

Resumo

Este trabalho tem como objectivo o desenvolvimento de catalisadores de platina suportada em zeólitos para a eliminação de compostos orgânicos voláteis (COVs).

Foram escolhidos dois compostos representativos de duas famílias de COVs: um composto aromático (o-xileno) e um composto oxigenado (metil-isobutil-cetona: MIBK). A oxidação catalítica destes compostos foi estudada individualmente e em mistura.

Numa primeira fase, estudou-se a oxidação catalítica do o-xileno usando diferentes catalisadores de platina suportados em zeólitos. Analisou-se a influência de variáveis do processo, tais como a temperatura, quantidade de platina, o estado do metal (estado electrónico e dispersão), e finalmente a influência do suporte (acidez e estrutura porosa). Concluiu-se que os parâmetros mais importantes nesta reacção são a presença de platina reduzida e um suporte hidrofóbico (com uma razão Si/Al elevada).

No caso da oxidação da MIBK, estudou-se inicialmente a influência das variáveis do processo (temperatura, pressão parcial dos reagentes) bem como a natureza dos produtos secundários e do coque. Analisou-se também a influência das propriedades fisico-químicas dos catalisadores (dispersão metálica, acidez, estrutura porosa e catião de compensação). Os parâmetros mais importantes na oxidação deste COV são semelhantes aos mencionados na oxidação do o-xileno. Testes de estabilidade do catalisador foram também efectuados, bem como a influência de tratamento regenerativo. O catalisador apresentou apenas uma ligeira desactivação nos testes de longa duração, assim como após tratamento regenerativo. Analisou-se também o efeito da presença de vapor de água na alimentação, tendo-se verificado que praticamente não tem nenhuma influência na actividade do catalisador. Quanto à oxidação da mistura de o-xileno e MIBK, observou-se que a conversão de o-xileno não é afectada pela presença de MIBK, enquanto que o contrário não acontece.

No decorrer do estudo de oxidação da MIBK, verificou-se que os zeólitos permutados com metais alcalinos eram activos e selectivos em CO_2 e observou-se também que, para determinadas condições experimentais e com determinados catalisadores, ocorriam oscilações na conversão aparente em CO_2 . Estas duas observações abriram dois novos caminhos para este trabalho de investigação: o estudo da oxidação da MIBK em zeólitos básicos e o estudo das oscilações na oxidação de COVs.

Testaram-se dois zeólitos (Y e X) permutados com metais alcalinos (sódio e cério) na oxidação da MIBK. Verificou-se que estes catalisadores são activos e selectivos em CO_2 ,

produzindo, no entanto, para temperaturas de reacção baixas, produtos secundários e coque. Demonstrou-se também que a basicidade dos zeólitos é um parâmetro chave para a obtenção das altas conversões e selectividades, tendo-se obtido uma relação linear entre a basicidade dos zeólitos e a conversão em CO_2 .

Finalmente, o estudo das oscilações baseou-se em determinações da reactividade do coque formado durante a reacção de oxidação tanto do o-xileno como da MIBK. A reactividade foi determinada por oxidação a temperatura programada (TPO) do coque acumulado nos catalisadores. Verificou-se que existem oscilações na conversão aparente em CO_2 quando há acumulação de coque mais reactivo. Concluiu-se que as oscilações estão relacionadas com ciclos de acumulação de coque reactivo e respectiva oxidação. Verificou-se também que a acumulação de coque reactivo está relacionada com as propriedades de adsorção do suporte: um suporte que seja capaz de adsorver o COV a temperaturas superiores à temperatura de reacção pode originar oscilações na conversão aparente em CO_2 .

Estes dois últimos temas deixam várias portas abertas para futuras investigações.

Abstract

The main objective of this thesis is the development of platinum catalysts supported on zeolites for the elimination of volatile organic compounds (VOCs).

Two organic compounds were chosen, representative of different families of VOCs: an aromatic (o-xylene) and an oxygenated compound (methylisobutylketone, MIBK). The catalytic oxidation of these compounds was studied individually and in mixtures.

Initially, the catalytic oxidation of o-xylene was studied on different zeolite supported platinum catalysts. The influence of several parameters was investigated, such as the temperature, amount of metal, electronic state and dispersion of platinum, acidity and porous structure of the support. It was concluded that the most important parameters in this process are the presence of reduced platinum and a hydrophobic support (high Si/Al ratio).

In the case of MIBK, the effect of process conditions, such as temperature and partial pressures of the reactants, as well as the nature of side products and coke were studied. The influence of catalyst properties (such as metal dispersion, acidity, porous structure and compensation cation of the support), was also analysed in detail. The most important parameters for the oxidation of this VOC are the same that were found for o-xylene. Catalyst stability tests were carried out, as well as the effect of catalyst regeneration. The catalyst suffered only a very mild deactivation in long duration tests, as well as after regeneration. The presence of water vapour in the feed was found to have negligible influence in the catalyst activity. In the case of mixtures, it was observed that the conversion of o-xylene was not affected by the presence of MIBK, while the conversion of MIBK was impaired in the presence of o-xylene.

In the course of these studies, it was observed that zeolites exchanged with alkaline metals were active for MIBK oxidation, and selective towards CO₂. It was also found that, under certain circumstances, there were oscillations in the apparent conversion into CO₂. These findings suggested two additional topics of research, which were addressed in this thesis: The study of the oxidation of MIBK over basic zeolites, and the investigation of oscillations in the oxidation of VOCs.

Two zeolites (Y and X) exchanged with alkaline metals (Na and Cs) were tested in the oxidation of MIBK. It was found that these catalysts are active and selective to CO₂; however, at low temperatures, side products and coke are formed. It was demonstrated that the zeolite

basicity is a key parameter to reach high conversions and selectivities, a linear relationship between zeolite basicity and conversion into CO_2 being obtained.

Finally, the study of oscillations was based on the determination of the reactivity of the coke deposits formed during the oxidation of both o-xylene and MIBK. The reactivity was determined by temperature-programmed oxidation (TPO). The accumulation of the so-called reactive coke was found to be at the origin of oscillations in the apparent conversion into CO_2 . It was concluded that the oscillations result from cycles of accumulation and oxidation of this reactive coke. On the other hand, the accumulation of reactive coke was found to be related to the adsorption properties of the support. In particular, a support which is capable of retaining the VOC at temperatures higher than the reaction temperature may lead to oscillations in the apparent conversion into CO_2 .

These last two topics provide interesting suggestions for future work.