



ENGENHARIAS

Combustão catalítica seletiva de acrilonitrila usando óxidos de cobre, níquel e cério***Selective catalytic combustion of acrylonitrile using oxides of copper, nickel and cerium***

Laura Mageste de Melo¹, Paloma Luiza Lebron da Silva², Henrique dos Santos Oliveira³, Marcelo da Silva Batista⁴

RESUMO

A acrilonitrila (ACN) é amplamente usada na produção de borrachas e resinas, mas também considerado um poluente perigoso nos gases de exaustão industrial. Esse trabalho tem como objetivo avaliar a atividade e seletividade de catalisadores comerciais de óxidos de cobre (CuO), níquel (NiO) e cério (CeO₂), na reação de combustão catalítica seletiva de acrilonitrila (SCC-ACN). Esses catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e espectrofotometria no UV-VIS. Os resultados mostraram que CuO, NiO e CeO₂ são materiais nanocristalinos que apresentam estruturas e transições de transferência de carga características de óxidos de cobre, níquel e cério, respectivamente. O tamanho médio dos cristalitos está no intervalo de 3,2 e 20,7 nm. O CeO₂ foi mais ativo para a SCC-ACN em menor temperatura que CuO e NiO. CeO₂ e CuO produziram maior quantidade de N₂ e todos os catalisadores produziram NO_x, porém, esses foram obtidos em menor quantidade sobre CeO₂. Desse modo, conclui-se que CeO₂ foi o catalisador mais ativo e de menor produção de NO_x na SCC-ACN.

Palavras-chave: Acrilonitrila; oxidação catalítica; catalisadores; seletividade.

ABSTRACT

Acrylonitrile (ACN) is widely used in the production of rubbers and resins, but it is also considered a dangerous pollutant in industrial exhaust gases. This work aims to evaluate the activity and selectivity of commercial catalysts of copper oxides (CuO), nickel (NiO) and cerium (CeO₂), in the selective catalytic combustion reaction of acrylonitrile (SCC-ACN). These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-VIS spectrophotometry. The results showed that CuO, NiO and CeO₂ are nanocrystalline materials that present characteristic structures and charge transfer transitions of copper, nickel and cerium oxides, respectively. The average crystallite size is in the range of 3.2 and 20.7 nm. CeO₂ was more

¹ Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei - UFSJ, São João del-Rei/MG - Brasil. E-mail: lauramageste@hotmail.com

² Idem. E-mail: paloma_luiza@yahoo.com.br

³ Universidade Federal de São João del-Rei - UFSJ, São João del-Rei/MG - Brasil. E-mail: oliveira.hds.82@gmail.com

⁴ Idem. E-mail: marcelobatista@hotmail.com



active for SSC-ACN at a lower temperature than CuO and NiO. CeO₂ and CuO produced a greater amount of N₂ and all catalysts produced NO_x, however, these were obtained in lower amount over CeO₂. Thus, it is concluded that CeO₂ was the most active catalyst with the lowest NO_x production in SSC-ACN.

Keywords: Acrylonitrile; catalytic oxidation; catalysts; selectivity.

1. INTRODUÇÃO

Acrilonitrila (ACN) é amplamente usada na produção de fibras acrílicas, resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), resinas SAN (poliestireno-acrilonitrila), borracha de acrilonitrila butadieno (NBR), acrilamida, adiponitrila e na obtenção de outros polímeros utilizados nos setores automobilístico, eletrônico e eletrodoméstico. (KARP *et al.*, 2017). A acrilonitrila é obtida principalmente pela amoxidação do propeno, no entanto, nos gases de exaustão desse processo estão presentes acrilonitrila, acetonitrila e ácido cianídrico. (ZHANG *et al.*, 2016). Esses gases são tratados tradicionalmente por processos de combustão, os quais exigem um alto gasto energético devido à sua elevada temperatura de combustão ($T > 850^{\circ}\text{C}$). Além disso, geram outros produtos de alta toxicidade, como os NO_x. Como alternativa ao tradicional processo de combustão, a combustão catalítica seletiva (SCC) apresenta vantagens na eliminação de resíduo de ACN, devido à menor temperatura de operação e a transformação da ACN em N₂ e CO₂. (LIU *et al.*, 2019).

Na combustão catalítica seletiva de acrilonitrila (SCC-ACN), catalisadores ativos, seletivos e resistentes tornam-se muito desejáveis. Os catalisadores a base de óxido de cobre (CuO) são os mais utilizados devido à sua alta atividade, estabilidade térmica e catalítica. (ZHANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015). No entanto, as pesquisas por catalisadores para SCC-ACN são incipientes e outros óxidos precisam ser avaliados. O óxido de cério é um armazenador de oxigênio utilizado em catalisador automotivo que ainda não foi avaliado na SCC-ACN. (LAI *et al.*, 2015). O óxido de níquel tem abundância natural e, conseqüentemente, baixo custo comparado com metais nobres (USD 720/oz para Pd e USD 0.47/oz para Ni), perfis toxicológicos favoráveis (exposição diária permitida: 100 µg/dia para Pd versus 500 µg/dia para Ni), oportunidades em química verde, e o potencial para desenvolver novas transformações químicas com base em perfis alternativos de reatividade. (DANDER; GARG, 2017).

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar a atividade e seletividade de óxidos de cobre (CuO), níquel (NiO) e cério (CeO₂), na reação de combustão catalítica seletiva de acrilonitrila (SCC-ACN). As caracterizações por difratometria de raios X (DRX) e espectrofotometria no UV-VIS (DRS-UV-VIS) foram realizadas para discussão do desempenho dos catalisadores CuO, NiO e CeO₂ na SCC-ACN.



2. DESENVOLVIMENTO

2.1. METODOLOGIA

2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores comerciais de CuO, NiO e CeO₂ foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e espectrofotometria por refletância difusa na região do UV-VIS (DRS-UV-VIS). Por DRX foi avaliada a estrutura dos óxidos de cobre, níquel e cério. Essas análises foram realizadas no laboratório de reatores da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pelo método do pó em um difratômetro Philips (Panalytical) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuK α . A velocidade do goniômetro utilizada foi de 0,060° min⁻¹, com variação do ângulo na faixa de 3,03° a 89,91°(2 θ). O tamanho médio dos cristalitos foi determinado através da equação de Scherrer (Equação 1). (*apud* TAVARES, 2013).

$$\tau = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

Onde, B = largura medida à meia altura do pico de maior intensidade. Para essa medida utilizou-se o pico em 39,0° para o CuO, 43,5° para o NiO e para o CeO₂, o pico utilizado foi em 28,5°. K= constante de proporcionalidade, nesse parâmetro admitiu-se uma geometria esférica com o valor de 0,9. λ = comprimento de onda dos raios X (0,154 nm).

Os dados de DRS-UV-VIS foram coletados na faixa de 200-800 nm em um espectrofotômetro da Shimadzu UV 2700, usando o BaSO₄ como material de referência. Os dados foram coletados no modo refletância difusa (R) e convertidos para a função Kubelka-Munk (F(R)), usando a Equação 2.

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

2.1.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores CuO, NiO e CeO₂ foram avaliados na reação de combustão seletiva de acrilonitrila, utilizando um reator tipo "U" embutido com lã de quartzo e 10 mg de catalisador, alimentado com fluxo contínuo de 50 mL/min de uma mistura contendo 2,8% v/v de C₃H₃N em ar sintético (teor próximo ao da emissão industrial). O reator foi operado à pressão atmosférica e a temperatura de reação foi variada entre 100 e 600°C. A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas (THERMO) para análise dos gases: N₂ (28), O₂ (32), N₂O+NO (30), NH₃ (17), C₃H₃N (53) e CO₂ (44). A conversão de C₃H₃N (ACN) foi calculada através da Equação 3.



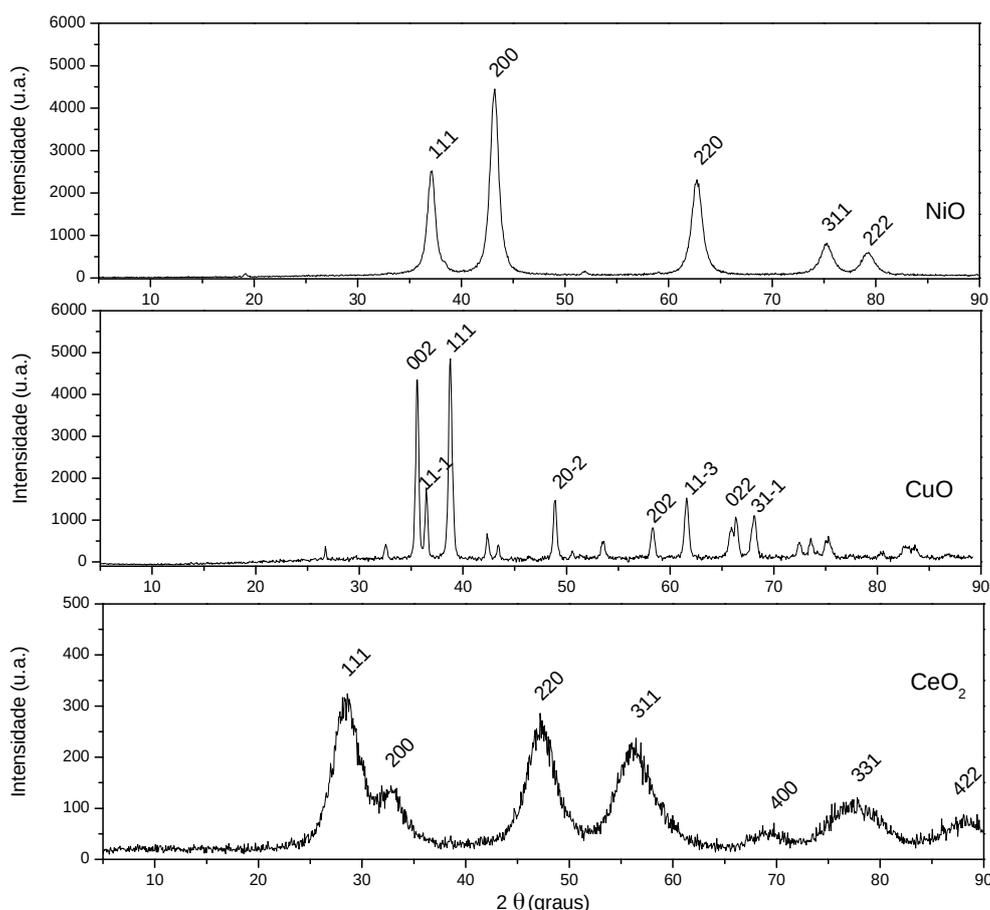
$$\text{Convers\~ao (\%)} = \frac{ACN_{entra} - ACN_{sai}}{ACN_{entra}} \cdot 100 \quad (3)$$

A seletividade aos produtos foi avaliada através das correntes de cada composto analisado.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores de CuO, NiO e CeO₂. Esses resultados mostram a presença de picos característicos do CuO (35,74°, 35,87°, 38,95°, 49,21°, 58,26°, 61,53°, 66,22°, 68,42°; identificado na ficha 48-1548), do NiO (37,4°, 43,5°, 63,2°, 75,3° e 79,9°; identificado na ficha 47-1049), e picos, também característicos, do CeO₂ (28,68°, 33,08°, 47,83°, 56,78°, 69,40°, 76,70°, 88,41°; identificado na ficha 34-0394), indicando que as amostras utilizadas na análise possuem as estruturas de óxidos de cobre, níquel e cério, respectivamente.

Figura 1 - DRX das amostras de NiO, CuO e CeO₂ e, seus picos característicos com respectivos índices cristalográficos.



Fonte: Elaborada pelos autores.



A Tabela 1 apresenta o tamanho médio dos cristalititos dos CuO, NiO e CeO₂, calculados pela equação de Scherrer. Note que os óxidos são materiais nanocristalinos com tamanho médio do cristalitito no intervalo de 3,2 e 20,7 nm. O óxido de cério mostrou o menor tamanho de cristalitito e o óxido de cobre apresentou o maior tamanho de cristalitito. A ordem de tamanho foi CuO>NiO>>CeO₂.

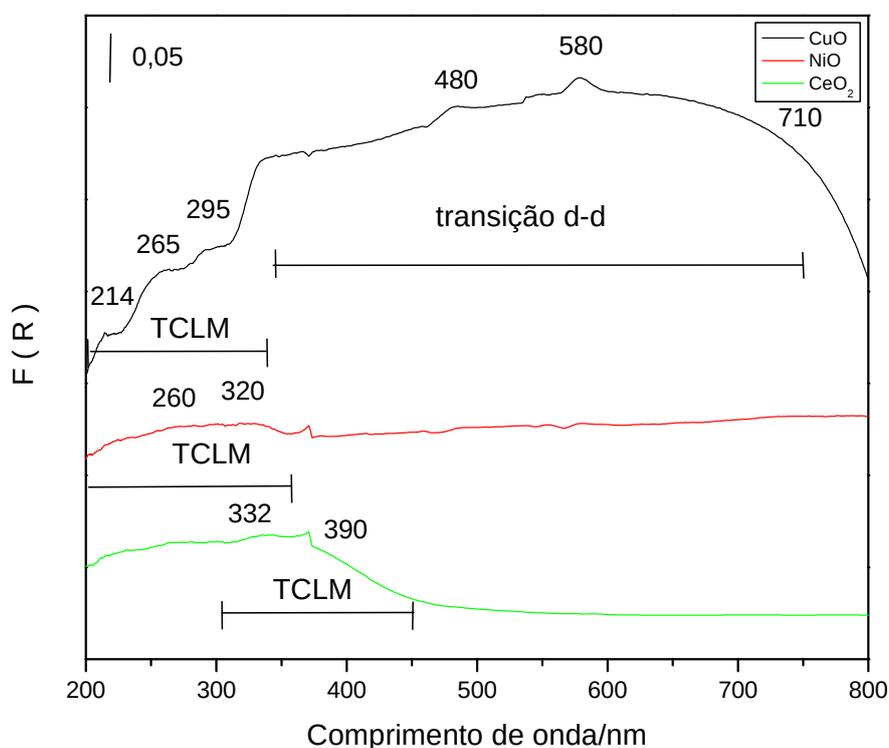
Tabela 1 – Tamanho médio dos cristalititos dos catalisadores.

| Catalisador | Tamanho de cristalitito (nm) |
|------------------|------------------------------|
| CuO | 20,7 |
| NiO | 12,8 |
| CeO ₂ | 3,2 |

Fonte: Elaborada pelos autores.

A Figura 2 mostra os espectros de DRS-UV-VIS dos catalisadores CuO, NiO e CeO₂. A intensidade das transições é propriedade intrínseca do coeficiente de absorção da radiação UV-VIS para cada óxido. O catalisador CuO apresentou bandas entre 200-300 nm atribuídas à transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM) e, bandas de absorção entre 340-750 nm associadas às transições eletrônicas no orbital 3d da estrutura cristalina de CuO. (STIEDL, 2019). Os catalisadores NiO e CeO₂ apresentaram perfis de transições semelhantes, que se referem às transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM) do orbital (2p) do O²⁻ para orbitais (3d) do Ni²⁺ entre 200-350 nm (MALLICK, 2015) e transições de TCLM do orbital (2p) do O²⁻ para orbitais (4f) do Ce⁴⁺ entre 300-450 nm. (ANSARI, 2010).

Figura 2 – Espectros de DRS-UV-VIS dos catalisadores CuO, NiO e CeO₂.

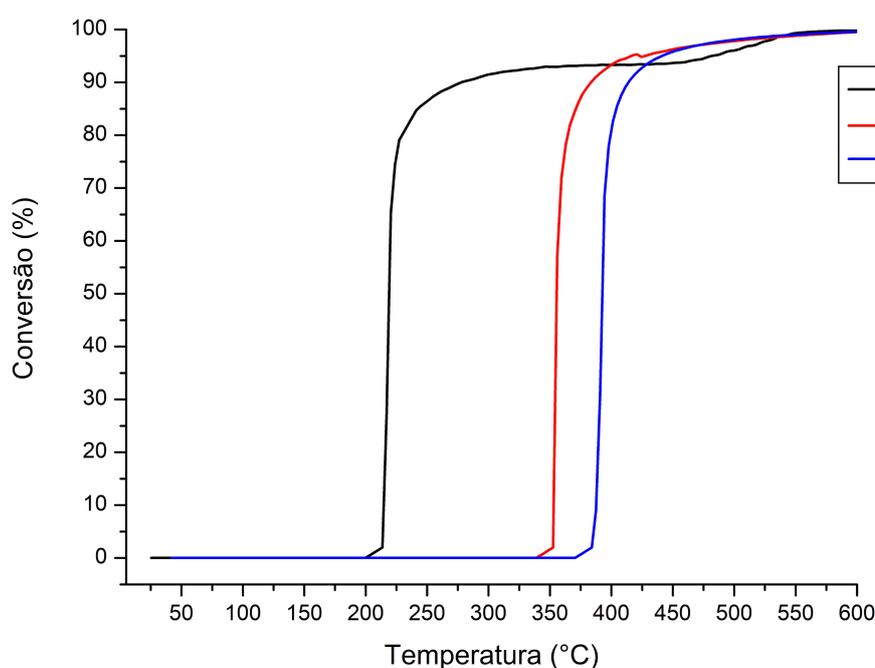


Fonte: Elaborada pelos autores.



A Figura 3 mostra a conversão de ACN sobre os catalisadores CuO, NiO e CeO₂ em função da temperatura de reação. Em geral, nota-se que a conversão se inicia nas temperaturas de 210°C, 360°C e 390°C para os catalisadores CeO₂, CuO e NiO, respectivamente. Note que a conversão aumenta rapidamente com o aumento da temperatura. O catalisador NiO apresentou a menor atividade catalítica e, em 393°C, a conversão de acrilonitrila atingiu 50%. Acima de 450°C a conversão mostra suave aumento. O catalisador CuO apresentou 50% de conversão em 350°C. Note que para obter 50% de conversão, o catalisador CuO apresentou menor temperatura que o catalisador NiO. No entanto, acima de 450°C, os catalisadores NiO e CuO mostram conversões muito próximas de 100%. O catalisador CeO₂ apresentou 50% de conversão em 220°C. Note que para o CeO₂ essa temperatura foi muito menor comparada a isoconversão nos catalisadores CuO (350°C) e NiO (393°C). O catalisador CeO₂ mostrou conversão superior a 90% acima de 250°C. Essa superior atividade do CeO₂ em baixas temperaturas (<250°C) mostra esse catalisador é muito promissor para a combustão da acrilonitrila. Assim, usando o óxido de cério como catalisador da reação SSC-ACN pode-se trabalhar com menor temperatura e, conseqüentemente, menor gasto de energia. O tamanho do cristalito é um dos fatores importantes na análise de desempenho do catalisador. O CeO₂ mostrou a maior atividade catalítica devido à sua capacidade de estoque de oxigênio e ao menor tamanho de cristalito (LAI et al., 2015; FERREIRA & RANGEL; 2009). Entretanto, o CuO mostrou maior atividade comparada com NiO, mesmo com o maior tamanho de cristalito, indicando que CuO deve apresentar menor energia de ativação que o NiO para a reação SSC-ACN.

Figura 3 - Conversão de acrilonitrila sobre os catalisadores CuO, NiO e CeO₂.

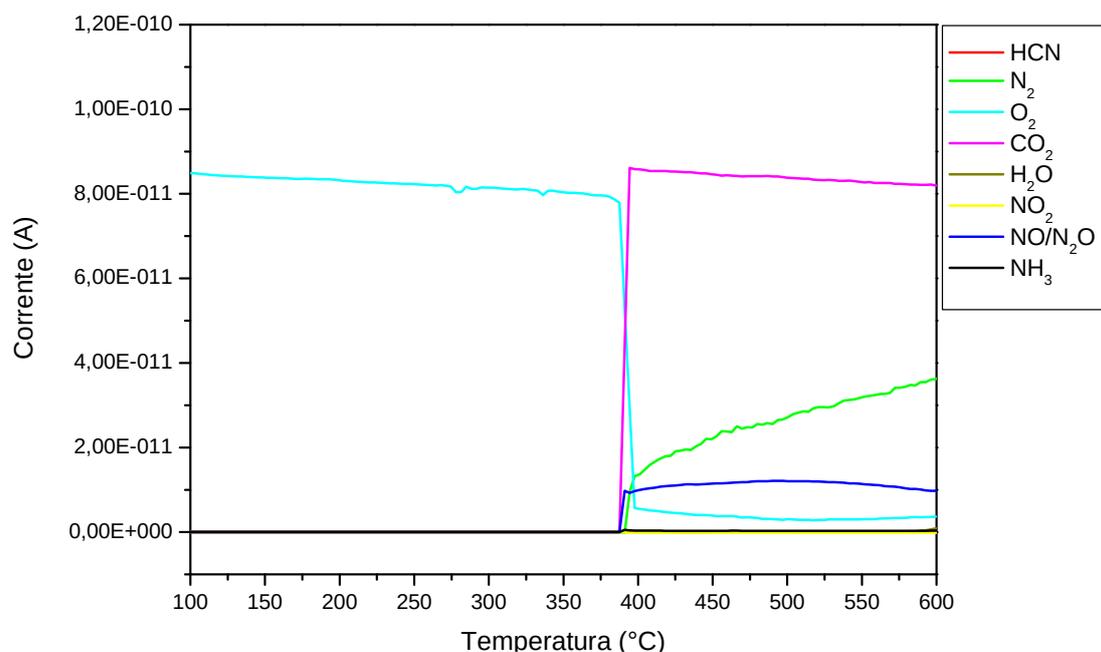


Fonte: Elaborada pelos autores.



Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentados os produtos da combustão de acrilonitrila sobre os catalisadores NiO, CuO e CeO₂, respectivamente. Em geral pode-se observar que, por ser uma reação de combustão, houve um alto consumo de O₂ e formação de H₂O e CO₂. A formação de água é suavemente notada devido à sua retenção na saída do reator. A combustão da acrilonitrila pode levar também a formação de N₂, NO_x, HCN e NH₃.

Figura 4 - Consumo de O₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre NiO.



Fonte: Elaborada pelos autores.

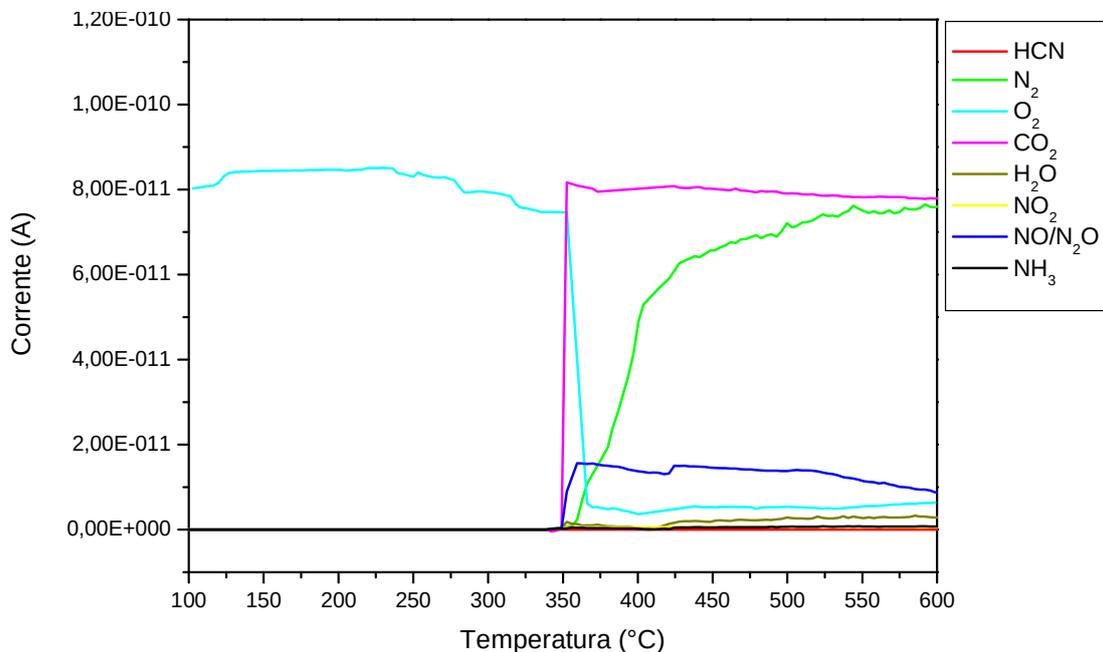
Na Figura 4, o catalisador NiO levou a formação de N₂, composto desejado na SSC-ACN devido à sua abundância natural no ar atmosférico e baixa toxicidade. Para o catalisador NiO foi observado que a produção de N₂ foi maior que a produção de NO+N₂O (indesejado e tóxico). No entanto, não foi observada a formação de outros produtos indesejados como: HCN e NO₂. Na Figura 5 os resultados mostram que o catalisador CuO levou a maior produção de N₂ que a do catalisador NiO. No entanto, essa maior formação de N₂ também foi acompanhada pela formação de NO+N₂O. Note que para CuO também não se observa a formação de outros produtos indesejados como: HCN e NO₂.

A Figura 6 mostra que o catalisador CeO₂ em 220°C mostra a formação de NO+N₂O e, em 240°C inicia a formação de N₂, que aumenta com o aumento da temperatura. Note que a formação desses produtos ocorre em temperaturas muito menores que as observadas para os catalisadores NiO e CuO. Isso foi devido à alta atividade do CeO₂ em baixas temperaturas e sua maior atividade comparada com NiO e CuO (Figura 3). No entanto, junto com a formação de N₂ ocorre também a formação de NH₃. Entretanto, a produção de NO+N₂O e NH₃ sobre CeO₂ foi menor que a produção de NO+N₂O sobre NiO ou CuO. Note que em altas temperaturas (>550°C) a formação de amônia foi totalmente suprimida sobre CeO₂, fazendo com que a quantidade de água



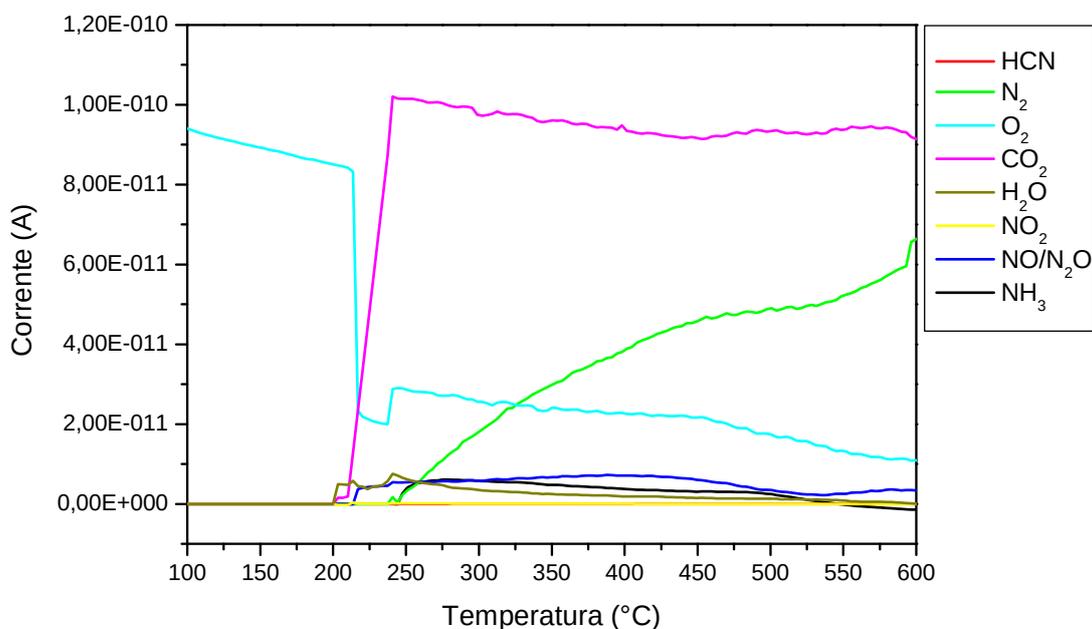
fosse reduzida e seguida de menor produção de $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$. Assim, CeO_2 mostra ser um catalisador promissor para a oxidação de acrilonitrila.

Figura 5 - Consumo de O_2 e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CuO .



Fonte: Elaborada pelos autores.

Figura 6 - Consumo de O_2 e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CeO_2 .



Fonte: Elaborada pelos autores.



3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores comerciais de CuO, NiO e CeO₂ são materiais nanocristalinos que apresentam estruturas características de óxidos de cobre, níquel e cério, respectivamente, e tamanho médio do cristalito no intervalo de 3,2 e 20,7 nm. Esses catalisadores mostraram transições de transferência de carga ligante-metal no UV-VIS. Na reação de combustão de acrilonitrila todos os catalisadores foram ativos e mostraram um rápido aumento da conversão em uma faixa estreita de temperatura e, em seguida, um suave aumento da conversão com o aumento da temperatura de reação. O CeO₂ começa a combustão de acrilonitrila em menor temperatura comparado ao NiO e CuO, mostrando ser o catalisador mais ativo para a SSC-ACN. Os resultados mostraram maior produção de N₂ ao utilizar os catalisadores CeO₂ e CuO comparado ao NiO. Além disso, em todos os catalisadores houve a produção de NO_x, porém, esses foram obtidos em menores quantidades durante a combustão da acrilonitrila sobre CeO₂. Desse modo, conclui-se que CeO₂ foi o catalisador mais ativo e de menor produção de NO_x na SSC-ACN.

4. REFERÊNCIAS

- ANSARI, A. A. Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO₂ film. **Journal of Semiconductors**, v.31, n.5, 053001, 2010.
- DANDER, J. E.; GARG, N. K. Breaking amides using nickel catalysis. **ACS catalysis**, v.23, p.1413-1423, 2017.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotechnology: general aspects and potential applications in catalysis. **Quimica Nova**, v.32, n.7, p.1860-1870, 2009.
- KARP, E. M.; EATON, T. R.; I NOGUÉ, V. S.; VOROTNIKOV, V.; BIDDY, M. J.; TAN, E. C.; BRANDNER, D. G.; CYWAR, R. M.; LIU, R.; MANKER, L. P.; MICHENER, W. E. Renewable acrylonitrile production. **Science**, v.350, n.6368, p.1307-1310, 2017.
- LAI, S.; MENG, D.; ZHAN, W.; GUO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, Z.; LU, G. The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and in situ surface reaction for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. **RSC Advances**, v.5, p.90235-90244, 2015.
- LIU, N.; SHI, D.; ZHANG, R.; LI, Y.; CHEN, B. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. **Catalysis Today**, v.332, p.201-213, 2019.
- MALLICK, P.; MISHRA, D. K.; KUMAR, P.; KANJILAL, D. UV-Vis studies of 800 keV Ar ion irradiated NiO thin films. **Materials Science-Poland**, v.33, n.3, p.555-559, 2015.
- STIEDL, J.; GREEN, S.; CHASSÉ, T.; REBNER, K. Auger electron spectroscopy and UV-Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu₂O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces. **Applied Surface Science**, v.486, p.354-361, 2019.



TAVARES, E. C. G. **Hidrodesoxigenação catalítica de fenol visando o upgrade de Bio-óleo para produção de biocombustível**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2013.

ZHANG, R.; LIU, N.; LEI, Z.; CHEN, B. Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N₂ over zeolite catalysts. **Chemical reviews**, v.116, p.3658-3721, 2016.

ZHANG, R.; SHI, D.; CHEN, B.; WU, L.; YANG, W. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. **Catalysis Today**, v.258, p.17-27, 2015.

ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CAO, Y.; CHEN, B. Mesoporous SBA-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.146, p.79-93, 2014.

Submetido em: **24/09/2020**

Aceito em: **18/01/2021**