



## ATIVIDADE DE OXIDAÇÃO DE PROPANO EM CATALISADORES COM Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SUPORTADOS EM CORDIERITA

Bianca H.S. Kickhöfel<sup>1\*</sup>, Carlos A. Picinini<sup>2</sup>, Renato Cataluña<sup>3</sup>, Nilson R. Marcilio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dep. de Eng. Química, UFRGS, Luiz Englert s/n, 90040-040 Porto Alegre, RS, Brasil

<sup>2</sup> Lab. Materiais Cerâmicos, UFRGS, Av. Osvaldo Aranha, 99 90035-190 Porto Alegre, RS, Brasil.

<sup>3</sup> Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 90000-000 Porto Alegre, RS, Brasil.

**Resumo.** Neste trabalho determinou-se os parâmetros cinéticos da reação de oxidação de propano utilizando-se catalisadores com cobre como metal ativo. Foi avaliada a influência de três tipos diferentes de suporte na preparação dos catalisadores: partículas de  $\gamma$ -alumina (CuA), partículas de cordierita (CuCDA) e estrutura cerâmica monolítica de cordierita conformada por eletroforese (CuMN). Os catalisadores foram caracterizados através da determinação da área superficial BET ( $S_{BET}$ ), análise química por espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas de atividade catalítica foram efetuadas por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que a ordem de reação para o catalisador CuA segue uma tendência em torno do valor de 0,75 enquanto que para o catalisador CuMN é de 0,55. Comprovou-se também que a técnica de conformação de peças cerâmicas por eletroforese mostrou-se adequada à produção de monolitos e que o método de sintetização de alumina é eficiente para aumentar a área superficial utilizando-se os monolitos como suportes para catalisadores.

**Palavras-chave:** Catalisadores ambientais, Cobre, Monolito, Oxidação de propano

### 1. INTRODUÇÃO

De um modo geral pode-se afirmar que, atualmente, a principal fonte de poluição atmosférica nas regiões urbanas é proveniente dos veículos automotores. A emissão de poluentes atmosféricos é provocada por veículos equipados com motores de combustão interna. A queima do combustível no motor, gera, além dos produtos primários (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), também subprodutos, na sua grande maioria poluentes como CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos e material particulado. Estes poluentes representam 1% da composição típica dos gases de exaustão de um sistema de combustão interna (Ciclo Otto) e dividem-se em 0,85% de CO, 0,05% de HC e 0,08% de NO<sub>x</sub>.

As indústrias automobilísticas estão em constante modernização buscando novas tecnologias, com o intuito de minimizar a emissão de poluentes de seus veículos e reduzir custos, atendendo aos padrões de emissão de poluentes, estabelecidos de acordo com a legislação de cada país.

Os materiais utilizados atualmente como suporte para catalisadores automotivos, de acordo com Bagley *et al.* (1997), compõem-se de estruturas cerâmicas de cordierita obtidas pelo processo de extrusão. Porém a técnica de conformação eletroforética tem se apresentado como uma alternativa viável para produção desses substratos catalíticos [Picinini, 1996].

\* A quem toda a correspondência deve ser submetida

Kummer (1980), relata que catalisadores de óxido de cobre mostram uma atividade de oxidação de CO, por unidade de área superficial, similar aos catalisadores de metais nobres. Portanto, catalisadores suportados utilizando cobre como elemento ativo, tem sido considerados como candidatos em potencial para substituírem os metais nobres nos catalisadores de controle de emissões. Dentre os metais de transição, o cobre é um elemento relativamente ativo para reações de controle de emissão de poluentes. Park e Ledford (1998) indicam que catalisadores a base de óxidos de cobre são utilizados para oxidação total de CO, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados e álcoois como também reações de redução de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ .

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de parâmetros cinéticos na reação de oxidação de propano, empregando catalisadores com cobre e avaliando-se a influência de três tipos diferentes de suporte: partículas de  $\gamma$ -alumina, partículas de cordierita e estrutura cerâmica monolítica de cordierita tipo favo de abelha (colméia cerâmica). Os catalisadores foram preparados de modo a obter-se um catalisador com 1% em peso de cobre disperso.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores suportados em três diferentes tipos de suporte: partículas de  $\gamma$ -alumina na faixa granulométrica entre 0,50–0,84 mm; partículas de cordierita com diâmetro médio de 0,59 mm e estrutura cerâmica de cordierita (monolito) conformada por eletroforese.

***$\gamma$ -alumina.*** Os catalisadores foram preparados utilizando-se o método de impregnação por umidade incipiente [Pinna, 1998] empregando-se  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CONDEA Puralox SCFa – BET 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) como suporte, com diâmetro de partícula na faixa granulométrica de 0,50–0,84 mm.

Os suportes foram impregnados com uma solução aquosa de nitrato trihidratado de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p.a. Merck) em concentração apropriada para obter-se um catalisador com 1% em peso de metal disperso. As amostras foram secas em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas e, então, calcinadas em mufla a  $550^\circ\text{C}$  por 2 horas. Os catalisadores assim obtidos foram denominados CuA.

***Monolito.*** Os monolitos foram obtidos pela técnica de eletroforese utilizando uma cordierita comercial com tamanho de partícula  $< 0,1$  mm [Picinini, 1996]. Após o desmolde e secagem os monolitos foram sinterizados a  $1100^\circ\text{C}$  por 2 horas com taxa de aquecimento de  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ . Os monolitos, assim obtidos, possuíam a forma cilíndrica com 3 cm de altura e 2 cm de diâmetro com 85 condutos paralelos de 1,3 mm de diâmetro, caracterizando uma espessura mínima de parede de 0,5 mm. Estes corpos apresentaram uma área superficial  $S_{\text{BET}}$  de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Visando-se obter um aumento da área superficial dos monolitos cerâmicos de cordierita e utilizá-los como suportes para catalisadores, procedeu-se a sintetização de alumina sobre estes. A forma utilizada para gerar alumina, *in situ*, na superfície dos monolitos cerâmicos foi através de sucessivas imersões em uma solução aquosa a 25% em peso de hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  Synth), acidificada com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  Synth) até pH 4,0. Foi efetuada a secagem do monolito durante 12 horas a temperatura de  $100^\circ\text{C}$  e, então, calcinado a  $300^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes sendo que a calcinação final foi efetuada a  $550^\circ\text{C}$  por 2 horas, de modo a obter-se um recobrimento em torno de 10% em peso de alumina sobre a superfície dos monolitos.

Os catalisadores com cobre foram preparados por impregnação úmida utilizando-se uma solução de modo a se obter 1% em peso de metal disperso. Os catalisadores assim obtidos foram denominados de CuMN.

**Cordierita.** A cordierita utilizada como suporte foi obtida efetuando-se a moagem das peças cerâmicas do monolito com diâmetro médio de partícula de 0,59 mm.

Com a finalidade de obter-se um aumento da área superficial do suporte realizou-se também uma sintetização de alumina, conforme metodologia anteriormente citada. Foi também realizada a impregnação de cobre sobre os suportes, formando um recobrimento de 1% em peso de metal disperso. Estes catalisadores foram denominados CuCDA.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados através da determinação da área superficial BET ( $S_{BET}$ ), análise química por espectroscopia de absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As medidas de atividade catalítica foram realizadas em um reator de leito fixo à temperatura constante com fluxo contínuo, na reação de oxidação total de propano. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas de 400, 450 e 500°C. O equipamento é composto de um sistema de alimentação de gases, sistema de aquecimento, reator e sistema de análise.

Os ensaios com os catalisadores CuA e CuCDA foram efetuados utilizando-se um reator tubular de quartzo com 13 mm de diâmetro interno e 450 mm de comprimento, a massa de catalisador utilizada variou de 0,1 a 0,8 g. Estes experimentos foram realizados nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h<sup>-1</sup>.

Com o catalisador CuMN foi utilizado um reator de quartzo com 20 mm de diâmetro interno e 400 mm de comprimento e os testes catalíticos foram realizados nas velocidades espaciais de 10.000 e 30.000 h<sup>-1</sup>.

A mistura reativa formada por Hélio 5.0 Analítico (99,999%), O<sub>2</sub> 4.0 Analítico e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (99,5%) foi mantida constante através de controladores de fluxo mássico (Bronkhorst), sendo a concentração de hidrocarbonetos utilizada em torno de 2000 ppm mantendo-se a relação de oxigênio próxima a estequiométrica. O reator foi aquecido por um forno elétrico sendo a temperatura controlada por meio de controladores de temperatura (Novus N2000). Os produtos de reação foram analisados por um cromatógrafo a gás (Varian Star 3600CX) equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e com coluna Porapak-N 80/100 2 metros x 1/8" S.S.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) de um corte longitudinal de um dos canais da estrutura cerâmica de cordierita (monolito) estão apresentadas na "Fig. 1" e na "Fig. 2."

A "Fig. 1", com um aumento de 800 vezes, retrata os poros formados e também evidencia a rugosidade característica do monolito de cordierita, nesta amostra não realizou-se o recobrimento de alumina sobre a superfície. Porém na "Fig. 2", onde efetuou-se o recobrimento com alumina, nota-se, na parte inferior da figura, a formação de placas lamelares correspondes a rugosidade superficial da alumina, que é significativamente superior a da cordierita.

Resultados de área superficial ( $S_{BET}$ ) efetuados no catalisador CuMN, após o recobrimento de alumina, fornecem valores de  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , mostrando-se coerente com o aumento da rugosidade observado pela microscopia.

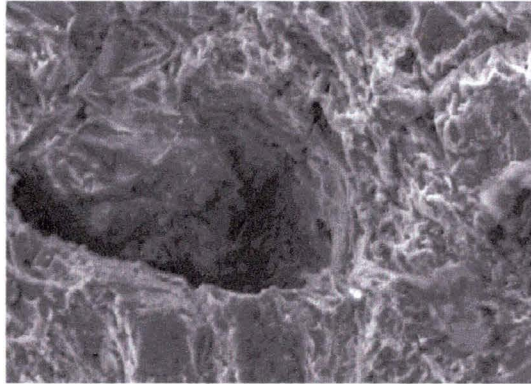


Figura 1. Rugosidade do Monólito Cerâmico de Cordierita

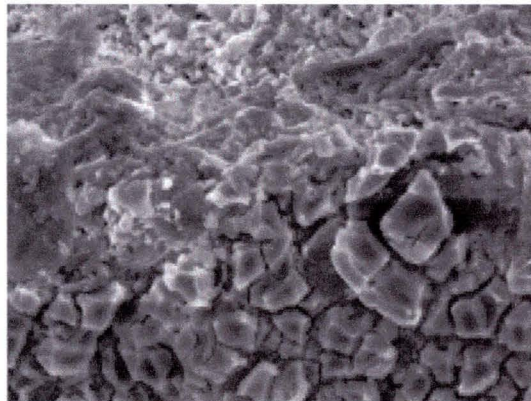
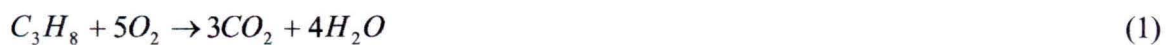


Figura 2. Monólito com Recobrimento de Alumina – Interface do corte da cordierita e alumina

Os parâmetros cinéticos da reação de oxidação total de propano foram avaliados através do método diferencial de análise. Um reator é diferencial quando considera-se constante um valor médio da velocidade de reação ao longo do reator. Como a velocidade é função da concentração, tal hipótese é válida apenas para pequenas conversões.

Para um reator tubular, a equação da continuidade em estado estacionário reduz-se a uma equação diferencial ordinária simples, devido a uniformidade das condições numa dada secção transversal do reator, ou seja, pequenos intervalos de conversão e sem alterações significativas de número de moles. Considerando a reação em estudo, tem-se:



$$(-r_{C_3H_8})_{méd} = \frac{F_{(C_3H_8)i}}{W} \cdot \Delta X_{C_3H_8} \quad (2)$$

Fez-se sucessivas experiências durante um ensaio, cada experiência fornecendo diretamente um valor da velocidade na concentração média do reator. Com uma série de experiências obteve-se um conjunto de valores para velocidade-concentração. Este conjunto de valores foi usado na determinação da equação da velocidade.

$$(-r_{C_3H_8}) = k \cdot C_{C_3H_8}^\alpha \cdot C_{O_2}^\beta \quad (3)$$

O método da taxa inicial foi usado para se determinar a ordem da reação e a constante da velocidade específica. Uma série de experimentos foram realizados com diferentes concentrações iniciais de propano, determinando-se assim a taxa inicial de reação para cada experimento.

Considerando que a reação seja de pseudo-primeira ordem em relação ao oxigênio, pode-se determinar a ordem de reação em relação ao propano. Utilizou-se então, a concentração de oxigênio em excesso e através da linearização da “Eq. (3)” determinou-se a ordem parcial da reação em relação ao propano.

$$\ln(r_{C_3H_8}) = k' + \alpha \ln C_{C_3H_8} \quad (4)$$

Onde:

$$k' = \ln k + \beta \ln C_{O_2} \quad (5)$$

Nas expressões acima tem-se que  $r_{C_3H_8}$  é a taxa de reação,  $C_X$  concentração do componente X,  $\alpha$  e  $\beta$  são as ordens parciais da reação em relação aos componentes  $C_3H_8$  e  $O_2$ , respectivamente,  $W$  é a massa de catalisador utilizada,  $F_{C_3H_8}$  é a vazão molar de alimentação do propano e  $X_{C_3H_8}$  é a conversão de propano.

De acordo com os valores de ordem de reação para o propano, determinados para os três catalisadores nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, apresentados na “Tabela 1”, pode-se notar que, com o catalisador CuA, a ordem de reação segue uma tendência em torno do valor de 0,75. Este valor mostra-se coerente com os citados por Yao (1980) que indicam que a reação de oxidação de propano tem uma cinética de primeira ordem.

Tabela 1. Ordem de Reação em Relação ao Propano

Catalisador	Temperatura (°C)		
	400	450	500
CuA	0,76	0,78	0,74
CuCDA	0,53	0,80	1,16
CuMN	0,34	0,62	0,51

Para o catalisador CuCDA não verificou-se uma tendência em torno de um único valor. Isto pode ser devido ao fato de que, examinando-se os cromatogramas obtidos, notou-se a formação de outros compostos além de  $CO_2$  e  $H_2O$ . Esta formação de subprodutos provavelmente está relacionada com os sítios ativos ácidos, formados quando utiliza-se a solução ácida de nitrato de alumínio para formar o recobrimento de alumina sobre o suporte. Esses sítios ácidos conduzem a formação de produtos parcialmente oxidados indicando a

existência de reações paralelas e/ou competitivas. Este fenômeno provavelmente não ocorreria se outros métodos de preparação em meio alcalino fossem empregados.

Os valores de ordem de reação obtidos para o catalisador CuMN, mostram uma tendência em torno do valor 0,55 nas temperaturas de 450 e 500°C, porém para a temperatura de 400°C, obteve-se um valor abaixo do esperado. Neste ensaio notou-se que os dados não mostraram um bom coeficiente de correlação linear. Este desvio do valor esperado pode ser devido ao erro na determinação correta do valor da conversão, uma vez que para este intervalo de temperatura a conversão média foi de aproximadamente 5% do valor inicial, comprometendo a qualidade dos resultados obtidos já que este valor é da mesma ordem de grandeza do erro experimental, enquanto que para os demais ensaios este valor foi da ordem de 20%.

Na “Fig. 3” estão apresentados os resultados obtidos com o catalisador CuA na determinação da ordem de reação em relação ao propano.

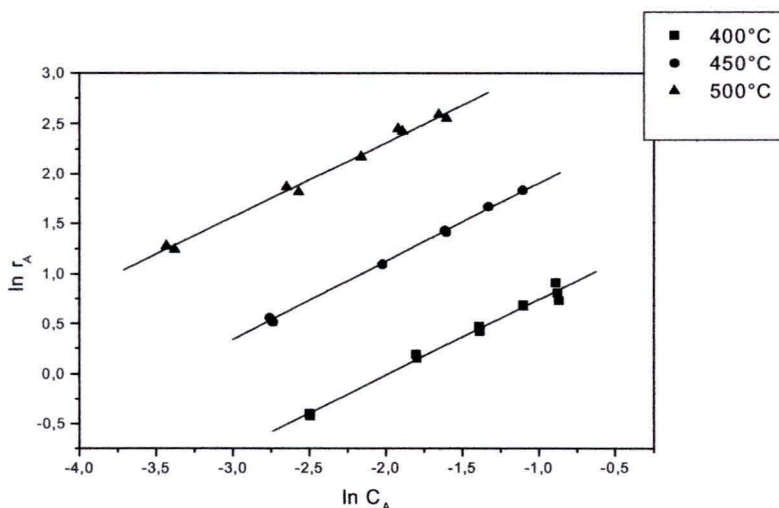


Figura 3. Determinação da Ordem de Reação do Catalisador CuA nas temperaturas de 400, 450 e 500°C

As porcentagens de conversão em função da temperatura para a reação de oxidação de propano obtidos nos ensaios de atividade catalítica com os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN conduzidos à velocidade espacial de  $30.000 \text{ h}^{-1}$ , estão representados na “Fig. 4”.

Destes resultados observa-se que o catalisador preparado na forma de monolito apresenta temperaturas de isoconversão superiores aos outros dois catalisadores preparados na forma de partículas. De acordo com os resultados da absorção atômica apresentados na “Tabela 2” pode-se notar que todos os catalisadores possuem um teor de cobre semelhante, porém devido a forma geométrica do monolito, o conteúdo de cobre que efetivamente participa da reação neste catalisador é menor, pois limita-se apenas ao volume dos condutos internos, que representam aproximadamente 75% da área total do monolito, evidenciando uma maior temperatura de conversão. Pode-se concluir que os catalisadores obedecem a seguinte ordem de atividade:  $\text{CuA} > \text{CuCDA} > \text{CuMN}$ .

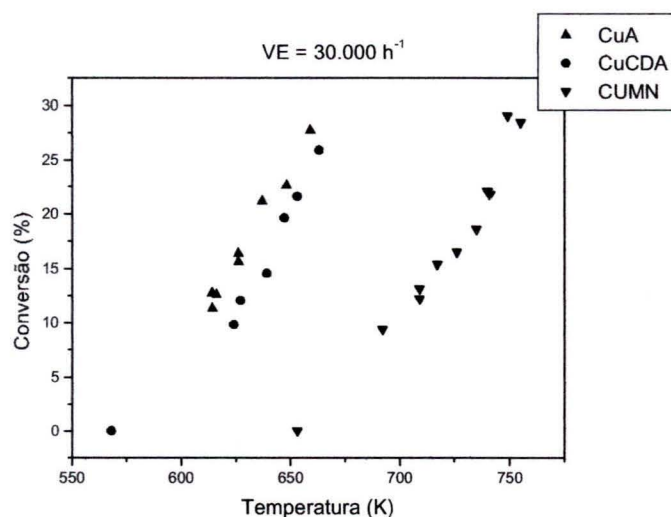


Figura 4. Reação de Oxidação de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> VE = 30.000 h<sup>-1</sup>

Tabela 2. Determinação de Cobre por Espectrofotometria de Absorção Atômica

Catalisador	ppm de Cu
CuA	11037
CuCDA	8054
CuMN	8189

Construindo-se o gráfico da equação de Arrhenius na forma logarítmica determinou-se a energia de ativação aparente. Os testes foram realizados nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h<sup>-1</sup> em intervalos de temperatura nos quais se obtém conversões inferiores a 20%.

Na “Fig. 5” tem-se os resultados obtidos com a velocidade espacial de 30.000 h<sup>-1</sup> para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN. Nota-se que com os catalisadores CuA e CuCDA as curvas apresentam um paralelismo. O valor do fator pré exponencial, obtido quando 1/T tende a zero, é superior para o catalisador CuA. Os resultados de análise de Raio-X [Cataluña 1995], obtidos para o catalisador CuA, não apresentam pico de difração característico ao cobre, indicando que os cristais são muito pequenos para serem detectados por esta técnica. Estes dois fatos associados indicam que a dispersão do cobre para o catalisador CuA é superior ao do catalisador CuCDA.

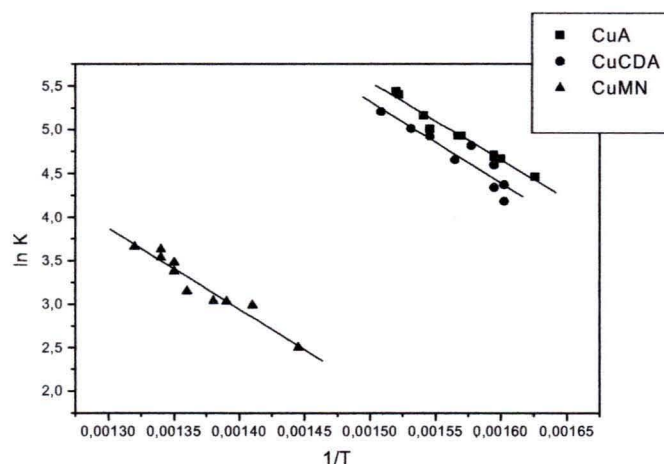


Figura 5. Determinação da Energia de Ativação Aparente para VE = 30.000 h<sup>-1</sup>

A “Tabela 3” mostra os valores de energia de ativação aparente e os fatores pré-exponenciais obtidos para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h<sup>-1</sup>.

Tabela 3. Energia de Ativação Aparente e Fator pré-exponencial

Cat.	VELOCIDADE ESPACIAL (h <sup>-1</sup> )					
	10.000		30.000		100.000	
	Ea (KJ/mol K)	K <sub>0</sub> (10 <sup>6</sup> )	Ea (KJ/mol K)	K <sub>0</sub> (10 <sup>6</sup> )	Ea (KJ/mol K)	K <sub>0</sub>
CuA	77,72	561,68	74,41	173,76	95,10	4,18.10 <sup>9</sup>
CuCDA	87,14	1325,16	77,48	240,95	168,67	299,09.10 <sup>12</sup>
CuMN	76,85	5,71	69,95	2,55	-	-

As equações a seguir representam o ajuste dos dados experimentais da velocidade específica da reação, para os catalisadores CuA, CuCDA e CuMN nas velocidades espaciais de 10.000, 30.000 e 100.000 h<sup>-1</sup>.

$$k_{CuA} = 24,50 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-63,15 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (6)$$

$$k_{CuCDA} = 555,84 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-82,82 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (7)$$

$$k_{CuA} = 120,84 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-93,94 \cdot 10^3}{R \cdot T}} \quad (8)$$

Com o ajuste combinado dos dados experimentais para as três velocidades espaciais testadas pode-se observar claramente que a energia de ativação encontra-se na mesma ordem de grandeza para todos os catalisadores testados. Portanto, constata-se que para todas as situações estudadas não ocorrem limitações difusionais sendo o regime cinético o limitante.



A partir dos resultados cinéticos obtidos e através da análise pelo método integral pode-se estimar o volume necessário de catalisador para operar em condições reais.

De acordo com a equação:

$$W = \frac{F_{A0}}{k \cdot C_{A0}} \ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right) \quad (9)$$

E considerando um motor de um automóvel 2.0 com 1500 rpm, chega-se a um fluxo de 50 L/s e considerando que se trabalhe com excesso de oxigênio pode-se tomar o valor da ordem parcial de reação em relação ao propano ( $\alpha$ ) sendo igual a 1. Exemplificando com o catalisador CuA para uma velocidade espacial de  $100.000 \text{ h}^{-1}$ , para uma conversão de 90%, em uma temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e para uma concentração de poluentes de 100 ppm, tem-se que a massa necessária de catalisador é:

$$W = 735 \text{ g de catalisador}$$

Sabendo-se que a densidade do catalisador CuA é  $0,5429 \text{ g/cm}^3$  tem-se um volume de catalisador necessário de  $1350 \text{ cm}^3$ , que, comparando-se com os catalisadores automotivos industriais representa um valor satisfatório.

#### 4. CONCLUSÕES

A preparação de monolitos cerâmicos utilizando-se a técnica de conformação de argilo-minerais, precursores da cordierita, por eletroforese apresenta-se como uma técnica viável para a obtenção de estruturas do tipo favo de abelha, para utilizar-se como substrato para catalisadores automotivos.

Os resultados mostraram que a reação segue uma tendência de primeira ordem sendo que os valores de energia de ativação encontram-se numa faixa de 60-90 kJ/mol.K. Para uma temperatura e uma velocidade espacial a taxa de reação para os catalisadores estudados é dada por:  $\text{CuA} > \text{CuCDA} > \text{CuMN}$ .

O método de impregnação de alumina utilizado mostrou-se eficiente para formar um recobrimento de alumina sobre a superfície do monolito, aumentando a sua área superficial específica viabilizando a utilização dos monolitos cerâmicos de cordierita como substratos para catalisadores ambientais.

## REFERÊNCIAS

- Bagley R.D., Lachman I.M., Lewis R.M. (1997). "Extruded Cordierite Substrates for Automotive Emissions Control". In: *Role of Ceramics in a Self-Sustaining Environment*. Techna Srl.
- Cataluña R. V., (1995). "Catalizadores de Tres Vias: Efecto de La Adición de Cobre en la Actividad de Catalizadores com Pt/Rh Soportados en CeO<sub>2</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Tesis Doctoral*. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain.
- Kummer J. T., (1980). *Prog. Energy Combust. Sci.* **6**.
- Park P. W., Ledford J. S., (1998). *Applied Catalysis B: Environmental* **15**, 221-231.
- Picinini C.A., (1996). "Compactação de Argila Vermelha Via Eletroforese", *Dissertação de Mestrado*, PPGEMM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.
- Pinna F., (1998). *Catalysis Today* **41**, 129-137.
- Yao Y.Y., (1980). *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.* **19**, 293-298.