

## Estudo do desempenho catalítico das zeólitas Beta e ZSM-5 contendo ferro para decomposição de óxido nitroso

### Study of the catalytic performance of Beta and ZSM-5 zeolites containing iron for decomposition of nitrous oxide

Ana Paula Neiva de Moura <sup>1</sup>, Marcelo da Silva Batista <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Núcleo de Pesquisas em Engenharia Química – NUPEQ – CAP/UFESJ – Rodovia MG 443, Km 05 - Ouro Branco - MG CP 134, CEP 36420-000.

E-mail: ap.neiva@live.com; marcelobatista@ufesj.edu.br

#### RESUMO

Catalisadores Fe-ZSM-5 tem mostrado alta atividade para decomposição de N<sub>2</sub>O (de-N<sub>2</sub>O), mas poucos trabalhos apresentam o seu desempenho junto com gases que coexistem nas emissões (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). Recentemente, Fe-BETA apresentou na de-N<sub>2</sub>O conversões superiores a Fe-ZSM-5, no entanto, a atividade desses catalisadores ainda precisa ser comparada em condições reais. Este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho de Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na decomposição de N<sub>2</sub>O com a adição de gases presentes em emissões reais. Os catalisadores Fe-BETA (preparado por troca iônica), Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calcinados, caracterizados por FRX, DRX e TPR-H<sub>2</sub> e avaliados na decomposição de N<sub>2</sub>O na presença de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os resultados evidenciaram a presença de óxido de ferro na superfície e de íons de ferro compensando carga na estrutura das zeólitas. A conversão de N<sub>2</sub>O aumentou com o aumento da temperatura de reação e os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA foram muito mais ativos do que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mássico. Esses resultados mostram que as espécies de ferro em posição de intercâmbio nas zeólitas são as mais ativas para a reação de decomposição de N<sub>2</sub>O. Os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA mostraram alta atividade (> 90%) e resistência à presença de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Fe-BETA foi mais seletivo a reação de decomposição de N<sub>2</sub>O e mostrou grande potencial para o abatimento das emissões de N<sub>2</sub>O em condições reais.

**Palavras-chave:** óxido nitroso, catalisador, Fe-ZSM-5, Fe-BETA.

#### ABSTRACT

Fe-ZSM-5 catalysts has shown high activity for decomposition of N<sub>2</sub>O (de-N<sub>2</sub>O), but few works show their performance with coexisting gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O). Recently, Fe-BETA presented N<sub>2</sub>O conversion more high than Fe-ZSM-5, however, the activity of these catalysts still needs to compare in real conditions. This work aims to study the performance of Fe-BETA, Fe-ZSM-5 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the de-N<sub>2</sub>O with addition of gases present in real conditions. For this, Fe-BETA (prepared by ion exchange), Fe-ZSM-5 and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were calcined, characterized by XRF, XRD and H<sub>2</sub>-TPR and, evaluated in the N<sub>2</sub>O decomposition in the presence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The results showed the presence of iron oxide on surface and iron ions compensating load in the structure of the zeolites. The N<sub>2</sub>O conversion increased with increasing reaction temperature and the Fe-ZSM-5 and Fe-BETA catalysts were much more active than Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pure. These results show that the iron species in the exchange position of zeolites are the most active for the reaction of N<sub>2</sub>O decomposition. The Fe-ZSM-5 and Fe-BETA catalysts showed high activity (> 90%) and resistance in the presence of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Fe-BETA was more selective the reaction of decomposition of N<sub>2</sub>O and showed great potential for the reduction of N<sub>2</sub>O emissions in real conditions.

**Keywords:** Nitrous oxide, catalyst, Fe-ZSM-5, Fe-BETA.

#### 1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar tornou-se um dos problemas ambientais mais relevantes enfrentado na atualidade. O cres-

cimento industrial, o aumento do número de veículos nos grandes centros urbanos, a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e o desmatamento têm sido as principais causas do aumento da poluição [1]. Dentre as emissões de gases poluentes, destaca-se o óxido nítrico ( $N_2O$ ) que tem contribuído para o efeito estufa e para a destruição da camada de ozônio na estratosfera [2]. As emissões de  $N_2O$  de atividades antropogênicas são geralmente provenientes da combustão de combustíveis fósseis e biomassa, do uso de fertilizantes em cultivos de terras, da produção de ácido nítrico e ácido adípico em indústrias de produtos químicos e processos de eliminação de  $NO_x$  [3].

O aumento da concentração de  $N_2O$  na atmosfera tem motivado o estudo da decomposição catalítica de  $N_2O$  para o abatimento da emissão desse gás, devido a sua simplicidade e altas conversões [4]. As pesquisas têm focado no desenvolvimento de catalisadores para essa reação, entre eles: metais nobres [5,6], óxidos de metais de transição [7-9] e íons trocados em zeólitas [10-12]. Os metais nobres, como Rh e Ru, apresentam altas conversões na decomposição de  $N_2O$  (de- $N_2O$ ), em baixas temperaturas. No entanto, os metais nobres apresentam alto custo e queda de atividade na presença de  $O_2$  e vapor de água, fatores que dificultam a sua aplicação em processos industriais [5,6]. Os óxidos de metais de transição apresentam baixo custo, estabilidade térmica e atividade significativa na de- $N_2O$ . Entretanto, a atividade dos metais de transição é afetada na presença de outros compostos, como:  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  e  $H_2O$ , comumente encontrados na composição dos gases de efluentes industriais [13,14]. Especulações do mecanismo de envenenamento desses gases copresentes têm sido propostos, mas ainda é necessário compreender totalmente os mecanismos usando combinação de técnicas experimentais [14].

Na busca por catalisadores ativos, seletivos, estáveis e de baixo custo para a de- $N_2O$ , tem se destacado os estudos usando zeólitas [15,16]. As zeólitas trocadas com íons de metais de transição são excelentes candidatos para a reação de- $N_2O$ . Os cátions de ferro, cobalto e cobre são geralmente os mais empregados, devido às altas atividades na decomposição dos óxidos de nitrogênio [17,18]. Os catalisadores a base de ferro têm se destacado devido à sua alta atividade e resistência na presença de  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $O_2$  e  $SO_2$  [16,19]. Entretanto, a atividade de catalisadores Fe-zeólita depende também das propriedades intrínsecas de cada estrutura zeolítica [12,16]. A zeólita ZSM-5 tem sido a mais estudada e os estudos experimentais e teóricos da de- $N_2O$  sobre Fe-ZSM-5 têm se concentrado sobre a influência do método de preparação, pré-tratamento e as propriedades dos sítios ativos [20]. Estudos incipientes com a zeólita BETA têm mostrado características atraentes e vantagens desse material para a catálise, como: ampla abertura de poros, grande área específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica e seletividade de forma [15, 20].

Recentemente, Fe-BETA apresentou na de- $N_2O$  atividade catalítica superior a outras zeólitas (Fe-ZSM-5 e Fe-MOR) [12]. No entanto, a atividade de catalisadores Fe-BETA ainda precisa ser comparada na presença de gases comumente encontrados em emissões industriais. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho de Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e  $Fe_2O_3$  mássico na decomposição de  $N_2O$  e avaliar o efeito da adição de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  e  $H_2O$  na atividade e seletividade desses catalisadores.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparações dos Catalisadores

O catalisador Fe-BETA foi preparado por três trocas iônicas consecutivas, utilizando uma zeólita  $NH_4$ -BETA comercial (TRICAT) e solução aquosa (1mol/L) de nitrato de ferro III ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ; VETEC). As trocas iônicas foram realizadas na temperatura de 50 °C, utilizando 50 mL de solução/g de zeólita, com agitação magnética constante durante 12 h. Após o término de cada troca iônica, a suspensão foi filtrada e o sólido colocado para secar em estufa. O catalisador Fe-ZSM-5 comercial foi doado pela ALSI-PENTA Zeolithe GmbH. Os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5 foram calcinados em mufla a 650 °C por 2 h, com aquecimento de 10 °C/min. O catalisador  $Fe_2O_3$  foi preparado por calcinação de nitrato de ferro III ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ; VETEC) em mufla a 650 °C por 2 h.

### 2.2 Caracterizações dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores foi analisada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro Shimadzu modelo EDX 720/800HS. Foi usado o método de energia dispersiva e nas análises semiquantitativas utilizou-se 200 mg de catalisador na forma de pó fino e fluxo de 200 mL/min de He de alta pureza.

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) operando com radiação  $CuK\alpha$ , tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade

de do goniômetro foi de  $2^\circ$  ( $2\theta$ )/min e variação do ângulo na faixa de  $5^\circ$  a  $80^\circ(2\theta)$ . As estruturas foram identificadas por comparação dos difratogramas com o banco de dados do X'Pert HighScore [21]. A partir dos dados de DRX calculou-se o tamanho médio dos cristais usando a equação de Scherrer (Equação 1).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

O tamanho médio do cristal foi obtido pela largura à meia altura ( $\beta$ ) do pico do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $2\theta=33,2^\circ$ , usando comprimento de onda  $0,1542 \text{ nm} (\lambda)$  e a dispersão esférica de  $0,9 (K)$ .

As análises de redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ) foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.). A amostra foi acondicionada em leito de lã de quartzo, em reator tipo "U", onde passou um fluxo de  $30 \text{ mL/min}$  da mistura de  $2\% \text{ H}_2$  em argônio. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ .

### 2.3 Teste Catalítico

Nos ensaios catalíticos foi utilizado  $50 \text{ mg}$  de catalisador, o qual foi acondicionado em leito de lã de quartzo, em reator de quartzo tipo "U" ( $h=150 \text{ mm}$  e  $\varnothing=10 \text{ mm}$ ), alimentado com fluxo contínuo de  $50 \text{ mL/min}$  de uma mistura gasosa contendo  $10\%$  de  $\text{N}_2\text{O}$  em He (v/v). As vazões dos gases de alimentação foram controladas através de um controlador de fluxo da Brooks Instrument (modelo 0254). O reator foi colocado em um forno e a temperatura controlada por um controlador PID. A temperatura de reação foi variada de  $25^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$ , utilizando rampa de  $10^\circ\text{C/min}$ . Para avaliar a decomposição de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $600^\circ\text{C}$ , na presença de outros gases, foram adicionados  $10\%$  de  $\text{O}_2$ ,  $10\%$  de  $\text{CO}_2$ ,  $10\%$  de  $\text{CH}_4$  e  $10\%$  de vapor de água (via saturador), mantendo constante o fluxo total de  $50 \text{ mL/min}$ . A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T) para a análise de:  $\text{N}_2$  (28),  $\text{O}_2$  (32 e 16),  $\text{N}_2\text{O}$  (44 e 30),  $\text{CH}_4$  (15) e He (4).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os teores de ferro e as relações molares Si/Al e Fe/Al, obtidos por FRX, para os catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar que a relação Si/Al das zeólitas ZSM-5 e BETA são próximas, mas o teor de ferro na BETA foi maior do que da ZSM-5. Note que as relações Fe/Al estão acima da capacidade máxima de troca iônica das zeólitas ( $\text{Fe/Al}=0,33$ ), indicando a presença de outras espécies de ferro na superfície das zeólitas calcinadas, como  $\text{FeO}^+$ , espécies  $\text{Fe}^{\delta+}$ -diméricas e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [11].

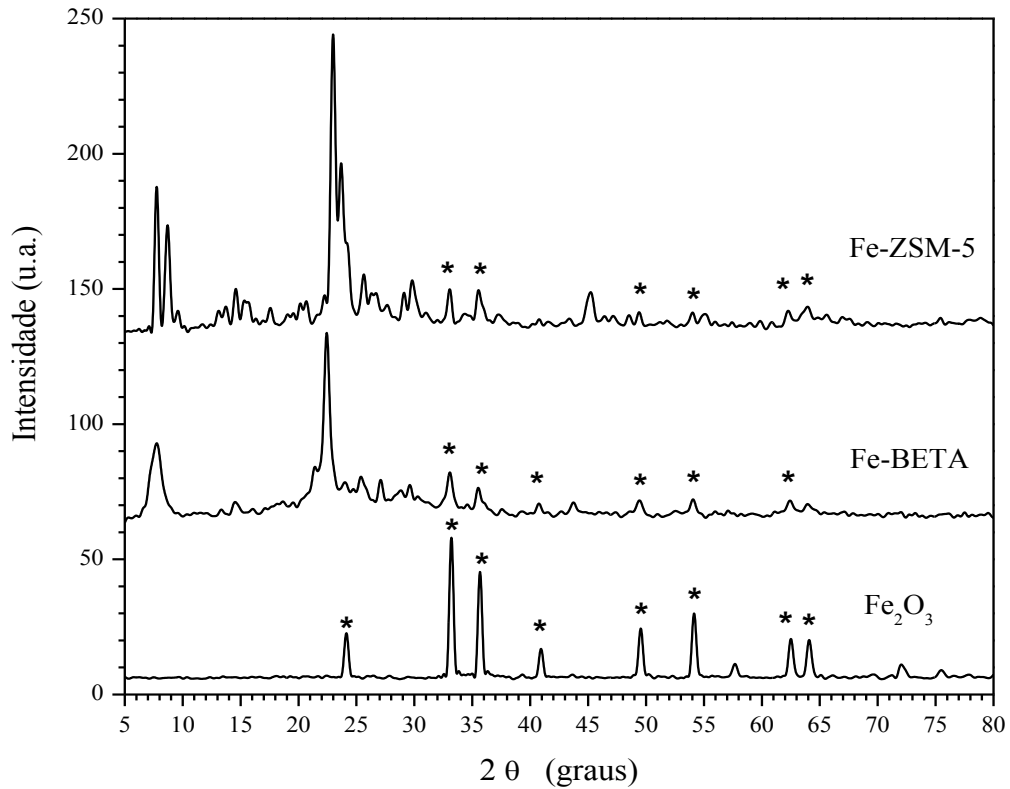
**Tabela 1:** Características dos catalisadores de ferro.

Catalisador	Fe (% m/m)	Si/Al (mol/mol)	Fe/Al (mol/mol)	Diâmetro (nm) <sup>a</sup>
Fe-BETA	7,3	12,3	1,2	9,7
Fe-ZSM-5	5,2	13,5	0,9	9,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	70,0	-	-	22,6

<sup>a</sup> Calculado a partir das análises de DRX, usando a equação de Scherrer.

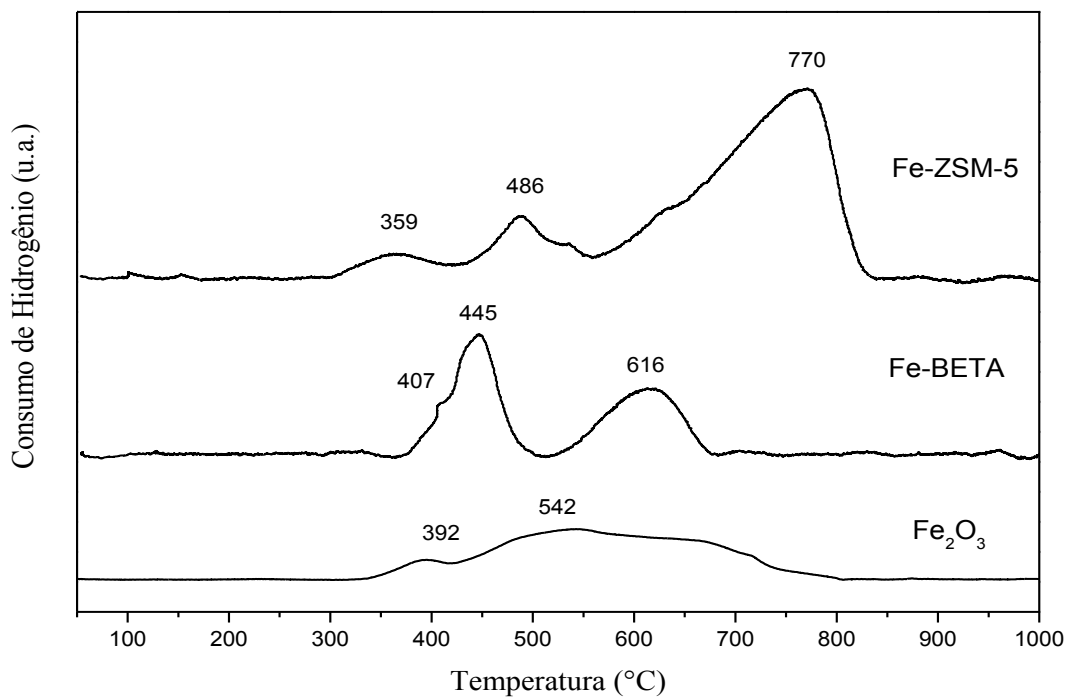
Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nos difratogramas podem-se observar picos característicos das zeólitas ZSM-5 ( $7,8^\circ$ ,  $8,7^\circ$ ,  $23,1^\circ$ ,  $23,8^\circ$ ; código 37-0359) e BETA ( $7,6^\circ$ ,  $22,3^\circ$ ; código 48-0074) e, também, picos típicos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $33,2^\circ$ ,  $35,6^\circ$ ,  $40,9^\circ$ ,  $49,5^\circ$ ,  $54,1^\circ$ ,  $62,5^\circ$ ,  $64,1^\circ$  (código 01-1053) [21]. Os picos de óxido de ferro em Fe-BETA não foram observados no difratograma da H-BETA antes da troca iônica (não mostrado). Esse resultado corrobora com aqueles observados para o alto teor de ferro na análise de FRX.

Na Tabela 1 pode-se observar o tamanho médio das nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Note que as nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na superfície das zeólitas apresentam tamanhos similares e as nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mássico são maiores. Esse fato pode estar associado à metodologia de preparação desses catalisadores e à elevada área específica encontrada geralmente nas zeólitas.



**Figura 1:** Difratogramas de raios X dos catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (com picos \*).

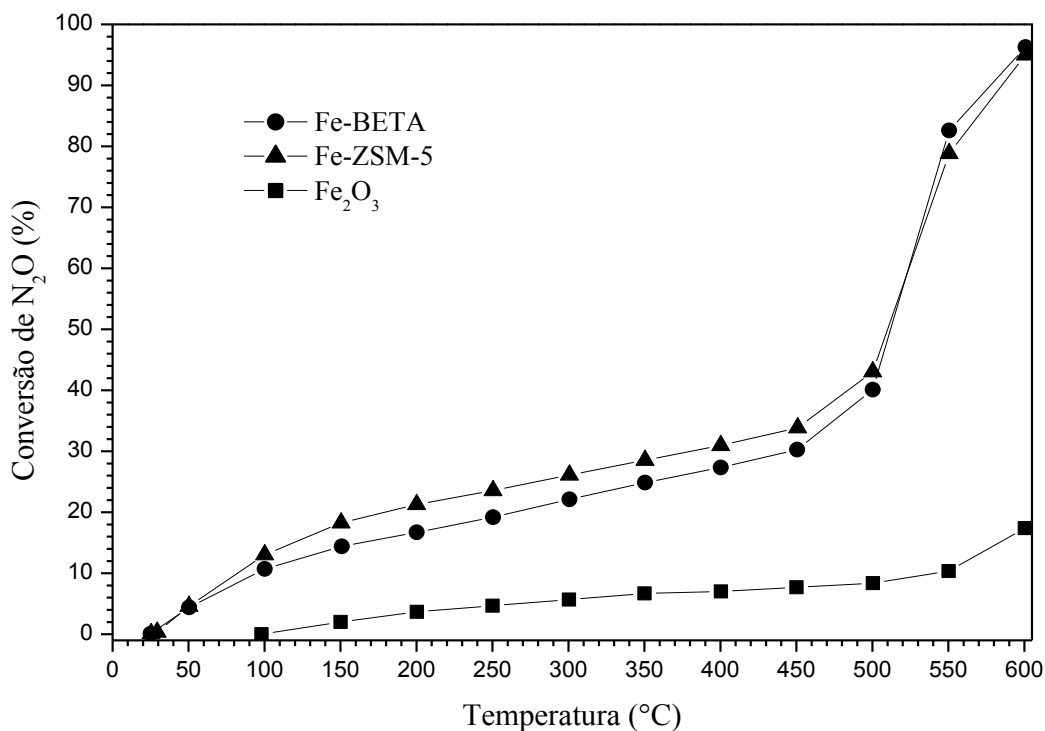
Na Figura 2 são apresentados os perfis de TPR- $\text{H}_2$  dos catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A redução do óxido de ferro mássico acontece em mais de uma etapa. O primeiro pico corresponde à redução de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorre em torno de 392 °C. A redução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}^0$  pode ser observada no intervalo de 430 °C a 800 °C, podendo ocorrer via  $\text{FeO}$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$ ) [22].



**Figura 2:** Perfis de TPR- $\text{H}_2$  dos catalisadores Fe-ZSM-5, Fe-BETA e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

O perfil de TPR-H<sub>2</sub> do catalisador Fe-ZSM-5 apresentou um pico de redução a 359 °C que, com bases nas análises de DRX, pode ser atribuído à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O pico observado a 770 °C é atribuído à redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para Fe<sup>0</sup>. O pico observado em 486 °C foi atribuído ao ferro em sítios de intercâmbio na ZSM-5 e se reduz de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> [23]. No perfil do catalisador Fe-BETA foi observado um ombro em 407 °C que, com base nas análises de DRX, pode ser associado à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. O pico observado a 616 °C foi relacionada com a redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sup>0</sup>. O ferro em sítios de intercâmbio se reduz de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> na temperatura de 445 °C. Não foi observada a redução de Fe<sup>2+</sup> em posição de intercâmbio para Fe<sup>0</sup>, que requer temperaturas acima de 1000 °C, e ocorre junto com a destruição da estrutura da zeólita [24].

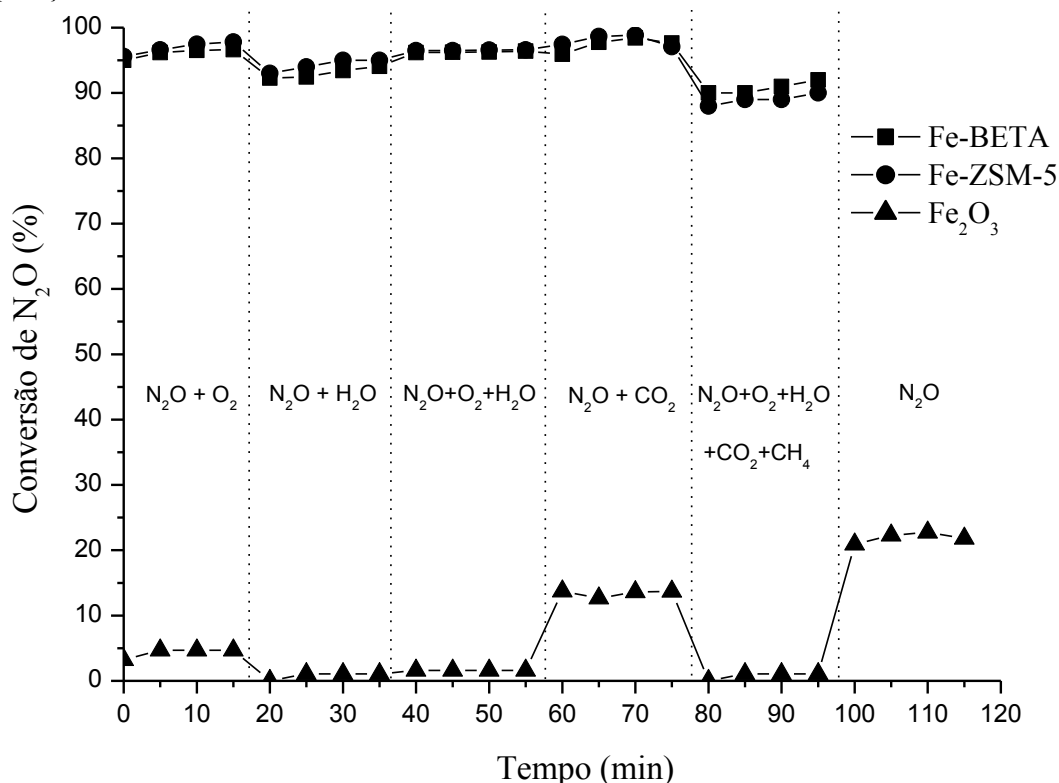
Na Figura 3 são apresentados os resultados de conversão de N<sub>2</sub>O em função da temperatura para os catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se pode observar, a conversão aumenta com o aumento da temperatura e, esse aumento foi maior a partir de 450 °C. Em geral, os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5 apresentaram conversões próximas, mas superiores as conversões do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A decomposição de N<sub>2</sub>O é termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas ( $\Delta G^{\circ} = -24,9$  kcal/mol a 25 °C) mas, mesmo na presença de catalisadores se observa conversões muito baixas. Na temperatura de 600 °C, os catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram conversões de 97%, 95% e 22%, respectivamente. Esse resultado mostra que as espécies de ferro em posição de intercâmbio nas zeólitas BETA e ZSM-5 são muito mais ativas para de-N<sub>2</sub>O do que as espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. XIE et al. [11] relataram que a de-N<sub>2</sub>O sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com tamanho de partícula entre 10-15 nm, dispersas sobre zeólitas, apresentam TOF (Turnover Frequency – mol N<sub>2</sub>O convertido/g catalisador/h) entre 0,18-0,76 h<sup>-1</sup> (400 °C). Em nosso trabalho o TOF foi de 0,59 h<sup>-1</sup> para o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (22 nm) e de 3,2 h<sup>-1</sup> para Fe-zeólita. Isso prova que as espécies em intercâmbio na zeólita são mais ativas do que as partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A proximidade da quantidade de espécies Fe<sup>δ+</sup>-diméricas em posição de intercâmbio, em sítios binucleares adjacentes favoráveis a de-N<sub>2</sub>O, poderia explicar as semelhantes conversões obtidas sobre Fe-BETA e Fe-ZSM-5. Esses sítios binucleares adjacentes são formados dentro da cavidade dos polimorfos A e B da zeólita BETA e na intercessão dos canais retos e sinusoidais da estrutura de ZSM-5 [12].



**Figura 3:** Decomposição de N<sub>2</sub>O sobre catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 4 mostra a conversão de N<sub>2</sub>O a 600 °C sobre os catalisadores Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Pode-se observar que a conversão de N<sub>2</sub>O sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decresce de 22% (Figura 3) para 15% na presença de CO<sub>2</sub> e para 5% na presença de O<sub>2</sub>, mas a presença de vapor de água praticamente desativa totalmente esse catalisador. Note que a conversão de N<sub>2</sub>O sobre Fe-BETA e Fe-ZSM-5 praticamente se mantém estável na presença de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e pequena queda foi observada na presença de vapor de água. Esse resultado mostra o potencial desses catalisadores para o abatimento das emissões de N<sub>2</sub>O

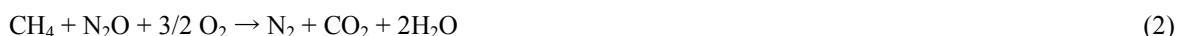
em aplicações industriais.

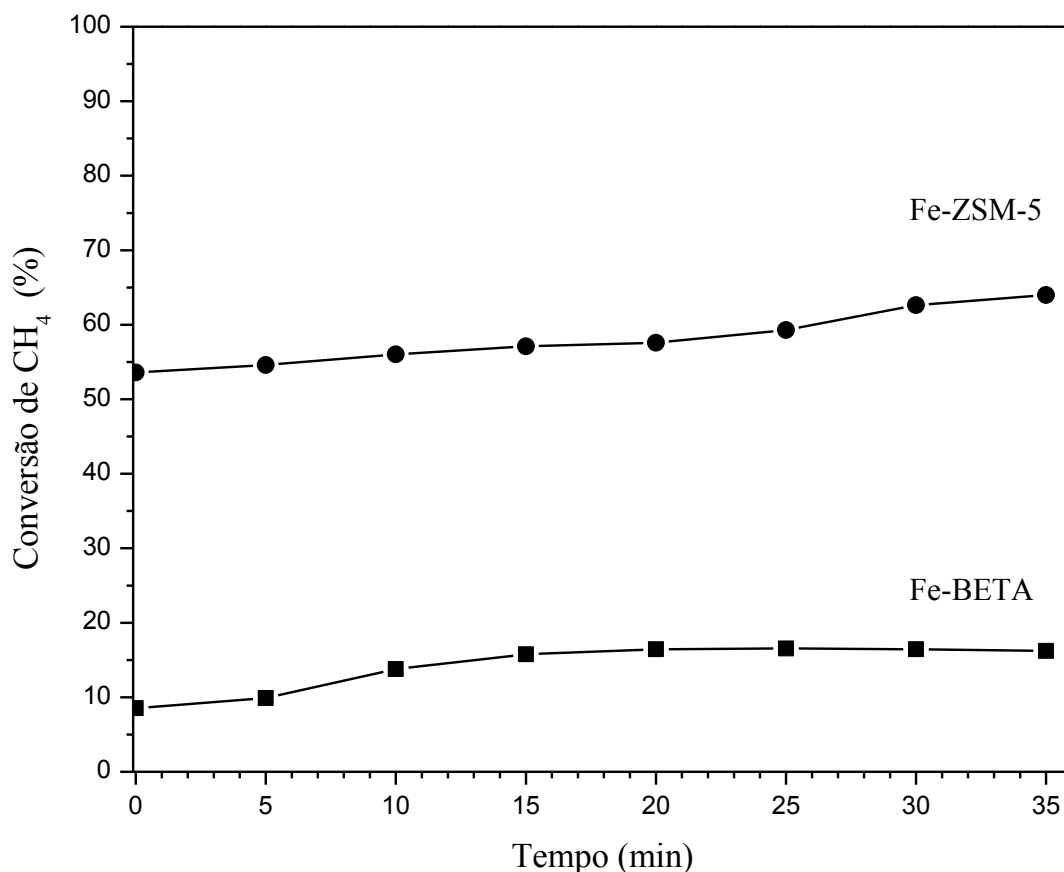


**Figura 4:** Influência da presença de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O na decomposição de N<sub>2</sub>O sobre Fe-BETA, Fe-ZSM-5 e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A queda da conversão na decomposição de N<sub>2</sub>O sobre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na presença de O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, pode ter sido causada pela adsorção competitiva entre N<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> nos sítios ativos desse catalisador. Por outro lado, a desativação na presença de H<sub>2</sub>O pode estar associada à hidroxilação dos sítios ativos do óxido de ferro. Os grupos HO<sup>-</sup> formados são os responsáveis pelo bloqueio seletivo dos sítios ativos tanto para a ativação de N<sub>2</sub>O quanto para a recominação difusiva de oxigênio [11,18]. Foi verificado que após a remoção de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, a atividade do catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi restabelecida à conversão inicial (22%), ou seja, a desativação foi reversível e corrobora com o mecanismo de desativação na presença desses compostos. As altas conversões de N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5, na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, podem ser atribuídas à baixa adsorção desses compostos nos sítios de ferro em posição de intercâmbio [18].

A Figura 5 apresenta a conversão de CH<sub>4</sub> sobre Fe-BETA e Fe-ZSM-5 durante a decomposição de N<sub>2</sub>O a 600 °C, na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Essa figura mostra que ocorre consumo de CH<sub>4</sub> sobre ambos os catalisadores e, Fe-ZSM-5 consome mais CH<sub>4</sub> do que Fe-BETA. O consumo de CH<sub>4</sub> está associado à ocorrência das reações de redução catalítica seletiva de N<sub>2</sub>O com CH<sub>4</sub> - RCS-CH<sub>4</sub> (Equação 2) e/ou combustão do CH<sub>4</sub> (Equação 3). Os resultados da Figura 5 mostram que o catalisador Fe-ZSM-5 foi mais favorável à reação paralela de RCS-CH<sub>4</sub> e/ou combustão do metano, apresentando em torno de 60% de conversão de CH<sub>4</sub>, que o catalisador Fe-BETA que apresentou apenas 15% de conversão de CH<sub>4</sub>. Esses resultados mostram que Fe-BETA é mais seletivo a reação de decomposição do N<sub>2</sub>O.





**Figura 5:** Conversão do metano durante a decomposição de N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5.

#### 4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que as espécies de ferro nos catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-BETA estão em posição de intercâmbio e, também, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície zeolítica. Essas espécies de ferro em posição de intercâmbio foram muito mais ativas para a decomposição de N<sub>2</sub>O do que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> desativa de forma reversível o catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que a conversão de N<sub>2</sub>O sobre Fe-BETA e Fe-ZSM-5 se mantém praticamente estável na presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

O consumo de CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores Fe-BETA e Fe-ZSM-5 foi associado à ocorrência de reações paralelas de redução catalítica seletiva de N<sub>2</sub>O com CH<sub>4</sub> e combustão do CH<sub>4</sub>. O catalisador Fe-BETA foi mais seletivo a reação de decomposição de N<sub>2</sub>O, mostrou resistência à presença de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e possui grande potencial para o abatimento das emissões de N<sub>2</sub>O em diversos processos industriais.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao laboratório NanoLab do REDMAT da Universidade Federal de Ouro Preto pelas análises de FRX.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] BATISTA, M.S., *Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5. Avaliação na redução do NO a N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos*, Tese de DSc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2002.
- [2] KONSOLAKIS, M. "Recent advances on nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) decomposition over non-noble-metal oxide catalysts: catalytic performance, mechanistic considerations, and surface chemistry aspects", *ACS Catal.*, v. 5, pp. 6397–6421, 2015.
- [3] KONSOLAKIS, M., YENTEKAKIS, I.V., PEKRIDIS, G., *et al.*, "Insights into the role of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the surface characteristics and de-N<sub>2</sub>O efficiency of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during N<sub>2</sub>O decomposition in the presence of CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> excess", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 138-139, pp. 191-198, 2013.

- [4] PIETROGIACOMI, D., CAMPA, M.C., CARBONE, L.R., *et al.*, “N<sub>2</sub>O decomposition on CoOx, CuOx, FeOx or MnOx supported on ZrO<sub>2</sub>: The effect of zirconia doping with sulfates or K<sup>+</sup> on catalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 187, pp. 218-227, 2016.
- [5] KOMVOKIS, V. G., MARNELLOS, G. E., VASALOS, I. A., *et al.*, “Effect of pretreatment and regeneration conditions of Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition and/or reduction in O<sub>2</sub>-rich atmospheres and in the presence of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, pp. 627-634, 2009.
- [6] PACHATOURIDOU, E., PAPISTA, E., ILIOPOULOU, E. F., *et al.*, “Nitrous oxide decomposition over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported noble metals (Pt, Pd, Ir): Effect of metal loading and feed composition”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n.2, pp. 815-821, 2015.
- [7] OBALOVÁ, L., MANIAK, G., KARÁSKOVÁ, K., *et al.*, “Alkali metals as promoters in Co–Mn–Al mixed oxide for N<sub>2</sub>O decomposition”, *Applied Catalysis A: General*, v. 462–463, pp. 227-235, 2013.
- [8] FRANKEN, T., PALKOVITS R., “Investigation of potassium doped mixed spinel’s Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> as catalysts for an efficient N<sub>2</sub>O decomposition in real reaction conditions”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176, pp. 298-305, 2015.
- [9] WANG, J., FENG, M., ZHANG, H. J., *et al.*, “Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Mg-Fe mixed oxides”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 42, pp. 1464-1469, 2014.
- [10] ZHANG, R., LIU, N., LEI, Z., CHEN, B., “Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N<sub>2</sub> over zeolite catalysts”, *Chemical Reviews*, v. 116, n.6, pp. 3658–3721, 2016.
- [11] XIE, P., LUO, P., MA, Z., *et al.*, “Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-11 catalysts prepared by different methods: Nature of active Fe species”, *Journal of Catalysis*, v. 330, pp.311-322, 2015.
- [12] WANG, J., XIA, H., JU, X., *et al.*, “Catalytic performance of different types of iron zeolites in N<sub>2</sub>O decomposition”, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, pp. 876-888, 2013.
- [13] YU, H., TURSUN, M., WANG, X., *et al.*, Pb<sub>0.04</sub>Co catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition in presence of impurity gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 185, pp. 110-118, 2015.
- [14] LIU, Z., HE, F., MA, L., PENG, S., “Recent advances in catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O on noble metal and metal oxide catalysts”, *Cat. Surv. Asia*, v.21, pp. 1-12, published on line 2016.
- [15] SKLENAK, S., ANDRIKOPOULOS, P. C., BOECKF, B. *et al.* “N<sub>2</sub>O decomposition over Fe-zeolites: Structure of the active sites and the origin of the distinct reactivity of Fe-Ferrierite, Fe-ZSM-5, and Fe-beta. A combined periodic DFT and multispectral study”, *Journal of Catalysis*, v. 272, pp. 262–274, 2010.
- [16] DEBBAGH, M.N., LECEA, C.S.M., PÉREZ-RAMÍREZ, J., “Catalytic reduction of N<sub>2</sub>O over steam-activated FeZSM-5 zeolite: comparison of CH<sub>4</sub>, CO, and their mixtures as reactants with or without excess O<sub>2</sub>”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, pp. 335-341, 2007.
- [17] MENG, T., LIN, Y., MA, Z., “Effect of the crystal size of Cu-ZSM-5 on the catalytic performance in N<sub>2</sub>O decomposition”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 163, pp. 293-300, 2015.
- [18] RUTKOWSKA, M., PIWOWARSKA, Z., MICEK, E., *et al.* “Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N<sub>2</sub>O decomposition”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 209, pp.54-65, 2015.
- [19] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., MUL, G., *et al.*, “Highly active SO<sub>2</sub>-resistant ex-framework FeMFI catalysts for direct N<sub>2</sub>O decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 35, pp. 227-234, 2002.
- [20] JUNYING, W., HAIAN, X., XIAOHUA, J., *et al.* “Catalytic performance of different types of iron zeolites in N<sub>2</sub>O decomposition”, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, pp. 876–888, 2013.
- [21] X’PERT HighScore. Philips Analytical B. V., version 1, The Netherland, 2001.
- [22] LONGATI, A. A., FERREIRA, W. C., QUINTÃO, C. M. F., *et al.* “Conversão Química de NO e CO sobre Catalisadores à Base de Óxidos de Cobalto ou de Ferro”, *Quim. Nova*, v. 37, n.2, pp. 221-225, 2014.
- [23] FERNANDES, J. *Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 – Caracterização e Avaliação na redução de NO a N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos na presença ou ausência de vapor de água*. Dissertação de MSc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2005.
- [24] FENG, X.D., HALL, W.K., “FeZSM-5: A durable SCR catalysts for NO<sub>x</sub> removal from combustion streams”, *Journal of Catalysis*, v. 166, pp. 368-376, 1997.