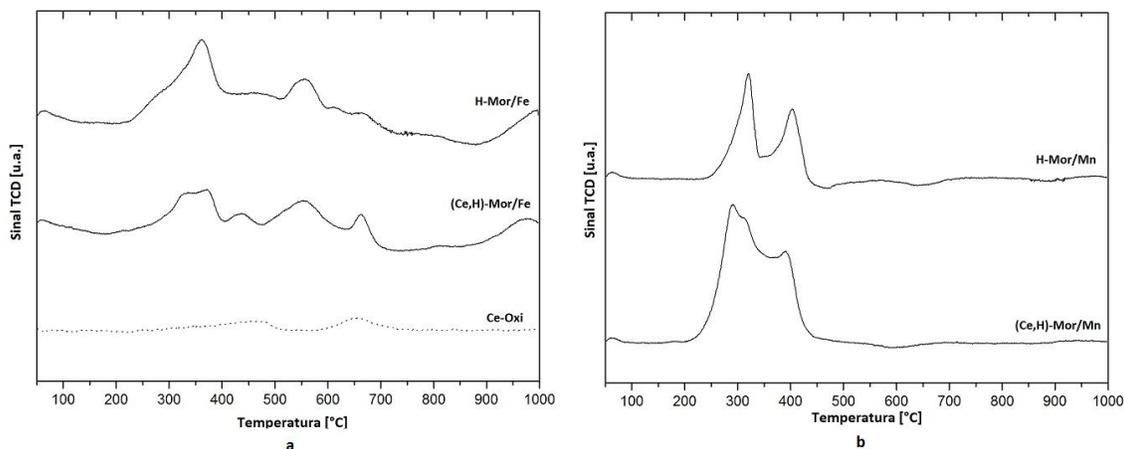


Figura 2. Perfis de TPR-H₂: a) Catalisadores de ferro; b) Catalisadores de manganês.

Como mostrado na Figura 2b e, como era de se esperar, o catalisador Mn/H-Mor apresenta consumo de H₂ em torno de 300 e de 450°C, corroborando com o descrito na literatura para as reduções descritas pela Equação 6 (Stobbe *et al.*, 1999). Entretanto, no catalisador Mn/H-Mor não pode ser descartada, também, a redução de Mn³⁺ em sítios de troca.



O catalisador Mn/CeH-Mor apresenta na mesma região de temperaturas um consumo maior de H₂ que é atribuído à redução do Mn₂O₃ simultaneamente com a de Ce⁴⁺ em sítios de troca iônica. Ao igual que no catalisador de Fe/CeH-Mor, no catalisador Mn/CeH-Mor não pode ser descartada à redução de óxido de cério e nem de Mn³⁺ em sítios de troca.

3.4. Atividade catalítica

A atividade dos suportes puros e dos catalisadores na oxidação do CO com O₂ é mostrada na Figura 3. Dessa figura, cabe ressaltar a excelente atividade do catalisador Pt/CeH-Mor, mesmo possuindo um teor muito menor de metal (Tabela 1) apresenta conversão de 100% de CO a 250°C o que justifica sua utilização industrial como catalisador para essa reação. Por outro lado, observa-se que a mordenita ácida e sem catalisador (H-Mor), possui atividade irrelevante nas condições do teste e a H-Mor trocada com cério (CeH-Mor) apresenta atividade muito baixa, não atingindo 30% de conversão a 500°C.

O catalisador Fe/H-Mor (Figura 3a) mostra claramente o efeito catalítico do Fe₂O₃ atingindo conversão de aproximadamente 90% a 550°C, entretanto com atividade menor que o catalisador contendo Pt em toda a faixa de temperatura analisada. Na Figura 3a se verifica, também, que a dopagem com cério nesse catalisador, aumentou ligeiramente a atividade do catalisador de Fe(III).

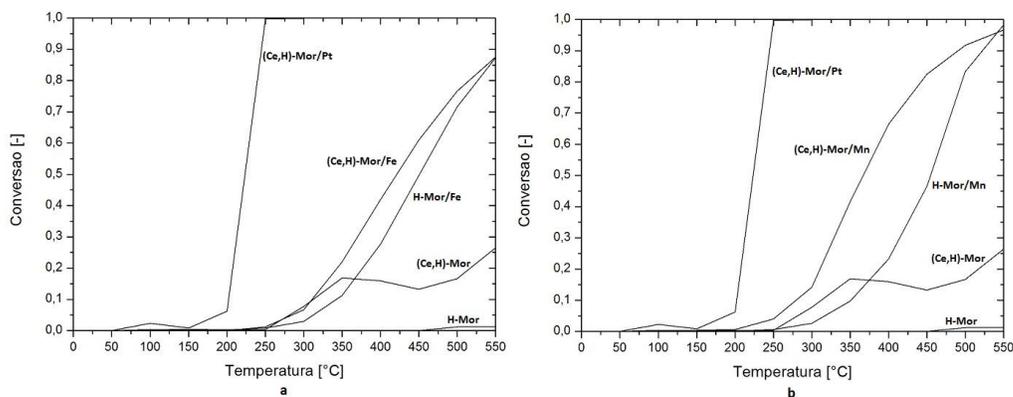


Figura 3. Teste catalítico a) Catalisadores de ferro. b) Catalisadores de manganês.

Como se observa da Figura 3b, o catalisador Mn/H-Mor apresenta atividades muito semelhantes aos catalisadores de Fe(III), entretanto com conversões maiores em temperaturas superiores aos 450°C, atingindo a 550°C conversão próxima a 100%. Por outro lado, é bastante notório o efeito da dopagem com cério na promoção da atividade do Mn, resultado esse muito interessante na aplicação desse catalisador em temperaturas menores. Esse comportamento é atribuído às melhores propriedades de óxido redução verificadas para o sistema Mn/Ce (Figura 2b) em comparação ao Fe/Ce (Figura 2a) e ao efeito da presença do cério na mobilidade do oxigênio necessário para a oxidação de CO ocorrer, como descrito por Yakimova *et al.* (2009).

4. CONCLUSÃO

Os catalisadores apresentaram boa dispersão dos óxidos de Fe(III) ou Mn(III) sobre H-Mor ou CeH-Mor uma vez que não foi possível a identificação plena dessas fases por DRX. As análises de TPR-H₂ mostraram uma significativa menor redutibilidade do óxido de Fe(III) em comparação ao óxido de Mn(III) suportados em H-Mor ou CeH-Mor. Na oxidação de CO com O₂ sobre essas espécies foi evidente o seu efeito catalítico, entretanto com menor desempenho que um catalisador Pt/CeH-Mor de referência. Dentre os catalisadores de Fe(III) e Mn(III) estudados, o catalisador Mn/CeH-Mor foi o mais ativo em temperaturas menores que 500°C, o que foi atribuído às melhores propriedades de óxido redução do sistema Mn/Ce. Esse resultado torna o catalisador Mn/CeH-Mor muito interessante para ser aplicado comercialmente, sendo que o rendimento poderá ser melhorado substancialmente otimizando-se os teores de fase ativa introduzidos e/ou o tempo de contato utilizado na operação do reator.

5. REFERÊNCIAS

- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of zeolite science and technology*. New York: M. Dekker, 2003.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2006.

BATISTA, M. DA S. *Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 - Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos*. 2002. 190 f. Tese de Doutorado – UFSCar, São Carlos, SP, 2002.

GALVITA, V.; SUNDMACHER, K. Redox behavior and reduction mechanism of Fe₂O₃–CeZrO₂ as oxygen storage material. *J. Mater. Sci.*, v. 42, n. 22, p. 9300–9307, 5 set. 2007.

GRAŽULIS, S.; DAŠKEVIČ, A.; MERKYS, A.; CHATEIGNER, D.; LUTTEROTTI, L.; QUIRÓS, M.; SEREBRYANAYA, N.R.; MOECK, P.; DOWNS, R. T.; LE BAIL, A. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucl Acid R*, v. 40, n. D1, p. D420–D427, 2012.

LIN, H.-Y.; CHEN, Y.-W.; LI, C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermoc Act*, v. 400, n. 1–2, p. 61–67, 17 abr. 2003.

MOHAMED, M.M.; SALAMA, T.M.; OTHMAN, A.I.; EL-SHOBAKY, G.A. Low temperature water-gas shift reaction on cerium containing mordenites prepared by different methods. *Appl. Catal., A*, v. 279, n. 1-2, p. 23–33, jan. 2005.

PETUNCHI, J. O.; HALL, W. K. Redox catalysis over iron zeolites: Kinetics and mechanism. *J Catal*, v. 78, n. 2, p. 327–340, dez. 1982.

QI, L.; TANG, C.; ZHANG, L.; YAO, X.; CAO, Y.; LIU, L.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. Influence of cerium modification methods on catalytic performance of Au/mordenite catalysts in CO oxidation. *Appl. Catal., B*, v. 127, n. 0, p. 234–245, 30 out. 2012.

RAŞEEV, S. D. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York: Marcel Dekker, 2003.

ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*, v. 3, n. 1, p. 24–65, 10 jan. 2011.

SONG, H., WAN, X., DAI, M., ZHANG, J., LI, F., SONG, H. Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite. *Fuel Proc T*, v. 116, n. 0, p. 52–62, dez. 2013.

STOBBE, E. R.; DE BOER, B. A.; GEUS, J. W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. *Catal Today*, v. 47, n. 1–4, p. 161–167, 1 jan. 1999.

UDDIN, M. A.; KOMATSU, T.; YASHIMA, T. Catalytic Properties of Framework Fe³⁺ in MFI-Type Ferrisilicate: Reaction Mechanism Studies of CO Oxidation Using an Isotopic Tracer Technique. *J Catal*, v. 146, n. 2, p. 468–475, abr. 1994.

YAKIMOVA, M.S., IVANOV, V.K., POLEZHAEVA, O.S., TRUSHIN, A.A., LERMONTOV, A.S., TRETYAKOV, Y.D. Oxidation of CO on nanocrystalline ceria promoted by transition metal oxides. *Dokl Chem*, v. 427, n. 2, p. 186–189, ago. 2009.