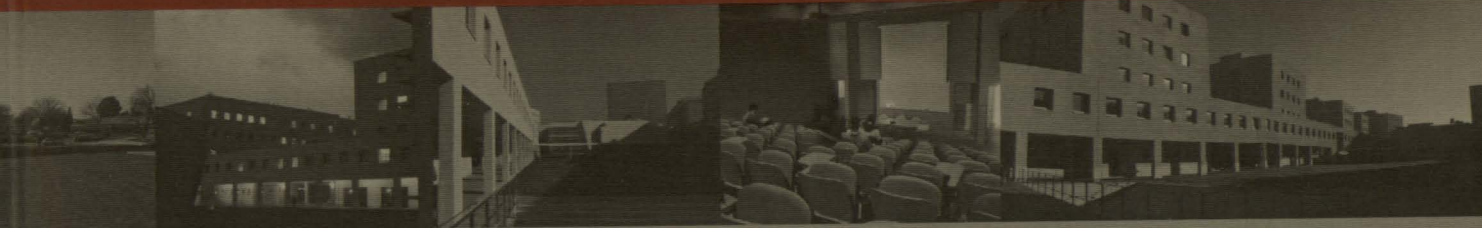




Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**



Filomena Maria Aguiar Ribeiro Gonçalves

# Desenvolvimento de Catalisadores para Redução Selectiva de Óxidos de Azoto

# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA REDUÇÃO SELECTIVA DE ÓXIDOS DE AZOTO

*Filomena Maria Aguiar Ribeiro Gonçalves*

Dissertação de Doutoramento em Engenharia Química  
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**Orientador: Prof. Doutor José Luís C. C. Figueiredo**



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

2004

66 (043) (043) / 11/11

<b>UNIVERSIDADE DO PORTO</b>
Faculdade de Engenharia
<b>BIBLIOTECA</b>
N.º _____
CDU <u>66 (043)</u>
Data _____ / 20 _____

## AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer ao meu orientador, Prof. Doutor José Luís Figueiredo, todo o interesse e empenho com que sempre orientou este trabalho, bem como a confiança, a disponibilidade e o apoio incondicional.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a bolsa de doutoramento (SFRH/BD/858/2000) concedida e ao Laboratório de Catálise e Materiais a disponibilização dos meios técnicos para a execução do projecto.

Não poderia deixar de manifestar o meu apreço: ao Prof. Doutor José Melo Órfão pela valiosa ajuda na revisão de algumas partes da Tese, bem como pela disponibilidade demonstrada; à Doutora Madalena Freitas e ao Doutor Fernando Pereira por todas as sugestões e ensinamentos dispensados, e pelo encorajamento sempre transmitido; ao Doutor Luís Silva a cedência de alguns catalisadores e a ajuda prestada no início do trabalho.

E porque os últimos são os primeiros, agradeço a todos os meus colegas do Laboratório de Catálise e Materiais: Cláudia, Helder, Joana, José, Mónica, Patrícia, Purnakala, Samanta, Sandra e Wang o bom ambiente de trabalho proporcionado. Um obrigado muito especial à Joana, à Purnakala, ao Helder e ao José que mais de perto comigo partilharam os momentos de alegria e de desânimo, contribuindo de forma crucial para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais e irmão agradeço por tudo... o constante incentivo e a infinita paciência...

## RESUMO

Os óxidos de azoto estão envolvidos numa série de fenómenos de poluição ambiental, tornando-se importante o desenvolvimento de técnicas para o tratamento das emissões destes gases.

A redução catalítica selectiva dos  $\text{NO}_x$  com hidrocarbonetos constitui uma tecnologia alternativa aos processos actuais de redução com amónia, que apresentam uma série de inconvenientes. Como o carbono tem propriedades redutoras, catalisadores suportados em materiais de carbono poderão ser também potencialmente usados, evitando a adição contínua de um agente redutor externo e os problemas associados à sua utilização. Em face do exposto, o trabalho efectuado visou o desenvolvimento de catalisadores para a redução simultânea de  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , utilizando carvão activado simultaneamente como suporte e como agente redutor.

Como a redução do  $\text{NO}$  e do  $\text{N}_2\text{O}$  pelo carbono é uma reacção de gaseificação, é de esperar que os sistemas catalíticos usados na gaseificação de carbono sejam também activos nestas reacções. Nesta conformidade, foram testados inicialmente catalisadores de  $\text{Ni/K}$ , que em estudos prévios tinham revelado uma elevada actividade na gaseificação de carbono com  $\text{CO}_2$ . Embora estes sistemas tenham apresentado um bom desempenho na redução de  $\text{N}_2\text{O}$ , o mesmo não sucedeu na presença de  $\text{NO}$ , observando-se uma acentuada desactivação associada a fenómenos de oxidação.

Face aos fracos resultados obtidos na redução do  $\text{NO}$  sobre o sistema de  $\text{Ni/K}$ , foram então testados diferentes catalisadores, nomeadamente metais de transição ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Co}$ ), metais alcalinos ( $\text{K}$ ) e alcalino terrosos ( $\text{Ca}$ ), e ainda algumas formulações bimetálicas ( $\text{Ni/Cu}$  e  $\text{Ni/K}$ ); independentemente do metal introduzido no carvão, foi observada uma fraca estabilidade a baixas temperaturas, sendo o melhor desempenho apresentado pelos catalisadores contendo  $\text{K}$ .

A análise da distribuição de produtos obtida nos ensaios reaccionais, e a caracterização dos catalisadores através de ensaios de TPD, TPR e de DSC, evidenciaram que a actividade catalítica é determinada pela eficiência das fases activas para a dissociação dos gases e pela facilidade de redução do óxido resultante pelo carbono. A importância relativa de cada um destes factores depende da temperatura de reacção.

Tendo em conta os resultados obtidos com as séries preliminares de catalisadores, que apontam para a oxidação da fase activa como causa da desactivação, foram então preparados

catalisadores de metais nobres (Pt e Pd). Estes sistemas, embora tenham apresentado uma boa estabilidade e uma elevada actividade na redução do NO, revelaram uma fraca selectividade em N<sub>2</sub>, sendo observada uma considerável formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da reacção. Com base na maior actividade a baixas temperaturas, e na correspondente selectividade em N<sub>2</sub>, optou-se pela utilização da Pt em detrimento do Pd; por forma, a melhorar o seu desempenho foi adicionado K, tendo em conta a sua actividade particularmente elevada na redução do N<sub>2</sub>O.

Usando a formulação de K/Pt foi possível manter níveis de conversão simultânea de NO+N<sub>2</sub>O superiores a 95 %, a temperaturas relativamente baixas (350 °C); a boa estabilidade do sistema foi ainda comprovada através de ensaios de longa duração (17 horas).

Foi observado um efeito sinérgico nos catalisadores bimetálicos de Ni/K e K/Pt, explicado com base em diferentes factores associados às propriedades geométricas e electrónicas do sistema, bem como à participação simultânea dos dois metais no mecanismo das reacções.

Foi estudada a influência das condições de reacção e dos parâmetros de preparação dos catalisadores no seu posterior desempenho, tendo sido ainda optimizados os teores de cada metal na formulação bimetálica de K/Pt.

Foi proposto um mecanismo para a redução, quer do NO, quer do N<sub>2</sub>O, envolvendo um ciclo redox do catalisador entre dois estados de oxidação. Verificou-se que o correspondente modelo cinético representa relativamente bem os resultados experimentais.

## ABSTRACT

Nitrogen oxides are involved in a series of phenomena related to environmental pollution making the development of techniques to treat the emission of these gases of utmost importance.

The selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with hydrocarbons constitutes an alternative technology to the current processes of reduction with ammonia which present a number of disadvantages. As carbon has reducing properties, carbon-based catalysts may also be potentially used, thus avoiding the continuous addition of external reducing agents and the problems associated to their use. Bearing this in mind, the research work carried out aimed at the development of catalysts for the simultaneous reduction of NO and  $\text{N}_2\text{O}$ , using carbon both as support and reducing agent.

Since the reduction of NO and  $\text{N}_2\text{O}$  by carbon is a carbon gasification reaction, it is expected that the catalytic systems used in carbon gasification will also be active in these reactions. In accordance to this, Ni/K catalysts which had revealed, in previous studies, a large activity in the gasification of carbon in  $\text{CO}_2$ , were initially tested. Although these systems presented a good performance in the reduction of  $\text{N}_2\text{O}$ , the same did not occur in the presence of NO, due to a strong deactivation associated to oxidation phenomena.

In order to improve the performance towards NO reduction, further different catalysts were tested, namely transition metals (Mn, Cu, Ni and Co), alkaline (K) and alkaline earth (Ca), and also some bimetallic formulations (Ni/Cu and Ni/K). Regardless of the metal introduced in the carbon support, a weak stability at low temperatures was observed. The best performance was achieved by the catalysts that contained K.

The analysis of the product distribution obtained in the reaction experiments and the characterisation of the catalysts through TPD, TPR and DSC techniques showed that the catalytic activity is determined by the efficiency of the active phases for gas dissociation and by the ease with which the resulting oxide is reduced by carbon. The relative importance of each of these factors depends on the temperature of the reaction.

Considering the results obtained with the preliminary series of catalysts, which point to the oxidation of the active phase as cause of the deactivation, noble metal catalysts were prepared (Pt and Pd). Although these systems presented a good stability and a high activity in the reduction of NO, they revealed a low selectivity to  $\text{N}_2$ , showing a considerable production

of  $N_2O$  as reaction by-product. Based on the larger activity at low temperatures, and the corresponding selectivity to  $N_2$ , Pt was preferred instead of Pd. K was added in order to enhance its performance, considering its particularly high activity in the reduction of  $N_2O$ .

Using the K/Pt formulation, it was possible to maintain levels of simultaneous conversion of  $NO+N_2O$  above 95 %, at relatively low temperatures (350 °C). The system's good stability was further verified by long term tests (17 hours).

A synergistic effect was observed in the bimetallic catalysts of Ni/K and K/Pt, explained by different factors linked to the geometrical and electronic properties of the system, as well as by the simultaneous participation of the two metals in the reaction mechanism.

The influence of the reaction conditions and the catalyst preparation parameters on their performance were studied, and the metal loads in the bimetallic formulation were optimized.

The mechanism for the reduction of both  $NO$  and  $N_2O$  was proposed, involving a redox cycle of the catalyst between two oxidation states. The corresponding kinetic model represents the experimental results fairly well.

## RÉSUMÉ

Les oxydes d'azote sont impliqués dans une série de phénomènes de pollution environnementale, devenant important le développement des techniques pour le traitement des émissions de ces gaz.

La réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par des hydrocarbures constitue une technologie alternative aux procédés actuels de réduction par l'ammoniaque, qui présentent une série d'inconvénients. Comme le carbone a des propriétés réductrices, des catalyseurs supportés en matériel de carbone pourront être aussi potentiellement utilisés, évitant l'adition continue d'un agent réducteur externe et les problèmes associés à son utilisation. Dans ce contexte, le travail effectué a visé le développement des catalyseurs pour la réduction simultanée de NO et de  $\text{N}_2\text{O}$ , utilisant le charbon actif comme support et comme agent réducteur simultanément.

Comme la réduction du NO et du  $\text{N}_2\text{O}$  par le carbone est une réaction de gazéification, il est d'espérer que les systèmes catalytiques utilisés dans la gazéification du carbone soient également actifs dans ces réactions. En conséquence, des catalyseurs de Ni/K ont été initialement testés, qui, au cours de précédentes études, avaient révélés une activité élevée dans la gazéification du carbone avec le  $\text{CO}_2$ . Malgré le fait que ces systèmes ont donné de bon résultat concernant la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ , présence du NO a provoqué une désactivation accentuée associée à des phénomènes d'oxydation.

Face aux faibles résultats obtenus dans la réduction du NO sur le système de Ni/K, des différents catalyseurs ont été testés, tels que des métaux de transition (Mn, Cu, Ni, Co), des métaux alcalins (K) et alcalins terreux (Ca), et encore quelques formules bimétalliques (Ni/Cu et Ni/K); indépendamment du métal introduit dans le charbon, on a observé une faible stabilité à basses températures, celui-ci étant le meilleur résultat présenté par les catalyseurs contenant du K.

La distribution de produits obtenus dans les essais réactionnaires, et la caractérisation des catalyseurs à travers des essais de TPD, TPR et de DSC, ont évidencié que l'activité catalytique est déterminée par l'efficacité des phases actives pour la dissociation des gaz et par la facilité de réduction de l'oxyde obtenu par le carbone. L'importance relative de chacun de ces facteurs dépend de la température de réaction.

Compte-tenu des résultats obtenus avec les séries préliminaires des catalyseurs, qui

semblent vouloir montrer que l'oxydation de la phase active est la cause de la désactivation, des catalyseurs de métaux nobles (Pt et Pd) ont été préparés. Malgré le fait qu'ils ont montré une bonne stabilité et une activité élevée dans la réduction du NO, ces systèmes, ont révélé une faible sélectivité en N<sub>2</sub>, où on peut observer une formation considérable de N<sub>2</sub>O comme réaction secondaire. Ayant pour base la plus grande activité à basses températures, et la sélectivité correspondante à N<sub>2</sub>, le Pt a été utilisée en détriment du Pd; de manière à améliorer son efficacité, du K a été additionné, compte-tenu de son activité particulièrement élevée dans la réduction de N<sub>2</sub>O.

En utilisant le catalyseur K/Pt, il est possible de maintenir les niveaux de conversions simultanées de NO+N<sub>2</sub>O supérieures à 95 %, à des températures relativement basses (350 °C); la bonne stabilité du système a également été vérifiée à travers des essais à longue durée (17 heures).

Un effet synergique est observé dans les catalyseurs bimétalliques de Ni/K et K/Pt, expliqué par différents facteurs associés aux propriétés géométriques et électroniques du système, bien comme à la participation simultanée des deux métaux dans le mécanisme de la réaction.

L'influence des conditions de réaction a été étudié, et les paramètres de préparations des catalyseurs, ont optimisé les teneurs de chacun des métaux dans le catalyseur bimétallique de K/Pt.

Un mécanisme a été proposé pour la réduction de NO, et de N<sub>2</sub>O, engrenant un cycle redox du catalyseur entre deux états d'oxydation. Il a été vérifié que le modèle cinétique correspondant représente relativement bien les résultats expérimentaux.

## ÍNDICE

<b>MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>METODOLOGIA E ESTRUTURA DA TESE .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>3</b>
1.1. Catálise e Ambiente .....	3
1.2. Óxidos de azoto .....	3
1.2.1. Emissões de NO <sub>x</sub> .....	4
1.2.2. Efeitos para o ambiente.....	6
1.3. Protóxido de azoto .....	9
1.3.1. Emissões de N <sub>2</sub> O .....	9
1.3.2. Efeitos para o ambiente.....	10
1.4. Emissões relacionadas .....	11
1.5. Legislação .....	13
1.6. Métodos de controlo das emissões.....	14
1.6.1. Métodos de pré-combustão e combustão para o controlo das emissões de NO <sub>x</sub> ....	14
1.6.2. Métodos de pós-combustão para o controlo das emissões de NO <sub>x</sub> .....	16
1.6.2.1. Decomposição catalítica .....	16
1.6.2.2. Redução catalítica .....	17
1.6.3. Métodos de pós-combustão para o controlo das emissões de N <sub>2</sub> O.....	23
1.6.3.1. Decomposição catalítica .....	24
1.6.3.2. Redução Catalítica .....	26
1.7. Carvão Activado .....	28
1.7.1. Carvão activado como suporte de catalisadores .....	28
1.7.2. Química superficial do carvão e preparação de catalisadores .....	29
<b>CAPÍTULO 2 - CATALISADORES DE Ni E K.....</b>	<b>33</b>
2.1. Introdução .....	33
2.2. Ensaio preliminares de redução de N <sub>2</sub> O.....	35
2.2.1. Experimental.....	35
2.2.1.1. Preparação de catalisadores .....	35
2.2.1.2. Testes catalíticos .....	36
2.2.1.3. Dessorção/decomposição a temperatura programada.....	37
2.2.1.4. Ensaio termogravimétricos.....	37
2.2.2. Resultados e discussão.....	38
2.2.2.1. Reacção a temperatura programada.....	38
2.2.2.2. Ensaio isotérmicos.....	41
2.2.2.3. Química superficial do catalisador .....	42
2.2.2.4. Influência do pré-tratamento do catalisador .....	44
2.2.2.5. Ensaio de termogravimetria .....	46
2.2.2.6. Optimização da concentração das fases metálicas.....	47
2.2.3. Conclusões .....	52
2.3. Redução de NO e N <sub>2</sub> O .....	53
2.3.1. Experimental.....	53
2.3.1.1. Preparação de catalisadores .....	53
2.3.1.2. Testes catalíticos de redução de NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O .....	53
2.3.1.3. Caracterização dos catalisadores .....	54
2.3.2. Resultados e discussão.....	55

2.3.2.1. Redução de N <sub>2</sub> O e NO .....	55
2.3.2.2. Método de preparação e pré-tratamento dos catalisadores .....	60
2.3.2.3. Regeneração do catalisador .....	62
2.3.2.4. Desactivação dos catalisadores .....	63
2.3.2.5. Efeito sinérgico Ni/K .....	69
2.3.2.6. Mecanismo da redução de NO .....	71
2.3.2.7. Estrutura porosa .....	73
2.3.3. Conclusões .....	74
<b>CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR ESTÁVEL PARA A REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE NO E N<sub>2</sub>O .....</b>	<b>77</b>
3.1. Introdução .....	77
3.2. Experimental .....	78
3.2.1. Preparação de catalisadores .....	78
3.2.2. Testes catalíticos .....	78
3.2.3. Redução dos catalisadores .....	79
3.2.4. Dessorção a temperatura programada .....	79
3.3. Resultados e discussão .....	80
3.3.1. Metais de transição, metais alcalinos e alcalino terrosos .....	80
3.3.1.1. Reacção isotérmica .....	80
3.3.1.2. Reacção a temperatura programada .....	84
3.3.1.3. Redução a temperatura programada .....	89
3.3.1.4. Dessorção a temperatura programada .....	90
3.3.1.5. Mecanismo da reacção .....	91
3.3.2. Metais nobres .....	94
3.3.2.1. Catalisadores de Pt .....	96
3.3.3. Desenvolvimento de um catalisador estável e eficiente para a redução simultânea de NO e N <sub>2</sub> O .....	100
3.4. Conclusões .....	104
<b>CAPÍTULO 4 - CATALISADORES DE K E Pt .....</b>	<b>107</b>
4.1. Introdução .....	107
4.2. Efeito sinérgico .....	109
4.2.1. Experimental .....	109
4.2.1.1. Preparação de catalisadores .....	109
4.2.1.2. Testes catalíticos .....	109
4.2.1.3. Caracterização .....	109
4.2.2. Resultados .....	111
4.2.2.1. Ensaio isotérmico .....	111
4.2.2.2. Reacção a temperatura programada .....	116
4.2.2.3. Interação entre os metais .....	120
4.2.2.4. Estado de oxidação da Pt .....	123
4.2.2.5. Redução dos catalisadores a temperatura programada .....	124
4.2.3. Discussão .....	127
4.2.4. Conclusões .....	131
4.3. Influência dos parâmetros de Preparação e condições operatórias .....	133
4.3.1. Experimental .....	133
4.3.1.1. Preparação de catalisadores .....	133
4.3.1.2. Testes catalíticos .....	133
4.3.1.3. Caracterização .....	134

4.3.2. Resultados e discussão.....	135
4.3.2.1. Reacção a temperatura programada.....	135
4.3.2.2. Ordem de impregnação dos metais.....	142
4.3.2.3. Optimização da concentração dos metais.....	144
4.3.2.4. Influência da temperatura na actividade catalítica.....	149
4.3.2.5. Influência da química superficial do carvão.....	150
4.3.2.6. Estudo do pré-tratamento dos catalisadores.....	161
4.3.2.7. Ensaio de redução e decomposição a temperatura programada.....	173
4.3.3. Conclusões.....	190
<b>CAPÍTULO 5 - ESTUDO CINÉTICO E MECANÍSTICO.....</b>	<b>193</b>
5.1. Introdução.....	193
5.2. Experimental.....	194
5.2.1. Preparação e caracterização de catalisadores.....	194
5.2.2. Reacção.....	194
5.2.3. Curvas de resposta transiente.....	194
5.2.4. Dessorção a temperatura programada.....	195
5.3. Resultados e Discussão.....	197
5.3.1. Redução de N <sub>2</sub> O.....	197
5.3.1.1. Mecanismo.....	197
5.3.1.2. Lei de velocidade.....	200
5.3.1.3. Estudo cinético.....	202
5.3.1.4. Curvas de resposta transiente.....	223
5.3.1.5. Dessorção a temperatura programada.....	228
5.3.2. Redução de NO.....	233
5.3.2.1. Mecanismo.....	233
5.3.2.2. Lei de velocidade.....	235
5.3.2.3. Estudo cinético.....	237
5.3.2.4. Curvas de resposta transiente.....	260
5.3.2.5. Dessorção a temperatura programada.....	266
5.4. Conclusões.....	272
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....</b>	<b>273</b>
6.1. Conclusões Gerais.....	273
6.2. Sugestões para trabalho futuro.....	275
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>277</b>
<b>ANEXO A - SUPORTES DE CARVÃO ACTIVADO.....</b>	<b>289</b>
Análise imediata.....	289
Caracterização textural.....	290
Dessorção a temperatura programada.....	291
Ponto de carga zero.....	292
Análise elementar.....	293
Microscopia electrónica de varrimento.....	293
<b>ANEXO B - SISTEMA DE REACÇÃO E ANÁLISE.....</b>	<b>295</b>
Instalação experimental.....	295
Reactor.....	296
Sistema de análise.....	297
Procedimento experimental.....	299

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição das emissões de NO <sub>x</sub> em 2001 por sector de actividade na UE [17].	4
Figura 1.2- Transformações químicas dos NO <sub>x</sub> na atmosfera. (⇒) Processos fotoquímicos; (→) processos térmicos em fase gasosa; (->) reacções heterogéneas; (⇨) deposição [22].	7
Figura 1.3 - Distribuição das emissões de N <sub>2</sub> O em 2001 por sector de actividade na UE [32].	9
Figura 1.4 – Emissões gasosas totais de diferentes gases promotores do efeito de estufa na UE [34].	11
Figura 1.5 - Mecanismo de acumulação-redução [103].	23
Figura 1.6 – Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado [116].	28
Figura 2.1 – Perfis de redução de N <sub>2</sub> O a temperatura programada.	38
Figura 2.2 – Distribuição de produtos obtida nos ensaios TPRea. a) suporte; b) catalisador monometálico de Ni, AC-10.9 % Ni; c) catalisador bimetálico, AC-7.9%Ni/3.5%K.	39
Figura 2.3 – Perfis de actividade isotérmica a 350 °C.	41
Figura 2.4 – Perfis de TPD obtidos sobre o catalisador AC-9.0%Ni antes e após 3 horas de reacção a 350 °C. a) CO <sub>2</sub> ; b) CO e c) N <sub>2</sub> O.	43
Figura 2.5 – Perfis de conversão de N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C após redução e decomposição térmica do precursor do catalisador.	44
Figura 2.6 – Distribuição de produtos obtida durante a reacção a 350 °C sobre o catalisador de Ni (AC-5.4 % Ni) submetido a diferentes pré-tratamentos. a) após decomposição térmica; b) após redução.	45
Figura 2.7 – Perfis TPR de redução de N <sub>2</sub> O obtidos sobre o catalisador monometálico de Ni (AC-5.4%Ni) submetido a diferentes pré-tratamentos: redução e decomposição térmica do precursor.	46
Figura 2.8 – Variação da massa de catalisador durante os ensaios termogravimétricos de redução de N <sub>2</sub> O a 350 °C.	47
Figura 2.9 – Curvas de conversão de N <sub>2</sub> O obtidas em ensaios TPRea sobre catalisadores de Ni com diferentes teores em metal.	48
Figura 2.10 – Perfis TPRea de redução de N <sub>2</sub> O sobre catalisadores bimetálicos Ni/K com diferentes teores de metais; a) teor de K fixo de 3.3 % e diferentes teores de Ni; b) teor de Ni fixo de 7.9 % e diferentes teores de K.	49
Figura 2.11 – Curvas de libertação de produtos obtidas em ensaios TPRea sobre catalisadores bimetálicos com diferentes teores de K, AC-7.9%Ni/K. a) libertação de N <sub>2</sub> ; b) libertação de CO <sub>2</sub> .	50
Figura 2.12 - Perfis de redução de N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Ni com diferentes teores em metal.	50
Figura 2.13 - Perfis de redução de N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre catalisadores bimetálicos com diferentes teores de K.	51
Figura 2.14 – Perfis de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 7 % Ni, alimentando separadamente NO e N <sub>2</sub> O ou a mistura destes gases NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O.	56

Figura 2.15 – Perfis de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % K, alimentando separadamente NO e N <sub>2</sub> O ou a mistura destes gases NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	56
Figura 2.16 – Perfis de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 7 % Ni/5 % K, alimentando separadamente NO e N <sub>2</sub> O ou a mistura destes gases NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	57
Figura 2.17 – Perfis de redução simultânea de NO+N <sub>2</sub> O obtidos a 300 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N <sub>2</sub> O; b) conversão de NO. ....	58
Figura 2.18 - Perfis de redução simultânea de NO+N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N <sub>2</sub> O; b) conversão de NO. ....	59
Figura 2.19 - Perfis de redução simultânea de NO+N <sub>2</sub> O obtidos a 400 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N <sub>2</sub> O; b) conversão de NO. ....	59
Figura 2.20 - Curvas de redução de N <sub>2</sub> O obtidas a 350 °C sobre catalisadores de Ni e K preparados por impregnação em excesso de solução e impregnação incipiente e. a) 7 % Ni; b) 5 % K. ....	60
Figura 2.21 – Curvas de conversão de NO obtidas a 350 °C sobre o catalisador AC-7%Ni, após redução e após decomposição térmica do precursor. ....	61
Figura 2.22 - Curvas de conversão de NO e N <sub>2</sub> O a 350 °C sobre AC-5%K, após redução e após a decomposição térmica do precursor. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	62
Figura 2.23 - Curvas de redução de NO sobre AC-3%Ni após uma primeira redução e após desactivação seguida de uma segunda redução do catalisador. ....	63
Figura 2.24 - Curvas de redução de NO sobre AC-7%Ni após decomposição térmica do precursor e após desactivação seguida de um segundo tratamento térmico em He. ....	63
Figura 2.25 – Perfis de redução de catalisadores de Ni e Ni/K (AC-5%Ni e AC-5%Ni/5%K) obtidos após decomposição térmica dos respectivos precursores (catalisador oxidado) e após desactivação por reacção com 5000 ppm de NO a 350 °C (catalisador desactivado). ....	65
Figura 2.26 – Perfis de libertação de CO e CO <sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador AC-5%Ni oxidado e desactivado. a) CO; b) CO <sub>2</sub> . ....	67
Figura 2.27 – Perfis de libertação de CO e CO <sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador AC-5%Ni/5%K oxidado e desactivado. a) CO; b) CO <sub>2</sub> . ....	67
Figura 2.28 – Perfis de XPS Ni 2p (2p <sub>1</sub> , 2p <sub>3</sub> ) obtidos para os catalisadores AC-7%Ni e AC-7%Ni/5%K, antes e após reacção com NO+N <sub>2</sub> O a 350 °C, durante 5 horas. ....	68
Figura 2.29 - Perfis de conversão de NO a 350 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. ....	70
Figura 2.30 - Perfis de conversão de N <sub>2</sub> O a 300 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. ....	70
Figura 2.31 – Distribuição de produtos obtida em ensaios de redução de NO a temperatura programada. a) AC-3%Ni/3%K; b) AC-3%K; c) AC-3%Ni; d) suporte (AC). ....	72
Figura 3.1 – Curvas de conversão de NO obtidas a 350 °C sobre os diferentes catalisadores contendo 3 % em cada metal. ....	80
Figura 3.2 - Curvas de libertação de CO <sub>2</sub> obtidas a 350 °C sobre diferentes catalisadores contendo 3 % em cada metal. ....	81

Figura 3.3 - Curvas de NO convertido e de libertação de CO <sub>2</sub> obtidas a 350 e 450 °C sobre os diferentes catalisadores. a) 3%Ni/3%K; b) 3%Ni/3%Cu; c) 3%K; d) 3%Ni; e) 3%Co; f) 3%Cu.....	83
Figura 3.4 - Distribuição de produtos obtida sobre os diferentes catalisadores, nos ensaios de redução de NO a temperatura programada. a) Suporte (ROX); b) 3%Ca; c) 3%Mn; d) 3%Cu; e) 3%Co; f) 3%Ni; g) 3%K; h) 3%Ni/3%K; i) 3%Ni/Cu. ....	84
Figura 3.5 - Curvas TPRea de conversão de NO sobre os diferentes catalisadores. ....	87
Figura 3.6 - Curvas de TPRea de libertação de CO <sub>2</sub> sobre os diferentes catalisadores.....	87
Figura 3.7 - Balanço material ao oxigénio no decurso dos ensaios TPRea sobre os diferentes catalisadores.....	88
Figura 3.8 - Perfis de DSC de redução dos diferentes catalisadores. ....	89
Figura 3.9 - Perfis TPD de libertação de CO e CO <sub>2</sub> a partir dos diferentes catalisadores. a) libertação de CO; b) libertação de CO. ....	90
Figura 3.10 - Modelo do mecanismo de transferência de oxigénio. a) diferentes zonas na superfície do catalisador; b), c) e d) diferentes etapas da reacção durante os ensaios TPRea. ....	92
Figura 3.11 - Perfis de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % Pd, alimentando separadamente NO e N <sub>2</sub> O ou a mistura dos dois gases NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O.....	95
Figura 3.12 - Perfis de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % Pt, alimentando separadamente NO e N <sub>2</sub> O ou a mistura dos dois gases NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O.....	95
Figura 3.13 - Conversão de NO e rendimento relativo em N <sub>2</sub> O (y <sub>N<sub>2</sub>O</sub> ) obtidos em estado estacionário a diferentes temperaturas sobre um catalisador de Pt suportado em carvão contendo 0.5 % em metal.....	96
Figura 3.14 - Conversão de NO e rendimento relativo em N <sub>2</sub> O (y <sub>N<sub>2</sub>O</sub> ) obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Pt com diferentes teores em metal.....	97
Figura 3.15 - Conversão de NO e y <sub>N<sub>2</sub>O</sub> obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt, alimentando diferentes concentração de NO. ....	98
Figura 3.16 - Conversão de NO e y <sub>N<sub>2</sub>O</sub> obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt alimentando 1000 ppm de NO e diferentes concentrações de N <sub>2</sub> O.....	99
Figura 3.17 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N <sub>2</sub> O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/5%K, 0.5 %Pt e 7%Ni/5%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O.....	100
Figura 3.18 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N <sub>2</sub> O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/0.5%Pt, 0.5 %Pt e 7%Ni/. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	101
Figura 3.19 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N <sub>2</sub> O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/0.5%Pt, 0.5 %Pt e 7%Ni/. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	102
Figura 3.20 - Curvas de conversão de NO + N <sub>2</sub> O obtidas sobre o catalisador 5%K/0.5%Pt a diferentes temperaturas. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O.....	103

Figura 3.21 - Curvas de conversão de NO + N <sub>2</sub> O obtidas sobre o catalisador 7%Ni/5%K/0.5%Pt a diferentes temperaturas. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	103
Figura 4.1 - Perfis de conversão obtidos a 350 °C, sobre o catalisador 5%K, alimentando NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	111
Figura 4.2 - Perfis de conversão e de produção de N <sub>2</sub> O obtidos a 350 °C, sobre o catalisador 0.1%Pt, alimentando NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	112
Figura 4.3 – Perfis de actividade obtidos a 350 °C na redução simultânea de NO+N <sub>2</sub> O, sobre catalisadores mono e bimetálicos, contendo 0.1 % de Pt e/ou 5 % de K. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	113
Figura 4.4 - Perfis de conversão obtidos na redução simultânea de NO + N <sub>2</sub> O a 350 °C, sobre catalisadores mono e bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 3 % de K. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	114
Figura 4.5 - Curvas de conversão de N <sub>2</sub> O obtidas a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % de K. ....	114
Figura 4.6 - Curvas de conversão de NO e libertação de N <sub>2</sub> O obtidas durante a redução de NO a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % K. a) conversão de NO; b) N <sub>2</sub> O produzido. ....	115
Figura 4.7 – Perfis TPRea de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos sobre o catalisador 0.1%Pt, para diferentes alimentações: NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N <sub>2</sub> O. ....	116
Figura 4.8 - Perfis TPRea de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos sobre o catalisador 5%K, para diferentes alimentações: NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N <sub>2</sub> O. ....	117
Figura 4.9 - Perfis TPRea de redução de NO e N <sub>2</sub> O obtidos sobre o catalisador 5%K/0.1%Pt, para diferentes alimentações: NO, N <sub>2</sub> O e NO+N <sub>2</sub> O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N <sub>2</sub> O. ....	117
Figura 4.10 – Curvas de redução de NO+N <sub>2</sub> O obtidas a 300 °C, sobre diferentes configurações do leito catalítico, contendo um teor de metais equivalente ao do leito de catalisador 3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	121
Figura 4.11 - Curvas de redução de NO+N <sub>2</sub> O obtidas a 350 °C, sobre diferentes configurações do leito catalítico, contendo um teor de metais equivalente ao do leito de catalisador 3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	121
Figura 4.12 - Curvas de redução simultânea de NO+N <sub>2</sub> O a 300 e 350 °C sobre o catalisador bimetálico 5%K/0.5%Pt e um leito duplo contendo um teor de metais equivalente. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	122
Figura 4.13 – Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 0.5 % Pt e/ou 5 % K; a) H <sub>2</sub> ; b) CO; c) CO <sub>2</sub> . ....	124
Figura 4.14 - Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 0.5 % Pt e/ou 3 % K; a) H <sub>2</sub> ; b) CO; c) CO <sub>2</sub> . ....	124
Figura 4.15 – Perfis TPRed do catalisador 5%K/0.5%Pt e da mistura equivalente de catalisadores monometálicos. a) H <sub>2</sub> ; b) CO; c) CO <sub>2</sub> . ....	126
Figura 4.16 – Perfis TPRed do catalisador 3%K/0.5%Pt e da mistura equivalente de catalisadores monometálicos. a) H <sub>2</sub> ; b) CO; c) CO <sub>2</sub> . ....	126

Figura 4.17 - Perfis de consumo de $H_2$ registados em ensaios TPRed sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo 1 % de Pt e/ou 5 % de K. ....	128
Figura 4.18 - Perfis de produtos obtidos em ensaios de reacção isotérmica sobre o catalisador 5%K. a) redução de NO a 350 °C; b) redução de $N_2O$ a 300 °C. ....	129
Figura 4.19 - Perfis de produtos obtidos em ensaios de reacção isotérmica sobre o catalisador 0.5%Pt. a) redução de NO a 350 °C; b) redução de $N_2O$ a 350 °C. ....	129
Figura 4.20 - Efeito da adição de $O_2$ nos perfis de conversão de NO e $N_2O$ obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-0.1%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ ...	136
Figura 4.21 - Curvas TPRea obtidas sobre o catalisador ROX-0.1%Pt. ....	138
Figura 4.22 - Efeito da adição de $O_2$ nos perfis de conversão de NO e $N_2O$ obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-5%K. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ . ....	139
Figura 4.23 - Efeito da adição de $O_2$ nos perfis de conversão de NO e $N_2O$ obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ . ....	141
Figura 4.24 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nos perfis de conversão de NO+ $N_2O$ , obtidos a 300 °C, sobre catalisadores bimetalicos, contendo 5 % de K e 0.25 % de Pt. ....	142
Figura 4.25 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nas curvas de redução de NO+ $N_2O$ , obtidas a 250 e 300 °C sobre catalisadores bimetalicos, contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt. ....	143
Figura 4.26 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nas curvas de redução de NO+ $N_2O$ , obtidas a 300 °C sobre catalisadores bimetalicos, contendo 3 % de K e 0.5 % de Pt.....	143
Figura 4.27 – Efeito da concentração de Pt, na redução simultânea de NO e $N_2O$ a 350 °C, sobre catalisadores monometalicos. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ . ....	144
Figura 4.28 - Efeito da concentração de K na redução simultânea de NO+ $N_2O$ a 350 °C, sobre catalisadores monometalicos. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	145
Figura 4.29 - Efeito do teor de Pt na redução simultânea de NO+ $N_2O$ a 250 °C, sobre catalisadores bimetalicos, contendo 5 % de K e diferentes percentagens de Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ . ....	146
Figura 4.30 – Efeito do teor de K na redução simultânea de NO+ $N_2O$ a 250 °C, sobre catalisadores bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e diferentes percentagens de K. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ . ....	147
Figura 4.31 - Efeito do teor de K e Pt na redução simultânea de NO+ $N_2O$ a 350 °C, sobre catalisadores bimetalicos. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	148
Figura 4.32 - Efeito da temperatura na redução de NO+ $N_2O$ , sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt.....	149
Figura 4.33 - Perfis TPD de libertação de CO e $CO_2$ a partir dos suportes de carbono original e modificados. a) $CO_2$ ; b) CO.....	151
Figura 4.34 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na conversão de NO e no correspondente rendimento em $N_2O$ ( $Y_{N_2O}$ ), obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Pt, contendo 0.5 % em metal. a) conversão de NO; b) rendimento em $N_2O$ ( $Y_{N_2O}$ ). ....	153
Figura 4.35 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na redução de $N_2O$ a 350 °C, sobre catalisadores de Pt contendo 0.5 % de metal. ....	154
Figura 4.36 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na redução de $N_2O$ a 300 °C, sobre catalisadores de K contendo 5 % em metal. ....	155

Figura 4.37 - Valores de $-\ln(1-x_{NO})$ e correspondente rendimento em $N_2O$ ( $Y_{N_2O}$ ) e de $-\ln(1-x_{N_2O})$ em função da dispersão de Pt, nos catalisadores preparados nos diferentes suportes.....	159
Figura 4.38 – Efeito do pré-tratamento nas curvas de conversão de $NO+N_2O$ , obtidas a 350 °C sobre o catalisador ROX-3%K. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	162
Figura 4.39 – Curvas de conversão de $NO+N_2O$ obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador ROX-0.5 %Pt, submetido a diferentes pré-tratamentos. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	163
Figura 4.40 – Efeito da temperatura de redução do catalisador nas curvas de conversão de $NO+N_2O$ , obtidas a 350 °C sobre catalisadores monometálicos com diferentes teores de Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	164
Figura 4.41 - Efeito da temperatura de redução do catalisador nas curvas de conversão de $N_2O$ , obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador ROX-0.5%Pt. a) reacção a 300 °C; b) reacção a 325 °C; c) reacção a 400 °C.....	165
Figura 4.42 - Efeito da basicidade na conversão de $N_2O$ ( $x_{N_2O}$ ) a 350 e 375 °C, sobre o catalisador ROX-0.5%Pt reduzido a diferentes temperaturas.....	168
Figura 4.43 – Efeito dos diferentes pré-tratamentos nas curvas de redução de $NO+N_2O$ , obtidas 300 °C sobre o catalisador bimetálico ROX-3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	170
Figura 4.44 - Efeito dos diferentes tratamentos nas curvas de redução de $NO+N_2O$ obtidas 300 °C, sobre o catalisador bimetálico ROX-5%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de $N_2O$ .....	171
Figura 4.45 - Curvas de conversão de $NO+N_2O$ obtidas a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % de K, previamente reduzidos a 400 °C ou submetidos a um tratamento térmico em atmosfera inerte.....	172
Figura 4.46 - Perfis TPRed obtidos sobre catalisador ROX-0.5%Pt. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=18$ ; c) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); d) sinal $m/z=44$ .....	174
Figura 4.47 - Perfis TPR de libertação de CO e $CO_2$ , durante a redução de catalisadores monometálicos de Pt, com diferentes teores em metal.....	176
Figura 4.48 - Perfis TPD- $H_2$ obtidos <i>in situ</i> após a redução do catalisador ROX-0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) $m/z=2$ ; b) $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) $m/z=44$ .....	178
Figura 4.49 - Perfis TPD- $H_2$ obtidos <i>in situ</i> após a redução do catalisador ROX-1%Pt a 350 e 400 °C. a) $m/z=2$ ; b) $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) $m/z=44$ .....	178
Figura 4.50 - Perfis TPRed obtidos sobre o catalisador ROX-5%K. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ ; d) sinal $m/z=30$ .....	179
Figura 4.51 - Perfis TPD- $H_2$ obtidos sobre o catalisador ROX-3%K. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .....	180
Figura 4.52 - Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e diferentes teores de K. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ , deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .....	182

Figura 4.53 - Perfis TPRred obtidos sobre catalisadores bimetalicos contendo 5 % de K e diferentes teores de Pt. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	184
Figura 4.54 - Perfis TPR obtidos na redução do catalisador ROX-3%K/0.5%Pt a 350, 400 °C. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	186
Figura 4.55 - Perfis TPR obtidos na redução do catalisador ROX-5%K/0.5%Pt a 350, 400 °C. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	186
Figura 4.56 - Perfis TPD obtidos <i>in situ</i> após a redução do catalisador ROX-3%K/0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	187
Figura 4.57 - Perfis TPD obtidos <i>in situ</i> após a redução do catalisador ROX-5%K/0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	187
Figura 4.58 - Perfis TPD- $H_2$ obtidos sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo o mesmo teor de 0.5 % de Pt e 3 % de K. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	189
Figura 4.59 - Perfis TPD- $H_2$ obtidos sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo o mesmo teor de 0.5 % de Pt e 5 % de K. a) sinal $m/z=2$ ; b) sinal $m/z=28$ deduzido da contribuição do sinal do $CO_2$ ( $m/z=44$ ); c) sinal $m/z=44$ .	189
Figura 5.1 - Efeito do caudal de alimentação nas curvas isotérmicas (300 °C) de redução de $N_2O$ sobre o catalisador bimetalico 5 %K/0.1%Pt (velocidade espacial de 15 000 $h^{-1}$ ). a) conversão de $N_2O$ ; b) concentração de $N_2$ ; c) concentração de $CO_2$ .	203
Figura 5.2 - Efeito do tamanho das partículas de catalisador na redução de $NO+N_2O$ a 300 °C sobre o catalisador 5%K/0.1%Pt. a) conversão de $N_2O$ ; b) conversão de $NO$ ; c) concentração de $N_2$ ; d) concentração de $CO_2$ .	204
Figura 5.3 - Efeito da concentração de $N_2O$ nas curvas de conversão obtidas a 350 °C sobre o catalisador 0.5%Pt.	205
Figura 5.4 - Efeito da adição de $CO_2$ e $N_2$ nas curvas de conversão de $N_2O$ , obtidas a 350 °C sobre o catalisador monometalico de Pt, contendo 0.5 % em metal.	206
Figura 5.5 - Níveis de conversão de $N_2O$ , obtidos a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometalico de Pt, contendo 0.5 % em metal.	207
Figura 5.6 - Valor de $-\ln(1-x_s)$ , obtido a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometalico de 0.5 % Pt, em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ).	208
Figura 5.7 - Valor de $\ln(k_{ap/Pt})$ em função do inverso da temperatura de reacção.	209
Figura 5.8 - Comparação entre os valores experimentais e as conversões calculadas com base no modelo desenvolvido (Eq. 5.39-5.41). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de $\pm 20$ %.	211
Figura 5.9 - Curvas de conversão e rendimento em $N_2O$ obtidas a 350 °C, alimentando $N_2O$ ou $NO+N_2O$ sobre catalisadores monometalicos de Pt com diferentes teores em metal.	212
Figura 5.10 - Curvas de conversão de $NO+N_2O$ obtidas a 400 °C sobre catalisador 0.5%Pt, alimentando apenas $N_2O$ e adicionando à alimentação diferentes concentrações de $NO$ . a) conversão de $N_2O$ ; b) conversão de $NO$ .	213

Figura 5.11 - Curvas de conversão obtidas a 300 °C sobre o catalisador de K (5 % em metal), alimentado diferentes concentrações de N <sub>2</sub> O. ....	214
Figura 5.12 - Curvas de conversão, obtidas a 300 °C sobre o catalisador de 5 % em K, adicionando à alimentação de N <sub>2</sub> O diferentes concentrações de N <sub>2</sub> ou CO <sub>2</sub> . a) diferentes concentrações de N <sub>2</sub> ; b) diferentes concentrações de CO <sub>2</sub> . ....	215
Figura 5.13 - Curvas de conversão de N <sub>2</sub> O obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador de K contendo 5 % de metal. ....	216
Figura 5.14 - Valor de $-x_s \ln(1-x_s)$ para diferentes temperaturas de reacção, em função do tempo de contacto (V/Q). ....	218
Figura 5.15 - Valores de $\ln(k_{ap}/K)$ em função do inverso da temperatura de reacção. ....	219
Figura 5.16 - Valor de $-x_s \ln(1-x_s)$ em função do inverso da concentração de N <sub>2</sub> O na alimentação (dados da Figura 5.11). ....	220
Figura 5.17 - Comparação entre os valores experimentais e as conversões calculadas através do modelo cinético desenvolvido (Eq. 5.48 e 5.50). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de $\pm 20$ %. ....	221
Figura 5.18 - Efeito da adição de NO nas curvas de redução de N <sub>2</sub> O obtidas a 350 °C sobre o catalisador de K. a) conversão de N <sub>2</sub> O; b) conversão de NO. ....	222
Figura 5.19 - Curvas de resposta transiente (conversão de N <sub>2</sub> O e concentração de N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> ) induzidas por variações em degrau na concentração de N <sub>2</sub> O. a) catalisador contendo 3 % de Pt; b) catalisador contendo 3 % de K. ....	223
Figura 5.20 - Curvas de reposta transiente obtidas sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt. a) 0.5 % de Pt; b) 5 % de K; c) 0.5 % de Pt e 5 % de K. ....	225
Figura 5.21 - Distribuição de produtos obtida nos ensaios de redução de N <sub>2</sub> O a temperatura programada sobre catalisadores monometalicos. a) catalisador de 0.1 % de Pt; b) catalisador de 5 % de K. ....	227
Figura 5.22 - Perfis TPD-N <sub>2</sub> O obtidos sobre o suporte de carbono e sobre os catalisadores mono e bimetalicos contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt (arrefecimento em contacto com a mistura reaccional). a) CO <sub>2</sub> ; b) CO; c) N <sub>2</sub> O. ....	229
Figura 5.23 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometalico contendo 0.5 % de Pt, após reacção a diferentes temperaturas, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte. a) CO <sub>2</sub> ; b) CO. ....	230
Figura 5.24 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometalico contendo 0.5 % de Pt, após reacção a 350 °C, com diferentes concentrações de N <sub>2</sub> O (arrefecimento em atmosfera inerte). ....	230
Figura 5.25 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometalico contendo 3 % de K, após reacção a diferentes temperaturas seguida de arrefecimento em atmosfera inerte. ....	231
Figura 5.26 - Perfis TPD obtidos após reacção a 350 °C sobre o catalisador monometalico de K (3 % em metal), com diferentes concentrações de N <sub>2</sub> O (arrefecimento em atmosfera inerte). ....	232
Figura 5.27 - Efeito do caudal de alimentação nos perfis isotermicos (300 °C) de redução de NO sobre o catalisador bimetalico 5 %K/0.1%Pt (velocidade espacial de 15 000 h <sup>-1</sup> ). a) conversão de NO; b) concentração de N <sub>2</sub> O; c) concentração de N <sub>2</sub> ; d) concentração de CO <sub>2</sub> . ....	238

Figura 5.28 - Efeito do tamanho das partículas de catalisador na redução de NO+N <sub>2</sub> O a 300 °C sobre o catalisador 5%K/0.1%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O; concentração de N <sub>2</sub> ; c) concentração de N <sub>2</sub> ; d) concentração de CO <sub>2</sub> .....	239
Figura 5.29 - Efeito da concentração de NO nas curvas de conversão e de rendimento em N <sub>2</sub> O, obtidas a 350 °C sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão de NO; b) rendimento em N <sub>2</sub> O.....	240
Figura 5.30 - Efeito da adição de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão do NO; b) rendimento em N <sub>2</sub> O.....	241
Figura 5.31 - Efeito da adição de N <sub>2</sub> O na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão do NO; b) rendimento em N <sub>2</sub> O.....	242
Figura 5.32 - Conversão de NO e rendimento em N <sub>2</sub> O obtidos a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. ....	245
Figura 5.33 - Valor de $-\ln(1-x_s)$ obtido a diferentes temperaturas sobre o catalisador de Pt (0.5 % em metal), em função do tempo de contacto (V/Q).....	246
Figura 5.34 - Valor de $\ln(k_{ap/Pt})$ em função do inverso da temperatura de reacção. ....	246
Figura 5.35 - Rendimento em N <sub>2</sub> O, obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto (V/Q). ....	248
Figura 5.36 - Comparação entre as conversões experimentais e os valores calculados com base no modelo desenvolvido (Eq. 5.95-5.97). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de $\pm 20\%$ .....	250
Figura 5.37 - Efeito da concentração de NO nas curvas de conversão obtidas a 350 °C sobre o catalisador de K contendo 5 % de metal.....	252
Figura 5.38 - Efeito da adição de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> na conversão de NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % em metal. ....	253
Figura 5.39 - Efeito da adição de N <sub>2</sub> O na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % de metal. a) conversão de NO; b) conversão de N <sub>2</sub> O. ....	254
Figura 5.40 - Valor de $-\ln(1-x_s)+x_s+x_s^2/2$ , a 350 °C, em função do inverso do quadrado da concentração de NO na alimentação (dados da Figura 5.37). ....	256
Figura 5.41 - Curvas de conversão de NO, obtidas a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % de metal.....	257
Figura 5.42 - Valor de $-x_s-x_s^2/2-\ln(1-x_s)$ obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto. ....	258
Figura 5.43 - Valor de $\ln(k_{ap/K})$ em função do inverso da temperatura de reacção. ....	258
Figura 5.44 - Comparação entre as conversões experimentais e os valores calculados através do modelo cinético desenvolvido (Eq. 5.107-5.109). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de $\pm 20\%$ .....	260
Figura 5.45 - Curvas de resposta transiente (conversão de NO e concentração de N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> ) induzidas por variações em degrau na concentração de NO. a) catalisador contendo 0.1 % de Pt; b) catalisador contendo 5 % de K; c) catalisador bimetálico contendo 0.1 % de Pt e 5 % de K. ....	261
Figura 5.46 - Distribuição de produtos obtida nos ensaios de redução de NO a temperatura programada, sobre catalisadores monometálicos de Pt e K. a) catalisador de 0.1 % de Pt; b) catalisador de 5 % de K. ....	264

Figura 5.47 - Perfis TPD-NO obtidos sobre o suporte de carvão activado e sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt (arrefecimento em contacto com a mistura reaccional). a) CO <sub>2</sub> ; b) CO; c) NO.....	267
Figura 5.48 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometalico contendo 0.5 % de Pt, após redução e após reacção a diferentes temperaturas (arrefecimento em atmosfera inerte). a) CO <sub>2</sub> ; b) CO.....	268
Figura 5.49 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometalico contendo 0.5 % de Pt, após redução e após reacção a 350 °C, com diferentes concentrações de NO (arrefecimento em atmosfera inerte). a) CO <sub>2</sub> ; b) CO.....	269
Figura 5.50 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometalico contendo 5 % de K após redução e após reacção a 350 °C, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte e em contacto com a mistura reaccional. a) CO <sub>2</sub> ; b) CO; c) NO.....	270
Figura 5.51 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometalico de K, contendo 5 % em metal, após reacção a 350 °C com diferentes concentrações de NO (arrefecimento em atmosfera inerte).....	271
Figura A.1 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C.....	291
Figura A.2 – Perfis de dessorção de CO e CO <sub>2</sub> a partir dos suportes de carvão activado. a) CO <sub>2</sub> ; b) CO.....	292
Figura A.3 - Resultados da determinação do pH <sub>PZC</sub> do carvão activado NORIT ROX 0.8.....	293
Figura A.4 – Imagem de SEM da superfície do carvão activado ROX 0.8.....	294
Figura B.1 – Esquema do sistema de reacção e análise de gases.....	295
Figura B.2 – Esquema do reactor em pirex (dimensões em cm).....	297

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição típica dos gases de exaustão [10, 11, 20].....	6
Tabela 1.2 – Gama de concentrações típicas (ppm) associadas a diferentes fontes de N <sub>2</sub> O [12]. .....	10
Tabela 1.3 – Potenciais de aquecimento e tempo de vida na atmosfera para os principais gases de estufa [28]. .....	11
Tabela 2.1 – Listagem dos catalisadores de Ni e Ni/K preparados. ....	35
Tabela 2.2 – Quantidades totais de CO e CO <sub>2</sub> libertados nos ensaios de TPD sobre o catalisador AC-9.0%Ni, antes e após 3 horas de reacção a 350 °C.....	42
Tabela 2.3 – Quantidade de H <sub>2</sub> consumido e CO e CO <sub>2</sub> libertados, durante os ensaios TPRed. .....	66
Tabela 2.4 – Teores superficiais determinados por XPS após redução dos catalisadores e após 5 horas de reacção a 350 °C, com NO+N <sub>2</sub> O.....	69
Tabela 2.5 – Propriedades texturais.....	74
Tabela 4.1 – Dispersão de Pt e K em catalisadores mono e bimetalicos.....	115
Tabela 4.2 - Dispersão de Pt e K nos catalisadores mono e bimetalicos.....	123
Tabela 4.3 - Dispersão de Pt em catalisadores monometalicos, contendo diferentes teores de metal.....	145

Tabela 4.4 - Dispersão de K em catalisadores monometálicos, contendo diferentes teores de metal. ....	146
Tabela 4.5 - Dispersão de K, nas formulações bimetálicas testadas.....	148
Tabela 4.6- Resultados da análise textural e de superfície. ....	152
Tabela 4.7 - Dispersão de K e Pt nos catalisadores monometálicos, preparados nos diferentes suportes. ....	156
Tabela 4.8 - Basicidade do suporte original e do catalisador ROX-0.5%Pt, após diferentes pré-tratamentos: tratamento térmico em atmosfera inerte, e redução a 350, 400 e 450 °C. ....	168
Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas sobre o catalisador de Pt. ....	210
Tabela 5.2 - Valor dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas, condições experimentais e propriedades do catalisador. ....	219
Tabela 5.3 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas, para o catalisador de Pt. ....	247
Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas sobre o catalisador de K. ....	259
Tabela A.1 – Características fornecidas pelo fabricante para os carvões activados usados...289	
Tabela A.2 – Resultados da análise imediata dos suportes de carvão activado: humidade e percentagens em base seca de matéria volátil, carbono fixo e cinzas.....290	
Tabela A.3 - Resultados da análise textural dos suportes de carvão activado.....291	
Tabela A.4 - Resultados dos ensaios de TPD. ....292	
Tabela A.5 – Resultados da análise elementar dos suportes de carvão activado.....293	
Tabela B.1 – Parâmetros usados na análise cromatográfica dos diferentes gases.....298	
Tabela B.2 - Parâmetros usados na análise cromatográfica de CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O. ....298	
Tabela B.3 - Parâmetros usado na análise cromatográfica de N <sub>2</sub> , CO e NO.....298	
Tabela B.4 – Condições de reacção <i>standard</i> normalmente implementadas. ....299	

## MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS

Os processos de combustão (fontes móveis e estacionárias) são responsáveis por emissões tanto de  $N_2O$  como de  $NO_x$ , com concentrações típicas entre 10-600 ppmv e 50-2700 ppmv, respectivamente, dependendo do tipo de combustível e das condições operatórias. Estes compostos constituem uma importante fonte de poluição atmosférica a que a legislação ambiental impõe limites cada vez mais apertados, tornando-se imperioso o desenvolvimento de tecnologias eficientes para o seu tratamento.

Apesar da crescente consciencialização para os problemas de carácter ambiental, os métodos para a eliminação simultânea dos  $NO_x$  e do  $N_2O$  são ainda relativamente escassos. A redução catalítica selectiva com hidrocarbonetos é uma tecnologia promissora, actualmente em desenvolvimento, com vista à substituição do processo convencional de redução com amónia, que apresenta vários inconvenientes. Como o carvão tem propriedades redutoras, catalisadores suportados neste material constituem uma alternativa potencial aos restantes processos de redução, evitando a adição contínua de um agente redutor externo. Neste caso, o carvão é simultaneamente usado como suporte e como reagente. O objectivo do presente trabalho centra-se então no desenvolvimento de catalisadores de carbono, para a redução simultânea do  $NO$  e do  $N_2O$ , emitidos nas unidades de combustão estacionárias.

## METODOLOGIA E ESTRUTURA DA TESE

A tese está organizada em seis capítulos. No início de cada um, após um breve nota introdutória, é feita uma descrição dos procedimentos experimentais envolvidos na obtenção dos respectivos resultados.

No primeiro capítulo, foi feita uma breve introdução ao tema, focando de uma forma geral a problemática dos  $NO_x$  e do  $N_2O$ , referindo as suas origens, efeitos e os principais métodos utilizados no seu abatimento, dando particular relevo aos processos catalíticos.

A redução do  $NO$  e do  $N_2O$  pelo carbono é uma reacção de gaseificação, e como tal, é de esperar que os sistemas catalíticos activos na gaseificação de carbono sejam também activos nestas reacções. Em estudos anteriores realizados no Laboratório de Catalise e Materiais, catalisadores bimetálicos de Ni/K revelaram uma elevada actividade na gaseificação de carbono em  $CO_2$ . Nesta conformidade, numa primeira fase do trabalho, cujos resultados se apresentam no segundo capítulo, foi testado o sistema Ni/K na redução do  $N_2O$ .

Face aos bons resultados obtidos, esta formulação foi otimizada e posteriormente avaliada na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O. Embora o sistema tenha apresentado um bom desempenho na redução do N<sub>2</sub>O, o mesmo não aconteceu na presença de NO, já que o catalisador sofreu uma acentuada desactivação ao fim de algum tempo de contacto com a mistura reaccional.

Tendo em conta os fracos resultados obtidos na redução do NO, o capítulo seguinte (terceiro), centrou-se fundamentalmente neste gás, tendo sido testados diversos sistemas catalíticos e identificados os processos que condicionam a sua actividade.

Com base nos resultados dos capítulos 2 e 3 foi desenvolvido um catalisador bimetálico de K/Pt, capaz de manter elevados níveis de conversão simultânea de NO e N<sub>2</sub>O, a temperaturas relativamente baixas (300-350 °C). No quarto capítulo, precedeu-se ao estudo detalhado da formulação de K/Pt; foi analisado o efeito sinérgico entre os dois metais, a influência de alguns parâmetros reaccionais e da preparação dos catalisadores, tendo sido ainda otimizada a proporção de combinação dos metais, para as condições de reacção adoptadas com base nas existentes em unidades de combustão estacionárias, nomeadamente elevadas velocidades espaciais e concentrações típicas de N<sub>2</sub>O e NO<sub>x</sub>.

No quinto Capítulo apresentam-se os resultados do estudo cinético e mecanístico da redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono, sobre cada um dos metais que compõem a formulação desenvolvida.

Finalmente, no sexto capítulo apresentam-se as conclusões gerais, bem como algumas propostas de trabalho futuro suscitadas no desenvolvimento desta tese.

Em anexo descrevem-se as propriedades dos carvões activados utilizados como suporte dos catalisadores e a instalação construída para os ensaios reaccionais.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1. CATÁLISE E AMBIENTE

Actualmente a catálise desempenha um papel crucial a nível dos processos produtivos bem como, e cada vez mais, a nível da protecção ambiental, nomeadamente, na produção de matérias alternativas menos poluentes e em novas formas de valorizar produtos sem gerar poluição ('tecnologias limpas'), na minimização de desperdícios e no controlo das emissões de poluentes [1-7].

A poluição atmosférica não é um fenómeno recente, nem os seus efeitos se fizeram sentir apenas nos últimos anos [8]. No entanto, foi somente no limiar dos anos 70 que se observou uma crescente preocupação com os problemas de ordem ambiental [1].

Poluição atmosférica consiste na presença de substâncias em quantidades suficientes para induzir efeitos adversos, nos seres vivos e materiais expostos [9]. Muitos dos poluentes podem ter origens naturais, dificilmente controláveis pelo homem. No entanto, nas zonas mais densamente povoadas do globo, particularmente nos países mais industrializados, os fenómenos de poluição estão normalmente associados a actividades humanas.

Nos processos de combustão são geradas importantes emissões de poluentes, entre os quais os  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) [3, 10, 11] e em menor escala o protóxido de azoto [10-12]. A emissão destes gases constitui uma potencial contribuição para a degradação do ambiente local ou mesmo global.

### 1.2. ÓXIDOS DE AZOTO

$\text{NO}_x$  é a designação genérica dos óxidos de azoto. Embora este elemento forme oito óxidos [13], o termo  $\text{NO}_x$  refere-se normalmente ao  $\text{NO}$  e ao  $\text{NO}_2$ , os dois óxidos mais comuns. O  $\text{NO}$  é um gás incolor e inodoro, enquanto o  $\text{NO}_2$ , mais tóxico e irritante que o  $\text{NO}$ , apresenta uma coloração castanho-avermelhada e um cheiro desagradável [1].

Na presença de  $\text{O}_2$ , existe um equilíbrio entre o  $\text{NO}$  e o  $\text{NO}_2$  (Eq. 1.1), sendo o  $\text{NO}_2$  a espécie predominante nas condições atmosféricas normais, enquanto a formação de  $\text{NO}$  é favorecida a temperaturas elevadas [1, 5, 14, 15].



Os  $\text{NO}_x$ , apesar de constituírem uma fracção muito reduzida da atmosfera (concentração média inferior a 1 ppbv, dependendo do local [16]), desempenham um importante papel em

fenómenos de poluição ambiental. A baixa concentração e o reduzido tempo de vida dos  $\text{NO}_x$  na atmosfera (cerca de um dia aproximadamente [16]) resultam da sua reactividade em relação a outros componentes atmosféricos.

### 1.2.1. EMISSÕES DE $\text{NO}_x$

Os  $\text{NO}_x$  derivam naturalmente da actividade vulcânica e da decomposição de matéria orgânica por acção solar e microbiológica; contudo, uma fracção muito significativa das emissões destes poluentes resulta de uma série de actividades exercidas pelo homem. Entre as fontes antropológicas das emissões de  $\text{NO}_x$  destacam-se os processos de combustão, em unidades móveis e estacionárias [1, 5, 9, 11, 17]. Embora os gases de escape de outros processos, que não a combustão, possam conter concentrações de  $\text{NO}_x$  superiores, como o volume total de gases emitidos é muito inferior, a sua contribuição para o volume total dos  $\text{NO}_x$  emitidos acaba por ser comparativamente reduzida [1]. Na Figura 1.1, apresenta-se a distribuição das emissões de  $\text{NO}_x$  em 2001 por sector de actividade na UE.

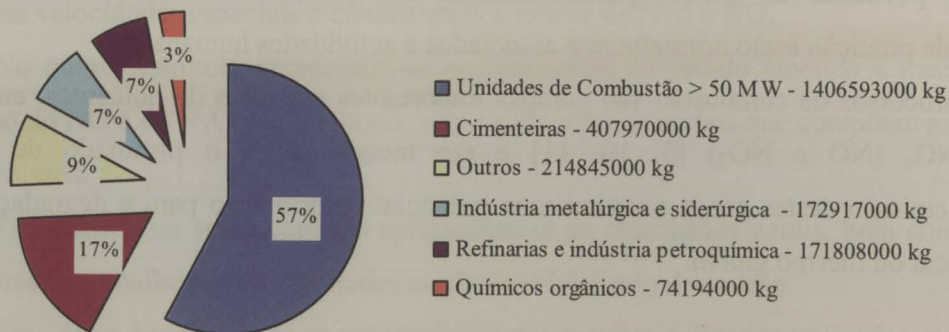


Figura 1.1 - Distribuição das emissões de  $\text{NO}_x$  em 2001 por sector de actividade na UE [17].

Nas unidades de combustão, os óxidos de azoto são maioritariamente emitidos como  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , representando o  $\text{NO}$  cerca de 90 a 95 % do total dos  $\text{NO}_x$  emitidos [18].

Existem basicamente três mecanismos que levam à formação dos  $\text{NO}_x$ , durante a combustão; deste modo, podem ser identificados três tipos de  $\text{NO}_x$ , consoante a sua origem [1, 9, 11, 18, 19]:

*$\text{NO}_x$  térmico (thermal  $\text{NO}_x$ )* – resultante da fixação de azoto atmosférico;

A temperaturas suficientemente elevadas (superiores a 1300 °C), o oxigénio e o azoto do ar podem reagir segundo o mecanismo estabelecido por Zeldovich. A primeira etapa deste

mecanismo requer a dissociação térmica do oxigénio molecular, seguida das seguintes reacções:



A formação de  $\text{NO}_x$  *térmico* aumenta com a temperatura e com o tempo de residência e teor de oxigénio na zona quente do sistema de combustão. A temperaturas elevadas, o  $\text{NO}_x$  *térmico* é predominante, deixando de se formar a temperaturas mais baixas, às quais passa a ser favorecida a formação dos outros dois tipos de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  *imediate* (*Prompt NO<sub>x</sub>*) e  $\text{NO}_x$  *combustível* (*Fuel NO<sub>x</sub>*).

$\text{NO}_x$  *imediate* – formado por reacção do  $\text{N}_2$  com radicais hidrocarboneto;

Durante a combustão, formam-se radicais hidrocarboneto a partir do combustível; de acordo com o mecanismo de Fenimore, estes radicais reagem com o  $\text{N}_2$ , sendo produzidos radicais  $\text{N}$ , que por reacção com o  $\text{O}_2$  dão origem a  $\text{NO}$  (Eq. 1.4-1.6).



A formação do  $\text{NO}_x$  *imediate* ocorre predominantemente durante a combustão rica, em que há uma maior concentração de hidrocarbonetos e portanto uma maior probabilidade de se formarem os respectivos radicais. Como a energia de activação destas reacções é relativamente baixa, elas ocorrem rapidamente durante a combustão, daí a designação *imediate* [9].

O  $\text{NO}_x$  *imediate* também depende do teor de azoto molecular existente durante a combustão, pelo que poderia ser diminuído promovendo a combustão em  $\text{O}_2$  puro, o que não é viável em termos económicos [1, 8].

$\text{NO}_x$  *combustível* - formado por oxidação de compostos azotados presentes no combustível;

O combustível contém compostos azotados, em que existem nomeadamente ligações N-H e C-N em estruturas do tipo piridina e pirrole. Durante a combustão, a estrutura em anel é quebrada, formando-se eventualmente espécies  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  ou radicais  $\text{NH}_2$  e  $\text{CN}$ , os quais por reacção com o  $\text{O}_2$  dão origem ao  $\text{NO}$ . O  $\text{NO}_x$  *combustível* depende apenas do teor de azoto do combustível.

Durante a combustão os  $\text{NO}_x$  *térmico, imediato e combustível*, bem como os radicais envolvidos na sua formação podem interactuar entre si [1]. A importância relativa de cada tipo de  $\text{NO}_x$  na quantidade total emitida depende da temperatura de combustão, tempo de residência, razão ar/combustível e tipo de combustível usado.

Nos gases de escape, a relação entre as concentrações de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  é consideravelmente superior ao valor de equilíbrio (E.q. 1.1). Este afastamento das proporções de equilíbrio deve-se ao rápido arrefecimento dos gases após a combustão e ao facto das reacções de formação de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  serem lentas, comparativamente ao processo de combustão, e fortemente dependentes da temperatura. A formação dos  $\text{NO}_x$  parece ser então determinada pela cinética química e não pelo equilíbrio termodinâmico [8, 9].

Na Tabela 1.1, apresenta-se a composição típica dos gases de exaustão.

Tabela 1.1 - Composição típica dos gases de exaustão [10, 11, 20].

$\text{CO}_2$	12 %	Hidrocarbonetos	1000-6000 ppm
$\text{H}_2\text{O}$	10 %	$\text{NO}_x$	100-2000 ppm
$\text{O}_2$	1-10 %	$\text{N}_2\text{O}$	10-700 ppm
$\text{CO}$	10-5000 ppm	$\text{SO}_2$	20 ppm

Durante a segunda metade dos anos 80, as emissões de  $\text{NO}_x$  aumentaram continuamente, sobretudo devido ao aumento do tráfego rodoviário. A partir de 1990 foi registada uma diminuição de cerca de 20 %, nos estados membros da UE [21]. Este decréscimo deveu-se, fundamentalmente, à introdução de conversores catalíticos nos automóveis e a melhorias implementadas no sector energético. Contudo, o contínuo aumento do tráfego automóvel acaba por atenuar os avanços conseguidos na redução destas emissões [11, 21].

### 1.2.2. EFEITOS PARA O AMBIENTE

Os  $\text{NO}_x$  estão associados a vários processos de poluição ambiental. A Figura 1.2 ilustra as transformações químicas que os  $\text{NO}_x$  sofrem na atmosfera e das quais derivam problemas de poluição.

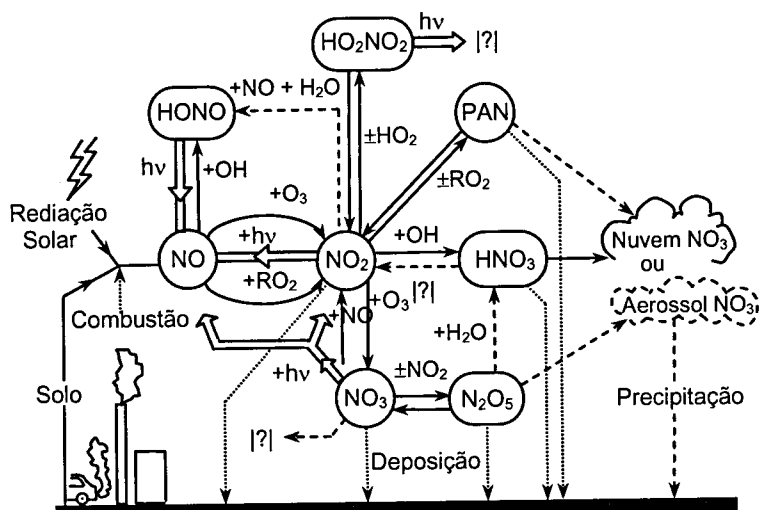


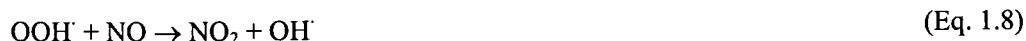
Figura 1.2- Transformações químicas dos NO<sub>x</sub> na atmosfera. (⇒) Processos fotoquímicos; (→) processos térmicos em fase gasosa; (-→) reacções heterogêneas; (-→) deposição [22].

Como se observa na Figura 1.2, o equilíbrio atmosférico dos compostos azotados é complexo e influenciado por vários factores, nomeadamente, a presença de outras espécies (ozono, radicais peróxido e compostos orgânicos) e da radiação solar.

Os NO<sub>x</sub> possuem um efeito adverso directo sobre a saúde humana, em particular ao nível do sistema respiratório e imunológico [1, 5, 9, 18].

Os fenómenos de poluição mais frequentemente associados aos NO<sub>x</sub> envolvem a sua participação em processos de poluição fotoquímica [23].

Na atmosfera, o NO pode ser oxidado a NO<sub>2</sub> por reacção com ozono e radicais peróxido [1, 9, 15, 24].



O NO<sub>2</sub> por acção da luz solar é fotodecomposto a NO e oxigénio atómico, que por sua vez reage com o oxigénio atmosférico formando ozono.



Quando o NO é oxidado pelo ozono, em termos líquidos, não há produção de ozono. Apenas quando o NO é reoxidado por outro oxidante, que não o ozono (ou outro oxidante dele derivado<sup>f</sup>) é que há um aumento efectivo do ozono troposférico, cuja formação ao nível do solo é indesejável pelo seu efeito nocivo para a saúde humana e plantas verdes [8, 15, 18].

Outros potenciais oxidantes do NO são os radicais orgânicos peroxilo, resultantes da oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) e CO. Das reacções entre estes compostos e o NO formam-se novos radicais peroxilo, que podem novamente reoxidar os poluentes primários (NO a NO<sub>2</sub>, e os COV e o CO a radicais orgânicos peroxilo), e assim sucessivamente, numa série de reacções em cadeia. Existe assim, como que uma interacção sinérgica entre os poluentes primários, da qual resulta um importante agravamento dos fenómenos de poluição fotoquímica [9, 24].

Da complexa cadeia de reacções entre os poluentes primários e seus derivados formam-se vários produtos, nomeadamente: óxidos de azoto superiores, nitrato de peroxiacetileno (PAN), [5], aldeídos, cetonas, ozono e numerosos ácidos orgânicos e inorgânicos [25]. Quando reunidas as condições climatéricas e topográficas apropriadas, a concentração destes produtos na atmosfera leva à formação do nevoeiro fotoquímico<sup>g</sup> [1, 14, 18].

Na presença de água, o NO<sub>2</sub> é convertido a ácido nítrico e nitroso, dois importantes componentes das chuvas ácidas que levam à acidificação dos solos e redes hidrográficas e aceleram a degradação de monumentos e edifícios [1, 5, 9, 18].

O NO formado ao nível terrestre não é suficientemente estável para alcançar a estratosfera, mas quando emitido a grande altitude, pelos aviões supersónicos, pode contribuir também para a destruição da camada de ozono [1, 5, 18].

Tendo em conta os efeitos dos NO<sub>x</sub> para o meio ambiente, torna-se crucial o controlo das emissões destes gases.

---

<sup>f</sup> Na ausência de outros poluentes como compostos orgânicos voláteis e CO, os radicais OH' e OOH' derivam fundamentalmente de reacções fotoquímicas do ozono:  $O_3 + hv \rightleftharpoons O_2 + O'$  seguida de  $O' + H_2O \rightleftharpoons 2 OH'$ ,  $OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$ ,  $H_2O + hv \rightleftharpoons O' + H_2$ ,  $H' + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2' + M$  (M espécie inerte que participa na reacção mas não reage quimicamente) [9].

<sup>g</sup> A simples concentração de alguns produtos altera as características de absorção e transmissão da atmosfera; por outro lado, algumas das substâncias acabam por condensar ou reagir com a água existente na atmosfera, formando aerossóis que dispersam a luz solar e reduzem a visibilidade, fazendo com que o ar pareça enevoado [1, 25].

### 1.3. PROTÓXIDO DE AZOTO

O  $N_2O$  não pertence ao grupo dos denominados  $NO_x$ , contudo é também um importante poluente, cujo carácter adverso para o meio ambiente apenas foi recentemente identificado [12, 26].

Embora o  $N_2O$  não esteja presente em grandes quantidades nos gases de escape, tem merecido uma atenção crescente pelo facto de ser um subproduto da redução do NO [12].

Apesar de termodinamicamente instável, o  $N_2O$  é uma molécula com uma considerável estabilidade cinética, possuindo um tempo de vida na atmosfera de cerca de 150 anos [27, 28]. Desta forma, a redução das emissões deste gás terão um efeito apreciável a longo prazo [5, 12, 28, 29].

#### 1.3.1. EMISSÕES DE $N_2O$

Actualmente, a concentração de  $N_2O$  na atmosfera é de apenas cerca de 300 ppbv [1, 27, 29, 30], contudo este valor está a aumentar cerca de 0.2 % por ano [1, 5, 27, 30].

Uma importante fracção das emissões de  $N_2O$  para a atmosfera resulta da actividade agrícola (61 % em 1998), sobretudo devido à utilização de fertilizantes [31].

Uma estimativa da contribuição humana para estas emissões ronda os 4.7-7 milhões de toneladas por ano, cerca de 30 a 40 % do total das emissões, incluindo fontes naturais [12].

Na Figura 1.3, apresenta-se a distribuição das emissões de  $N_2O$  em 2001 por sector de actividade na UE [32].

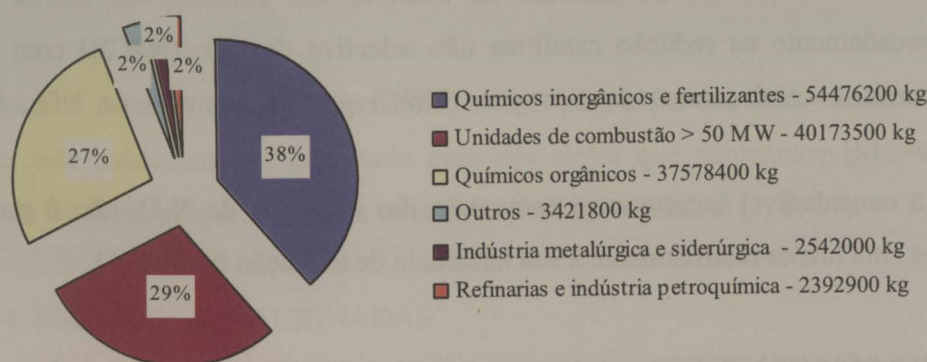


Figura 1.3 - Distribuição das emissões de  $N_2O$  em 2001 por sector de actividade na UE [32].

Das fontes antropológicas identificadas destacam-se a produção de ácido adípico e ácido nítrico (22 % em 1998); nas unidades de combustão são igualmente geradas pequenas emissões de  $N_2O$ ; os transportes são uma pequena mas crescente fonte destas emissões, que

quase duplicou entre 1990 e 1998 devido não só ao aumento do tráfego automóvel, mas também à introdução de conversores catalíticos [31, 33].

Concentrações típicas associadas a diferentes fontes de N<sub>2</sub>O encontram-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Gama de concentrações típicas (ppm) associadas a diferentes fontes de N<sub>2</sub>O [12].

Fonte	Temp. (°C)	N <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	SO <sub>2</sub>
Ácido adípico	200-300	30-50 %	0.7 %	4 %	2-3 %	300	-
Ácido nítrico	180-200	300-3000	300-3000 <sup>f</sup>	2-4 %	2-3 %	-	-
Catalisadores de 3 vias <sup>y</sup>	25-800	0-1000	0-2000	0-1000	10 %	0-4000	20-100
Combustão em leito fluidizado	700-900	50-500	50-500	2-10 %	10 %	10-1000	<2000
Incineração de desperdícios		0-600					
Redução catalítica não selectiva		30-150					
Combustão de amónia		200-500					

<sup>f</sup> Razão NO<sub>2</sub>/NO aproximadamente unitária.

<sup>y</sup> Catalisador envelhecido, valores variam devido ao controlo da razão ar/combustível.

De salientar o considerável grau de incerteza na estimativa global das emissões de N<sub>2</sub>O, devido ao facto das fontes naturais representarem uma grande contribuição, e a sua quantificação ser difícil, e também porque é provável a existência de outras fontes não identificadas [12, 27, 31]. A regeneração dos catalisadores de *cracking*, por exemplo, é realizada em condições em que se podem formar quantidades significativas de N<sub>2</sub>O, constituindo assim uma fonte não contabilizada [12]. Todos os processos que utilizem ácido nítrico como agente oxidante constituem, igualmente, potenciais fontes de N<sub>2</sub>O [5, 12].

O N<sub>2</sub>O, para além de ser produzido como um produto lateral em vários processos, é também formado na sequência de medidas de controlo das emissões de outros gases poluentes, nomeadamente na redução catalítica não selectiva de NO<sub>x</sub> (NSCR) com ácido cianúrico ou ureia e catalisadores de três vias (TWC) para a remoção de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarbonetos [12].

Devido à considerável incerteza na estimativa das emissões de N<sub>2</sub>O, não é possível derivar grandes conclusões relativamente à sua tendência de evolução futura [31].

### 1.3.2. EFEITOS PARA O AMBIENTE

O N<sub>2</sub>O exerce, directa e indirectamente, um grande impacto no clima terrestre. Apresenta um elevado potencial de estufa, cerca de 200-300 vezes superior ao do CO<sub>2</sub> [1, 29, 34]. Na Tabela 1.3 indicam-se os potenciais de aquecimento e tempo de vida na atmosfera dos principais gases promotores do efeito de estufa. Embora o volume total de N<sub>2</sub>O emitido seja inferior ao do outros gases de estufa, o seu elevado potencial de aquecimento (Tabela 1.3) faz

com que ocupe a segunda posição entre os principais gases de estufa, representando 9 % do total das emissões de estufa (Figura 1.4).

Tabela 1.3 – Potenciais de aquecimento e tempo de vida na atmosfera para os principais gases de estufa [28].

Gás de estufa	Tempo de vida (anos)	Potencial de aquecimento	
		20 anos	100 anos
CO <sub>2</sub>	50-200	1	1
CH <sub>4</sub>	10	63	9
N <sub>2</sub> O	150	270	190
CFC	60-400	310-7000	29-7400

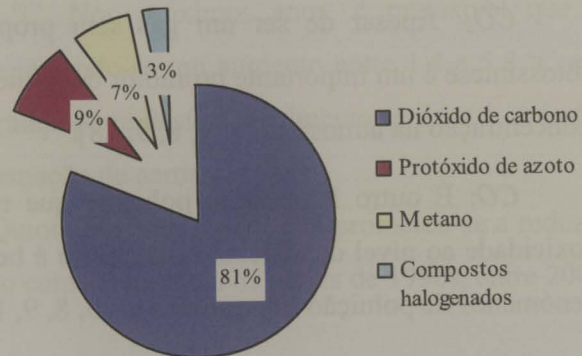
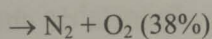
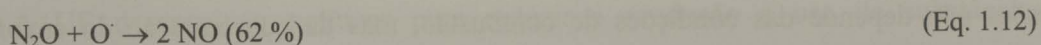
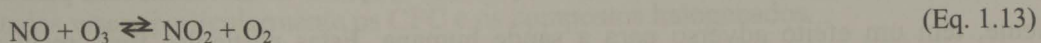


Figura 1.4 – Emissões gasosas totais de diferentes gases promotores do efeito de estufa na UE [34].

Como é bastante estável, o N<sub>2</sub>O não é removido da troposfera e, contrariamente ao NO, atinge a estratosfera onde é lentamente fotodecomposto e reage com radicais oxigénio<sup>f</sup>, formando NO (Eq. 1.11-1.12) [1, 29].



Estes radicais NO reagem com o ozono estratosférico, numa série de reacções em cadeia que contribuem para a destruição da camada de ozono (Eq. 1.13-1.14).

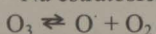


Sendo uma fonte de NO na estratosfera, o N<sub>2</sub>O para além dos seus efeitos directos sobre o clima, está indirectamente envolvido num dos ciclos que contribuem para a destruição da camada de ozono, a qual protege a terra da radiação ultravioleta [1, 5, 29].

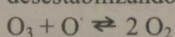
#### 1.4. EMISSÕES RELACIONADAS

Nas unidades de combustão, são geradas importantes emissões de poluentes. Os gases de escape emitidos contêm para além dos inócuos azoto, oxigénio e água, dióxido e monóxido de

<sup>f</sup> Na estratosfera o O<sub>3</sub> absorve radiação UV entre 200 e 300 nm.



<sup>o</sup> A sequência das duas reacções Eq. 1.13 e 1.14 é muito mais rápida que a reacção do O<sub>3</sub> com o O<sup>·</sup>, desestabilizando assim o equilíbrio do ozono na estratosfera.



carbono, uma vasta gama de hidrocarbonetos,  $\text{NO}_x$ , óxidos de enxofre, metais pesados, partículas e  $\text{N}_2\text{O}$  [10].

*CO<sub>2</sub>*: Apesar de ser um gás sem propriedades tóxicas directas e essencial para a fotossíntese é um importante promotor do efeito de estufa, devido ao contínuo aumento da sua concentração na atmosfera [1, 4, 8, 9, 28].

*CO*: É outro importante poluente que resulta de uma combustão incompleta e cuja toxicidade ao nível do sistema respiratório é bem conhecida. O CO está também associado a fenómenos de poluição fotoquímica [1, 5, 8, 9, 15].

*Hidrocarbonetos*: Nos gases de escape são emitidos uma série de hidrocarbonetos em resultado de uma combustão incompleta. Vários destes compostos são tóxicos com um efeito adverso directo para a saúde humana. Adicionalmente, muitos destes hidrocarbonetos (hidrocarbonetos saturados e insaturados, compostos aromáticos e aldeídos) estão envolvidos em processos de poluição fotoquímica [1, 5, 8, 9, 15].

*Emissões de enxofre*: Emissões de enxofre na forma de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  e sulfatos decorrem da oxidação de compostos de enxofre existentes no combustível. O nível destas emissões não depende das condições de combustão, mas da concentração do enxofre no combustível. Os compostos de enxofre estão associados à ocorrência de chuvas ácidas e a fenómenos de poluição fotoquímica [1, 4, 5, 8, 9, 15].

*Emissões de partículas*: As emissões de partículas, apesar de serem inócuas para o meio ambiente, têm um efeito adverso para a saúde humana. Estas partículas finas resultam da combustão parcial e consistem, fundamentalmente, em hidrocarbonetos aromáticos pesados que, quando inalados, se depositam nos tecidos pulmonares, podendo provocar cancro devido ao carácter mutagénico de algumas destas substâncias [1, 8, 9, 15].

De referir é também o  $\text{NH}_3$ , que pode ser libertado em determinadas condições, na sequência da redução dos  $\text{NO}_x$  [5, 18]. Devido à sua elevada solubilidade, o tempo de vida deste composto na atmosfera é reduzido [16], estando fundamentalmente envolvido na formação de aerossóis, embora também possa ser oxidado a  $\text{NO}_x$  e  $\text{N}_2\text{O}$  [9].

Os fenómenos de poluição em que estes gases intervêm estão muitas vezes interrelacionados. A alteração das condições de combustão permite diminuir em certa medida as emissões de alguns destes poluentes, mas muitas vezes à custa do aumento da produção de outros ou implicando um aumento significativo dos custos de operação [1, 8, 15, 35-37].

## 1.5. LEGISLAÇÃO

Nos últimos 100 anos, a temperatura média terrestre aumentou cerca de 0.6 °C, sendo este aumento na Europa de cerca de 1.2 °C. Nos próximos anos, é previsível que a temperatura terrestre continue a aumentar, projectando-se um aumento entre 1.4 e 5.8 °C até 2100. Estudos realizados apontam para que grande parte deste aquecimento se deva à emissão de gases promotores do efeito de estufa e à formação de aerossóis [38].

Através da assinatura do protocolo do Quioto em 1997, a UE comprometeu-se a reduzir as emissões dos gases de estufa em 8 % (tendo como referência os níveis de 1990), entre 2008 e 2012 [34].

Entre os gases de estufa destacam-se: o CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>, o N<sub>2</sub>O e compostos halogenados (clorofluorcarbonetos (CFC), hidrofluorcarbonetos (HFC), perfluorcarbonetos (PFC), hexafluoroenxofre (SF<sub>6</sub>)). Devido ao seu elevado potencial de aquecimento (Tabela 1.3), as emissões de N<sub>2</sub>O ocupam a segunda posição entre as emissões dos principais gases promotores do efeito de estufa (Figura 1.4) [34]. Apesar de na UE, ainda não terem sido definidas medidas específicas para o N<sub>2</sub>O, o controlo das emissões deste gás é importante para que sejam alcançados os objectivos estabelecidos no protocolo de Quioto.

A UE desenvolveu políticas para reduzir a produção e uso de substâncias que contribuem para a destruição da camada de ozono. Apesar do N<sub>2</sub>O estar indirectamente envolvido num dos possíveis ciclos de destruição da camada de ozono, não foram regulamentadas medidas específicas para este gás no âmbito desta problemática. As medidas adoptadas visam particularmente os CFC e os compostos halogenados.

Devido à sua participação numa série de fenómenos de poluição ambiental, a UE desenvolveu medidas visando a redução das emissões de NO<sub>x</sub>. O primeiro Protocolo CLRTAP NO<sub>x</sub> (Sofia, 1988) definiu como objectivo que até 1994 se estabilizem as emissões deste poluente nos níveis de 1987. Apesar dos objectivos CLRTAP terem sido alcançados na EU como um todo, nem todos os estados membros conseguiram atingir esta meta, registando-se mesmo em alguns dos países um incremento nas emissões [21].

Desde então, regulamentação sucessivamente mais restritiva tem sido adoptada para as emissões de NO<sub>x</sub> (EU 5EAP para 2000, Protocolo de Gotemburgo para 2010). Mais recentemente (Outubro de 2001), foram definidos valores-limite para as emissões nacionais de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub><sup>†</sup> COV e NH<sub>3</sub> [39].

---

<sup>†</sup> Valor limite nacional de emissões de NO<sub>x</sub> para Portugal, a cumprir até 2010 é de 250 quilotoneladas.

Com base nos objectivos ambientais propostos, foram elaborados programas de redução progressiva das emissões nacionais. De modo a avaliar os progressos efectuados no cumprimento dos valores-limite de emissão, os estados membros da UE prepararam e mantêm actualizados, numa base anual, inventários das emissões [39].

Para que sejam alcançadas as metas definidas até 2010, é no entanto necessária uma redução substancial das emissões, sendo crucial o desenvolvimento de tecnologias para o seu controlo.

Os mecanismos de redução das emissões de poluentes foram recentemente flexibilizados pela implementação de um regime de licenças de emissão. Este regime permite que os objectivos propostos sejam parcialmente respeitados, possibilitando que a redução das emissões seja efectuada nos locais com um menor custo associado. Do ponto de vista global, em termos ambientais, é secundário o local em que as emissões são reduzidas, desde que se consigam reduções reais das emissões [40].

## 1.6. MÉTODOS DE CONTROLO DAS EMISSÕES

As formas de controlo das emissões podem ser divididas em duas categorias gerais [5, 18]:

*Medidas primárias:* medidas de carácter preventivo, envolvendo a alteração de condições operatórias com vista à diminuição da produção dos gases poluentes. Nas medidas primárias distinguem-se ainda métodos de pré-combustão e combustão.

*Medidas secundárias:* medidas envolvendo o tratamento dos gases de exaustão, a jusante da unidade de combustão, implicando assim o recurso a outras tecnologias para a eliminação ou minimização do impacto negativo para o meio ambiente. Neste grupo incluem-se portanto todos os métodos de pós-combustão (tecnologias *end-of-pipe*).

Os dois tipos de medidas de controlo podem ser implementadas individual ou conjuntamente.

### 1.6.1. MÉTODOS DE PRÉ-COMBUSTÃO E COMBUSTÃO PARA O CONTROLO DAS EMISSÕES DE $\text{NO}_x$

No caso dos  $\text{NO}_x$  os métodos de pré-combustão apenas permitem limitar a formação de  $\text{NO}_x$  *combustível*, através da redução do teor de azoto do combustível [18]. Contudo, para além do  $\text{NO}_x$  *combustível* representar normalmente uma fracção pequena ou moderada dos  $\text{NO}_x$  [1], estes métodos são pouco exequíveis, embora através dos processos de dessulfuração do combustível se consiga também reduzir o teor de azoto [1].

No que respeita aos métodos de combustão, a análise das variáveis processuais e dos factores que determinam a formação de  $\text{NO}_x$  levou à introdução de melhorias nas fornalhas e queimadores e ao desenvolvimento de novas técnicas de combustão com vista ao controlo das emissões. Entre essas técnicas destacam-se: a *recirculação dos gases de exaustão*, a *combustão por estágios* e *combustão em leito fluidizado* [11, 15, 23].

*Recirculação dos gases de exaustão*: Uma fracção dos gases de escape é reinjectada na zona de combustão, diminuindo a temperatura e o teor de  $\text{O}_2$ , e conseqüentemente as emissões de  $\text{NO}_x$ . A principal desvantagem desta técnica é o aumento dos custos operatórios, devido ao considerável aumento do volume de gás processado [1, 8].

*Combustão por estágios*: Tendo em conta que a formação de  $\text{NO}_x$  é menor em condições de combustão rica, num primeiro estágio é alimentado um pequeno caudal de ar, de forma a que a combustão se processe em condições próximas da proporção estequiométrica. Pelo facto de nestas condições ser potenciada uma combustão incompleta, neste primeiro estágio a temperatura tende a ser inferior o que, juntamente com a menor concentração de  $\text{O}_2$ , reduz as emissões de  $\text{NO}_x$ .

Num segundo estágio, é introduzida uma segunda corrente de ar para completar a combustão de hidrocarbonetos e CO efluentes do primeiro estágio. Neste segundo estágio, a temperatura é mantida suficientemente baixa para que a formação de  $\text{NO}_x$  seja limitada.

Uma variante optimizada da *combustão por estágios* é a combustão subestequiométrica, em que uma combustão rica é alternada com uma combustão pobre.

Estas técnicas são de aplicação nem sempre fácil e, na sequência da combustão incompleta, podem gerar emissões de CO e hidrocarbonetos [1, 8].

*Combustão em leito fluidizado*: É uma técnica de combustão que envolve a formação de um leito fluidizado do combustível sólido. A elevada taxa de transferência de calor conseguida neste tipo de leito reduz a temperatura média de combustão, diminuindo assim a formação de  $\text{NO}_x$ ; contudo, observa-se simultaneamente um aumento das emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  [11, 23].

Os procedimentos de pré-combustão e combustão não implicam grandes alterações processuais, nem avultados investimentos em novas infraestruturas. Desta forma, do ponto de vista económico, a sua implementação seria mais favorável em relação à introdução de unidades de tratamento dos gases de exaustão, mais dispendiosas. Contudo, em geral os

procedimentos de pré-combustão e combustão permitem apenas reduzir as emissões em menos de 50 %, enquanto a implementação de métodos de pós-combustão permite um controlo muito mais eficiente [18].

A crescente consciencialização da sociedade para os problemas ambientais conduziu à introdução de regulamentação sucessivamente mais restritiva às emissões, pelo que simples modificações ao nível do processo de combustão deixaram de ser suficientes para atingir os novos limites legais, tornando-se necessário o recurso a métodos de pós-combustão [18, 23, 35].

### 1.6.2. MÉTODOS DE PÓS-COMBUSTÃO PARA O CONTROLO DAS EMISSÕES DE NO<sub>x</sub>

Nos métodos de pós-combustão para a eliminação de NO<sub>x</sub> incluem-se a decomposição catalítica, a redução catalítica selectiva e não selectiva, e processos de adsorção-redução.

As técnicas de controlo adoptadas dependerão das condições em que os gases são produzidos e de todas as infra-estruturas existentes no local.

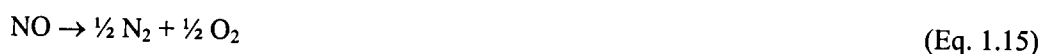
Para pequenas fontes industriais, como as unidades de produção de ácido nítrico, podem ser usadas técnicas em fase líquida, como lavagem com soluções de NaOH e KMnO<sub>4</sub>. Comparativamente ao N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>, o NO é mais difícil de remover por lavagem com soluções aquosas, pois é menos solúvel em água [9]. Recorre-se então a outras soluções que convertem o NO noutra substância, permitindo a sua posterior absorção. O KMnO<sub>4</sub> é um oxidante forte que converte o NO a NO<sub>2</sub>, que é depois capturado pelo NaOH. Este processo requer um dispendioso processo de regeneração electroquímica do KMnO<sub>4</sub>, não sendo portanto adequado para fontes de combustão de grande dimensão [1].

Para pequenas fontes industriais podem também ser usadas técnicas de adsorção [5].

#### 1.6.2.1. Decomposição catalítica

A forma mais prática de eliminar os NO<sub>x</sub> seria a sua decomposição nos inócuos N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, sem ser necessária a adição de um agente redutor [23, 41].

A dissociação do NO (Eq. 1.15) é termodinamicamente favorecida, devido à estrutura electrónica da ligação N-O [5, 23, 41].



$$\Delta G^\circ = -20.7 \text{ kcal/mol (25 }^\circ\text{C)}$$

Seria portanto de esperar que a decomposição do NO fosse fácil. No entanto, o NO apresenta uma considerável estabilidade cinética, devido à elevada energia de activação (153 kcal/mol)

da dissociação da molécula [15, 41, 42]. Desta forma, a velocidade de decomposição do NO é muito lenta, tornando necessário o recurso a catalisadores.

A interconversão dos NO<sub>x</sub> é relativamente fácil [15, 41]. A diferença entre os valores das constantes de equilíbrio e grau de dissociação da decomposição térmica do NO<sub>2</sub> a NO (Eq. 1.16) e a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Eq. 1.17) parece indicar que não ocorre directamente a decomposição do NO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> [41]. De acordo com os dados publicados, o NO<sub>2</sub> é quase completamente decomposto a NO e O<sub>2</sub> acima dos 527 °C [15, 41].



Vários trabalhos têm sido desenvolvidos na âmbito da decomposição catalítica do NO. Como catalisadores têm sido testados fundamentalmente metais nobres, óxidos de metais de transição e zeólitos [14, 18, 43].

Entre os metais nobres, os catalisadores de Pt parecem ser os mais activos, a baixas temperaturas. Outros sistemas estudados foram Rh, Au, Pt-Rh, Pt-Ni e Pt-Au [18].

Os resultados mais promissores obtidos na decomposição de NO foram registados com catalisadores de Cu suportado em zeólitos [14, 18, 23]. O primeiro estudo do catalisador Cu-ZSM-5 na decomposição de NO foi publicado em 1982 [44]. Apesar do intenso estudo deste sistema catalítico, existe ainda alguma controvérsia em relação à natureza dos centros activos. Contudo, grande parte dos trabalhos propõem que a reacção se processa em paralelo com o ciclo redox do catalisador, pelo que as espécies Cu<sup>2+</sup> e Cu<sup>+</sup> estão ambas envolvidas no processo [14, 18].

Em grande parte dos catalisadores usados, a decomposição do NO é limitada pela ocorrência de fenómenos de desactivação associados à adsorção irreversível de oxigénio, formado durante a decomposição do NO ou presente na alimentação [7, 14, 18, 45, 46]. A actividade é também normalmente inibida pela presença de água [5, 18] e SO<sub>2</sub> [18].

Os catalisadores desenvolvidos até ao momento parecem, no entanto, não apresentar uma actividade suficiente, para a sua utilização em condições reais [7, 46-49].

#### 1.6.2.2. Redução catalítica

De uma forma genérica, os agentes redutores usados na redução do NO dividem-se em duas categorias:

*Agentes redutores selectivos:* como NH<sub>3</sub>, hidrocarbonetos e carbono;

*Agentes redutores não selectivos:* H<sub>2</sub> e CO.

A diferença entre estes dois grupos tem por base o facto de, no segundo, o oxigénio presente competir com o NO e reagir favoravelmente com o agente redutor, induzindo a sua oxidação [18]. De notar contudo, que a classificação de selectivo é muitas vezes discutível; pois quer os hidrocarbonetos, quer o carbono e mesmo a amónia podem ser oxidados pelo oxigénio.

Em qualquer caso, a escolha do catalisador e do agente redutor deve ter em conta o efluente a tratar, nomeadamente o seu teor em oxigénio [18].

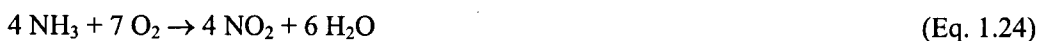
### *Redução catalítica selectiva com NH<sub>3</sub>*

O processo catalítico mais antigo, e mais frequentemente usado na redução dos NO<sub>x</sub>, na presença de oxigénio, é a redução catalítica selectiva (SCR), usando como agente redutor a amónia ou compostos contendo amónia (fundamentalmente ureia), SCR-NH<sub>3</sub> [5, 6, 14, 18, 23, 50]. As principais reacções envolvidas neste processo são [14]:



As reacções Eq. 1.18 e 1.19 requerem a presença de O<sub>2</sub>, que tem adicionalmente um efeito promotor na actividade do catalisador. Pensa-se que as reacções se processam directamente entre amónia adsorvida no catalisador e NO/NO<sub>2</sub> em fase gasosa [18].

Para além das reacções Eq. 1.18 e 1.19, outras reacções laterais podem ocorrer, nomeadamente a formação de N<sub>2</sub>O (Eq. 1.20-1.22) e a oxidação do NH<sub>3</sub> (Eq. 1.20-1.24) [14]:



Neste processo, é importante assegurar uma relação NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> próxima da estequiométrica, de forma a evitar a formação de produtos secundários, garantir a conversão total dos NO<sub>x</sub> e evitar a emissão de NH<sub>3</sub> que não reagiu. Um excesso de O<sub>2</sub> reduz a selectividade, favorecendo a formação de N<sub>2</sub>O (Eq. 1.20 e 1.22) ou mesmo a oxidação da amónia a NO ou NO<sub>2</sub> (Eq. 1.20 e Eq. 1.22-24) [14].

Os catalisadores normalmente usados são à base de vanádio, tungsténio e molibdénio, suportados em óxido de titânio [18, 51]. A temperatura óptima de operação destes catalisadores situa-se entre os 300 e os 400 °C [9, 51]. O elevado custo destes catalisadores e a

necessidade de um reaquecimento dos gases de escape, para a temperatura óptima de operação, são dois factores sobre os quais podem ser feitas algumas melhorias ao processo.

A SCR-NH<sub>3</sub> foi implementada na década de 70, no Japão, Alemanha e EUA e ainda hoje é um dos processos frequentemente usados para a redução dos NO<sub>x</sub> [5, 18, 23]. Contudo o processo apresenta vários inconvenientes: o elevado custo da instalação, cuja dimensão também limita a sua aplicação a unidades estacionárias [18]; a potencial emissão de outros poluentes, nomeadamente os produtos formados através de reacções laterais (Eq. 1.20-1.24) [14] e mesmo de amónia que não reage [5, 18, 23]; o próprio agente redutor que, para além de caro, é de manuseamento relativamente complexo e requer um sofisticado e dispendioso sistema de distribuição [5, 23].

Torna-se portanto importante o desenvolvimento de técnicas alternativas eficientes para a eliminação dos NO<sub>x</sub>.

#### *Redução catalítica com CO*

A utilização de CO na redução catalítica de NO<sub>x</sub> foi uma das primeiras possibilidades consideradas para o tratamento dos gases de escape dos veículos. A reacção entre o CO e o NO (Eq. 1.15) é de facto uma importante reacção, que ocorre nos conversores automóveis e por meio da qual são eliminadas dois poluentes [14].



O processo de redução com CO não se pode considerar selectivo, pois o CO pode ser oxidado pelo O<sub>2</sub> e para além de N<sub>2</sub> pode-se formar N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub> [14, 18].

Vários tipos de catalisador foram testados nesta reacção, em particular metais nobres [18]. A seguinte ordem de actividade foi encontrada para os metais nobres suportados em alumina: Ru>Rh>Pd>Pt [52]. Verificou-se que a selectividade apresentada pelos diferentes metais é influenciada pelo suporte utilizado.

Óxidos de metais de transição foram também testados. A seguinte ordem de actividade foi proposta para os óxidos suportados em alumina: Fe>Cu>Cr>Ni>Co>Mn>V [53].

Apesar dos vários estudos na área, existe ainda alguma controvérsia em relação ao mecanismo da reacção que pode ser descrito como um mecanismo de transferência de carga e oxigénio. Alguns autores sugerem um mecanismo unimolecular, enquanto outros propõem um mecanismo bimolecular. No primeiro caso, o NO adsorvido na superfície do catalisador é dissociado, formando oxigénio que reage posteriormente com o CO. No mecanismo

bimolecular, o NO adsorvido reage directamente com o CO adsorvido. Estudos cinéticos parecem no entanto apoiar o primeiro mecanismo [18].

A presença de um excesso de oxigénio inibe a redução do NO e promove a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, pelo que este método tende a ser pouco eficiente na presença de oxigénio [14, 54].

#### *Redução catalítica com H<sub>2</sub>*

A redução de NO na presença de H<sub>2</sub> tem também sido alvo de intensa investigação, em parte motivada pelo facto de poder existir hidrogénio nos gases de exaustão<sup>†</sup> [14].

A redução pelo H<sub>2</sub> pertence à categoria dos processos não selectivos e é geralmente acompanhada pela formação de quantidades substanciais de NH<sub>3</sub> (>50 %), observando-se igualmente a formação de N<sub>2</sub>O como intermediário da reacção [14].

A formação de NH<sub>3</sub> é um dos principais obstáculos à utilização prática deste processo no tratamento dos gases de escape [14].

Vários tipos de catalisadores foram estudados, em particular catalisadores à base de metais nobres (Pt, Pd, Rh e Ru) e também óxidos (óxidos de Cu, Fe e Ni) [5, 14].

A reacção segue um mecanismo de transferência de carga e oxigénio, em que após a dissociação da molécula ocorre a reacção do oxigénio com o H<sub>2</sub> [14].

À semelhança da redução com CO, a redução com H<sub>2</sub> é também um método pouco eficiente na presença de oxigénio [5, 14, 54].

#### *Redução catalítica selectiva com hidrocarbonetos*

A redução catalítica selectiva com hidrocarbonetos (SCR-HC) foi reportada pela primeira vez na década de 70 [23] e é actualmente considerada a técnica mais promissora para a eliminação dos NO<sub>x</sub> [14, 23, 47].

A principal vantagem deste método reside no agente redutor, que nas unidades de combustão, pode ser disponibilizado através do próprio combustível e portanto a implementação do método não implica grandes alterações processuais e investimento em novas infra-estruturas. Dadas as pequenas quantidades de agente redutor necessárias para a redução dos NO<sub>x</sub>, este processo não implica um significativo aumento do consumo de combustível, embora na prática as quantidades de hidrocarboneto envolvidas acabem por ser consideravelmente superiores, devido à sua oxidação a CO<sub>2</sub> [14].

---

<sup>†</sup> Nos gases de escape dos automóveis pode existir hidrogénio de três origens: hidrogénio molecular, vapor de água convertido a H<sub>2</sub> nas reacções *water-gas-shift* promovidas pelos catalisadores usados na redução dos NO<sub>x</sub> e hidrogénio existente nos hidrocarbonetos.

Um aspecto crucial do processo é então o balanço entre o consumo do hidrocarboneto por reacção com o oxigénio resultante da dissociação do NO, e a combustão do hidrocarboneto com o oxigénio molecular presente na alimentação.

Uma enorme variedade de sistemas catalíticos foi testada na redução selectiva de NO<sub>x</sub> por hidrocarbonetos. Mais de 200 sistemas catalíticos foram patenteados desde 1990 para a remoção de NO<sub>x</sub>, [47].

Entre os catalisadores considerados, destaca-se o Cu-ZSM-5 [44], o primeiro catalisador a ser usado, e o Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18].

De uma forma genérica, os catalisadores podem ser agrupados em dois grandes grupos: zeólitos e óxidos. Dos catalisadores à base de zeólitos, destacam-se o ZSM-5 e a mordenite; dos óxidos de matriz não zeolítica, a alumina é o mais comum, embora outros óxidos sejam também usados (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> entre outros) [47].

Os aspectos mecanísticos da reacção foram amplamente abordados, existindo alguns *reviews* sobre o tema [14, 50, 54-58]. Os vários mecanismos propostos podem dividir-se em três categorias genéricas, de acordo com as etapas consideradas:

- i) O hidrocarboneto é adsorvido na superfície do catalisador, formando intermediários que posteriormente reagem com os NO<sub>x</sub>;
- ii) O NO é oxidado a NO<sub>2</sub> ou complexos superficiais NO<sub>y</sub>, que depois reagem com o hidrocarboneto em fase gasosa;
- iii) Decomposição directa do NO a azoto e oxigénio, sendo este último removido da superfície do catalisador por reacção com o hidrocarboneto;

Paralelamente a estes processos ocorrem outras reacções, maioritariamente relacionadas com a oxidação do hidrocarboneto a CO e a CO<sub>2</sub>.

Num mesmo catalisador, a reacção pode seguir mecanismos diferentes, dependendo das condições de reacção, e em particular do hidrocarboneto usado como agente redutor [55, 59-61]. A actividade catalítica é portanto influenciada pela natureza do agente redutor, tendo-se verificado que, independentemente do número de carbonos, a utilização de olefinas conduz a uma maior actividade que a registada com alcanos [14, 23].

Uma consequência natural da definição de SCR-HC é que o agente redutor consiste numa gama de compostos que depende do combustível usado. De referir que este método pode resultar na emissão de hidrocarbonetos que terão de ser posteriormente removidos por lavagem ou eliminados por combustão produzindo CO<sub>2</sub> [4].

### *Redução catalítica selectiva com Carbono*

Dadas as propriedades redutoras do carbono e a sua acessibilidade, catalisadores à base de carbono podem constituir uma alternativa aos outros métodos, evitando a necessária adição de um agente redutor externo [62-64]. Neste sistema a matriz de carbono actuará simultaneamente como suporte do catalisador e como reagente.

Materiais de carbono foram já referidos como sendo activos para a quimissorção de  $\text{NO}_x$ , levando à formação de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão [11, 65-68]. Segundo Kaneko *et al.* [69] as moléculas de NO são adsorvidas na superfície do carvão, sob a forma de dímeros, sendo esta interacção adsorvente/adsorbato particularmente promovida nos microporos.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos vários estudos sobre a redução de NO, usando o carbono como agente redutor [45, 46, 49, 62, 64, 68, 70-92].

Como a redução de  $\text{NO}_x$  pelo carbono não deixa de ser uma reacção de gasificação, os sistemas catalíticos activos nesta reacção são também potencialmente activos na redução dos  $\text{NO}_x$  pelo carbono [75, 76].

Durante a gaseificação de carbono com substâncias contendo oxigénio, os catalisadores participam num mecanismo de transferência de oxigénio, incorrendo num mecanismo redox [49, 65, 73, 75, 76, 80, 81, 93-97]; nesta conformidade na redução do NO, o catalisador é oxidado pelo gás e depois reduzido pelo carbono.

Os metais alcalinos [62, 71-74, 76, 77, 79-81, 83, 95, 98, 99] e alcalino terrosos [46, 78, 80, 85, 87], bem como os metais de transição [45, 46, 49, 62, 73, 75, 79-81, 84-88, 90-92, 100, 101], foram reportados como sendo promotores da redução do NO pelo carbono, devido à sua participação no ciclo redox entre dois estados de oxidação. Uma das vantagens deste processo é a elevada selectividade em  $\text{N}_2$  [62, 75-77, 80, 81].

No entanto, a utilização de catalisadores suportados em materiais de carbono é limitada na presença de oxigénio, devido à elevada afinidade do oxigénio para o carbono, o que pode levar a perdas consideráveis por combustão [5, 45, 46, 62, 73, 74, 81, 102]. Quer a reacção do  $\text{O}_2$ , quer a reacção do NO com o carbono, são reacções de gasificação, pelo que é difícil promover somente a reacção com o NO, sem que simultaneamente seja também catalisada a reacção com o  $\text{O}_2$ . Neste processo é portanto essencial o equilíbrio entre o consumo de carbono por reacção com o  $\text{O}_2$  e com o NO.

### Acumulação/Redução

Acumulação-redução é um novo processo de remoção de  $\text{NO}_x$  dos gases de exaustão de veículos. Distingue-se da SCR-HC por se basear em diferentes princípios operatórios [18, 103].

Em condições de combustão pobre, em que há um grande excesso de  $\text{O}_2$ , os  $\text{NO}_x$  dos gases de escape são oxidados e acumulados no catalisador sob a forma de nitratos. Quando se alteram as condições para combustão rica, os nitratos são reduzidos com hidrocarbonetos,  $\text{CO}$  ou  $\text{H}_2$  que se se formam entretanto. Após a redução, inicia-se um novo ciclo de acumulação seguido de redução, e assim sucessivamente.

Normalmente, a fase activa deste tipo de catalisadores é Pt modificada com metais alcalino terrosos e óxidos metálicos suportados em alumina. O metal alcalino terroso usado para a acumulação dos  $\text{NO}_x$  é usualmente o bário (na forma de  $\text{BaO}$ ), que apresenta propriedades adequadas em termos de capacidade de armazenamento em condições de combustão pobre, e uma relativa facilidade de dessorção dos  $\text{NO}_x$ , em condições de combustão rica.

As etapas do mecanismo de acumulação-redução esquematizam-se na Figura 1.5.

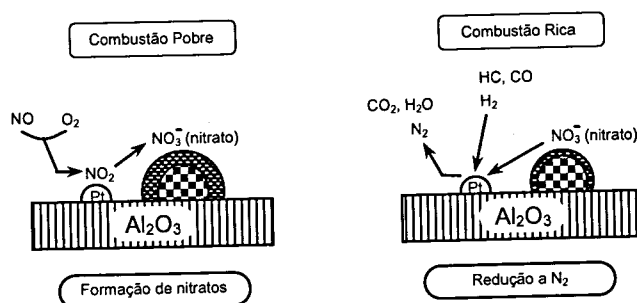


Figura 1.5 - Mecanismo de acumulação-redução [103].

### 1.6.3. MÉTODOS DE PÓS-COMBUSTÃO PARA O CONTROLO DAS EMISSÕES DE $\text{N}_2\text{O}$

Apesar do  $\text{N}_2\text{O}$  ser um importante poluente, o seu carácter adverso para o meio ambiente apenas foi identificado recentemente [104], não existindo ainda regulamentação europeia para as emissões deste gás. Desta forma, são pouco frequentes os processos para o abatimento destas emissões.

De uma forma genérica, as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  podem dividir-se em dois grupos genéricos, de acordo com a concentração do  $\text{N}_2\text{O}$  [34].

*Concentrações elevadas:* (5-10 %) características dos processos de produção de ácido adípico;

*Concentrações baixas:* < 1% características dos gases de escape das unidades de combustão e dos processos de produção e utilização de ácido nítrico.

Em termos globais, o segundo grupo representa cerca de 70 a 80 %, ou mesmo mais, do total das emissões de origem industrial. Contudo grande parte do esforço investido no desenvolvimento de métodos de controlo das emissões de N<sub>2</sub>O, visa as fontes geradoras de concentrações elevadas de N<sub>2</sub>O.

Vários processos catalíticos podem ser potencialmente usadas na eliminação das emissões de N<sub>2</sub>O. O processo adoptado dependerá sempre das condições existentes, nomeadamente: da composição das correntes a tratar (para além da concentração de N<sub>2</sub>O a presença de outros compostos e sua concentração) e da temperatura [12, 34].

De um modo geral, para o tratamento das emissões industriais de N<sub>2</sub>O recorre-se a processos de decomposição ou redução catalítica [5, 12, 34]. Para pequenas fontes industriais podem ainda ser usados métodos de adsorção e técnicas em fase líquida, como lavagem.

#### 1.6.3.1. Decomposição catalítica

O N<sub>2</sub>O é uma molécula de assimétrica, N-N-O; a ordem de ligação N-N é cerca de 2.7, enquanto a do N-O é de cerca de 1.6. Desta forma, é mais provável que a ligação N-O seja a primeira a ser quebrada [104]. Apesar de termodinamicamente instável, o N<sub>2</sub>O é bastante estável à temperatura ambiente. A energia de activação da cisão da ligação N-O é de 60-65 kcal/mol, tornando necessárias temperaturas superiores a 625 °C para que a decomposição térmica do N<sub>2</sub>O ocorra (Eq 1.23) [12, 104].



Na molécula de N<sub>2</sub>O, todas as orbitais de ligação estão preenchidas. A acção do catalisador pode derivar da doação de carga às orbitais antiligantes, enfraquecendo a ligação N-O e baixando assim a energia de activação da dissociação da molécula [12, 96, 105]. Nesta conformidade, superfícies metálicas, óxidos com propriedades de doação de carga local e iões isolados de metais de transição com mais de uma valência são susceptíveis de catalisar a reacção [12].

Tal como a decomposição do NO, também a decomposição do N<sub>2</sub>O é termodinamicamente plausível, mas contrariamente à decomposição do NO, demonstrou-se que a decomposição do N<sub>2</sub>O pode ser viável em termos práticos [12].

Estudos sobre a decomposição catalítica de  $N_2O$  remontam aos anos 30, tendo sido testados vários catalisadores. Contudo, estes estudos iniciais não visavam o desenvolvimento de sistemas para a implementação prática do processo e, portanto, grande parte dos sistemas considerados não apresentam uma actividade e estabilidade suficientes em condições reais (elevadas velocidades espaciais, presença de  $H_2O$  e  $O_2$ ) [12, 34].

Catalisadores muito activos baseiam-se em metais nobres suportados em zeólitos, aluminas e hidrotalcites. Nos metais estudados incluem-se Pt, Pd, Ag, Au e Ge, sobre os quais a decomposição ocorre acima dos  $377\text{ }^\circ\text{C}$ ; a Pt é o metal nobre mais estudado [12].

Foram desenvolvidos estudos sistemáticos sobre os metais de transição. Em geral, os da primeira linha, Co e Cu, apresentam uma elevada actividade, enquanto o Rh e o Ru são reportados como sendo os mais activos da segunda linha; actividades elevadas foram também observadas sobre CaO, SrO,  $V_2O_3$  e  $HfO_2$  [12].

A actividade específica dos catalisadores parece ser consideravelmente influenciada pelo suporte e varia significativamente com o estado de oxidação do metal [12]; por exemplo para o Mn foi estabelecida a seguinte ordem de actividade:  $MnO < MnO_2 < Mn_3O_4 < MnO_3$  [106].

Em geral, a actividade catalítica tende a ser inibida pelo oxigénio, libertado durante a decomposição do  $N_2O$  ou presente na alimentação. Este efeito inibidor do  $O_2$  varia consideravelmente com o metal de transição, mas normalmente tende a ser mais forte para concentrações de  $O_2$  baixas [12].

Grande parte dos catalisadores usados na decomposição do  $N_2O$  sofre uma desactivação rápida quando a alimentação contém  $SO_2$ . Esta desactivação resulta do facto destes catalisadores serem igualmente activos na oxidação do  $SO_2$  a  $SO_3$ , o qual reage com a maior parte dos catalisadores, dado origem a sulfatos que são estáveis nas condições de reacção e assim inibem a actividade catalítica [34].

Para garantir elevados níveis de conversão, os catalisadores em geral requerem elevadas temperaturas ( $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Como os efluentes a tratar são normalmente emitidos à temperatura ambiente, torna-se necessário um aquecimento prévio da alimentação. Sendo a decomposição do  $N_2O$  uma reacção exotérmica ( $\Delta H(25^\circ\text{C}) \approx -40\text{ kcal/mol}$ ), o calor de reacção pode ser recuperado e aproveitado no aquecimento da alimentação do leito catalítico.

Quando a concentração do  $N_2O$  é suficientemente elevada, o calor gerado durante a reacção é suficiente para o pré-aquecimento da alimentação. No reactor, a temperatura aumenta com o aumento da conversão ao longo do leito; o aumento da temperatura, por sua

vez, aumenta exponencialmente a velocidade da reacção e assim também o calor gerado. Desta forma são conseguidos elevados níveis de conversão.

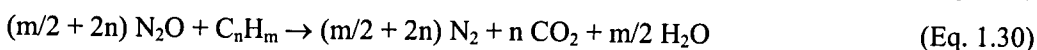
A exotermicidade da reacção e as elevadas velocidades de reacção conseguidas fazem com que a decomposição catalítica do  $N_2O$  seja uma solução viável quando a concentração do  $N_2O$  é suficientemente elevada, como no caso da produção de ácido adípico (concentrações  $N_2O$  de 30-40 %). Quando a concentração de  $N_2O$  é muito menor (como no caso das unidades de combustão e produção de alguns químicos), a conversão completa do  $N_2O$  apenas produz um pequeno aumento na temperatura no reactor, o qual não é suficiente para o pré-aquecimento da alimentação. Torna-se assim necessário o recurso a uma fonte de aquecimento externa, o que torna os custos processuais pouco viáveis. Adicionalmente, as velocidades de reacção são também muito menores, devido à menor concentração do  $N_2O$  e ao facto de não se fazer sentir o efeito promotor do aumento da temperatura ao longo do reactor. Por outro lado, a menor concentração do  $N_2O$  torna também o processo mais sensível à presença de outros compostos na alimentação, nomeadamente a água, que é competitivamente adsorvida no catalisador.

Os factores apresentados tornam a decomposição catalítica do  $N_2O$  pouco viável em termos económicos para baixas concentrações de  $N_2O$  [34].

O desenvolvimento de novos catalisadores levou à formulação de sistemas activos a temperaturas mais baixas, tornando o processo economicamente mais atractivo. Os resultados mais promissores foram obtidos com o ZSM-5 permutado com metais [5].

### 1.6.3.2. Redução Catalítica

Para aumentar a estabilidade dos catalisadores usados na dissociação do  $N_2O$  pode ser adicionado um agente redutor, que não só promove a actividade catalítica, reduzindo a superfície do catalisador durante a reacção, como também torna o catalisador menos sensível à presença de outros compostos, nomeadamente  $SO_2$  [34]. Como agente redutor podem ser usados:  $CO$ ,  $H_2$ , hidrocarbonetos e carbono. As reacções destes produtos com o  $N_2O$  (Eq. 1.27-1.30) são irreversíveis e exotérmicas, pelo que, para elevadas concentrações de  $N_2O$  podem ocorrer importantes aumentos de temperatura no decorrer da reacção.



A adição de qualquer agente redutor externo implica um custo adicional, em particular a adição de  $H_2$  e  $CO$ , duas importantes matérias-primas de outros processos. Adicionalmente, por questões de segurança, o  $H_2$  e o  $CO$  são de difícil processamento. Na presença de uma elevada concentração de  $O_2$ , o  $CO$  e o  $H_2$  tendem a ser pouco eficientes na redução do  $N_2O$ , devido à competição entre o  $N_2O$  e o  $O_2$  para a oxidação do  $CO$  e do  $H_2$ , respectivamente. Tendo em conta estes factores, a utilização de  $CO$  e  $H_2$  como agente redutor é limitada.

A principal questão, a ter em conta no desenvolvimento de catalisadores para a redução de  $N_2O$  através de hidrocarbonetos na presença de  $O_2$ , é o balanço entre o consumo de hidrocarboneto por reacção com o oxigénio resultante da dissociação do  $N_2O$  e o consumo do hidrocarboneto por reacção com o oxigénio molecular da alimentação. Por esta razão, alguns dos catalisadores da decomposição de  $N_2O$  apresentam uma actividade igual ou inferior na presença de hidrocarbonetos e  $O_2$ . A actividade dos catalisadores também depende do hidrocarboneto usado.

A adição de hidrocarboneto não implica necessariamente um aumento dos custos operatórios. Quando é necessário o aquecimento da alimentação, o calor gerado na combustão do hidrocarboneto pode ser aproveitado no aquecimento da alimentação.

Uma análise económica das duas tecnologias, decomposição vs redução com hidrocarbonetos (temperatura base para a decomposição:  $430\text{ }^\circ\text{C}$ ; para a redução selectiva  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (adição de  $0.2\%$  (vol) de propano); conversões superiores a  $90\%$  em ambos os casos) indica que os custos operatórios são semelhantes, sendo a implementação do SCR favorável em termos de custos fixos [34].

Têm sido desenvolvidos alguns estudos sobre a redução de  $N_2O$ , usando o carbono como agente redutor [88, 95, 97, 104, 105, 107]. A utilização deste é no entanto limitada na presença de oxigénio, devido à elevada afinidade do oxigénio para o carbono, o que pode consuzir a um consumo significativo do carbono por reacção com o oxigénio [12].

O  $N_2O$  e os  $NO_x$  são importantes poluentes atmosféricos, cujas emissões é necessário reduzir; tendo em conta que, em quase todas as fontes de  $NO$ , o  $N_2O$  pode também ser produzido [108], torna-se necessário o desenvolvimento de métodos para a redução simultânea destes dois poluentes [26, 109].

## 1.7. CARVÃO ACTIVADO

Os carvões activados são materiais porosos de carbono, produzidos a partir de matérias vegetais ou minerais, por activação química ou física [110]. A sua elevada área superficial e correspondente distribuição de tamanho de poros depende fundamentalmente do precursor e do processo de activação [110], sendo possível preparar carvões com diferentes proporções de micro, meso e macroporos [102, 110-112]. Por outro lado, a natureza e concentração dos grupos funcionais existentes na superfície dos carvões pode ser modificada através de pós-tratamentos térmicos e/ou químicos [113, 114].

Na Figura 1.6 representa-se esquematicamente a microestrutura de um carvão activado, composta por uma série de planos grafíticos, de diferentes tamanhos e orientações [115, 116].

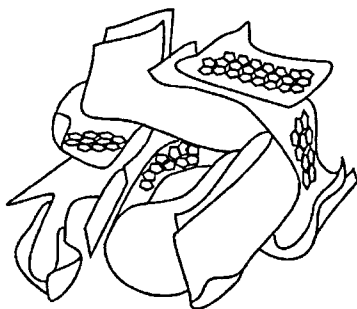


Figura 1.6 – Representação esquemática da microestrutura de um carvão activado [116].

O espaço entre as diferentes camadas aromáticas é variável e geralmente de dimensões moleculares, constituindo os microporos [115].

O grau de desordem da estrutura depende do precursor e do tratamento efectuado [102].

As extremidade dos planos grafíticos, bem como os defeitos estruturais neles existentes, constituem pontos de elevada reactividade do carvão activado, pois os átomos de carbono aí localizados têm valências livres, podendo reagir facilmente com heteroátomos, tais como oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre, dando origem a diferentes grupos superficiais [102, 116].

### 1.7.1. CARVÃO ACTIVADO COMO SUPORTE DE CATALISADORES

De um modo geral, o desempenho de um catalisador metálico suportado é determinado por três parâmetros principais: a distribuição macroscópica do metal nas partículas do suporte, a distribuição microscópica das cristalites do metal na superfície do suporte e o estado de oxidação das espécies metálicas na superfície do suporte [110].

A principal função do suporte é então proporcionar uma dispersão termicamente estável de pequenas partículas metálicas, aumentando o número de centros activos acessíveis por unidade de massa [102, 110, 117, 118]. Desta forma, a porosidade, a distribuição de tamanho de poros e a área superficial do suporte são parâmetros de extrema importância no desenvolvimento de catalisadores. Igualmente importantes são ainda a granulometria e a resistência mecânica. No caso dos materiais de carbono é também relevante a natureza e o teor das cinzas, bem como a natureza e concentração dos grupos superficiais [110].

Comparativamente a outros materiais inorgânicos usados como suporte de catalisadores, o carvão activado apresenta uma série de vantagens:

- para além de ser relativamente barato [102, 119], permite uma fácil recuperação das espécies activas, o que se torna particularmente importante, no caso de catalisadores à base de metais nobres [95, 96, 102, 110, 120];
- a extensa estrutura porosa apresentada pelos carvões activados é também útil para a obtenção de fases activas altamente dispersas [95, 96, 102, 119];
- pode ser processado de modo a apresentar diferentes formatos, nomeadamente, grânulos, pellets, extrudidos, fibras, etc [102, 119];
- é muito estável em meios ácidos e básicos, ao contrário de outros suportes como a alumina ou a sílica, que se dissolvem a valores de pH elevados [102, 110, 120];
- as propriedades físico-químicas podem ser facilmente modificadas de modo a serem ajustadas às necessidades específicas da aplicação em causa [102, 110, 112], o que flexibiliza a sua utilização, bem como a escolha da(s) fase(s) activa(s).

### 1.7.2. QUÍMICA SUPERFICIAL DO CARVÃO E PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

As propriedades químicas do carvão activado, que influenciam particularmente a preparação e o desempenho dos catalisadores, resultam em grande parte da incorporação de oxigénio na sua superfície sob a forma de óxidos superficiais (grupos carboxílicos, fenólicos, éteres, lactonas, etc), os quais são responsáveis pelo carácter ácido/base e pelas propriedades redox do material [102, 110].

A natureza e proporção dos diferentes grupos superficiais conferem ao carvão um carácter anfotérico, ou seja, em meio aquoso a superfície do carvão adquire uma carga eléctrica positiva ou negativa, dependendo do pH da solução [121]. O  $pH_{PZC}$  corresponde ao pH da solução para o qual a carga superficial é nula [118]. Para um  $pH > pH_{PZC}$  a superfície

do carvão ficará carregada negativamente na sequência da desprotonação de grupos carboxílicos, atraindo catiões da solução. Um  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  produz um efeito contrário na superfície do carvão, promovendo a captura de protões da solução, pelo que esta adquire uma carga superficial positiva, tendendo assim a atrair aniões [121]. Como a carga superficial do suporte é determinante na preparação de catalisadores heterogéneos por métodos de impregnação em solução, o conhecimento do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão é de extrema relevância [118, 121].

A presença de grupos superficiais oxigenados torna o material de carbono mais hidrófilo e ácido, diminuindo o seu  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  [102, 122-126]. Apesar do carácter básico dos carvões poder estar associado à presença de alguns grupos superficiais oxigenados, como pironas e cromenos, a basicidade resulta também dos centros de Lewis associados à deslocalização dos electrões nos planos basais. Como a incorporação de oxigénio na matriz de carbono diminui a densidade electrónica dos planos basais, a basicidade da superfície tende a diminuir com o aumento do teor de oxigénio [102, 122, 123, 125].

Outros heteroátomos, como hidrogénio ou azoto, são também importantes no que respeita à química superficial do carvão [110].

Dependendo da natureza e do processo de activação, cálcio, potássio, alumínio, silício, enxofre, ferro e outros metais pesados também podem estar presentes na superfície do carvão, modificando o carácter ácido/base ou as propriedades redox do material. Estas impurezas inorgânicas podem posteriormente catalisar reacções indesejáveis, alterar a resistência à sinterização dos metais suportados, ou induzir o envenenamento do catalisador, afectando assim adversamente o seu desempenho [110].

Os grupos superficiais podem actuar como centros de nucleação para as fases impregnadas, contribuindo para a obtenção de catalisadores com uma elevada dispersão. Dependendo da natureza dos grupos superficiais e do próprio precursor usado, dois mecanismos podem estar envolvidos na deposição do metal na superfície do carvão: adsorção de espécies iónicas nos centros ácidos ou básicos, ou deposição de espécies metálicas através de uma reacção redox com o carvão. Para o primeiro mecanismo, é crucial o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão [102, 127].

Como as funcionalidades superficiais contribuem para a estabilização das cristalites metálicas em condições de sinterização, torna-se também importante a estabilidade térmica dos grupos funcionais [102, 110, 126, 128, 129].

Dada a proximidade dos diferentes grupos superficiais, estes estão sujeitos a um conjunto de efeitos estéricos, tautométricos e de ligações de hidrogénio intramoleculares, pelo que não se comportam como entidades individuais, como sucederia com compostos orgânicos análogos simples [130-133]. Nesta conformidade, o estudo da química superficial dos carvões torna-se bastante complexo.

Várias técnicas podem ser usadas na identificação e quantificação dos grupos superficiais, nomeadamente, dessorção a temperatura programada (TPD) [113, 122, 124, 134], espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) [114, 122, 135], espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) [114, 122, 124, 126, 132, 136] e neutralizações selectivas [137-139].

As neutralizações selectivas, como as titulações propostas por Boehm [137], consistem em neutralizar os grupos superficiais de acordo com o seu carácter ácido/base, usando uma gama alargada de bases de diferente carácter. No entanto, estes métodos tornam-se pouco práticos para pequenas amostras e tendem a subestimar o teor total de oxigénio [113, 130, 140]; contudo são particularmente úteis quando combinados com outras técnicas.

XPS é uma técnica de superfície que permite apenas uma estimativa da composição química das camadas superficiais do material. No caso dos carvões activados, a superfície externa pode ser pouco representativa do material [131] e a própria estrutura porosa pode interferir na análise [141]; por outro lado, o alto vácuo requerido pela técnica também pode levar à reestruturação da superfície [131].

Devido à fraca intensidade relativa das bandas de absorção dos diferentes grupos, os métodos de infravermelho apenas podem ser usados para carvões muito oxidados. A identificação dos grupos superficiais por esta técnica é também complicada pelo facto destes não se comportarem como grupos isolados [142]. Por outro lado, a interpretação dos espectros é ainda dificultada pelo facto de cada grupo dar origem a uma série de bandas, e uma mesma banda poder corresponder a vários grupos [113].

Os métodos a temperatura programada baseiam-se no facto dos diferentes grupos superficiais oxigenados se decomporem termicamente a temperaturas específicas, dando origem à libertação de CO e CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> libertado a baixas temperaturas resulta fundamentalmente da decomposição de grupos carboxílicos, enquanto a altas temperaturas

está associado à decomposição de lactonas; por sua vez, os grupos fenólicos, éteres, carbonilo e quinona decompõem-se a temperaturas elevadas, formando CO; já os anidridos carboxílicos dão origem à produção de CO e CO<sub>2</sub> [113, 119, 123, 143]. Nos carvões é normalmente observada uma maior dessorção de CO que de CO<sub>2</sub> [113].

Devido à distribuição contínua e larga das energias de activação da decomposição dos diferentes grupos superficiais, os correspondentes picos de CO e CO<sub>2</sub> são geralmente largos e pouco resolvidos. Desta forma, a correspondente identificação e quantificação torna necessária a desconvolução dos picos de CO e CO<sub>2</sub>.

A temperatura e a forma como se decompõem os diversos grupos funcionais tem sido objecto de vários estudos, existindo no entanto algumas discrepâncias entre os diferentes autores [130].

Apesar da complexidade da análise dos espectros de TPD, a técnica apresenta uma série de vantagens, associadas à sua exequibilidade e ao facto de reflectir a quantidade total de oxigénio presente no carvão, contrariamente às restantes técnicas, já que as neutralizações selectivas dão valores por defeito [113, 140, 144], o XPS por excesso [113], enquanto o FTIR é apenas qualitativo [113].

## CAPÍTULO 2 - CATALISADORES DE Ni E K

### 2.1. INTRODUÇÃO

A gaseificação catalítica de materiais de carbono é um processo complexo, envolvendo a interacção entre duas fases sólidas (carbono e fase activa) e uma fase gasosa (agente de gaseificação); por outro lado, o carbono actua simultaneamente como suporte da fase activa e como reagente [145, 146]. Desta forma, as propriedades fisico-químicas do material de carbono e a interacção fase activa/suporte são factores de extrema relevância.

A gaseificação de materiais de carbono tem sido objecto de diversos estudos. Em geral, metais alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição do grupo do Fe e da Pt têm sido reportados como as fases mais activas [94].

Na gaseificação de carbono catalisada por metais de transição (como Ni, Ru, Rh e Os), ocorre normalmente uma alteração no mecanismo da reacção, independentemente do agente de gaseificação usado [64, 65, 68, 147, 148]; na região a baixas temperaturas (400-700 °C), o catalisador sofre uma acentuada desactivação [145] e na região a altas temperaturas (acima dos 750 °C), a reacção ocorre até consumo total do carbono.

A desactivação do catalisador observada a baixas temperaturas é explicada com base em diferentes processos:

- i) diminuição da área de contacto entre a fase activa e o suporte;
- ii) diminuição da área de contacto entre a fase activa e o agente de gaseificação (sinterização) [149, 150];
- iii) oxidação da fase activa [151].

Estudos prévios revelaram uma elevada actividade de catalisadores bimetálicos de Ni/K na gaseificação de carbono em CO<sub>2</sub> [152]. Como a redução de NO e N<sub>2</sub>O pelo carbono é também uma reacção de gaseificação, é de esperar que este sistema seja também activo na redução destes gases.

Nesta conformidade, foram testados catalisadores de Ni e K na redução de NO e N<sub>2</sub>O, sendo os resultados obtidos descritos neste capítulo, que está estruturado em duas secções.

Na primeira secção, apresentam-se os resultados obtidos em estudos preliminares de redução de N<sub>2</sub>O, sobre catalisadores de Ni e Ni/K.

Em ensaios de reacção isotérmica constatou-se que a elevada actividade apresentada pelos catalisadores de Ni é limitada por fenómenos de desactivação, possivelmente associados à oxidação do catalisador.

Verificou-se que a adição de K ao metal de transição melhora significativamente a estabilidade do catalisador, permitindo manter níveis elevados de conversão de  $N_2O$ .

Os teores dos metais no catalisador de Ni/K foram optimizados de forma a obter um bom desempenho, quer em termos de actividade quer em termos de estabilidade.

Na segunda secção apresentam-se os resultados obtidos na redução de NO e  $N_2O$  sobre o sistema catalítico Ni/K optimizado na secção anterior.

Comparando o desempenho do sistema bimetálico Ni/K com o dos correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal, constatou-se a existência de um efeito sinérgico. Estudos complementares permitiram explicar este efeito com base no facto do K promover a redução do metal de transição e uma melhor dispersão das fases activas.

A caracterização dos catalisadores e a análise da distribuição dos produtos em condições de reacção isotérmica e com programação de temperatura permitiu estabelecer o mecanismo da reacção e explicar a desactivação observada a baixas temperaturas.

2.2. ENSAIOS PRELIMINARES DE REDUÇÃO DE N<sub>2</sub>O

## 2.2.1. EXPERIMENTAL

## 2.2.1.1. Preparação de catalisadores

Na preparação dos catalisadores foi utilizado como suporte um carvão activado comercial Norit RX3 Extra, cujas propriedades se encontram no anexo A. As espécies activas, Ni e K, foram introduzidas no suporte por impregnação em excesso de solução, utilizando como precursor dos metais os respectivos nitratos (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e KNO<sub>3</sub>)<sup>†</sup>.

Na preparação dos catalisadores, a 25 mL de solução com diferentes concentrações do(s) precursor(es) das fases activas foram adicionadas 1 g de carvão. Esta mistura carvão/solução foi mantida num agitador mecânico à temperatura ambiente por um período de tempo mínimo de 48 horas, de forma a ser atingido o equilíbrio de adsorção.

No final do tempo de contacto, a solução do precursor foi decantada e o sólido filtrado e seco à temperatura ambiente durante cerca de 12 horas; posteriormente a secagem foi completada numa estufa a 100 °C durante 24 horas.

A concentração final dos metais no carvão impregnado foi determinada por absorção atómica (AA), após a decomposição do precursor da fase activa a 400 °C em atmosfera inerte. Uma determinada massa de catalisador foi queimada em ar e as cinzas remanescente lixiviadas por sucessivas lavagens com HNO<sub>3</sub> ~ 7 M. A concentração do metal na solução resultante da digestão das cinzas foi posteriormente determinada por AA; tendo em conta a massa inicial de amostra e a concentração do metal na solução resultante da digestão das cinzas, foi então possível calcular a concentração dos metais no carvão impregnado.

Com vista à minimização dos erros associados à não homogeneidade das *pellets* de catalisador, as amostras foram recolhidas a partir de uma porção significativa de catalisador previamente moído.

Na Tabela 2.1, apresenta-se uma listagem das amostras preparadas, utilizadas nos testes preliminares de redução de N<sub>2</sub>O.

Tabela 2.1 – Listagem dos catalisadores de Ni e Ni/K preparados.

Catalisadores monometálicos		Catalisadores bimetálicos		
Amostra	Teor em metal (% m/m) Ni	Amostra	Teor em metal (% m/m)	
			Ni	K
AC-Ni	5.4-10.9	AC-7.9%Ni/K	7.9	0.9-5.5
		AC-Ni/3.3%K	2.6-6	3.3

<sup>†</sup> Estes catalisadores foram preparados pelo Doutor Luís Silva no âmbito do seu trabalho de Doutoramento.

### 2.2.1.2. Testes catalíticos

De forma a proceder a uma avaliação célere da actividade dos catalisadores de Ni e estudar um potencial efeito promotor da adição de K ao catalisador, os ensaios preliminares de redução de N<sub>2</sub>O foram realizados num sistema TPD/TPR [152] com análise por espectrometria de massa (Spectramass DAQ200/DXM).

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, num micro-reactor tubular, submentendo previamente as amostras a um pré-tratamento efectuado *in situ* com a reacção. Dois protocolos de pré-tratamento foram testados:

*Redução do catalisador:* a 400 °C sob uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> em He (25 mL<sub>PT</sub><sup>o</sup>/min). A amostra foi aquecida a 5 °C/min até 400 °C, sendo a temperatura final de redução mantida durante 90 min. Durante o aquecimento e os 60 min iniciais do patamar isotérmico a 400 °C, foi alimentada uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> em He; em seguida a alimentação de H<sub>2</sub> foi cortada e nos restantes 30 min do período isotérmico foi apenas mantido o fluxo de He através do leito de catalisador, por forma a remover H<sub>2</sub> adsorvido.

*Decomposição térmica do precursor do catalisador:* sob uma corrente de He (25 mL<sub>PT</sub>/min), seguindo o protocolo térmico da redução: aquecimento até 400 °C a 5 °C/min, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C, sempre em atmosfera inerte.

Salvo indicação em contrário, o pré-tratamento efectuado foi a redução do catalisador.

Após o pré-tratamento *in situ* de 0.2-0.3 g de catalisador, deixou-se arrefecer a amostra sob um fluxo de He; atingida a temperatura de reacção foi introduzida no leito catalítico uma corrente (~40 mL<sub>PT</sub>/min) contendo 3000 ppmv de N<sub>2</sub>O diluídos em He (GHSV = 9000 h<sup>-1</sup>).

Foram realizadas duas séries de experiências:

*Reacção a temperatura programada (TPRea):* o catalisador foi aquecido desde a temperatura ambiente até 500 °C a 5 °C/min; antes de iniciar o aquecimento a mistura reaccional foi alimentada ao leito catalítico durante uma hora.

*Reacção isotérmica:* a 350 °C durante três horas.

Ambas as séries de experiências foram efectuadas sobre amostras previamente moídas (diâmetro das partículas de catalisador 200-300 µm) por forma, a minimizar eventuais resistências difusionais.

Durante os ensaios, a corrente gasosa efluente do reactor foi analisada *on line* por espectrometria de massa; o N<sub>2</sub>O foi seguido pelo sinal m/z=30 e o CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>

<sup>o</sup> PT: temperatura e pressão ambientes.

respectivamente pelos sinais:  $m/z=44$ ,  $m/z=28$  e  $m/z=14$ . Por forma, a proceder à quantificação destes gases foram efectuadas calibrações prévias do sistema para cada gás (excepto para o N<sub>2</sub>). Pelo facto dos diferentes gases possuírem sinais coincidentes, tornou-se necessário proceder à correcção dos sinais, ie: ao sinal do CO<sub>2</sub> ( $m/z=44$ ) foi deduzida a contribuição do N<sub>2</sub>O; ao sinal do N<sub>2</sub> ( $m/z=14$ ) foi deduzida a contribuição do N<sub>2</sub>O e do CO e ao sinal do CO ( $m/z=28$ ) foi deduzida a contribuição do CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sup>†</sup>.

#### 2.2.1.3. Dessorção/decomposição a temperatura programada

A química superficial dos catalisadores foi estudada através de ensaios de dessorção/decomposição a temperatura programada (TPD). Estes ensaios foram realizados na instalação TPD/TPR [152] usada nos ensaios reaccionais, sendo os gases analisados por espectrometria de massa.

Os ensaios TPD foram realizados *in situ* após reacção ou redução do catalisador, seguindo os protocolos previamente descritos. Após o período de reacção isotérmica ou redução do catalisador, deixou-se arrefecer a amostra em He até à temperatura ambiente; posteriormente, deu-se início ao ensaio TPD que consistiu no aquecimento da amostra até 1100 °C a 5 °C/min, sob uma corrente de He (25 mL<sub>PT</sub>/min); a libertação de CO e CO<sub>2</sub> resultantes da decomposição de grupos funcionais do carvão foi seguida através dos sinais  $m/z=28$  e 44, respectivamente. A dessorção de N<sub>2</sub>O foi acompanhada pela evolução do sinal  $m/z=30$ .

#### 2.2.1.4. Ensaio termogravimétricos

Os ensaios de termogravimetria foram realizados num sistema de termoanálise Mettler (Mettler TA4000), usando 10 mg de catalisador finamente moído e alimentando um caudal de gás de 200 mL<sub>PT</sub>/min.

Nos ensaios termogravimétricos isotérmicos foi acompanhada a perda de massa durante 3 horas de reacção a 350 °C com 3000 ppmv de N<sub>2</sub>O diluídos em He.

---

<sup>†</sup> A calibração do N<sub>2</sub>O foi verificada em todos os ensaios, de modo a minimizar potenciais erros na determinação da conversão, na sequência de pequenas variações no vácuo do sistema. Como se obteve uma relação linear entre a concentração de N<sub>2</sub>O e a pressão parcial do sinal  $m/z=30$ , tornou-se possível proceder à verificação da calibração através da simples leitura do sinal da linha de base e sinal correspondente à concentração alimentada (uma espécie de calibração com dois pontos). De referir que a relativa complexidade do método de análise pode resultar em erros consideráveis em particular na determinação dos perfis de CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>, cuja quantificação envolve a manipulação algébrica de diferentes sinais de massa.

Nos ensaios de oxidação a temperatura programada (TPO) as amostras de catalisador foram queimadas em ar, promovendo o aquecimento da amostra a 5 °C/min até 950 °C.

## 2.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.2.2.1. Reacção a temperatura programada

Na Figura 2.1, comparam-se os perfis de redução de N<sub>2</sub>O a temperatura programada obtidos sobre o suporte e sobre um catalisador monometálico de Ni.

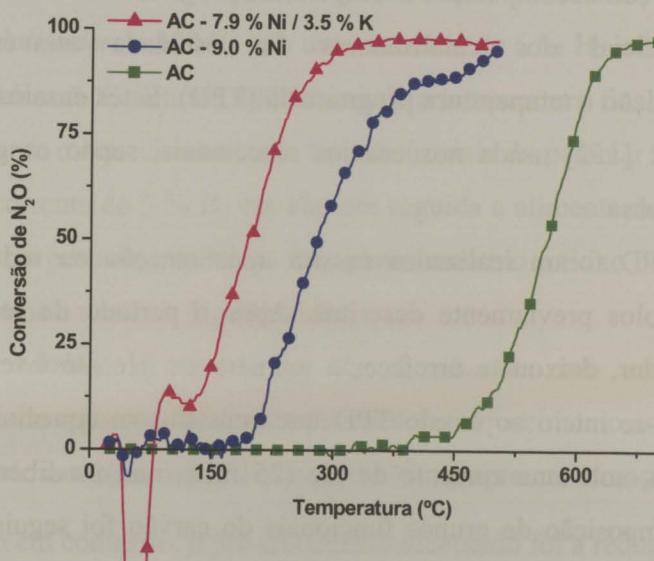


Figura 2.1 – Perfis de redução de N<sub>2</sub>O a temperatura programada.

Sobre o carvão activado não impregnado apenas se observou uma conversão de N<sub>2</sub>O significativa acima dos 400 °C; a conversão total apenas foi obtida a temperaturas superiores a 700 °C.

A impregnação de Ni permitiu reduzir significativamente quer a temperatura necessária para o início da reacção ( $T_0$ ), quer a temperatura a que foi obtida a conversão completa ( $T_{100\%}$ ). Para o teor de Ni considerado (AC-9 %Ni), o N<sub>2</sub>O começou a ser convertido por volta dos 200 °C e  $T_{100\%}$  foi reduzida para cerca de 500 °C.

Na Figura 2.2, apresenta-se a distribuição de produtos obtida nos ensaios TPRea sobre o suporte e sobre um catalisador monometálico de Ni com um teor em metal de 10.9 %.

Nas condições de reacção usadas, os produtos da redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono foram N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, não tendo sido observada a formação de O<sub>2</sub>. Em presença de Ni, a formação de CO foi registada em pequena proporção e apenas a temperaturas elevadas (Figura 2.2 a) e b)).

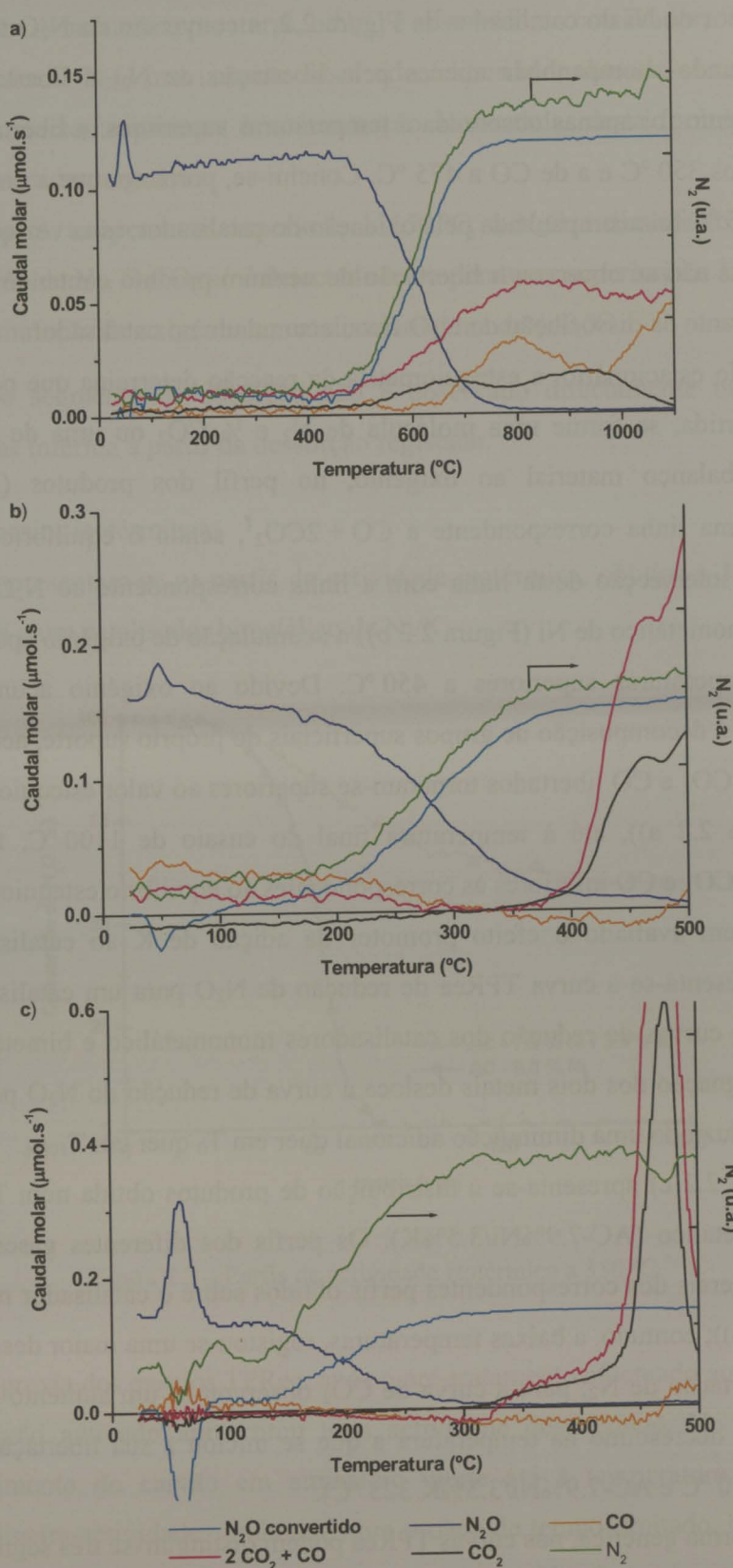


Figura 2.2 – Distribuição de produtos obtida nos ensaios TPRea. a) suporte; b) catalisador monometálico de Ni, AC-10.9 % Ni; c) catalisador bimetalico, AC-7.9%Ni/3.5%K.

Para o teor de Ni do catalisador da Figura 2.2, a conversão do  $N_2O$  teve início à volta dos 175 °C, sendo acompanhada apenas pela libertação de  $N_2$ ; a libertação de produtos contendo oxigénio foi apenas observada a temperaturas superiores: a libertação de  $CO_2$  teve início acima dos 350 °C e a de  $CO$  a 475 °C. Conclui-se, portanto, que a dissociação do  $N_2O$  entre 175 e 375 °C foi acompanhada pela oxidação do catalisador, uma vez que neste intervalo de temperaturas não se observou a libertação de nenhum produto contendo oxigénio; logo o oxigénio resultante da dissociação do  $N_2O$  ficou acumulado no catalisador.

Em estado estacionário, a estequiometria da reacção determina que por cada molécula de  $N_2O$  convertida, se forme uma molécula de  $N_2$  e  $\frac{1}{2} CO_2$  ou uma de  $CO$ . De modo a evidenciar o balanço material ao oxigénio, no perfil dos produtos (Figura 2.2), foi representada uma linha correspondente a  $CO + 2CO_2$ <sup>†</sup>, sendo o equilíbrio estequiométrico traduzido pela intersecção desta linha com a linha correspondente ao  $N_2O$  convertido. No catalisador monometálico de Ni (Figura 2.2 b)) a acumulação de oxigénio apenas deixou de se observar a temperaturas superiores a 450 °C. Devido ao oxigénio acumulado a baixas temperaturas, e à decomposição de grupos superficiais do próprio suporte, acima de 450 °C as quantidades de  $CO_2$  e  $CO$  libertados tornaram-se superiores ao valor estequiométrico. Sobre o suporte (Figura 2.2 a)), até à temperatura final do ensaio de 1100 °C, foram registadas quantidades de  $CO_2$  e  $CO$  inferiores às correspondentes ao equilíbrio estequiométrico.

Foi também avaliado o efeito promotor da adição de K ao catalisador de Ni. Na Figura 2.1, apresenta-se a curva TPRea de redução de  $N_2O$  para um catalisador bimetálico. Comparando as curvas de redução dos catalisadores monometálico e bimetálico, verifica-se que a co-impregnação dos dois metais desloca a curva de redução do  $N_2O$  para temperaturas mais baixas, induzindo uma diminuição adicional quer em  $T_0$  quer em  $T_{100\%}$ .

Na Figura 2.2 c) apresenta-se a distribuição de produtos obtida num TPRes sobre um catalisador bimetálico (AC-7.9%Ni/3.5%K). Os perfis dos diferentes gases apresentam as características gerais dos correspondentes perfis obtidos sobre o catalisador monometálico de Ni (Figura 2.2 b)); contudo, a baixas temperaturas, registou-se uma maior dessorção de  $N_2O$  e uma maior libertação de  $N_2$ ; para a curva de  $CO_2$  observou-se um aumento nas quantidades libertadas e um decréscimo na temperatura a que se iniciou a sua libertação (AC: 450 °C, AC-10.9%Ni 350 °C e AC-7.9%Ni/3.3%K 325 °C).

De uma forma genérica, nas curvas TPRea podem distinguir-se três segmentos:

<sup>†</sup> A quantidade de  $CO_2$  foi duplicada tendo em conta a estequiometria da reacção. O número de moles de  $CO_2$  formado corresponde a metade das de  $N_2O$  reduzido.

- 1) *Adsorção*: A baixas temperaturas, o  $N_2O$  é adsorvido no catalisador;
- 2) *Dessorção*: O  $N_2O$  previamente adsorvido é libertado, obtendo-se concentrações de  $N_2O$  à saída do reactor superiores à concentração alimentada; desta forma, apresentam-se quantidades convertidas negativas;
- 3) *Reacção*: A temperaturas superiores a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $N_2O$  é dissociado, observando-se apenas a libertação de  $N_2$ . O  $CO_2$  só é detectado a temperaturas superiores a  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , deixando de ocorrer a acumulação de oxigénio no catalisador acima de  $440\text{ }^\circ\text{C}$ .

O primeiro segmento de adsorção não é observado directamente na Figura 2.2; a adsorção é apenas inferida a partir da dessorção registada.

#### 2.2.2.2. Ensaio isotérmicos

Na Figura 2.3, apresentam-se os perfis de actividade isotérmica, obtidos a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sobre um catalisador de Ni e um catalisador bimetálico de Ni/K.

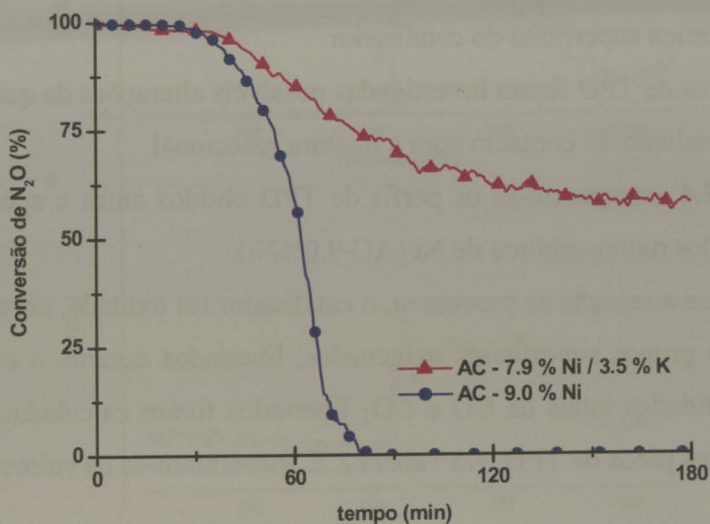


Figura 2.3 – Perfis de actividade isotérmica a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Como se previa dos ensaios TPRea, após o pré-tratamento efectuado aos catalisadores, o suporte de carvão activado apresentou uma actividade desprezável. No entanto, após o simples aquecimento do carvão em atmosfera inerte até à temperatura de reacção, foi registada uma ligeira actividade, ainda que num espaço de tempo limitado. Neste período foi detectada a libertação de  $CO_2$  e  $N_2$ . Após o tratamento em  $H_2$  efectuado aos catalisadores, o carvão deixou de apresentar uma actividade mensurável. Estas observações, em conformidade

com outros trabalhos desenvolvidos, apontam para que a actividade do carvão esteja associada aos centros reactivos incipientes, resultantes da decomposição de grupos funcionais oxigenados [45, 68, 88, 97, 153], e que o contacto com a corrente de  $N_2O$  promove a sua decomposição [95]. É também possível a adsorção de  $N_2O$  nos grupos superficiais oxigenados, à semelhança do constatado na redução de  $NO$  pelo carbono [45, 63, 68].

A impregnação de  $Ni$  resultou num aumento significativo da actividade, registando-se uma conversão inicial praticamente completa; contudo após ~40 min de contacto com a mistura reaccional, observou-se uma rápida desactivação, com a conversão a diminuir abruptamente para níveis desprezáveis.

A adição de  $K$  ao catalisador aumentou consideravelmente a sua estabilidade, como se observa na Figura 2.3 para o catalisador  $AC-7.9\%Ni/3.5\%K$ ; o período inicial de elevada actividade foi ligeiramente prolongado, registando-se em seguida uma desactivação gradual até um nível de conversão mais baixo.

### 2.2.2.3. Química superficial do catalisador

Por meio de ensaios de TPD foram investigadas possíveis alterações da química superficial do catalisador, em resultado do contacto com a mistura reaccional.

Na Figura 2.4, comparam-se os perfis de TPD obtidos antes e após reacção a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sobre um catalisador monometálico de  $Ni$  ( $AC-9.0\%Ni$ ).

À medida que a reacção se processou, o catalisador foi oxidado, como se pode constatar pelo aumento dos grupos superficiais oxigenados, libertados durante o ensaio de TPD após reacção. As quantidades totais de  $CO$  e  $CO_2$  libertados foram calculadas, integrando a área dos correspondentes picos de TPD. Na Tabela 2.2, apresentam-se os valores obtidos.

Tabela 2.2 – Quantidades totais de  $CO$  e  $CO_2$  libertados nos ensaios de TPD sobre o catalisador  $AC-9.0\%Ni$ , antes e após 3 horas de reacção a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

AC-9.0%Ni	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO/CO <sub>2</sub>
Após redução	535	14	39.5
Após reacção	537	61	8.7

A análise dos perfis de TPD (Figura 2.4) e dos valores da Tabela 2.2 permite concluir que ocorreu um aumento particularmente significativo nos grupos libertados sob a forma de  $CO_2$ ; contrariamente, para os grupos libertados sob a forma de  $CO$  não houve, em termos quantitativos, uma variação significativa. Esta diferença é claramente evidenciada pela

variação do quociente  $CO/CO_2$ , para o qual foi registado um decréscimo de 78 % após reacção.

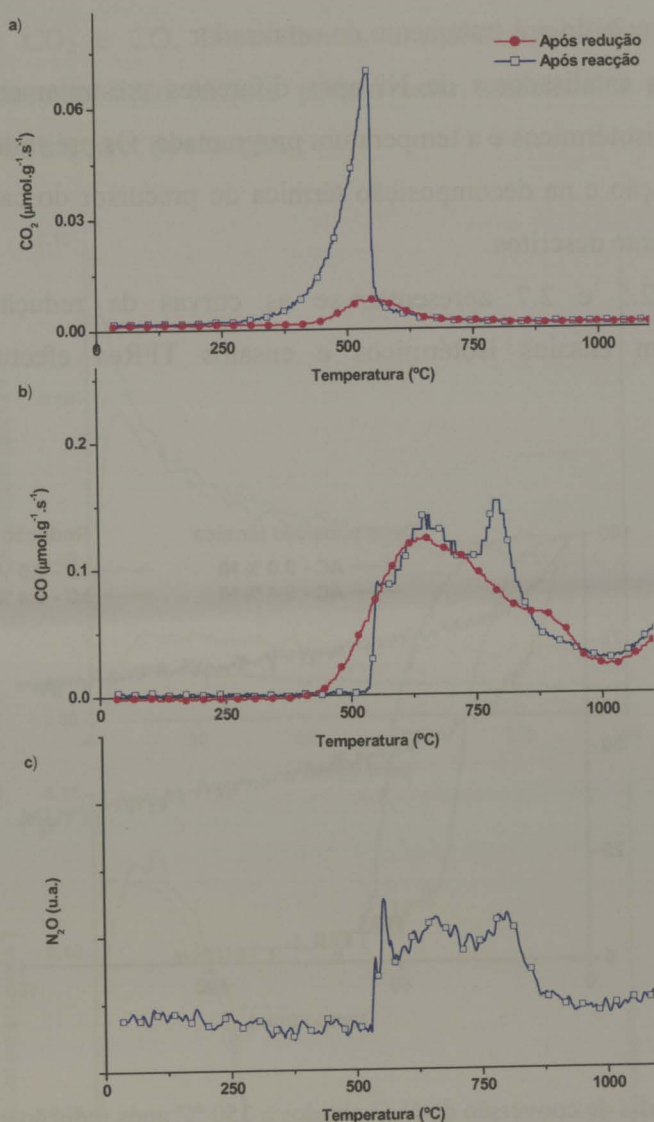


Figura 2.4 – Perfis de TPD obtidos sobre o catalisador AC-9.0%Ni antes e após 3 horas de reacção a 350 °C. a)  $CO_2$ ; b)  $CO$  e c)  $N_2O$ .

Durante o ensaio de TPD após reacção, foi observada a libertação de uma pequena quantidade de  $N_2O$  a temperaturas superiores a 600 °C. Após o contacto do suporte não impregnado com  $N_2O$  (350 °C), foi obtido um pico TPD de dessorção deste gás entre 700 e 900 °C (Secção 5.3.1.5). Nesta conformidade, o pico de  $N_2O$  observado na Figura 2.4 c)

resulta possivelmente da adsorção de  $N_2O$  no suporte, sendo o deslocamento para menores temperaturas promovido pela introdução do metal.

#### 2.2.2.4. Influência do pré-tratamento do catalisador

O desempenho dos catalisadores de Ni após diferentes pré-tratamentos foi avaliado em ensaios reaccionais isotérmicos e a temperatura programada. Os pré-tratamentos considerados consistiram na redução e na decomposição térmica do precursor do catalisador, segundo os protocolos previamente descritos.

Nas Figura 2.5 e 2.7 apresentam-se as curvas de redução de  $N_2O$  obtidas, respectivamente, em ensaios isotérmicos e ensaios TPRea efectuados após os dois pré-tratamentos.

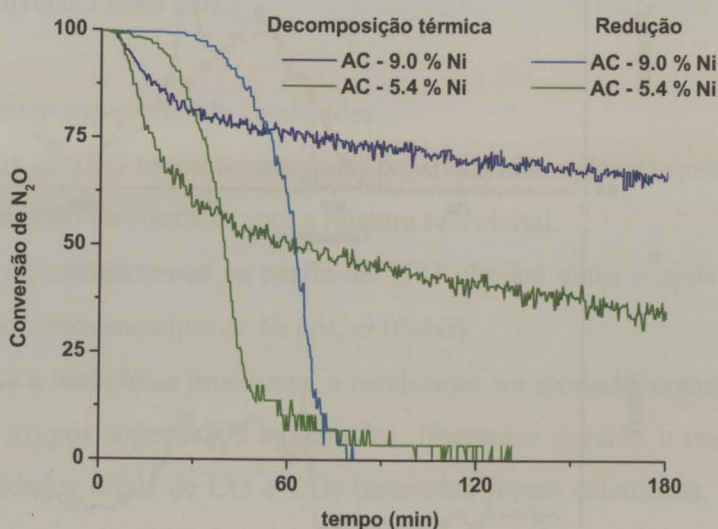


Figura 2.5 – Perfis de conversão de  $N_2O$  obtidos a 350 °C após redução e decomposição térmica do precursor do catalisador.

Nos ensaios isotérmicos (Figura 2.5), enquanto após a redução o catalisador apresentou uma elevada actividade inicial, seguida por uma rápida desactivação, após a decomposição térmica embora tivesse apresentado níveis de conversão iniciais inferiores, sofreu uma desactivação progressiva mais lenta, conseguindo manter alguma actividade até ao final do ensaio.

Na Figura 2.6, apresenta-se a distribuição de produtos obtida durante a reacção a 350 °C, sobre o catalisador AC-5.4%Ni previamente submetido aos diferentes

pré-tratamentos. Da comparação destes perfis, constata-se que, embora sobre o catalisador reduzido se tenha obtido no início do ensaio uma maior conversão de  $N_2O$ , acompanhada por uma maior libertação de  $N_2$ , em relação aos produtos contendo oxigénio observou-se uma menor formação de  $CO_2$  e  $CO$ . Desta forma, a maior estabilidade apresentada pelos catalisadores após decomposição térmica poderá estar associada a uma acumulação de oxigénio mais lenta, no decorrer da reacção.

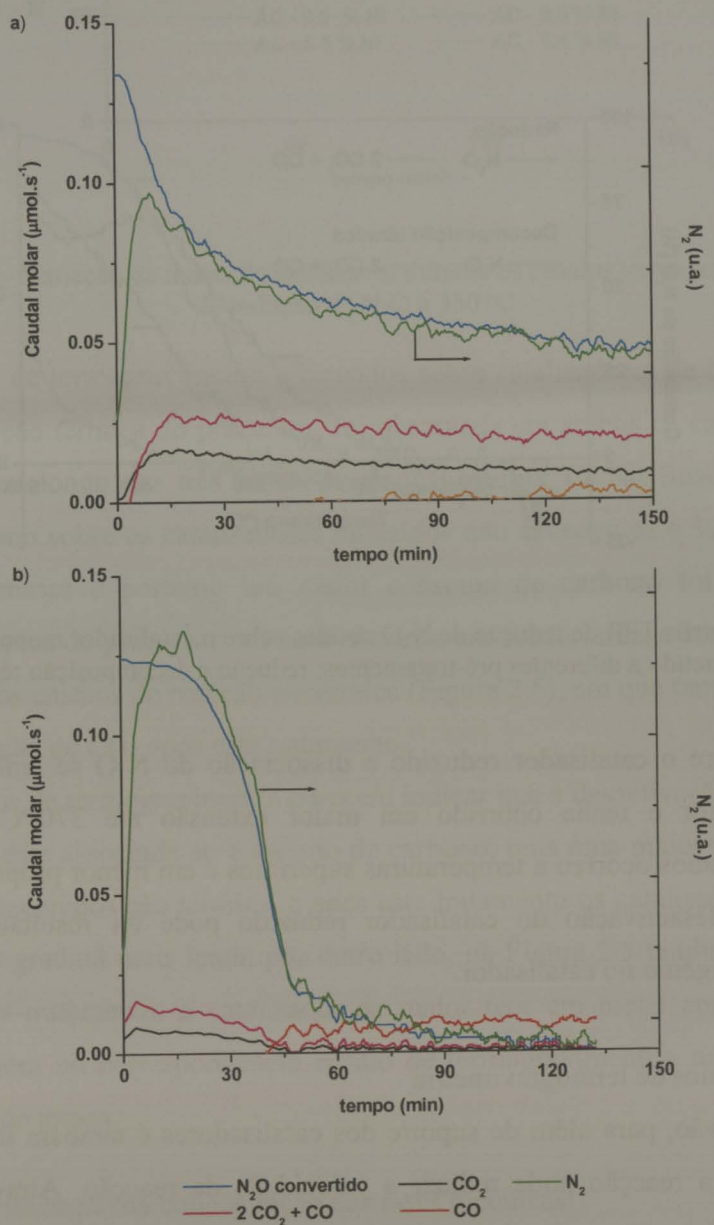


Figura 2.6 – Distribuição de produtos obtida durante a reacção a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sobre o catalisador de Ni (AC-5.4% Ni) submetido a diferentes pré-tratamentos.  
a) após decomposição térmica; b) após redução.

Nos ensaios TPRea sobre o catalisador AC-5.4%Ni submetido a diferentes pré-tratamentos (Figura 2.7), verificou-se que após a redução a conversão do  $N_2O$  foi iniciada a uma temperatura mais baixa, e que até 370 °C foram mantidos níveis de conversão superiores aos obtidos após a decomposição térmica do precursor. Contudo, a cerca de 400 °C, o catalisador reduzido sofreu uma pequena desactivação, sendo a actividade apenas completamente recuperada aos 480 °C. Devido a esta desactivação, no final do ensaio foi registada uma maior conversão sobre o catalisador submetido à decomposição térmica do precursor.

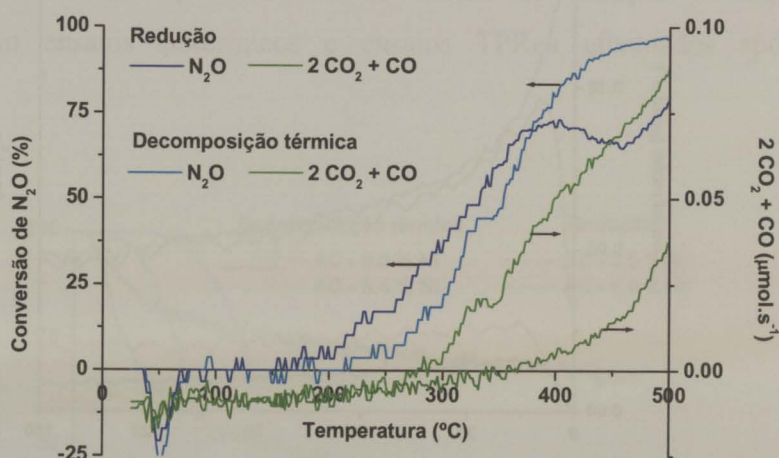


Figura 2.7 – Perfis TPR de redução de  $N_2O$  obtidos sobre o catalisador monometálico de Ni (AC-5.4%Ni) submetido a diferentes pré-tratamentos: redução e decomposição térmica do precursor.

Embora sobre o catalisador reduzido a dissociação do  $N_2O$  se tenha iniciado a uma temperatura inferior e tenha ocorrido em maior extensão até 370 °C, a libertação de compostos oxigenados ocorreu a temperaturas superiores e em menor proporção (Figura 2.7). Desta forma, a desactivação do catalisador reduzido pode ter resultado de uma maior acumulação de oxigénio no catalisador.

#### 2.2.2.5. Ensaio de termogravimetria

Como o carvão, para além de suporte dos catalisadores é também um reagente, o seu consumo durante a reacção pode reduzir a velocidade da reacção. Através de ensaios de termogravimetria foi então analisada a perda de massa durante a redução do  $N_2O$  a 350 °C.

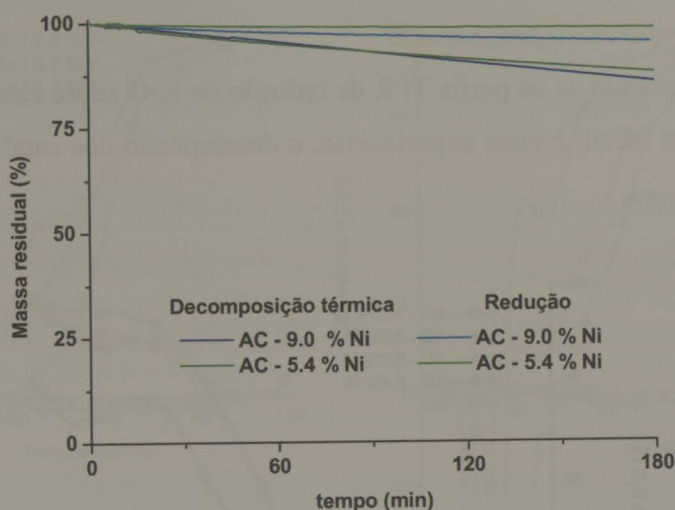


Figura 2.8 – Variação da massa de catalisador durante os ensaios termogravimétricos de redução de  $N_2O$  a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nos ensaios de termogravimetria efectuados sobre catalisadores de Ni, após redução e após a decomposição térmica do precursor, foi observada em ambos os casos, uma perda de massa constante ao longo das três horas de reacção a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No final destes ensaios, o consumo de carbono sobre os catalisadores reduzidos não excedeu os 6 %. No entanto, uma maior perda de massa e portanto um maior consumo de carbono foi registado após a decomposição térmica do precursor dos catalisadores, em conformidade com a distribuição de produtos obtida nos ensaios de reacção isotérmica (Figura 2.6), em que também foi observada uma maior libertação de  $CO_2$  após este tratamento.

Os resultados de termogravimetria parecem indicar que a desactivação dos catalisadores não está directamente associada ao consumo de carbono, pois uma maior perda de massa foi registada após a decomposição térmica, e após este tratamento os catalisadores apresentaram uma desactivação gradual mais lenta; por outro lado, na Figura 2.5 também se verifica que, para um dado pré-tratamento, o catalisador de maior teor em metal apresenta uma maior estabilidade, embora no correspondente ensaio de termogravimetria tenha sido detectada uma maior perda de massa.

#### 2.2.2.6. Optimização da concentração das fases metálicas

Com vista à optimização da concentração das fases activas no catalisador, foram realizados ensaios TPRea e ensaios isotérmicos sobre catalisadores contendo diferentes teores em metal.

*Reacção a temperatura programada*

Na Figura 2.9 apresentam-se os perfis TPR de redução de  $N_2O$  sobre catalisadores de Ni com diferentes teores em metal. Nestas experiências, o desempenho dos catalisadores foi avaliado comparando  $T_0$  e  $T_{100\%}$ .

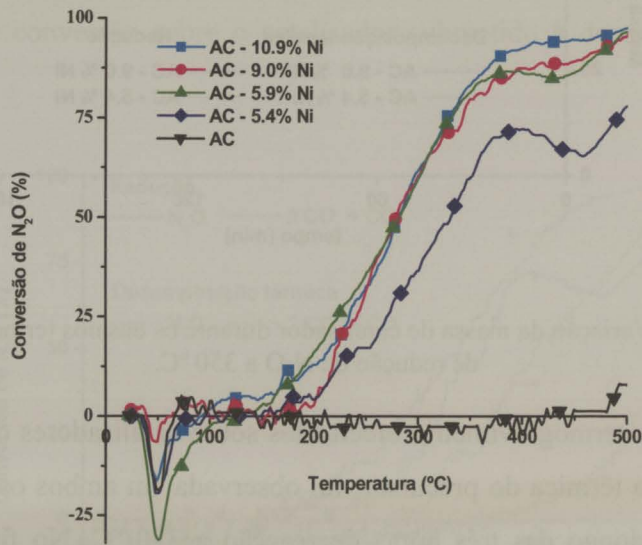


Figura 2.9 – Curvas de conversão de  $N_2O$  obtidas em ensaios TPRea sobre catalisadores de Ni com diferentes teores em metal.

Na Figura 2.9 observa-se que o aumento do teor de Ni nos catalisadores tende a deslocar progressivamente as curvas TPRea para menores temperaturas, diminuindo simultaneamente  $T_0$  e  $T_{100\%}$ ; contudo, constata-se que um aumento do teor de Ni acima de 5.5 % deixa de se repercutir de forma significativa em  $T_0$  e  $T_{100\%}$ . Tendências análogas foram observadas para estes catalisadores, em ensaios de gasificação de carvão em  $CO_2$  [152].

Ensaio análogos foram efectuados sobre catalisadores bimetálicos, de forma a otimizar o teor dos metais na formulação bimetálica. De modo a evidenciar o papel de cada metal na actividade catalítica, foram preparadas duas séries de catalisadores bimetálicos, fixando em cada uma a concentração de um dos metais (AC-Ni/3.3%K e AC-7.9%Ni/K). Na Figura 2.10 apresentam-se os perfis TPRea de redução de  $N_2O$  obtidos sobre os catalisadores preparados.

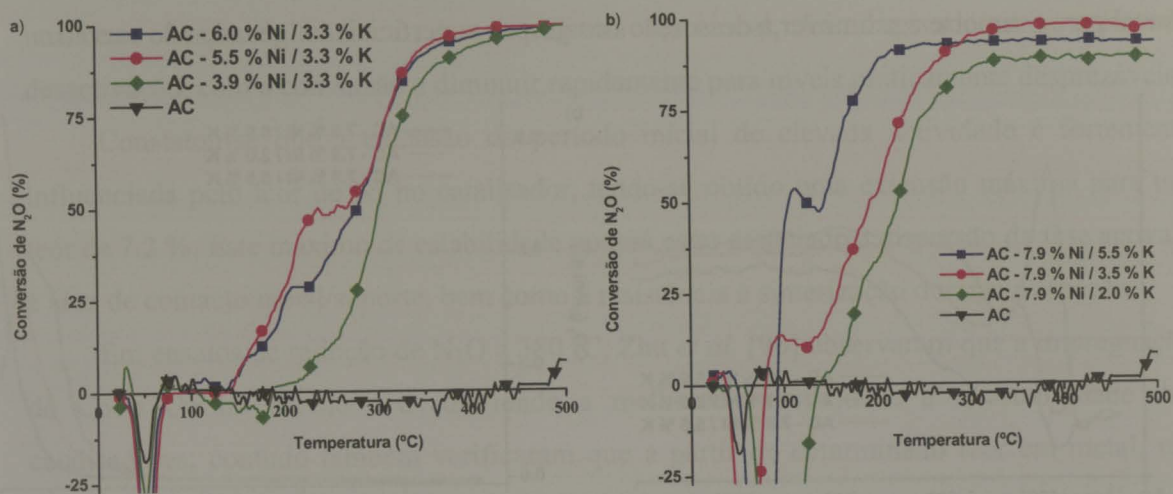


Figura 2.10 – Perfis TPRea de redução de  $N_2O$  sobre catalisadores bimetálicos Ni/K com diferentes teores de metais; a) teor de K fixo de 3.3 % e diferentes teores de Ni; b) teor de Ni fixo de 7.9 % e diferentes teores de K.

Sobre a série de catalisadores com um teor de K fixo, AC-Ni/3.3%K (Figura 2.10 a)), foram obtidos perfis TPRea de redução de  $N_2O$  semelhantes aos obtidos sobre a série de catalisadores monometálicos de Ni com diferentes teores em metal (Figura 2.9); um aumento do teor de Ni no catalisador deslocou progressivamente as curvas TPRea para menores temperaturas, diminuindo  $T_0$  e  $T_{100\%}$ . Verificou-se novamente que um aumento do teor de Ni acima de 5.5 % não se reflecte significativamente no desempenho do catalisador. Este facto pode estar associado à dispersão da fase activa no catalisador.

Na Figura 2.10 b), apresentam-se as curvas TPRea de redução de  $N_2O$  obtidas sobre a série de catalisadores bimetálicos com diferentes teores de K, AC-7.9%Ni/K. De forma análoga à série com diferentes teores em Ni, observou-se que um aumento do teor de K deslocou progressivamente as curvas de conversão para menores temperaturas, induzindo uma diminuição em  $T_0$  e em  $T_{100\%}$ .

A baixas temperaturas, foram obtidos picos de dessorção de  $N_2O$  de maior amplitude sobre os catalisadores de maior teor em K; esta observação revela que a adição de K aumenta também a adsorção de  $N_2O$  no catalisador (Figura 2.10 b)).

Os perfis dos produtos obtidos sobre a série AC-7.9%Ni/K, evidenciam a elevada actividade do K para a quimissorção dissociativa do  $N_2O$ , tendo-se observado uma maior libertação de  $N_2$  a baixas temperaturas (Figura 2.11 a)); com o aumento do teor de K também se registou uma diminuição na temperatura a que se inicia a libertação de  $CO_2$

(Figura 2.11 b)), comprovando a elevada capacidade deste metal para transferir o oxigénio do metal para o suporte e promover a dessorção dos grupos superficiais oxigenados do carvão.

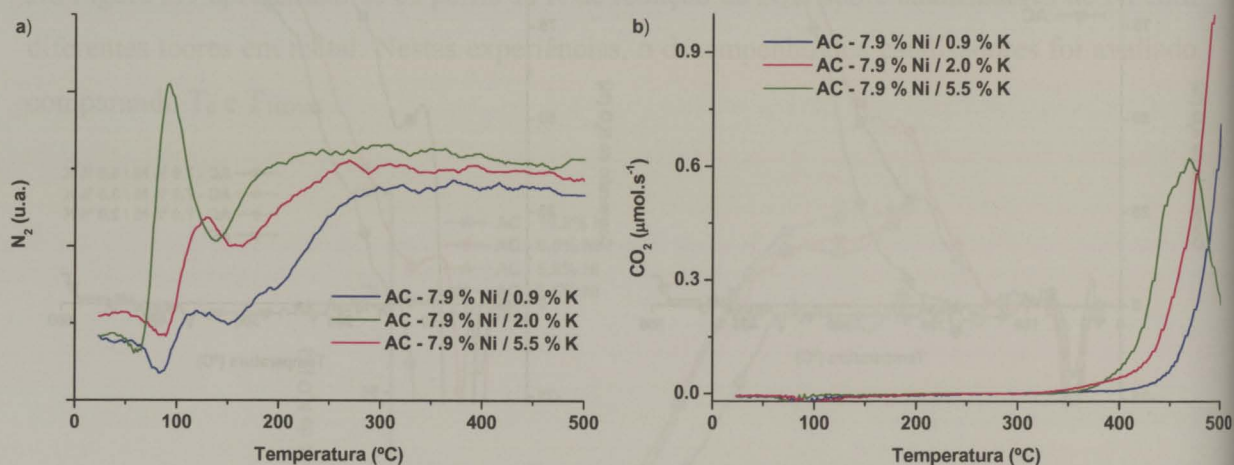


Figura 2.11 – Curvas de libertação de produtos obtidas em ensaios TPREa sobre catalisadores bimetálicos com diferentes teores de K, AC-7.9%Ni/K. a) libertação de N<sub>2</sub>; b) libertação de CO<sub>2</sub>.

### Ensaio isotérmico

Na Figura 2.12 apresentam-se os perfis de redução de N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre catalisadores monometálicos com diferentes teores de Ni. À temperatura destes ensaios verificou-se que a actividade do suporte era desprezável, aumentando significativamente na presença de Ni.

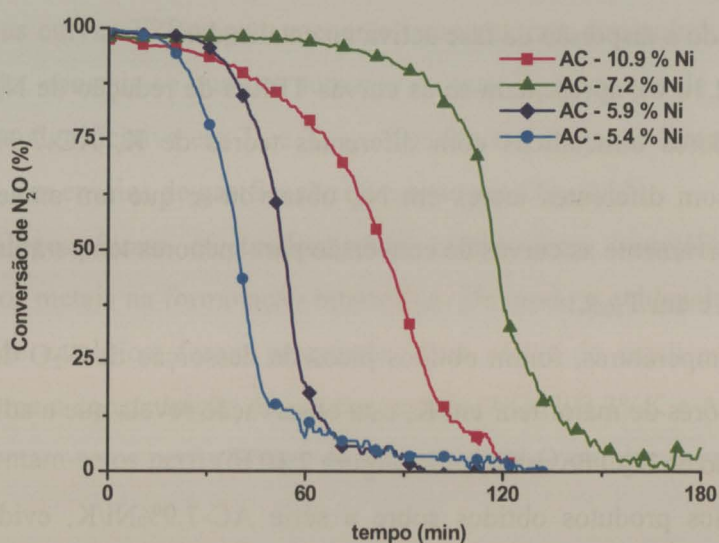


Figura 2.12 - Perfis de redução de N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Ni com diferentes teores em metal.

Elevadas actividades iniciais foram obtidas sobre todos os catalisadores; contudo, após um certo tempo de contacto com a mistura reaccional, foi observada uma acentuada desactivação, com a conversão a diminuir rapidamente para níveis praticamente desprezáveis.

Constatou-se que a extensão do período inicial de elevada actividade é fortemente influenciada pelo teor de Ni no catalisador, tendo-se obtido uma extensão máxima para um teor de 7.2 %. Este máximo de estabilidade poderá estar associado à dispersão da fase activa e à área de contacto metal/suporte, bem como à resistência à sinterização durante a reacção.

Em ensaios de redução de  $N_2O$  a 380 °C, Zhu *et al.* [96] observaram que a impregnação de Co e Cu no carvão activado tende a melhorar a actividade e a estabilidade dos catalisadores; contudo também verificaram que a partir de determinado teor em metal, um aumento adicional tende a repercutir-se de forma negativa no desempenho do catalisador, devido à sinterização do metal e consequente diminuição do contacto metal/carbono.

Ensaios isotérmicos sobre catalisadores bimetálicos com diferentes teores em K, revelaram que a coimpregnação deste metal aumenta consideravelmente a estabilidade apresentada pelos catalisadores de Ni (Figura 2.13).

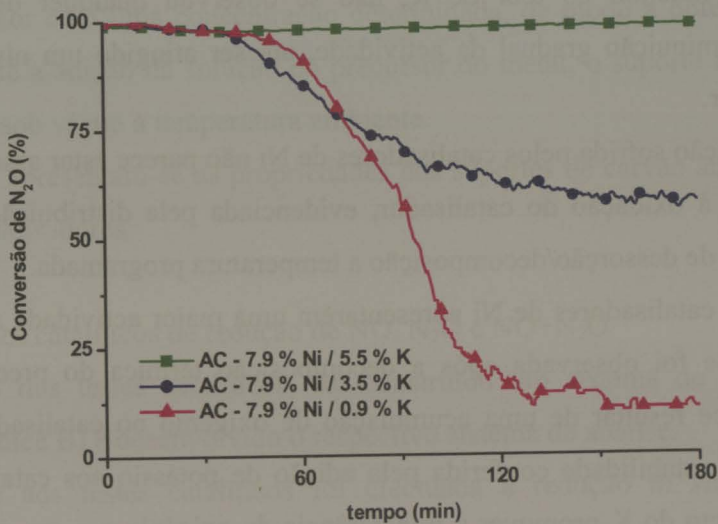


Figura 2.13 - Perfis de redução de  $N_2O$  obtidos a 350 °C sobre catalisadores bimetálicos com diferentes teores de K.

Sobre o catalisador AC-7.9%Ni/5.5%K foram mantidos níveis de conversão de  $N_2O$  superiores a 95 %, durante todo o período isotérmico considerado. Para concentrações de K

inferiores, após o período inicial de elevada actividade, observou-se uma desactivação gradual até ser atingido um nível de conversão inferior.

Os ensaios de reacção com catalisadores de diferentes teores em Ni e K sugerem teores óptimos dos metais ~7 % de Ni e ~5 % de K, sendo de prever um bom desempenho para esta formulação, quer em termos de actividade quer em termos de estabilidade.

### 2.2.3. CONCLUSÕES

Em ensaios de reacção a temperatura programada constatou-se que a redução de  $N_2O$  sobre o carvão activado apenas ocorre a temperaturas superiores a 490 °C, sendo significativamente incrementada pela impregnação de Ni e K.

Embora o aumento do teor de metais tenda a promover a actividade catalítica, verificou-se que um aumento do teor de Ni acima de 5.5 %, deixa de se repercutir de forma significativa no desempenho do catalisador.

Os catalisadores de Ni apresentaram uma fraca estabilidade, em ensaios isotérmicos a 350 °C, desactivando completamente ao fim de um certo tempo de contacto, mais ou menos extenso, dependendo do teor em metal; um máximo de estabilidade foi observado para um teor de Ni de 7.2 %. A adição de K aos catalisadores de Ni aumentou consideravelmente a estabilidade; dependendo do teor de K, não se observou qualquer desactivação ou foi registada uma diminuição gradual da actividade, até ser atingido um nível estacionário de conversão inferior.

A desactivação sofrida pelos catalisadores de Ni não parece estar associada ao consumo de carbono, mas à oxidação do catalisador, evidenciada pela distribuição dos produtos da reacção e ensaios de dessorção/decomposição a temperatura programada.

Apesar dos catalisadores de Ni apresentarem uma maior actividade após redução, uma maior estabilidade foi observada após a decomposição térmica do precursor. Esta maior estabilidade parece resultar de uma acumulação de oxigénio no catalisador mais lenta. De forma análoga, a estabilidade conferida pela adição de potássio aos catalisadores pode ser explicada pelo facto do K promover a transferência de oxigénio e a sua posterior libertação sob a forma de  $CO_2$ .

A optimização dos teores dos metais, em termos de actividade e estabilidade, conduziu a um catalisador contendo 7 % de Ni e 5 % de K.

## 2.3. REDUÇÃO DE NO E N<sub>2</sub>O

### 2.3.1. EXPERIMENTAL

#### 2.3.1.1. Preparação de catalisadores

Na preparação dos catalisadores testados nesta secção foram utilizados dois métodos de impregnação: impregnação incipiente e impregnação em excesso de solução.

O método de impregnação em excesso de solução, previamente descrito na Secção 2.2.1.1, foi usado na preparação duma série de catalisadores com os teores de metal otimizados, nos ensaios preliminares de redução de N<sub>2</sub>O (AC-7%Ni/5%K). Para analisar o efeito de cada metal no desempenho das formulações bimetálicas, foram igualmente preparados por este método catalisadores monometálicos, com um teor em metal equivalente ao do catalisador bimetálico (AC-7%Ni, AC-5%K).

Na preparação destes catalisadores recorreu-se a isotérmicas de impregnação de Ni e K no carvão activado usado como suporte (NORIT RX3 Extra) [152].

As restantes séries de catalisadores foram preparadas pelo método de impregnação incipiente, usando como suporte outro carvão activado (NORIT ROX 0.8), com propriedades mais adequadas. Por meio dum sistema composto por: um banho de ultrasons, uma bomba de vácuo e uma bomba peristáltica, ao suporte foi adicionado, gota a gota, um volume mínimo de solução do precursor com uma concentração determinada, de modo a obter o teor de metal pretendido. Durante a adição da solução do precursor do metal, o suporte foi continuamente agitado e mantido sob vácuo à temperatura ambiente.

No anexo A apresentam-se as propriedades dos suportes de carvão activado, usados na preparação dos catalisadores.

#### 2.3.1.2. Testes catalíticos de redução de NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O

Para a realização dos testes catalíticos, foi construído um sistema de reacção dedicado (descrito no Apêndice B) e desenvolvido o respectivo sistema de análise.

Previamente aos testes catalíticos foi efectuada a redução *in situ* do catalisador, consistindo no aquecimento da amostra a 5 °C/min até 400 °C, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C; durante o aquecimento e os 60 min iniciais do patamar isotérmico a 400 °C, foi alimentada uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> em He (150 mL<sub>PT</sub><sup>f</sup>/min); em seguida a alimentação de H<sub>2</sub> foi cortada e nos restantes 30 min do período isotérmico foi

<sup>f</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

apenas mantido o fluxo de He através do leito de catalisador, por forma a remover H<sub>2</sub> adsorvido.

A actividade catalítica obtida após a redução do catalisador em H<sub>2</sub> foi comparada com a actividade observada após a decomposição do precursor do catalisador em atmosfera inerte (150 mL<sub>PT</sub>/min de He), seguindo o programa de temperaturas da redução: aquecimento até 400 °C a 5 °C/min, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C.

Salvo indicação em contrário, o pré-tratamento efectuado foi a redução do catalisador em H<sub>2</sub>.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, num reactor de leito fixo (diâmetro 1.7 cm, 0.6 cm<sup>3</sup> de amostra), alimentando 1000 ppm de NO e/ou 500 ppm de N<sub>2</sub>O diluídos em He, à velocidade espacial (GHSV) de 15 000 h<sup>-1</sup>.

Duas séries de ensaios foram realizadas:

*Redução de NO a temperatura programada (TPRea):* em que o catalisador foi aquecido a 2.5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C;

*Reacção isotérmica:* em que o leito de catalisador foi mantido a diferentes temperaturas. Durante os testes catalíticos, a corrente gasosa efluente do reactor foi analisada *on line* por cromatografia de fase gasosa. Nas experiências com programação de temperatura, o NO e o CO foram seguidos por meio de analisadores de luminescência química (Thermo Environmental 42C) e infravermelho (Thermo Environmental 48C), respectivamente.

### 2.3.1.3. Caracterização dos catalisadores

#### *Redução do catalisador a temperatura programada*

A redução dos catalisadores foi estudada através de ensaios de redução a temperatura programada (TPRed), realizados na montagem TPD/TPR [152] com análise por espectrometria de massa (Spectramass DAQ200/DXM). Nos ensaios de TPRed, uma amostra de catalisador de 0.15 g foi reduzida sob uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> diluído em He (25 mL<sub>PT</sub>/min), seguindo o protocolo usual de redução: aquecimento a 5 °C/min até 400 °C, mantendo-se esta temperatura durante 90 min. Durante o ensaio, o consumo de H<sub>2</sub> foi seguido por espectrometria de massa, seguindo a evolução do sinal m/z=2; foi igualmente acompanhada a libertação de CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente através dos sinais m/z=28 e 44.

Os TPRed sobre amostras de catalisadores desactivados foram efectuados nas condições descritas, após três horas de reacção *in situ* com 5000 ppm de NO/He.

### *Caracterização textural*

A caracterização textural das amostras baseou-se na análise das isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C, obtidas pelo método dinâmico num analisador automático (COULTER Omnisorp 100CX). O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e área não microporosa ( $A_{\text{meso}}$ ) foram calculados pelo método- $t$ ; a título indicativo, determinou-se também a área específica BET ( $A_{\text{BET}}$ ).

### *Espectroscopia de fotoelectrões de raios X*

As análises de espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) foram efectuadas num espectrómetro ESCALAB 200A-VG Scientific, usando uma radiação Mg K $\alpha$  não monocromática (12553.6 eV) e um analisador CAE (10 eV). Os espectros foram obtidos com um tamanho de passo de 0.1 eV e 10 varrimentos; o vácuo na câmara de análise foi mantido a cerca de 10<sup>-9</sup> torr. Efeitos de carga foram corrigidos, usando como referência o pico de carbono C1s a 284.5 eV.

## 2.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.2.1. Redução de N<sub>2</sub>O e NO

Nos ensaios preliminares de redução de N<sub>2</sub>O em condições isotérmicas e com programação de temperatura foi optimizada a proporção de combinação dos metais (Ni e K). Nesta secção, apresentam-se os resultados obtidos na redução de NO e N<sub>2</sub>O sobre a formulação optimizada (7 % Ni / 5% K). Por forma, a avaliar o efeito de cada metal no catalisador bimetálico foram também testados catalisadores monometálicos com um teor de metal equivalente ao do catalisador bimetálico (7 % Ni e 5 % K).

### *Composição da alimentação*

Nas Figuras 2.14-2.16 comparam-se as curvas de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidas a 350 °C, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura dos dois gases NO+N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores contendo 7 % de Ni e/ou 5 % de K.

Independentemente da alimentação, todos os catalisadores apresentaram uma elevada actividade inicial, em que foi registada a conversão completa do NO e/ou N<sub>2</sub>O. Contudo, após este período inicial de elevada actividade, foi observada uma rápida desactivação até ser alcançado um nível de conversão mais baixo.

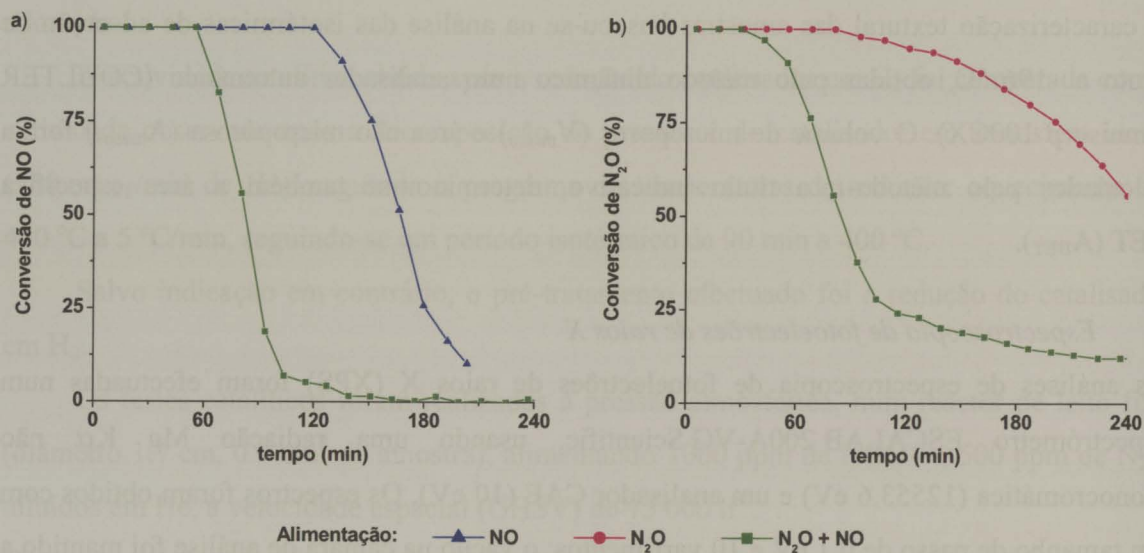


Figura 2.14 – Perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 7 % Ni, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura destes gases NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

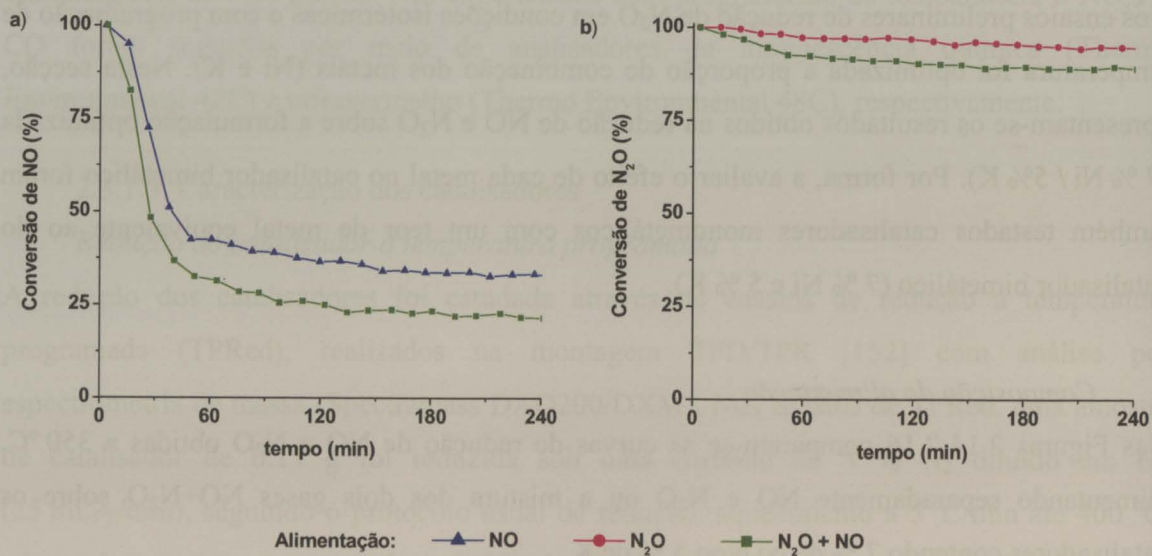


Figura 2.15 – Perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % K, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura destes gases NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

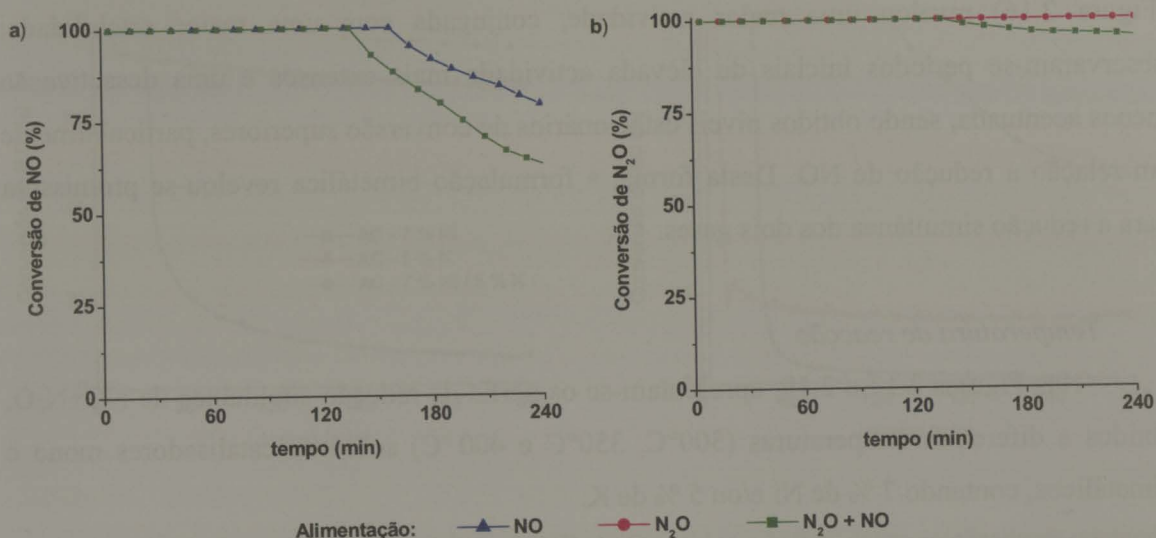


Figura 2.16 – Perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 7 % Ni/5 % K, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura destes gases NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

De uma forma geral, todos os catalisadores revelaram um melhor desempenho na redução de N<sub>2</sub>O, sendo os níveis de conversão de NO comparativamente mais baixos.

Observou-se também que a alimentação simultânea dos dois gases, NO+N<sub>2</sub>O, induziu uma diminuição nos níveis de conversão quer de NO, quer de N<sub>2</sub>O, sendo o desempenho do catalisador monometálico de Ni o mais afectado pela introdução simultânea dos dois gases, tendo o período inicial de elevada actividade sofrido um considerável decréscimo. Enquanto que, para os catalisadores de K (Figura 2.15) e Ni/K (Figura 2.16), uma diminuição mais significativa foi registada nos níveis de conversão de NO, para o catalisador de Ni (Figura 2.14) a introdução simultânea dos dois gases repercutiu-se de forma mais significativa na redução de N<sub>2</sub>O.

Independentemente da alimentação, o catalisador de Ni (Figura 2.14) apresentou uma fraca estabilidade, sofrendo uma importante desactivação. Contrariamente ao catalisador de Ni, que não se revelou eficiente para a redução de nenhum dos gases, o catalisador de K (Figura 2.15) apresentou uma actividade particularmente elevada na redução de N<sub>2</sub>O (níveis estacionários de conversão de N<sub>2</sub>O de 94 %, diminuindo para 89 % na presença de NO); contudo os níveis de conversão de NO sobre este catalisador foram inferiores a 35 %.

Comparativamente aos catalisadores monometálicos de Ni e K, o catalisador bimetálico (Figura 2.16) revelou uma maior actividade, conjugada com uma maior estabilidade; observaram-se períodos iniciais de elevada actividade mais extensos e uma desactivação menos acentuada, sendo obtidos níveis estacionários de conversão superiores, particularmente em relação à redução de NO. Desta forma, a formulação bimetálica revelou-se promissora para a redução simultânea dos dois gases.

### Temperatura de reacção

Nas Figuras 2.17 a 2.19, apresentam-se os perfis de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O, obtidos a diferentes temperaturas (300°C, 350°C e 400 °C) sobre os catalisadores mono e bimetálicos, contendo 7 % de Ni e/ou 5 % de K.

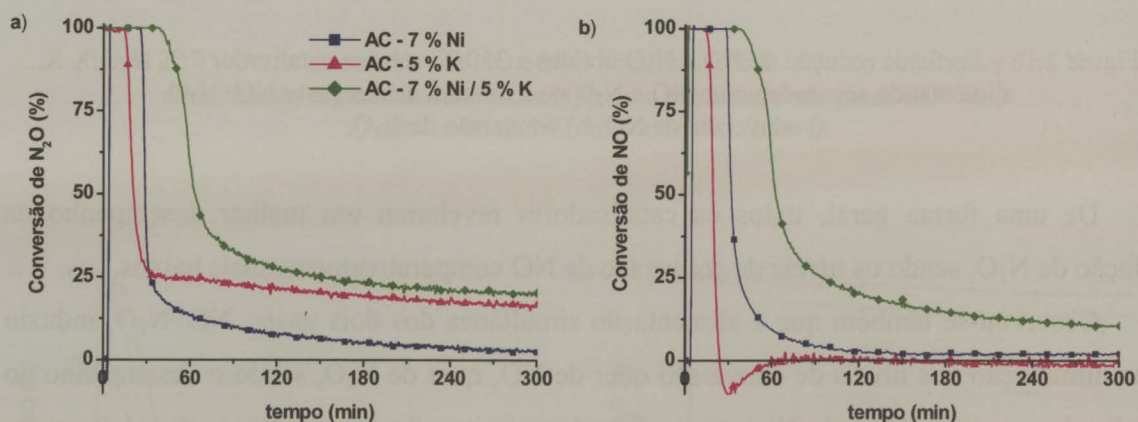


Figura 2.17 – Perfis de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O obtidos a 300 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N<sub>2</sub>O; b) conversão de NO.

Todos os catalisadores apresentaram uma elevada actividade inicial às três temperaturas consideradas; a conversão completa de NO e N<sub>2</sub>O foi observada durante um período inicial cuja extensão aumentou com o aumento da temperatura de reacção. Contudo, às temperaturas mais baixas (300°C e 350°C), este período inicial de elevada actividade foi seguido por uma rápida desactivação até ser alcançado um nível de conversão mais baixo.

Às três temperaturas testadas, foram registadas conversões de N<sub>2</sub>O superiores às de NO, e os catalisadores monometálicos de Ni apresentaram uma fraca estabilidade, desactivando quase completamente. Com o aumento de temperatura foram alcançados níveis finais de conversão de NO e N<sub>2</sub>O mais elevados.

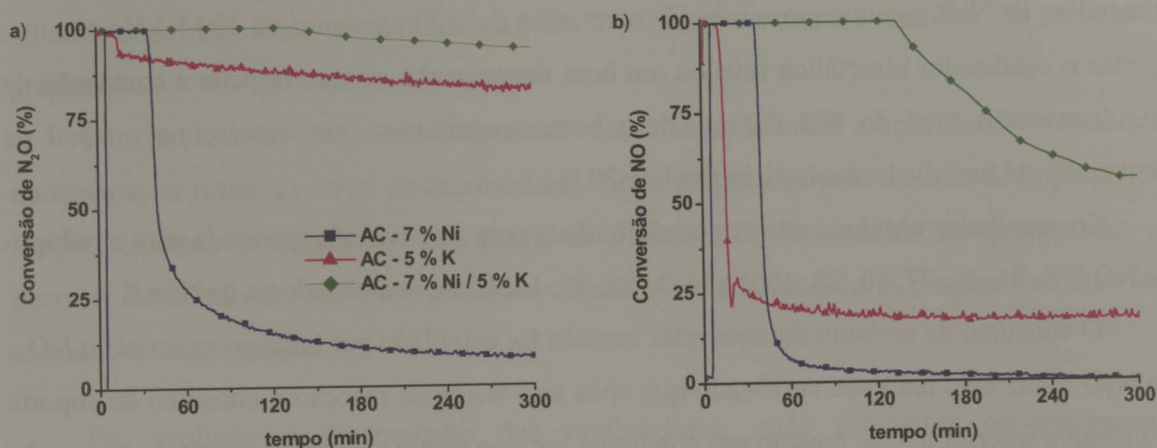


Figura 2.18 - Perfis de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N<sub>2</sub>O; b) conversão de NO.

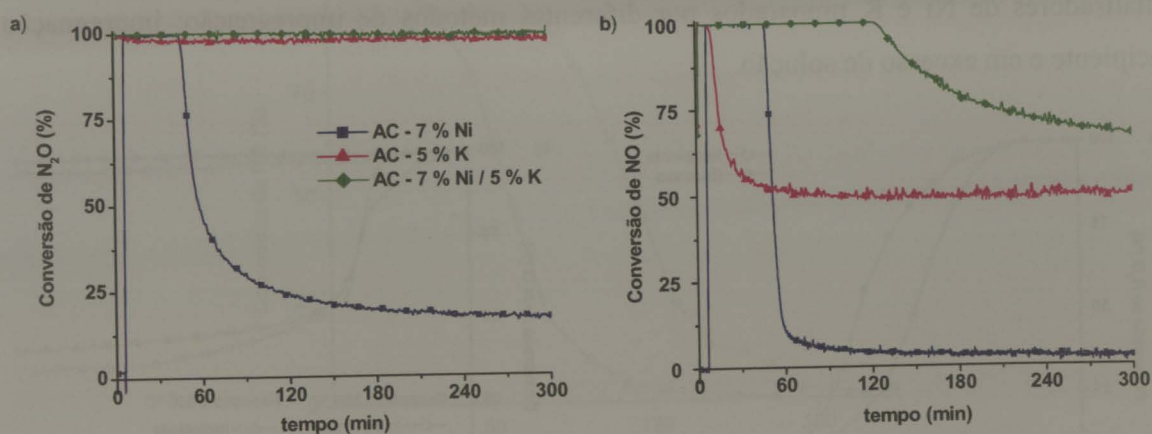


Figura 2.19 - Perfis de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O obtidos a 400 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K. a) conversão de N<sub>2</sub>O; b) conversão de NO.

A 300 °C (Figura 2.17), independentemente do catalisador utilizado, foram registadas actividades reduzidas e fracas estabilidades.

A 350 °C (Figura 2.18), com o catalisador monometálico de K e com o catalisador bimetálico de Ni/K foram obtidas conversões estacionárias de N<sub>2</sub>O superiores a 75 %; contudo, a esta temperatura, as elevadas conversões iniciais de NO não foram mantidas, e no final das 5 horas de reacção, os níveis de conversão deste gás eram de 17 e 55 %, respectivamente para os catalisadores AC-5%K e AC-7%Ni/5%K.

A 400 °C (Figura 2.19), quer o catalisador monometálico de K quer o catalisador bimetalico de Ni/K mantiveram níveis de conversão de N<sub>2</sub>O próximos de 100 %. No entanto, apenas o catalisador bimetalico revelou um bom desempenho no que respeita à conversão de NO (conversão total do NO durante duas horas, seguindo-se um decréscimo gradual da conversão até um nível estacionário final de 70 %).

Os resultados obtidos estão em conformidade com a actividade reportada para a redução de NO [73, 74, 76, 77, 80, 98, 100] e N<sub>2</sub>O [95, 97, 105] sobre catalisadores de Ni e K.

O consumo de carbono durante estes ensaios foi calculado por balanço material ao NO e ao N<sub>2</sub>O reduzidos, tendo-se verificado que após as 5 horas de reacção o consumo do suporte era sempre inferior a 5 %, mesmo nas condições em que foram obtidos os níveis de conversão mais elevados.

### 2.3.2.2. Método de preparação e pré-tratamento dos catalisadores

Na Figura 2.20 comparam-se as curvas de redução de N<sub>2</sub>O obtidas a 350 °C sobre catalisadores de Ni e K preparados por diferentes métodos de impregnação: impregnação incipiente e em excesso de solução.

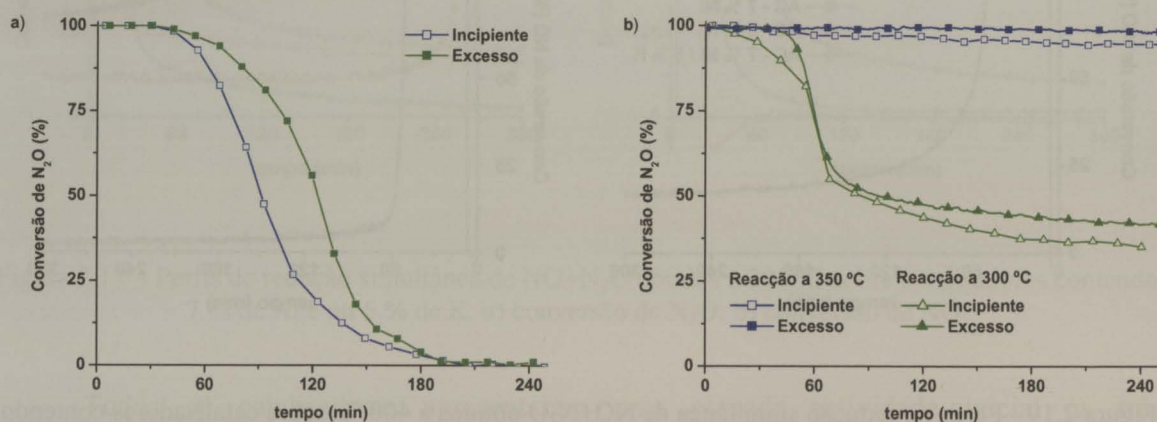


Figura 2.20 - Curvas de redução de N<sub>2</sub>O obtidas a 350 °C sobre catalisadores de Ni e K preparados por impregnação em excesso de solução e impregnação incipiente. a) 7 % Ni; b) 5 % K.

Da Figura 2.20 constata-se que foram obtidos perfis de conversão semelhantes sobre os catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação. Para o K foram obtidos níveis de conversão ligeiramente inferiores sobre o catalisador preparado por impregnação incipiente; para o Ni apenas se registou um período inicial de elevada actividade mais extenso sobre o catalisador preparado pelo método de impregnação em excesso de solução. Estas observações apontam para que uma maior dispersão das fases activas no catalisador seja

obtida por impregnação em excesso de solução. Por outro lado, tendo em conta as diferenças de actividade registadas, os catalisadores de K parecem ser menos sensíveis ao método de preparação.

Por forma, a ter um melhor controlo da quantidade de metal efectivamente introduzida no suporte, as restantes séries de catalisadores foram preparadas pelo método de impregnação incipiente. Dada a semelhança dos perfis da Figura 2.20, as conclusões apresentadas no decorrer deste trabalho são genericamente válidas para os catalisadores preparados pelos dois métodos de impregnação.

Foi avaliado o desempenho dos catalisadores, após diferentes pré-tratamentos, nomeadamente, redução e decomposição térmica do precursor. Na Figura 2.21, comparam-se as curvas de conversão de NO, obtidas a 350 °C, sobre um catalisador de Ni submetido aos diferentes pré-tratamentos.

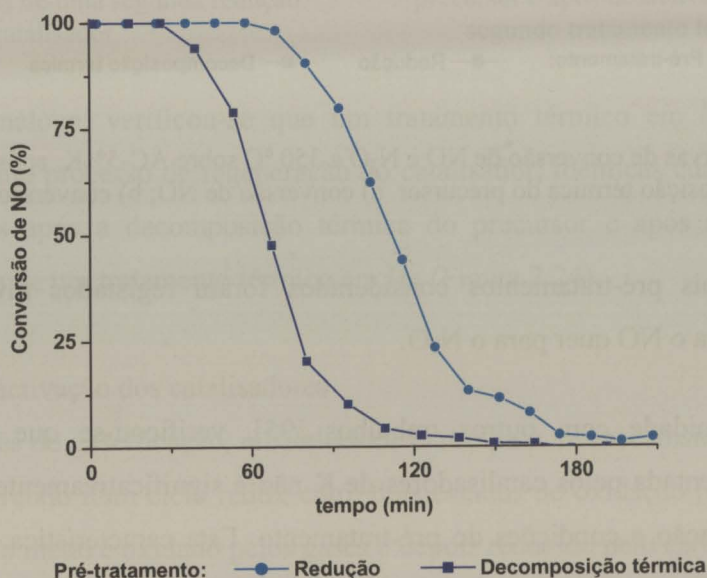


Figura 2.21 – Curvas de conversão de NO obtidas a 350 °C sobre o catalisador AC-7%Ni, após redução e após decomposição térmica do precursor.

Uma maior estabilidade foi apresentada pelo catalisador de Ni após redução. Em ensaios análogos de redução de N<sub>2</sub>O (Secção 2.2.2.4) verificou-se que uma melhor estabilidade foi obtida após a decomposição térmica do precursor, contudo, quer na redução de NO quer na redução de N<sub>2</sub>O, a extensão do período inicial de elevada actividade foi menor após este pré-tratamento. A diferença de estabilidade dos catalisadores na redução do NO e do N<sub>2</sub>O resulta do facto de na reacção com o NO a desactivação ser muito mais rápida.

Foi efectuado um estudo análogo para os catalisadores de K. Na Figura 2.22 apresentam-se as curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidas após a redução e após a decomposição térmica do precursor.

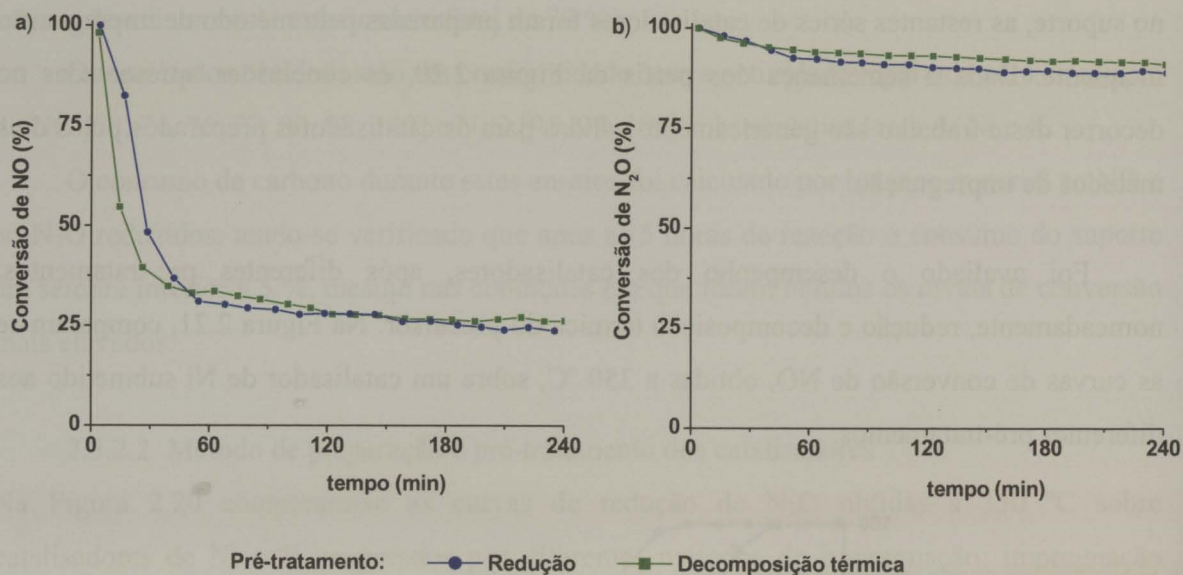


Figura 2.22 - Curvas de conversão de NO e N<sub>2</sub>O a 350 °C sobre AC-5%K, após redução e após a decomposição térmica do precursor. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Após os dois pré-tratamentos considerados foram registados níveis de conversão idênticos, quer para o NO quer para o N<sub>2</sub>O.

Em conformidade com outros trabalhos [95], verificou-se que a actividade e a estabilidade apresentada pelos catalisadores de K não é significativamente influenciada pelo método de preparação e condições do pré-tratamento. Esta característica, apresentada pelos catalisadores de K em reacções de gaseificação de carbono, resulta provavelmente da capacidade de redispersão do metal [95, 154-158], durante o pré-tratamento e mesmo durante a reacção.

### 2.3.2.3. Regeneração do catalisador

Após a desactivação dum catalisador monometálico de Ni foi efectuada uma segunda redução do catalisador e posteriormente avaliada a correspondente actividade na redução de NO. Os

perfis de conversão, obtidos após a primeira e a segunda redução do catalisador (Figura 2.23), revelam que a actividade foi quase completamente recuperada após a segunda redução.

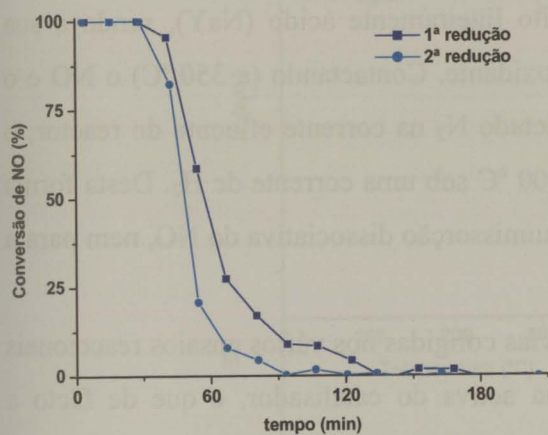


Figura 2.23 - Curvas de redução de NO sobre AC-3%Ni após uma primeira redução e após desactivação seguida de uma segunda redução do catalisador.

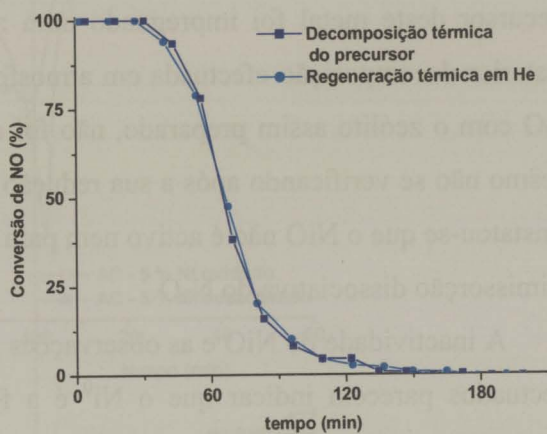


Figura 2.24 - Curvas de redução de NO sobre AC-7%Ni após decomposição térmica do precursor e após desactivação seguida de um segundo tratamento térmico em He.

De forma análoga, verificou-se que um tratamento térmico em atmosfera inerte é também um eficiente processo de regeneração do catalisador; idênticas curvas de redução de NO foram obtidas após a decomposição térmica do precursor e após a desactivação do catalisador seguida de um tratamento térmico em He (Figura 2.24).

#### 2.3.2.4. Desactivação dos catalisadores

Durante as reacções de gaseificação, o catalisador participa num mecanismo de transferência de oxigénio, incorrendo num ciclo redox entre dois estados de oxidação [49, 65, 73, 75, 76, 80, 81, 93-97], ie, o metal é oxidado pelos gases e depois reduzido pelo carbono.

Nos ensaios de reacção isotérmica, verificou-se que a libertação de produtos oxigenados foi inferior ao esperado com base na estequiometria da reacção; testes catalíticos a diferentes temperaturas revelaram que a estabilidade dos catalisadores aumenta com a temperatura, e que às temperaturas mais elevadas ocorre uma menor acumulação de oxigénio nos catalisadores. Por outro lado, verificou-se ser possível a regeneração dos catalisadores através de sucessivas reduções ou tratamentos térmicos em atmosfera inerte. Estas observações parecem indicar que a desactivação observada se deve à oxidação do catalisador.

### *Estado de oxidação do Ni*

Foram realizados testes catalíticos complementares, de modo a avaliar a influência do estado de oxidação do Ni na redução do NO e do N<sub>2</sub>O. Para evitar a redução do Ni pelo carbono, o precursor deste metal foi impregnado num zeólito ligeiramente ácido (NaY), sendo a sua posterior decomposição efectuada em atmosfera oxidante. Contactando (a 350 °C) o NO e o N<sub>2</sub>O com o zeólito assim preparado, não foi detectado N<sub>2</sub> na corrente efluente do reactor; o mesmo não se verificando após a sua redução a 400 °C sob uma corrente de H<sub>2</sub>. Desta forma constatou-se que o NiO não é activo nem para a quimissorção dissociativa do NO, nem para a quimissorção dissociativa do N<sub>2</sub>O.

A inactividade do NiO e as observações prévias coligidas nos vários ensaios reaccionais efectuados parecem indicar que o Ni<sup>0</sup> é a forma activa do catalisador, e que de facto a desactivação observada resulta da oxidação do metal.

Embora se tenha verificado que o NiO não é activo para a quimissorção dissociativa do NO e do N<sub>2</sub>O, foi registada uma actividade moderada sobre o precursor de Ni suportado em carvão, após a sua simples decomposição térmica em atmosfera inerte. Esta observação permite concluir que o precursor de Ni é reduzido pelo próprio suporte, durante o pré-tratamento térmico em atmosfera inerte. Esta redução é apenas parcial, visto ter sido observada uma maior actividade após redução em H<sub>2</sub>.

### *Redução dos catalisadores a temperatura programada*

O estado de oxidação do metal é determinante para o desempenho do catalisador, que só é activo no estado reduzido. Desta forma, a facilidade com que o precursor é reduzido pelo carbono torna-se um factor extrema relevância. Para os catalisadores de Ni a redução da fase activa parece mesmo ser a etapa limitante do processo. Nesta conformidade, a redução dos catalisadores de Ni e de Ni/K foi estudada através de ensaios de redução a temperatura programada (TPRed). Na Figura 2.25, comparam-se os perfis de consumo de H<sub>2</sub> obtidos após a desactivação dos catalisadores e após a decomposição térmica dos respectivos precursores. Contrariamente aos ensaios reaccionais, nos ensaios TPRed a decomposição térmica dos precursores dos catalisadores não foi efectuada *in situ* e portanto, durante a manipulação e armazenamento das amostras, é provável ter ocorrido a oxidação total do Ni, eventualmente reduzido durante o pré-tratamento. Desta forma, as amostras após a decomposição térmica do precursor foram designadas por catalisador oxidado.

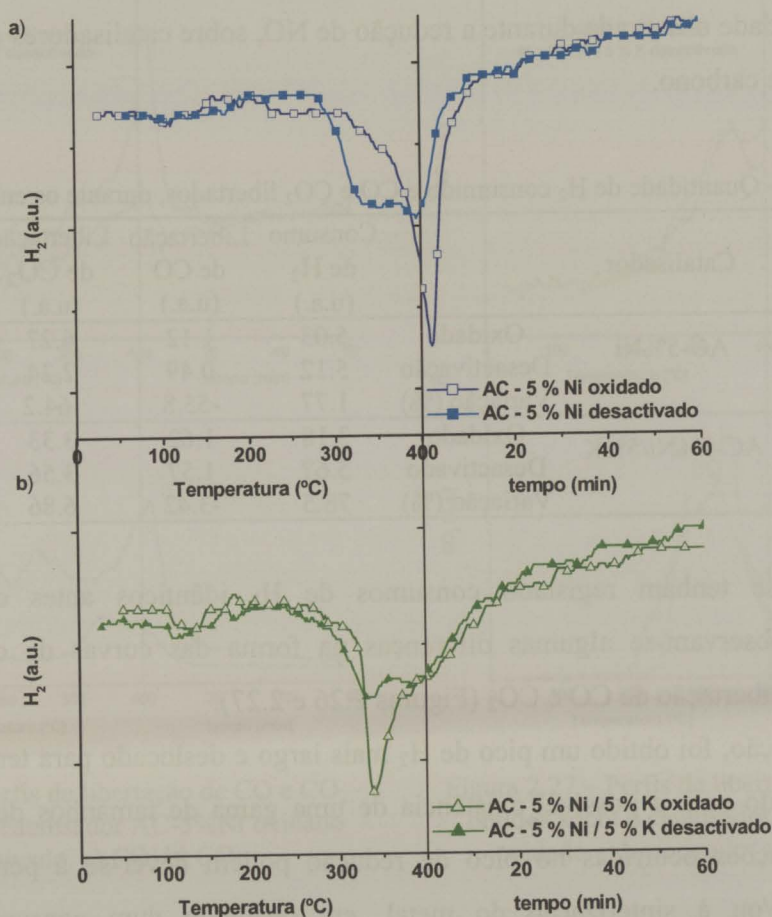


Figura 2.25 – Perfis de redução de catalisadores de Ni e Ni/K (AC-5%Ni e AC-5%Ni/5%K) obtidos após decomposição térmica dos respectivos precursores (catalisador oxidado) e após desactivação por reacção com 5000 ppm de NO a 350 °C (catalisador desactivado).

No período isotérmico a 400 °C (Figura 2.25) observou-se um ligeiro aumento da linha de base, devido à dessorção de H<sub>2</sub> previamente adsorvido no catalisador a baixas temperaturas.

O consumo de H<sub>2</sub> durante os ensaios TPRed foi calculado por integração da área do correspondente pico (sinal  $m/z=2$ ); na Tabela 2.3, indicam-se os valores obtidos.

Para o catalisador monometálico de Ni oxidado e desactivado (Figura 2.25 a)) foram calculados consumos de H<sub>2</sub> idênticos, comprovando que as amostras desactivadas foram completamente oxidadas, durante o contacto com a mistura reaccional. Desta forma, confirma-se que a desactivação apresentada por estes catalisadores resulta da oxidação do Ni a NiO. Miura *et al.* [100], com base noutras técnicas, atribuiu também à oxidação do Ni a

perda de actividade observada durante a redução de NO, sobre catalisadores de Ni suportados em materiais de carbono.

Tabela 2.3 – Quantidade de H<sub>2</sub> consumido e CO e CO<sub>2</sub> libertados, durante os ensaios TPRed.

Catalisador		Consumo de H <sub>2</sub> (u.a.)	Libertação de CO (u.a.)	Libertação de CO <sub>2</sub> (u.a.)
AC-5%Ni	Oxidado	5.03	1.12	6.27
	Desactivação	5.12	0.49	2.24
	Varição (%)	1.77	-55.8	-64.2
AC-5%Ni/5%K	Oxidado	3.18	1.62	3.33
	Desactivado	5.67	1.57	3.56
	Varição (%)	78.5	-3.42	6.86

Embora se tenham registado consumos de H<sub>2</sub> idênticos antes e após reacção (Tabela 2.3), observam-se algumas diferenças na forma das curvas de consumo de H<sub>2</sub> (Figura 2.25) e libertação de CO e CO<sub>2</sub> (Figuras 2.26 e 2.27).

Após reacção, foi obtido um pico de H<sub>2</sub> mais largo e deslocado para temperaturas mais baixas, apontando para a possível existência de uma gama de tamanhos de partícula mais larga. As alterações ocorridas no pico de redução podem dever-se à perda de contacto suporte/metal e/ou à sinterização do metal, em resultado dum consumo de carbono particularmente intenso junto à fase activa e à remoção de centros de ancoragem do metal no carvão; estes factores contribuem para o aumento da mobilidade das partículas na superfície, promovendo assim a sua aglomeração e a redução da interface metal/suporte. Dandekar *et al.* [159] observaram um comportamento análogo, na redução de N<sub>2</sub>O (que segue um mecanismo redox semelhante ao da redução do NO [97]) sobre catalisadores de Cu suportados em carvão activado.

Tendo em conta que a redução da fase activa ancorada nos grupos superficiais do carvão é acompanhada pela libertação de CO e CO<sub>2</sub> [152, 160], as considerações prévias são também fundamentadas por uma menor libertação de CO e CO<sub>2</sub> (sinais m/z=28 e 44, respectivamente) observada no ensaio TPRed efectuado após reacção (Figura 2.26 e 1.14). Na Tabela 2.3 indicam-se os valores das áreas dos picos de CO e CO<sub>2</sub>. No cálculo da área de CO<sub>2</sub> libertado a partir dos catalisadores oxidados não foram contabilizados os três primeiros picos, visto estes estarem fora da gama de temperaturas de redução da fase metálica.

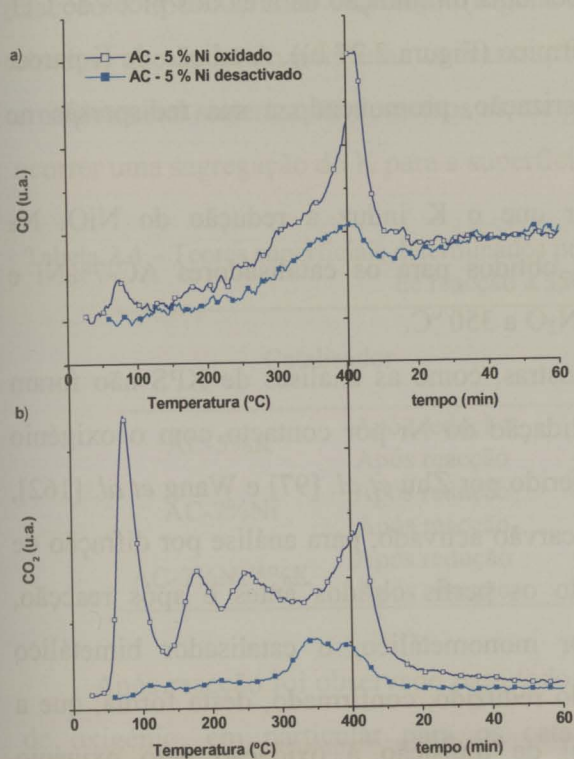


Figura 2.26 – Perfis de libertação de CO e CO<sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador AC-5%Ni oxidado e desactivado. a) CO; b) CO<sub>2</sub>.

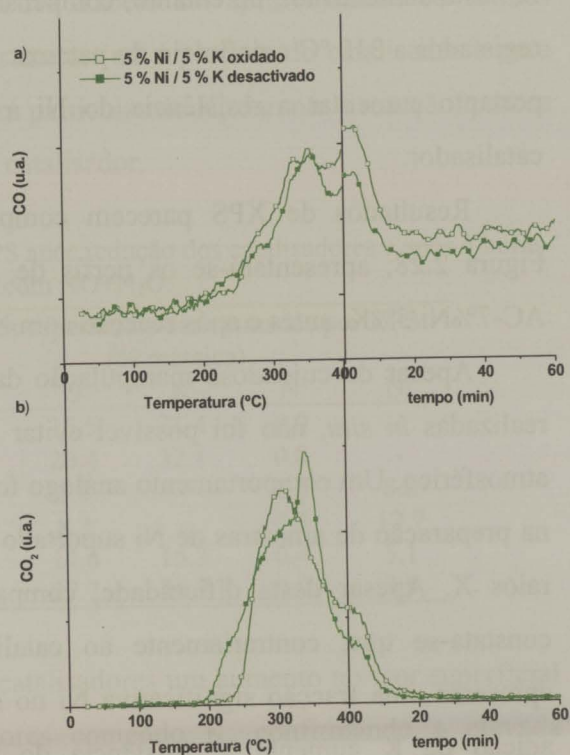


Figura 2.27 – Perfis de libertação de CO e CO<sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador AC-5%Ni/5%K oxidado e desactivado. a) CO; b) CO<sub>2</sub>.

A adição de K ao catalisador de Ni diminuiu a temperatura de redução do NiO de cerca de 400 °C para 350 °C (Figura 2.25). Contrariamente ao catalisador monometálico, para o catalisador bimetálico foi registado um aumento no consumo de hidrogénio após reacção (Tabela 2.3). Esta variação indica que o K não só promoveu a redução do precursor de Ni durante a decomposição térmica em atmosfera inerte, como também aumentou a resistência do catalisador à oxidação; contrariamente ao observado para o catalisador monometálico, no catalisador bimetálico o Ni não foi completamente oxidado por contacto com o oxigénio atmosférico à temperatura ambiente. Com base em diferentes técnicas, foram reportadas conclusões semelhantes para o sistema Ni/K [73, 152, 161].

No perfil TPRed do catalisador bimetálico desactivado (Figura 2.25 b)), não se registou um deslocamento significativo no pico de redução do Ni, nem uma considerável variação nas áreas dos picos de CO e CO<sub>2</sub> (Tabela 2.3); de notar apenas que, após reacção, foi observada uma maior libertação de CO<sub>2</sub> a 345 °C, temperatura a que foi registado o pico de consumo de

H<sub>2</sub>; este aumento foi, no entanto, compensado por uma diminuição da área dos picos de CO<sub>2</sub> registados a 310 °C e no início do patamar isotérmico (Figura 2.27 b)). A adição de K parece portanto aumentar a resistência do Ni à sinterização, promovendo a sua redispersão no catalisador.

Resultados de XPS parecem comprovar que o K induz a redução do NiO. Na Figura 2.28, apresentam-se os perfis de XPS obtidos para os catalisadores AC-7%Ni e AC-7%Ni/5%K, antes e após reacção com NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C.

Apesar da cuidadosa manipulação das mostras, como as análises de XPS não foram realizadas *in situ*, não foi possível evitar a oxidação do Ni por contacto com o oxigénio atmosférico. Um comportamento análogo foi referido por Zhu *et al.* [97] e Wang *et al.* [162], na preparação de amostras de Ni suportado em carvão activado, para análise por difração de raios X. Apesar desta dificuldade, comparando os perfis obtidos antes e após reacção, constata-se que, contrariamente ao catalisador monometálico, o catalisador bimetálico apresenta uma fracção significativa Ni no estado reduzido, confirmado, desta forma, que a adição de K aumenta a resistência do metal de transição à oxidação pelo oxigénio atmosférico.

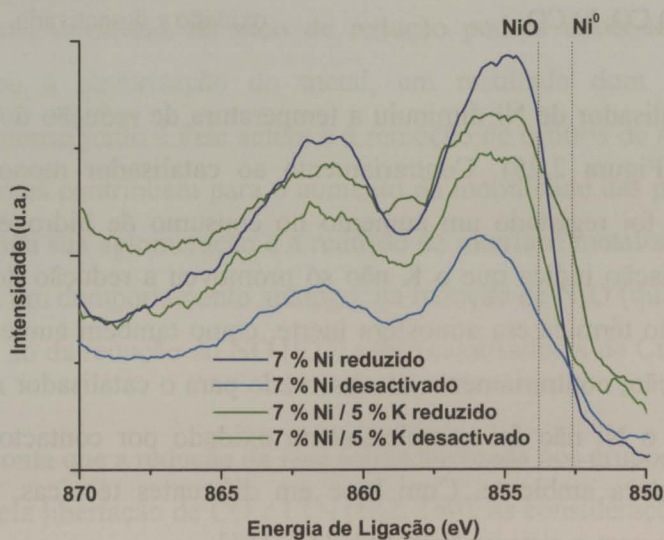


Figura 2.28 – Perfis de XPS Ni 2p (2p1, 2p3) obtidos para os catalisadores AC-7%Ni e AC-7%Ni/5%K, antes e após reacção com NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C, durante 5 horas.

Com base nos perfis de XPS foi estimado o teor dos metais na superfície dos catalisadores (AC-7%Ni, AC-5%K e AC-7%Ni/5%K), após redução e após 5 horas de

reação a 350 °C, com NO+N<sub>2</sub>O (Figura 2.18). Na Tabela 2.4 apresentam-se os valores obtidos, que apontam para uma concentração dos metais na superfície do catalisador e para uma potencial sinterização de ambos os metais, em particular do K; durante a reação, parece ocorrer uma segregação do K para a superfície do catalisador.

Tabela 2.4 – Teores superficiais determinados por XPS após redução dos catalisadores e após 5 horas de reação a 350 °C, com NO+N<sub>2</sub>O.

Catalisador		Teores superficiais determinadas por XPS (% mássica)				
		C	O	K	N	Ni
AC-5%K	Após redução	62.1	16.5	21.4	0.0	-
	Após reação	47.4	20.4	32.1	0.0	-
AC-7%Ni	Após redução	83.9	7.3	-	0.0	8.8
	Após reação	78.6	8.3	-	0.3	12.7
AC-7%Ni/5%K	Após redução	64.6	14.6	15.3	0.4	5.1
	Após reação	21.8	27.7	46.7	0.0	3.9

Após reação foi observado para todos os catalisadores um aumento no teor superficial de oxigênio, em particular para os catalisadores contendo K, confirmando a elevada capacidade deste metal para a quimissorção de NO e de N<sub>2</sub>O e para a transferência de oxigênio.

Comparando os teores obtidos para o catalisador bimetálico com os correspondentes teores obtidos para os catalisadores monometálicos, verifica-se que a coimpregnação de Ni e K parece melhorar a dispersão de ambos os metais e aumentar a resistência do Ni à sinterização. De salientar que, apesar do consumo de carbono ser superior sobre o catalisador bimetálico, o aumento da concentração superficial de Ni é menor no catalisador bimetálico.

Os perfis de XPS vêm portanto corroborar as conclusões tiradas com base nas curvas TPRed.

#### 2.3.2.5. Efeito sinérgico Ni/K

Comparando a actividade dum catalisador bimetálico com a dos correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal, constata-se a existência de um efeito sinérgico entre os metais, ie, sobre o catalisador bimetálico são obtidos níveis de conversão superiores à soma das conversões obtidas sobre os correspondentes catalisadores monometálicos, quer na redução de NO (Figura 2.29), quer na redução de N<sub>2</sub>O (Figura 2.30) bem como na redução simultânea dos dois gases (Figura 2.18).

Um efeito sinérgico análogo foi observado na redução de NO pelo carbono sobre outros sistemas bimetálicos [73, 85, 87]. e na gaseificação de carbono em CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de Ni/K [152].

Os resultados da secção anterior mostram que a adição de K ajuda a manter o Ni no estado reduzido. Por outro lado, verificou-se experimentalmente que este metal apenas promove a dissociação do NO e do N<sub>2</sub>O no estado reduzido, e que durante a reacção é oxidado pelo NO e pelo N<sub>2</sub>O, provocando a desactivação do catalisador. Desta forma, a sinergia observada entre o Ni e o K pode ser explicada pelo facto do K promover a redução do Ni, aumentando a resistência do catalisador à oxidação.

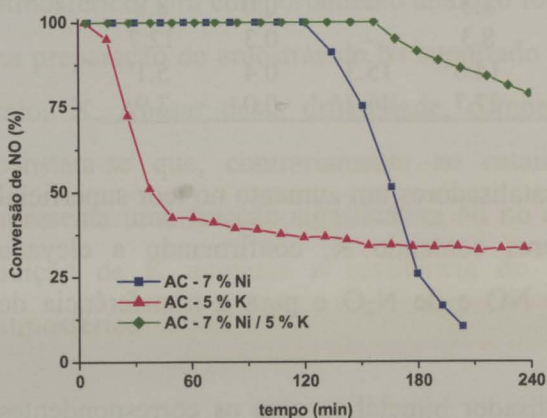


Figura 2.29 - Perfis de conversão de NO a 350 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K.

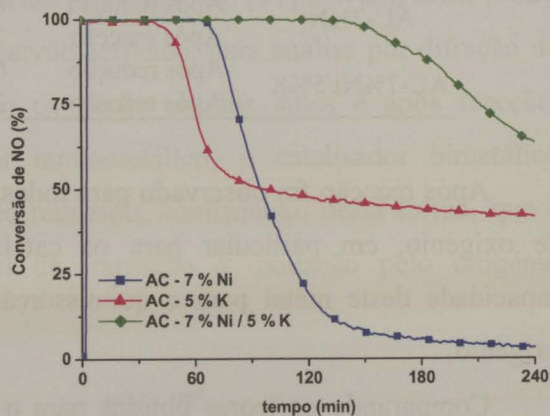


Figura 2.30 - Perfis de conversão de N<sub>2</sub>O a 300 °C sobre catalisadores contendo 7 % de Ni e ou 5 % de K.

Os perfis de redução dos catalisadores e os resultados de XPS parecem ainda indicar que, comparativamente aos catalisadores monometálicos, o catalisador bimetálico apresenta uma melhor dispersão das fases activas, bem como uma maior resistência à sinterização.

Com base em ensaios de dessorção de H<sub>2</sub> a temperatura programada, foi reportado um aumento na dispersão do Ni suportado em carvão activado por co-impregnação de K [152].

Illán-Gómez *et al.* [73] observaram um efeito sinérgico análogo na redução de NO pelo carbono sobre catalisadores bimetálicos contendo K e um metal de transição. Estes autores atribuíram a sinergia à diminuição da temperatura de redução do metal de transição.

Haneda *et al.* [163] estudaram o efeito da adição de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) na decomposição de NO sobre catalisadores de óxido de Co, e também observaram um aumento na actividade específica; este efeito foi associado ao enfraquecimento da ligação

Co-O, à facilidade de dessorção do O<sub>2</sub> e à formação de espécies de Co de menor valência. Dos metais considerados o K foi apontado como sendo o aditivo mais eficiente.

Frusteri *et al.* [164] referiram que a adição de K a catalisadores de Ni suportados em MgO altera as propriedades electrónicas e geométricas do sistema; constataram um aumento da resistência à sinterização [164] e um aumento da densidade electrónica junto à fase activa [165]. De referir que a dissociação do NO e do N<sub>2</sub>O, é promovida pela doação de electrões às orbitais antiligantes das respectivas moléculas [12, 42, 96, 105].

### 2.3.2.6. Mecanismo da redução de NO

Foram realizados ensaios de reacção a temperatura programada sobre os catalisadores de Ni e K, por forma a estudar o mecanismo da redução de NO pelo carbono. Na Figura 2.31 apresenta-se a distribuição de produtos obtida nestes ensaios.

Como se verificou que a curva do N<sub>2</sub> acompanha aproximadamente a curva de redução de NO, a libertação deste produto não foi seguida por forma a encurtar o programa de análise cromatográfica.

Nas condições em que foram realizados estes ensaios, os principais produtos da redução do NO pelo carbono foram o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>. Não foi detectada a formação de oxigénio e apenas se registou a libertação de uma reduzida quantidade de CO a temperaturas elevadas.

A temperaturas inferiores a 350 °C observou-se a formação de N<sub>2</sub>O, em particular sobre o catalisador bimetálico. Sendo o N<sub>2</sub>O um intermediário ou subproduto da redução do NO [75, 101], esta observação é consistente com um aumento da dispersão dos metais no catalisador bimetálico (secção 1.2.4.2) [152]. Okuhara *et al.* [99] e Illán-Gómez *et al.* [76] também detectaram a formação de N<sub>2</sub>O a baixas temperatura sobre catalisadores de K suportados em carvão.

Sobre o catalisador monometálico de K, entre 245 e 335 °C, apresentam-se conversões de NO negativas, pelo facto de nesta gama de temperaturas se terem registado, na corrente efluente do reactor, concentrações de NO superiores à concentração alimentada, em resultado da dessorção de NO acumulado no catalisador, eventualmente sob a forma de nitratos. Lee *et al.* [166, 167] observaram a formação de nitritos e nitratos, sobre carvão activado impregnado com KOH, após o contacto deste material com uma corrente de NO e NO+O<sub>2</sub>.

A libertação de CO<sub>2</sub> foi apenas observada a temperaturas superiores a 250 °C, embora a conversão do NO se tivesse iniciado a temperaturas inferiores. Concluiu-se, portanto, que

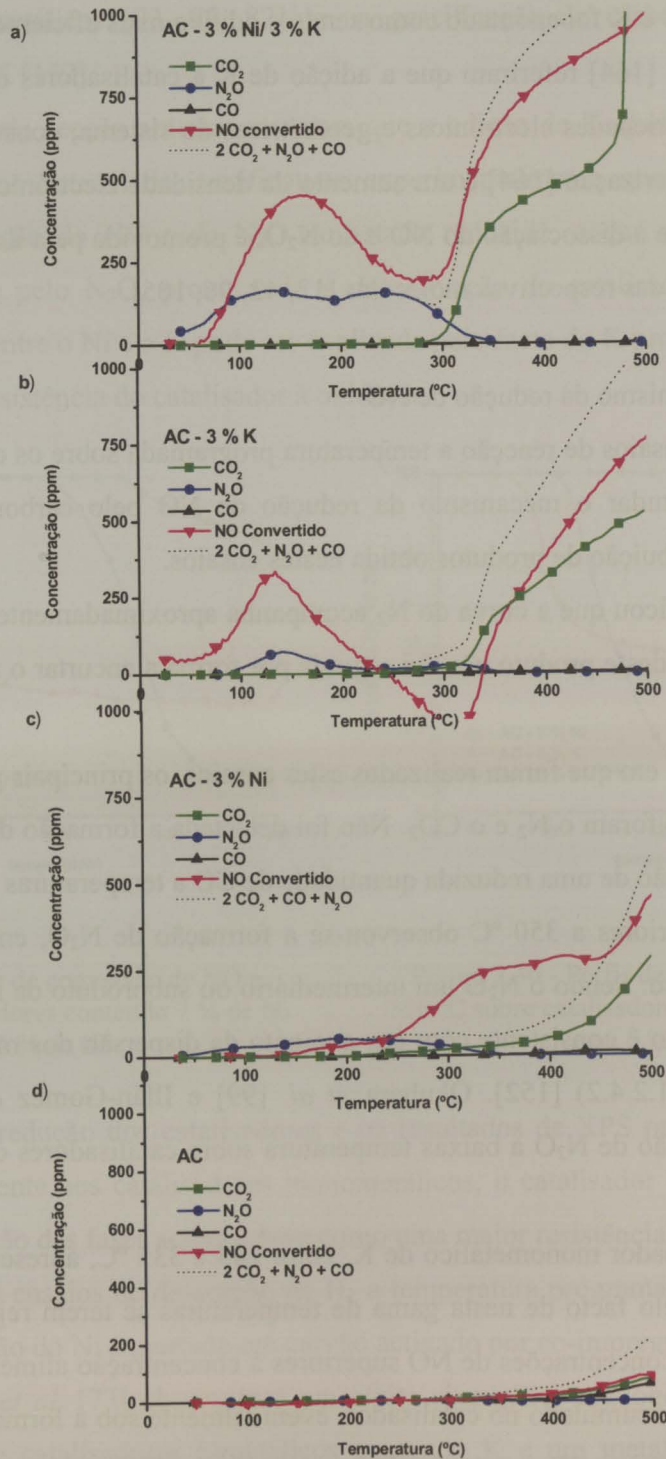


Figura 2.31 – Distribuição de produtos obtida em ensaios de redução de NO a temperatura programada. a) AC-3%Ni/3%K; b) AC-3%K; c) AC-3%Ni; d) suporte (AC).

abaixo desta temperatura o oxigénio resultante da dissociação do NO foi total ou parcialmente acumulado no catalisador; totalmente, no caso do catalisador de Ni; e parcialmente, no caso dos catalisadores contendo K, pois sobre estes foi observada a formação de N<sub>2</sub>O.

De modo a evidenciar o balanço ao oxigénio na distribuição dos produtos, foi representada na Figura 2.31 uma linha correspondente ao somatório dos produtos oxigenados formados,  $2\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ . A concentração de CO<sub>2</sub> foi duplicada, tendo em conta a estequiometria da reacção segundo a qual uma molécula de CO<sub>2</sub> é formada por cada duas moléculas de NO convertidas. Em estado estacionário, o equilíbrio estequiométrico dos produtos oxigenados é então traduzido pela intersecção da linha de NO convertido com a linha correspondente ao somatório  $2\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ .

Na Figura 2.31, constata-se que, sobre o catalisador de Ni, o balanço material ao oxigénio apenas fechou acima dos 450 °C, e que portanto, abaixo desta temperatura, este catalisador sofrerá desactivação; sobre o catalisador monometálico de K, a acumulação de oxigénio deixou de se verificar acima dos 250 °C.

A adição de K ao catalisador de Ni induziu um significativo decréscimo na temperatura a partir da qual deixou de se verificar a acumulação de oxigénio do catalisador (diminuição de 450 °C para cerca de 310 °C), confirmando a capacidade do K para transferir o oxigénio do metal para o suporte e promover a libertação dos grupos superficiais oxigenados do carvão.

Embora sobre o catalisador monometálico de K o balanço material ao oxigénio tenha fechado a uma temperatura inferior, sobre o catalisador bimetálico foram obtidos níveis de conversão mais elevados. À temperatura a que se deixou de verificar a acumulação de oxigénio, sobre o catalisador bimetálico, a conversão do NO era de 30 %, valor consideravelmente superior ao registado sobre os catalisadores monometálicos à mesma temperatura.

Na Figura 2.31 inclui-se a distribuição de produtos obtida sobre o suporte de carvão activado, submetido ao pré-tratamento efectuado aos catalisadores; em toda a gama de temperaturas considerada não foi registada uma actividade significativa.

### 2.3.2.7. Estrutura porosa

Na Tabela 2.5, apresentam-se os resultados da análise textural do suporte e das amostras de catalisador contendo 3 % em metal.

A introdução dos metais no suporte induziu uma diminuição particularmente significativa na área mesoporosa ( $A_{\text{meso}}$ ) e área BET ( $A_{\text{BET}}$ ), contudo o volume de microporos

( $V_{\text{micro}}$ ) também sofreu uma diminuição; os maiores decréscimos foram observados para a formulação bimetalítica.

Tabela 2.5 – Propriedades texturais.

Amostra	$A_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
AC	115.7	0.351	931
AC-3%Ni Reduzido	100.1	0.341	902
AC-3%K Reduzido	104.3	0.329	870
AC-3%Ni/3%K após impregnação	108.2	0.309	827
AC-3%Ni/3%K após redução	93.8	0.306	807
AC-3%Ni/3%K após reacção	86.0	0.277	753

A diminuição de  $V_{\text{micro}}$  deve resultar da obstrução dos microporos por partículas metálicas de pequena dimensão, pois para o catalisador bimetalítico verificou-se que não ocorre uma variação significativa de  $V_{\text{micro}}$  durante a redução do catalisador.

Durante a reacção sobre o catalisador bimetalítico ocorreu uma diminuição quer em  $A_{\text{meso}}$  quer em  $V_{\text{micro}}$ , apontando para um eventual colapso da estrutura porosa.

### 2.3.3. CONCLUSÕES

Os catalisadores de Ni, embora apresentem uma elevada actividade para a dissociação de NO e  $\text{N}_2\text{O}$ , sofrem uma rápida desactivação; devido à fraca estabilidade, estes catalisadores não se mostraram eficientes, nem para a redução do NO, nem para a redução do  $\text{N}_2\text{O}$ .

Os catalisadores de K revelaram-se particularmente eficientes para a redução do  $\text{N}_2\text{O}$ .

Sobre o catalisador bimetalítico foi observada uma sinergia, sendo o desempenho da formulação bimetalítica consideravelmente superior à dos catalisadores monometalíticos de igual teor em metal; esta sinergia entre o Ni e o K foi observada quer na redução de NO, quer na redução de  $\text{N}_2\text{O}$ , bem como na redução simultânea destes gases.

Verificou-se que o desempenho dos catalisadores mono e bimetalíticos melhora com o aumento da temperatura; contudo, abaixo dos 400 °C não foi possível manter níveis de conversão de NO elevados. Desta forma, apesar dos promissores resultados obtidos na redução de  $\text{N}_2\text{O}$ , a formulação Ni/K não se revelou eficiente para a redução simultânea de  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ .

Os resultados obtidos permitiram concluir que o  $\text{Ni}^0$  é a forma activa para a dissociação do NO e do  $\text{N}_2\text{O}$ , e que a desactivação observada resulta da oxidação da fase activa.

Após a desactivação, a actividade catalítica pode ser recuperada efectuando uma segunda redução dos catalisadores. Através de um tratamento térmico em atmosfera inerte a 400 °C, o próprio carbono do suporte induz a redução do NiO a Ni<sup>0</sup>; contudo uma regeneração mais completa é conseguida usando H<sub>2</sub> como agente redutor.

O estudo da redução dos catalisadores sugere que a sinergia observada para o sistema bimetálico resulta do facto do K promover a redução do Ni, ajudando a mantê-lo na forma activa, e aumentando desta forma a resistência do catalisador à desactivação por oxidação. Os resultados obtidos apontam também para uma maior dispersão das fases activas na formulação bimetálica.

## CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR ESTÁVEL PARA A REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE NO E N<sub>2</sub>O

### 3.1. INTRODUÇÃO

Em conformidade com outros trabalhos [66, 85, 86, 88, 168], constatou-se nos ensaios catalíticos prévios que a redução do NO é mais difícil de promover que a redução do N<sub>2</sub>O, embora este último seja menos adsorvido no carvão [85, 86, 88, 97]. Este facto pode dever-se à diferente estrutura molecular, pois a ordem da ligação N-O na molécula de NO (2.5) é bastante superior à do N<sub>2</sub>O (1.6) [88, 97].

Embora sobre catalisadores bimetálicos Ni/K se tenham obtido resultados promissores na redução de N<sub>2</sub>O, na presença de NO a formulação Ni/K otimizada não se revelou suficientemente activo. Nesta conformidade, este capítulo centra-se fundamentalmente na redução de NO, visando o desenvolvimento de um sistema catalítico eficiente para a conversão deste gás. Para o efeito foram preparados catalisadores contendo diferentes fases metálicas impregnadas (Cu, Co, Ni, K, Ca e Mn) sendo posteriormente testados na redução de NO, em ensaios isotérmicos e com programação de temperatura.

Durante a reacção NO/carbono o catalisador participa num ciclo redox [49, 65, 73, 75, 76, 80, 81, 93-97], ie., é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono, através da transferência de oxigénio do metal oxidado para o suporte. Desta forma o desempenho do catalisador dependerá:

- i) da afinidade do catalisador para o NO [78, 81, 85, 86, 96, 105];
- ii) do estado de oxidação do metal (preferencialmente reduzido) [80, 81, 85-87, 94, 96, 169];
- iii) das propriedades redox da formulação ie., da propensão do catalisador para ser oxidado pelo NO e da facilidade do óxido resultante ser reduzido pelo carbono durante a reacção [73, 75, 76, 79, 81, 86, 87, 96, 169, 170]:

A baixas temperaturas, as diferentes formulações testadas na redução de NO revelaram uma fraca estabilidade, devido à ocorrência de fenómenos de desactivação associados à oxidação do catalisador; para que a reacção não seja limitada pela transferência de oxigénio, verificou-se serem necessárias temperaturas relativamente elevadas.

Os resultados obtidos sugeriram então a utilização de um metal nobre por forma a melhorar a estabilidade dos catalisadores. Foram então preparados catalisadores de Pt e Pd, os quais, embora tenham apresentado uma elevada actividade para a redução de NO, revelaram uma fraca selectividade, formando-se  $N_2O$  como subproduto da reacção.

Foi então adicionado ao metal nobre um segundo metal com vista à redução do  $N_2O$ . A formulação bimetálica desenvolvida permitiu manter elevados níveis de conversão simultânea de  $NO+N_2O$  a temperaturas relativamente baixas.

## 3.2. EXPERIMENTAL

### 3.2.1. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente (descrito na Secção 2.3.1.1), usando como suporte um carvão activado (NORIT ROX 0.8) e como precursor das fases activas os respectivos nitratos (nitrato de Ni, Cu, K, Co), cloretos (cloreto de Pd e Ca), acetato (acetato de Mn) e ácido hexacloroplatínico.

Foram preparadas quatro séries de catalisadores: uma série em que os diferentes metais foram introduzidos de modo a obter um teor em cada metal de 3 % (em massa); uma série de catalisadores de metais nobres (Pd e Pt) com um teor em metal de 5 %; uma série de catalisadores de Pt com diferentes teores em metal (0.1-5 %) e uma série de catalisadores bi e trimetálicos, contendo Pt, K e/ou Ni (7%Ni/5%K/0.5%Pt, 7%Ni/5%K, 5%K/0.5%Pt e 7%Ni/0.5%Pt).

Na preparação dos sistemas bimetálicos, os dois metais foram impregnados em simultâneo, excepto nas formulações contendo Pt, para as quais a impregnação foi efectuada em duas etapas: primeiro foi introduzida no suporte a Pt, e só depois da decomposição do respectivo precursor em  $N_2$  a 350 °C (3 horas) foi/foram impregnada(s) a(s) outra(s) fase(s) metálica(s) K e/ou Ni.

### 3.2.2. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em contínuo no sistema de reacção descrito no Anexo B, sendo a análise dos produtos efectuada *on line* por cromatografia em fase gasosa. Nos ensaios de redução de NO foram alimentados 1000 ppm de NO diluídos em He, com uma

velocidade espacial de 15 000 h<sup>-1</sup>. Duas séries de experiências foram realizadas: reacção a temperatura programada (TPRea) e reacção isotérmica a diferentes temperaturas; o protocolo seguido nestes ensaios foi descrito na Secção 2.3.1.2.

No estudo da selectividade dos catalisadores de Pt, foi analisada a influência da concentração de NO, alimentando diferentes concentrações na gama de 250 a 2000 ppm; o efeito da presença de N<sub>2</sub>O foi também considerado, adicionando diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O (no intervalo de 0 a 1500 ppm) aos 1000 ppm de NO.

Os ensaios isotérmicos de redução de N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O foram realizados nas condições dos ensaios de redução de NO, alimentando 1000 ppm de NO e/ou 500 ppm N<sub>2</sub>O.

Previamente aos testes catalíticos foi efectuado um pré-tratamento *in situ*, consistindo no aquecimento da amostra a 5 °C/min até 400 °C, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C; durante o aquecimento e os 60 min iniciais do patamar isotérmico a 400 °C, foi alimentada uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> em He (150 mL<sub>PT</sub><sup>t</sup>/min); em seguida a alimentação de H<sub>2</sub> foi cortada e nos restantes 30 min do período isotérmico foi apenas mantido o fluxo de He através do leito de catalisador.

### 3.2.3. REDUÇÃO DOS CATALISADORES

A redução dos catalisadores foi estudada por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), num sistema de termoanálise Mettler TC11, integrando um calorímetro DSC27HP. Uma amostra de 10 mg de catalisador finamente moído, foi aquecida a 10 °C/min até 600 °C, sobre uma corrente de 5 % H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub> (50 mL<sub>PT</sub>/min). Previamente a estes ensaios, o precursor do catalisador foi termicamente decomposto sob um fluxo de N<sub>2</sub> a 350 °C durante três horas.

### 3.2.4. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Os ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) foram realizados na instalação TPD/TPR [152], sendo a análise dos gases efectuada por espectrometria de massa (Spectramass DAQ200/DXM). Uma amostra de catalisador de 100 mg foi aquecida 5 °C/min até 1100 °C, sob uma corrente de He (25 mL<sub>PT</sub>/min); o CO<sub>2</sub> e o CO libertados por decomposição de grupos funcionais oxigenados do carvão foram seguidos acompanhando a evolução dos sinais de massa m/z=44 e 28, respectivamente.

<sup>t</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. METAIS DE TRANSIÇÃO, METAIS ALCALINOS E ALCALINO TERROSOS

##### 3.3.1.1. Reacção isotérmica

Na Figura 3.1, apresentam-se as curvas de conversão de NO obtidas a 350 °C, sobre o suporte de carbono impregnado com os diferentes metais.

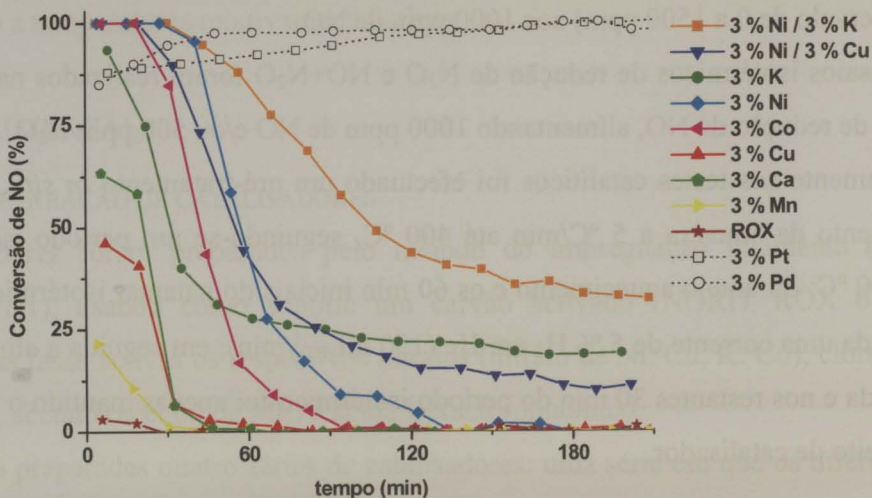


Figura 3.1 – Curvas de conversão de NO obtidas a 350 °C sobre os diferentes catalisadores contendo 3 % em cada metal.

À excepção dos catalisadores de metais nobres (Pt e Pd), sobre os quais se falará mais adiante, para os diferentes catalisadores foram obtidas curvas de conversão com um padrão semelhante; uma actividade inicial mais elevada seguida por uma desactivação mais ou menos rápida, até serem atingidos níveis de conversão inferiores.

Como referido, durante a reacção NO/carbono, o catalisador participa num ciclo redox entre dois estados de oxidação e portanto as propriedades redox e o estado de oxidação do metal impregnado são determinantes para o desempenho do catalisador. Como nos ensaios foi efectuado um pré-tratamento em que foi promovida a decomposição dos precursores de K, Mn e Ca e a redução dos catalisadores de Ni, Cu e Co, a actividade inicial reflecte a capacidade do metal para a quimissorção dissociativa do NO, enquanto a estabilidade estará relacionada com as propriedades redox do sistema.

O catalisador de Mn não revelou uma actividade significativa para a redução de NO; os catalisadores de Cu e Ca, embora tenham apresentado uma actividade inicial moderada, desactivaram rapidamente ao fim de 30 min; os catalisadores bimetálicos (Ni/K, Ni/Cu) e os

catalisadores monometálicos de K, Ni e Co apresentaram uma elevada actividade inicial, seguida por uma desactivação mais ou menos rápida. Apenas o catalisador de K e os catalisadores bimetalicos mantiveram uma actividade significativa até ao final do ensaio, sendo a ordem de actividades: Ni/K > K > Ni/Cu.

Nas condições de reacção consideradas, os produtos da redução do NO pelo carbono foram maioritariamente N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Apenas em alguns casos se observou a formação de uma quantidade residual de N<sub>2</sub>O. Uma potencial vantagem da utilização destes sistemas catalíticos reside portanto na sua elevada selectividade para a formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Durante os ensaios de redução de NO, a libertação de N<sub>2</sub> seguiu aproximadamente a curva de conversão, o mesmo não se verificando em relação ao CO<sub>2</sub>. Na Figura 3.2, apresentam-se as curvas de libertação de CO<sub>2</sub> registadas durante os ensaios isotérmicos sobre os diferentes catalisadores.

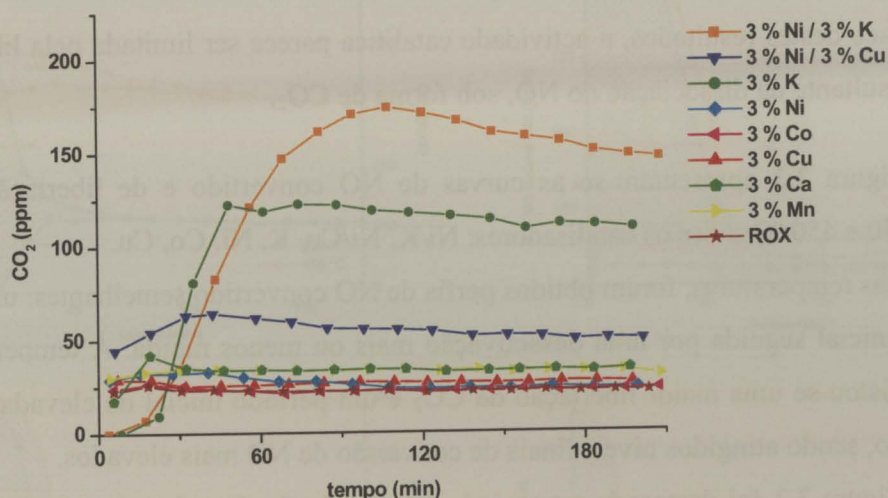


Figura 3.2 - Curvas de libertação de CO<sub>2</sub> obtidas a 350 °C sobre diferentes catalisadores contendo 3 % em cada metal.

No início da reacção, para todos os catalisadores, constatou-se que a quantidade de CO<sub>2</sub> libertada era muito inferior à esperada, tendo em conta os níveis de conversão de NO registados e a estequiometria da reacção de redução de NO pelo carbono. Desta forma, independentemente do metal impregnado no carvão, no início da reacção ocorreu a acumulação de uma certa quantidade de oxigénio no catalisador.

Sobre todos os catalisadores monometálicos, à excepção do catalisador de K, a concentração de CO<sub>2</sub> permaneceu quase constante durante todo o ensaio, pelo que a acumulação de oxigénio se prolongou até à perda total de actividade; a libertação de CO<sub>2</sub> não

foi também muito diferente da registada sobre o suporte não impregnado, pelo que estes sistemas se revelaram em geral pouco eficientes para a transferência de oxigénio do metal para o suporte e sua posterior libertação sob a forma de  $\text{CO}_2$ .

Embora no início da reacção, sobre os catalisadores bimetálicos e sobre o catalisador de K, também tenha ocorrido uma certa acumulação de oxigénio, com um atraso mais ou menos significativo, a concentração de  $\text{CO}_2$  foi aumentando gradualmente, até ser atingida uma relação próxima da do equilíbrio estequiométrico entre o NO convertido e a quantidade de  $\text{CO}_2$  libertado; contudo, devido à acumulação inicial de oxigénio, estes catalisadores também sofreram uma ligeira desactivação, com a conversão a diminuir gradualmente até um nível pseudo-estacionário inferior.

Apenas os catalisadores sobre os quais foi atingido um equilíbrio estequiométrico entre o NO convertido e o  $\text{CO}_2$  libertado mantiveram uma actividade considerável até ao final do ensaio.

Em face destes resultados, a actividade catalítica parece ser limitada pela libertação do oxigénio resultante da dissociação do NO, sob forma de  $\text{CO}_2$ .

Na Figura 3.3 apresentam-se as curvas de NO convertido e de libertação de  $\text{CO}_2$ , obtidas a 350 e 450 °C sobre os catalisadores: Ni/K, Ni/Cu, K, Ni, Co, Cu.

Às duas temperaturas, foram obtidos perfis de NO convertido semelhantes: uma elevada actividade inicial seguida por uma desactivação mais ou menos rápida. À temperatura mais elevada registou-se uma maior libertação de  $\text{CO}_2$  e um período inicial de elevada actividade mais extenso, sendo atingidos níveis finais de conversão de NO mais elevados.

Nas Figura 3.3 foi destacada a tracejado a acumulação de oxigénio no catalisador. De um modo geral, o oxigénio acumulado tendeu a diminuir com a temperatura de reacção.

Nas curvas de conversão de NO e libertação de  $\text{CO}_2$  é possível identificar três segmentos, particularmente notórios sobre os catalisadores mais estáveis, Ni/K, Ni/Cu e K, Figura 3.3 a), b) e c) respectivamente:

i) no primeiro segmento, no início da reacção, mantêm-se níveis elevados de conversão de NO e concentrações de  $\text{CO}_2$  comparativamente mais baixas, ocorrendo portanto uma significativa acumulação de oxigénio no catalisador;

ii) no segundo segmento, caracterizado pela desactivação do catalisador devido à acumulação de oxigénio, a conversão de NO diminui e a libertação de  $\text{CO}_2$  continua a aumentar gradualmente;

iii) no último segmento, os níveis de conversão de NO e de concentração de CO<sub>2</sub> tendem a estabilizar em simultâneo, sendo atingido um estado pseudo-estacionário traduzido por uma relação estequiométrica entre o NO convertido e o oxigénio libertado sob a forma de CO<sub>2</sub>.

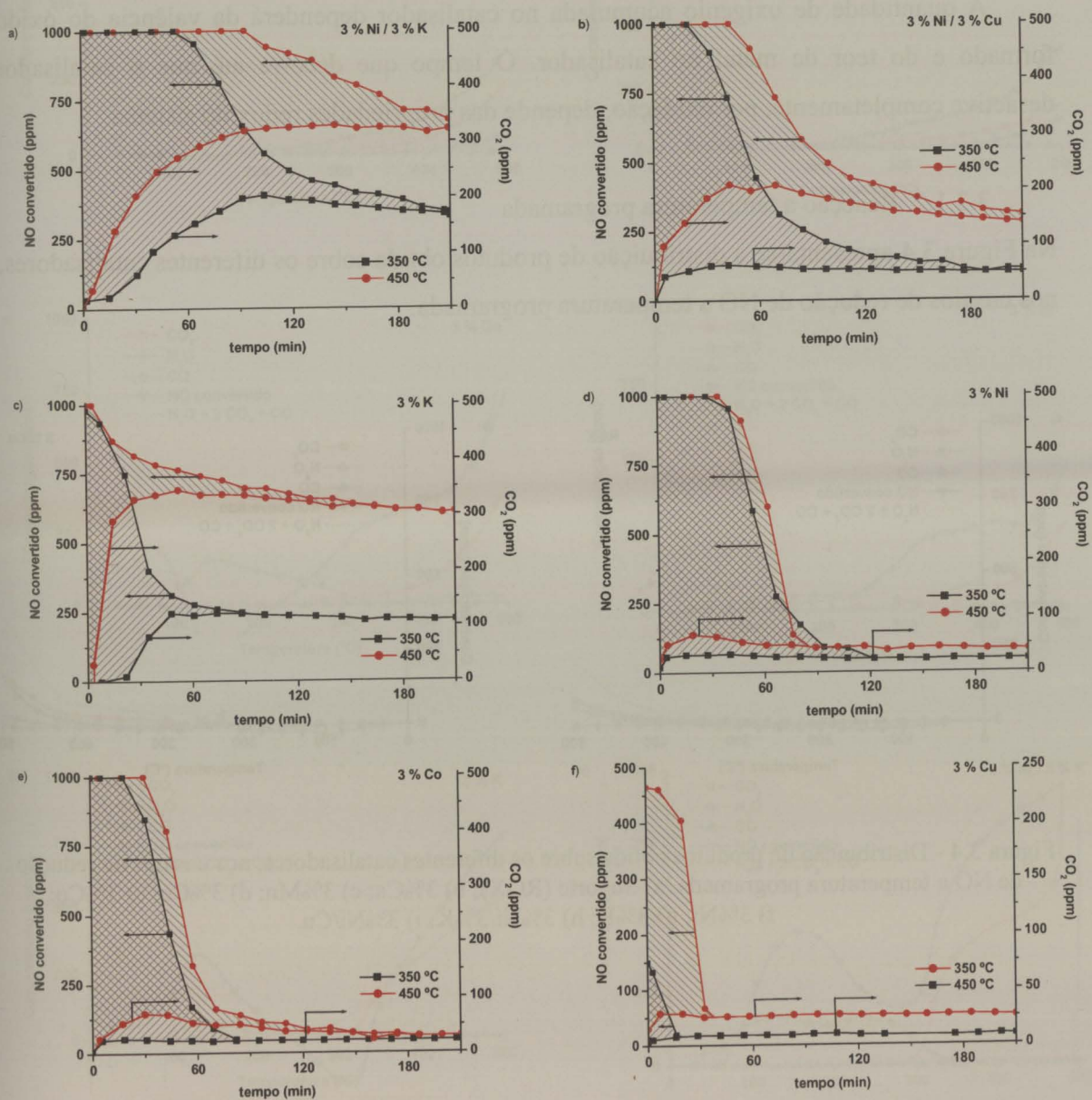


Figura 3.3 - Curvas de NO convertido e de libertação de CO<sub>2</sub> obtidas a 350 e 450 °C sobre os diferentes catalisadores. a) 3%Ni/3%K; b) 3%Ni/3%Cu; c) 3%K; d) 3%Ni; e) 3%Co; f) 3%Cu.

No Capítulo 2, verificou-se que o óxido de níquel não é activo para a decomposição quer do N<sub>2</sub>O, quer do NO, e que os catalisadores recuperam parcialmente a sua actividade por meio de sucessivas reduções. Ensaios consecutivos de redução e reacção sobre catalisadores

de Ni e Ni/K permitiram concluir que a desactivação dos catalisadores de Ni resulta da oxidação da fase metálica. Os resultados apresentados nesta secção para os diferentes catalisadores apontam também para que a desactivação observada resulte da oxidação das fases activas.

A quantidade de oxigénio acumulada no catalisador dependerá da valência do óxido formado e do teor de metal no catalisador. O tempo que decorre até que o catalisador desactive completamente, por oxidação, depende das propriedades redox do sistema.

### 3.3.1.2. Reacção a temperatura programada

Na Figura 3.4 apresenta-se a distribuição de produtos obtida sobre os diferentes catalisadores, nos ensaios de redução de NO a temperatura programada.

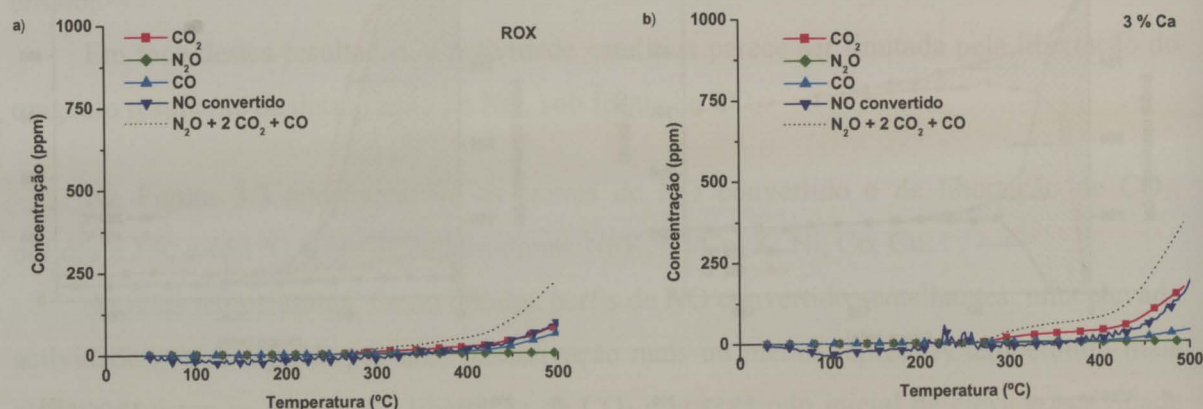


Figura 3.4 - Distribuição de produtos obtida sobre os diferentes catalisadores, nos ensaios de redução de NO a temperatura programada. a) Suporte (ROX); b) 3%Ca; c) 3%Mn; d) 3%Cu; e) 3%Co; f) 3%Ni; g) 3%K; h) 3%Ni/3%K; i) 3%Ni/Cu.

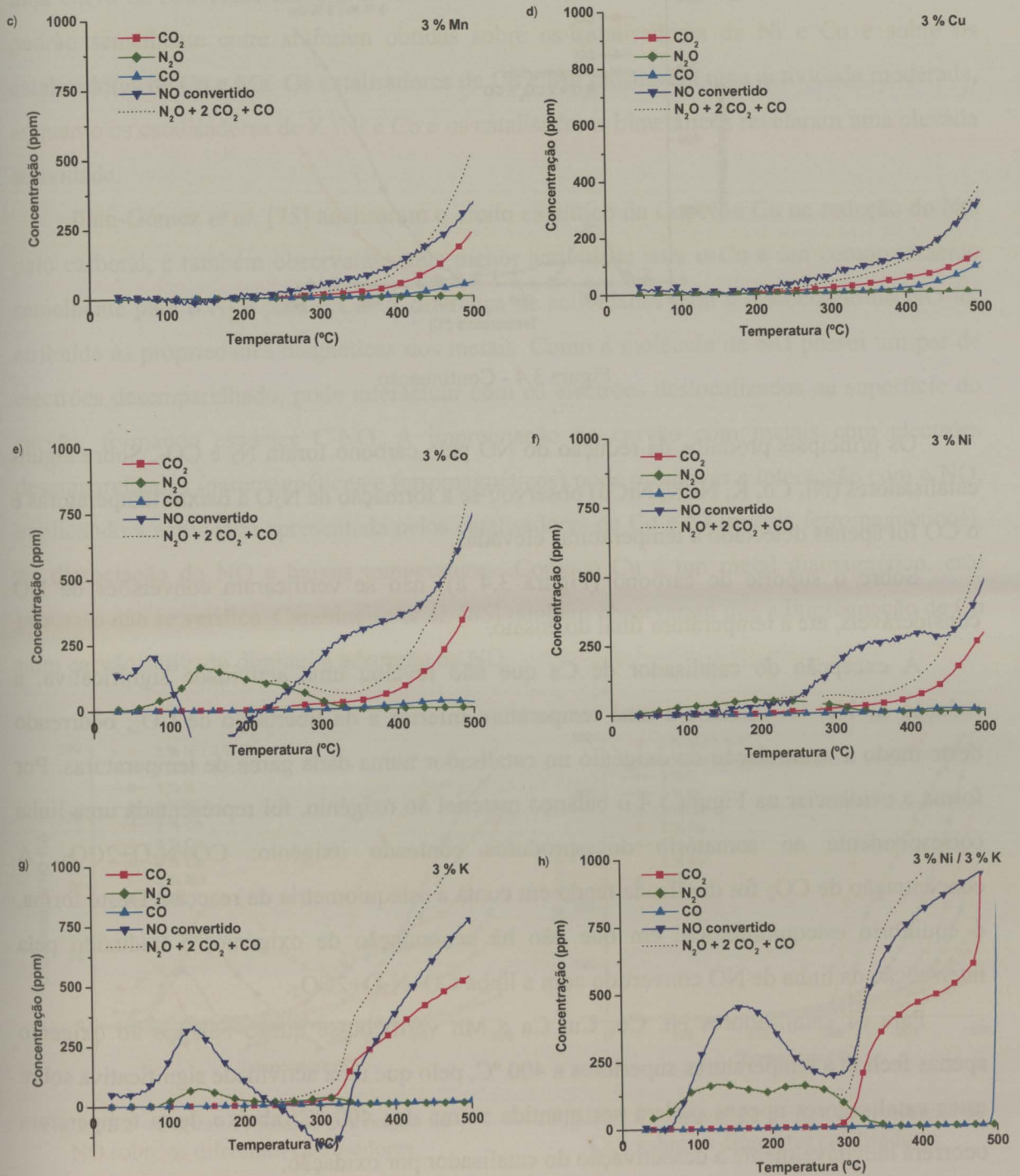


Figura 3.4 - Continuação.

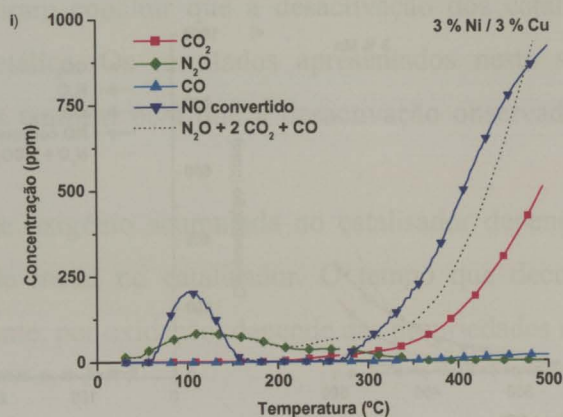


Figura 3.4 - Continuação.

Os principais produtos da redução do NO pelo carbono foram  $N_2$  e  $CO_2$ . Sobre alguns catalisadores (Ni, Co, K, Ni/K, NiCu) observou-se a formação de  $N_2O$  a baixas temperaturas e o CO foi apenas detectado a temperaturas elevadas.

Sobre o suporte de carbono (Figura 3.4 a)) não se verificaram conversões de NO consideráveis, até à temperatura final do ensaio.

À excepção do catalisador de Ca que não revelou uma actividade significativa, a redução de NO foi iniciada a uma temperatura inferior à da libertação de  $CO_2$ , ocorrendo deste modo a acumulação de oxigénio no catalisador numa dada gama de temperaturas. Por forma a evidenciar na Figura 3.4 o balanço material ao oxigénio, foi representada uma linha correspondente ao somatório dos produtos contendo oxigénio:  $CO+N_2O+2CO_2$ . A concentração de  $CO_2$  foi duplicada tendo em conta a estequiometria da reacção. Desta forma, o equilíbrio estequiométrico, em que não há acumulação de oxigénio, é traduzido pela intersecção da linha de NO convertido com a linha  $CO+N_2O+2CO_2$ .

Para os catalisadores Ni, Co, Cu, Ca e Mn verificou-se que o balanço ao oxigénio apenas fechou a temperaturas superiores a 400 °C, pelo que uma actividade significativa sobre estes catalisadores apenas poderá ser mantida acima dos 400 °C; abaixo desta temperatura ocorrerá inevitavelmente a desactivação do catalisador por oxidação.

Os sistemas cujo balanço ao oxigénio fechou abaixo dos 350 °C foram aqueles que não desactivaram completamente nos ensaios isotérmicos a 350 °C (catalisadores bimetálicos e catalisador de K).

Na Figura 3.5, comparam-se as curvas TPRea de conversão de NO sobre os diferentes catalisadores. Em conformidade com resultados publicados [78], o catalisador de Ca não revelou uma actividade significativa para a quimissorção dissociativa de NO, tendo-se obtido

uma curva de conversão análoga à obtida sobre o suporte não impregnado. Curvas com um padrão semelhante entre si foram obtidas sobre os catalisadores de Ni e Co e sobre os catalisadores de Cu e Mn. Os catalisadores de Cu e Mn mostraram uma actividade moderada, enquanto os catalisadores de K, Ni e Co e os catalisadores bimetálicos revelaram uma elevada actividade.

Illán-Gómez *et al.* [75] analisaram o efeito catalítico do Co, Ni e Cu na redução do NO pelo carbono, e também observaram uma menor actividade para o Cu e um comportamento semelhante para o Ni e para o Co. A diferença de actividades para a dissociação do NO foi atribuída às propriedades magnéticas dos metais. Como a molécula de NO possui um par de electrões desemparelhado, pode interagir com os electrões deslocalizados na superfície do carvão, formando espécies C-NO. A impregnação do carvão com metais com electrões desemparelhados (paramagnéticos e ferromagnéticos) pode promover a interacção com o NO, explicando a actividade apresentada pelos catalisadores de Co e Ni (metais ferromagnéticos), na dissociação do NO a baixas temperaturas. Como o Cu é um metal diamagnético, este processo não se verifica. Carabineiro *et al.* [85] também observaram que a impregnação de Cu num carvão activado diminui a adsorção de NO.

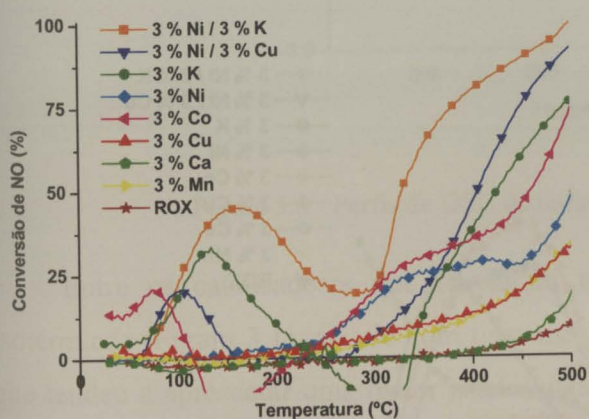


Figura 3.5 - Curvas TPRea de conversão de NO sobre os diferentes catalisadores.

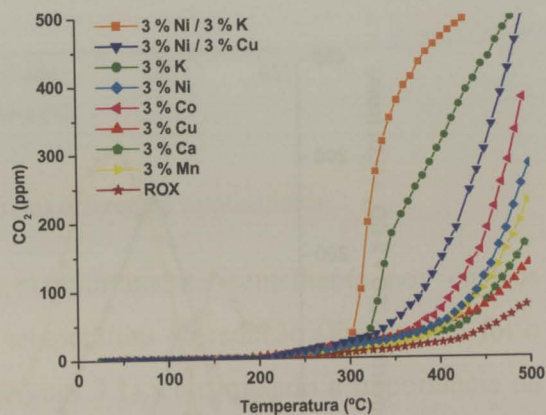


Figura 3.6 - Curvas de TPRea de libertação de CO<sub>2</sub> sobre os diferentes catalisadores.

Para os catalisadores de K e Co registaram-se conversões de NO “negativas” devido à dessorção de NO. Com base na gama de temperaturas de dessorção, constata-se que a adsorção de NO sobre o Co é menos forte que a adsorção no K. Lee *et al.* [141, 167, 171] referiram a formação de nitritos e nitratos, sobre adsorventes de carvão activado impregnado com KOH.

Na Figura 3.6 apresentam-se as curvas de libertação de  $\text{CO}_2$  obtidas sobre os diferentes catalisadores nos ensaios TPRea. As formulações contendo K foram as que se revelaram mais eficientes para a transferência de oxigénio, tendo-se detectado a formação de  $\text{CO}_2$  a temperaturas mais baixas e uma maior concentração deste gás no efluente do reactor.

Sobre os diferentes catalisadores monometálicos, à excepção do catalisador de K, foram registadas concentrações semelhantes de  $\text{CO}_2$  a  $350^\circ\text{C}$ , tal como nos ensaios isotérmicos.

Verificou-se que a presença de dois metais no catalisador (Ni/K e Ni/Cu) promoveu de forma significativa a libertação de  $\text{CO}_2$ , contribuindo assim para a estabilização do catalisador a uma temperatura mais baixa.

Na Figura 3.7, representa-se  $\text{NO}_{\text{convertido}} - (2\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2\text{O})$  em função da temperatura, de modo a evidenciar o balanço material ao oxigénio no decurso dos ensaios TPRea sobre os diferentes catalisadores. Valores positivos de  $\text{NO}_{\text{convertido}} - (2\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2\text{O})$  traduzem portanto uma acumulação de oxigénio no catalisador. A altas temperaturas foram obtidos valores negativos, devido à libertação de oxigénio acumulado a baixas temperaturas e à decomposição de grupos funcionais existentes na superfície do carvão. Sobre o catalisador de Co obtiveram-se também valores negativos a baixas temperaturas devido à dessorção de NO previamente adsorvido.

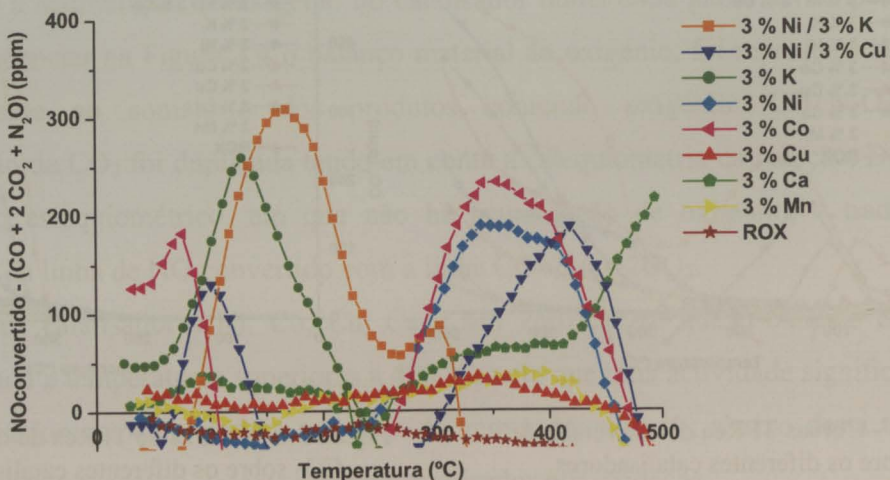


Figura 3.7 - Balanço material ao oxigénio no decurso dos ensaios TPRea sobre os diferentes catalisadores.

Com base nos balanços materiais efectuados ao oxigénio, verifica-se que, abaixo de  $400^\circ\text{C}$ , a actividade dos catalisadores Cu, Ni, Co, Ca e Mn é limitada pela remoção do oxigénio resultante da dissociação do NO; enquanto que para catalisadores contendo K, a

actividade registada acima de ~310 °C parece ser limitada pela quimissorção dissociativa do NO.

### 3.3.1.3. Redução a temperatura programada

A facilidade com que os metais são reduzidos, foi analisada através de ensaios de redução dos catalisadores, acompanhados por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Na Figura 3.8 apresentam-se os perfis de DSC obtidos. O pico em cada uma das curvas corresponde ao calor libertado durante a redução do metal; a temperatura do máximo do pico foi usada como indicador da facilidade de redução do metal.

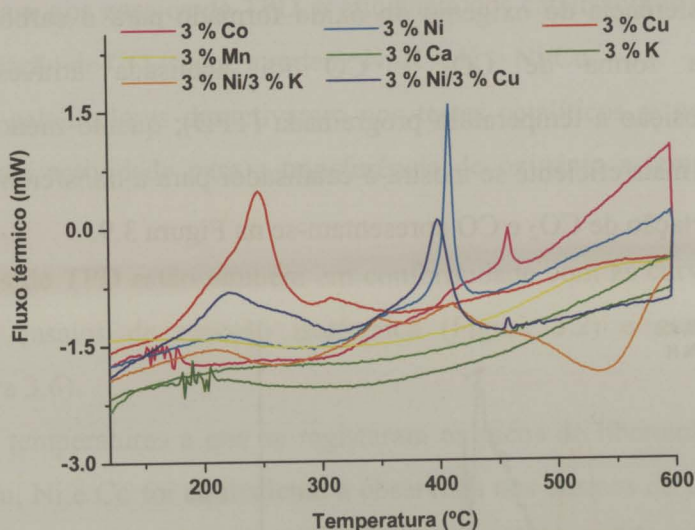


Figura 3.8 - Perfis de DSC de redução dos diferentes catalisadores.

Entre os catalisadores que revelaram um comportamento semelhante nos ensaios isotérmicos (Figura 3.1), aquele com uma menor temperatura de redução (Figura 3.8) foi o que tendeu a apresentar uma maior estabilidade (Figura 3.1), confirmando a importância da etapa de redução do metal no desempenho do catalisador.

Para os sistemas bimetálicos (Ni/K e Ni/Cu) observou-se uma diminuição na temperatura de redução dos metais de transição.

Através de ensaios de adsorção de NO e CO seguidos por meio de técnicas de infravermelho, Wang *et al.* [172] e Guglielmonotti *et al.* [173] evidenciaram que a adição de K a metais de transição induz uma transferência de carga para o metal, facilitando a sua redução. Carley *et al.* [161] verificaram, por XPS, que a adição de metais alcalinos a superfícies de Ni(110)-O promove a redução do NiO. Wang *et al.* [172] deduziram, a partir de

resultados de XPS, que a presença de Cu favorece a redução do Fe na forma  $\alpha$ -FeOOH. Este efeito foi atribuído ao aumento da condutividade eléctrica do  $\alpha$ -FeOOH mediante a adição do Cu. A diminuição da temperatura de redução do Ni na formulação Ni/Cu pode ainda ser promovida pela quimissorção de H<sub>2</sub> nos centros de Cu reduzidos a menor temperatura.

Na Figura 3.8, observa-se um aumento do fluxo térmico no final do ensaio, devido à gaseificação do carbono em H<sub>2</sub> catalisada pelas diferentes fases activas.

### 3.3.1.4. Dessorção a temperatura programada

Durante a reacção NO/carbono o metal é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono. A facilidade de transferência do oxigénio do óxido formado para o carbono, e sua posterior libertação sob a forma de CO<sub>2</sub> e CO foi analisada através de ensaios de desorção/decomposição a temperatura programada (TPD); quanto menor a temperatura de libertação de CO<sub>2</sub>, mais eficiente se mostra o catalisador para a transferência de oxigénio. Os perfis TPD de libertação de CO<sub>2</sub> e CO apresentam-se na Figura 3.9.

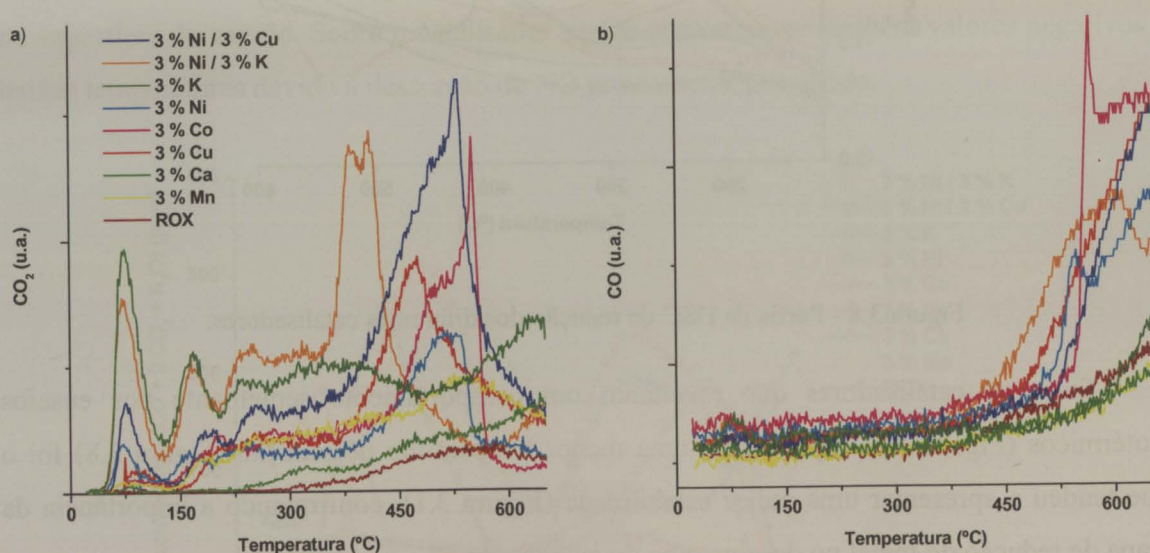


Figura 3.9 - Perfis TPD de libertação de CO e CO<sub>2</sub> a partir dos diferentes catalisadores.  
a) libertação de CO; b) libertação de CO<sub>2</sub>.

A libertação de CO foi detectada a temperaturas superiores à temperatura a que teve início a libertação de CO<sub>2</sub>. O catalisador de K foi o que revelou uma maior selectividade para a formação de CO<sub>2</sub>, ou seja, um maior quociente CO<sub>2</sub>/CO.

A ordem de temperaturas de redução obtida nos ensaios de DSC (Figura 3.8) não corresponde exactamente à ordem de temperaturas a que se registaram os picos de libertação de CO<sub>2</sub> a partir dos diferentes catalisadores. Contrariamente aos ensaios de DSC, foi sobre o catalisador Ni/K que se obteve o pico TPD a menor temperatura, e foi também este o catalisador que revelou um melhor desempenho nos testes catalíticos de redução de NO a 350 °C. Nos ensaios de DSC, foi sobre os catalisadores de Cu que se registaram os picos de redução a menor temperatura.

Da análise das Figuras 3.1 e 3.9, verifica-se que o desempenho dos catalisadores nos testes catalíticos a 350 °C está correlacionado com a facilidade de remoção de oxigénio do catalisador. Com base nos ensaios de TPD, a eficiência dos catalisadores para a transferência de oxigénio e libertação de CO<sub>2</sub> segue a ordem: Ni/K > K > Ni/Cu.

Os restantes catalisadores desactivaram nos testes catalíticos, e nos ensaios de TPD revelaram uma fraca actividade para a transferência de oxigénio a temperaturas iguais ou inferiores a 350 °C.

Os resultados de TPD estão também em conformidade com as curvas de libertação de CO<sub>2</sub> obtidas nos ensaios de reacção isotérmica (Figura 3.2) e com programação de temperatura (Figura 3.6).

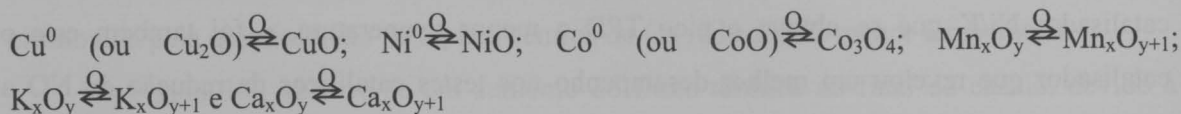
A ordem de temperaturas a que se registaram os picos de libertação de CO<sub>2</sub> sobre os catalisadores de Cu, Ni e Co foi equivalente à observada nos ensaios de DSC de redução dos catalisadores. No entanto, nos ensaios de TPD foram obtidas diferenças de temperatura consideravelmente menores entre os picos de CO<sub>2</sub>, em particular entre o catalisador de Cu e o catalisador de Ni (Temperaturas DSC de redução dos metais: Cu=242 °C; Ni=409 °C; Co=459 °C; Temperaturas TPD de libertação de CO<sub>2</sub>: Cu=472 °C; Ni=521 °C; Co=554 °C).

O desempenho dos catalisadores nos testes catalíticos e os resultados dos ensaios de TPD evidenciam de forma inequívoca a importância da eficiência da remoção do oxigénio dos centros activos.

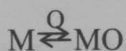
#### 3.3.1.5. Mecanismo da reacção

Tendo em conta mecanismos propostos para reacções de gasificação de carbono [146, 174-176], foi proposto um modelo mecanístico para a redução do NO sobre os diferentes catalisadores.

Durante a reacção NO/carbono, o catalisador participa num mecanismo de transferência de oxigénio, em que o metal é oxidado pelo NO e reduzido pelo carbono. Desta forma, o catalisador incorre num ciclo redox entre dois estados de oxidação:



Genericamente,



Como proposto por Cazorla-Amorós *et al.* [177] para partículas de CaO suportadas em carvão, na superfície do catalisador pode-se considerar a existência de três zonas (Figura 3.10 a):

- A) interface do catalisador com o carbono;
- B) superfície externa do catalisador sem contacto com o carbono;
- C) Perímetro entre as zonas A e B.

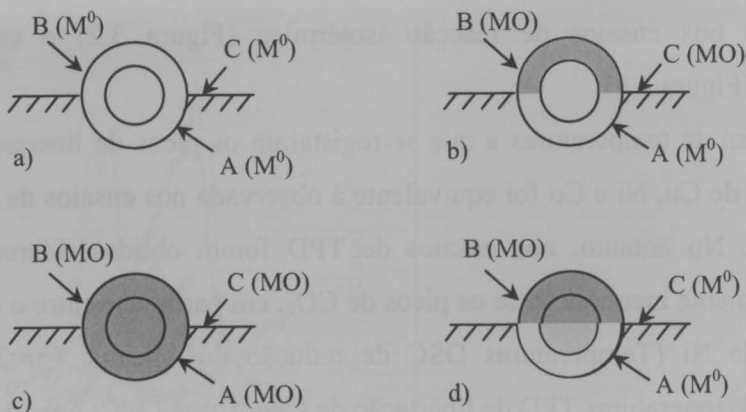


Figura 3.10 - Modelo do mecanismo de transferência de oxigénio. a) diferentes zonas na superfície do catalisador; b), c) e d) diferentes etapas da reacção durante os ensaios TPRea.

A quimissorção dissociativa de NO pode ocorrer nas zonas B e C. Como a baixas temperaturas não é possível a transferência de oxigénio, com o decorrer da quimissorção de NO estas zonas vão sendo oxidadas (Figura 3.10 b)). Quando é atingida a saturação com oxigénio adsorvido a quimissorção deixa de ocorrer.

Como previamente aos ensaios TPRea foi alimentada a mistura reaccional durante uma hora, quando se deu início ao ensaio, a superfície do catalisador já estava possivelmente saturada com oxigénio adsorvido.

O aumento da temperatura promove a quimissorção e a transferência de oxigênio e portanto a partir de uma certa temperatura, o oxigênio acumulado nas zonas B e C pode ser transferido para o seio da partícula ou mesmo para a interface metal/carbono. Desta forma, as zonas B e C ficam menos oxidadas, e pode ocorrer novamente a quimissorção.

O NO entretanto adsorvido pode ainda reagir com o azoto resultante da dissociação do NO, levando à formação de N<sub>2</sub>O que também pode ser dissociado a azoto e oxigênio.

Na sequência dos processos descritos é oxidada toda a partícula do catalisador (Figura 3.10 c)).

A partir de uma certa temperatura, torna-se possível a transferência de oxigênio para o carbono, nas zonas de contacto metal/suporte (zonas B e A).

À medida que a reacção decorre, desenvolve-se um gradiente de concentrações de oxigênio ao longo da partícula; junto ao suporte (zona A), o oxigênio é facilmente transferido, e portanto o catalisador é mantido na forma reduzida. Na superfície externa (zona B) predomina a forma oxidada do catalisador (Figura 3.10 d)).

Durante a reacção, o oxigênio difunde da zona de maior concentração (zona B) para a zona de menor concentração (zona A), e o NO também pode difundir da zona B para a zona C e de C para A, deixando B e C menos ocupados com NO. Desta forma, a temperaturas mais elevadas não se observa a formação de N<sub>2</sub>O, por reacção de NO adsorvido com o azoto resultante da dissociação do NO.

O gradiente de oxigênio nas partículas de catalisador é mantido através da libertação de complexos superficiais carbono-oxigênio, e desta forma a reacção NO-carbono catalisada pelo metal pode prosseguir continuamente, sem desactivação.

A existência de NO na interface metal-carbono é benéfica para a remoção de complexos carbono-oxigênio, pois promove a formação de CO<sub>2</sub> em vez de CO, e torna uma eventual adsorção de CO<sub>2</sub> no catalisador menos estável.

Com base no modelo proposto, a superfície externa do catalisador corresponde à área disponível para a quimissorção do NO, enquanto a interface metal-carbono é determinante para a transferência de oxigênio do catalisador para o carbono.

Como a transferência de oxigênio para o carbono é a etapa de maior energia de activação, a sua velocidade aumenta mais rapidamente com a temperatura do que a velocidade de dissociação de NO, o que é confirmado pelo excesso de produtos contendo oxigênio observado a partir de determinada temperatura. Desta forma, a partir de uma dada

temperatura, a reacção passa a ser limitada pela quimissorção de NO e não pela transferência de oxigénio.

### 3.3.2. METAIS NOBRES

Os resultados obtidos nas secções anteriores sugerem a utilização de um metal nobre, por forma a evitar a desactivação do catalisador por oxidação. Realizaram-se então ensaios adicionais com Pt e Pd. A actividade obtida na redução de NO a 350 °C sobre os catalisadores contendo 3 % de Pt e Pd, é comparada com a actividade obtida sobre os outros catalisadores de igual teor em metal na Figura 3.1. Constata-se que os catalisadores de Pt e Pd, ao contrário dos restantes catalisadores, não sofrem desactivação e apresentam mesmo um período inicial de activação em que os níveis de conversão de NO e a concentração dos produtos da reacção aumentam gradualmente.

Já se referiu que, nas condições de reacção consideradas, os principais produtos da redução do NO pelo carbono são maioritariamente  $N_2$  e  $CO_2$ ; contudo, em conformidade com outros trabalhos [33, 84] sobre os catalisadores de Pt e Pd ocorreu a formação de  $N_2O$  em quantidades consideráveis. Desta forma, embora estes catalisadores sejam muito activos e estáveis na redução de NO, não são suficientemente selectivos, observando-se a formação de  $N_2O$  como subproduto da redução do NO.

Foi então comparado o desempenho dos catalisadores de Pt e Pd na redução de NO e  $N_2O$ . Nas Figuras 3.11 e 3.12, apresentam-se os perfis de conversão de NO e  $N_2O$  obtidos a 350 °C, respectivamente sobre os catalisadores de Pd e Pt, contendo 5 % em metal; nestes ensaios foram alimentados: NO,  $N_2O$  e simultaneamente NO +  $N_2O$ .

Verifica-se que quer a Pt quer o Pd apresentam uma elevada actividade para a redução de NO; contudo, o catalisador de Pt revelou uma maior selectividade em  $N_2$  e um melhor desempenho na redução de  $N_2O$ . Cant *et al.* [33] compararam a actividade e a selectividade em  $N_2$  obtidas na redução de NO sobre catalisadores de Rh, Pt e Pd e referiram que a Pt, para além de mais activa que o Pd a baixas temperaturas, conduz a uma menor formação de  $N_2O$ .

Tendo em conta os resultados obtidos, os estudos subsequentes debruçaram-se sobre os catalisadores de Pt.

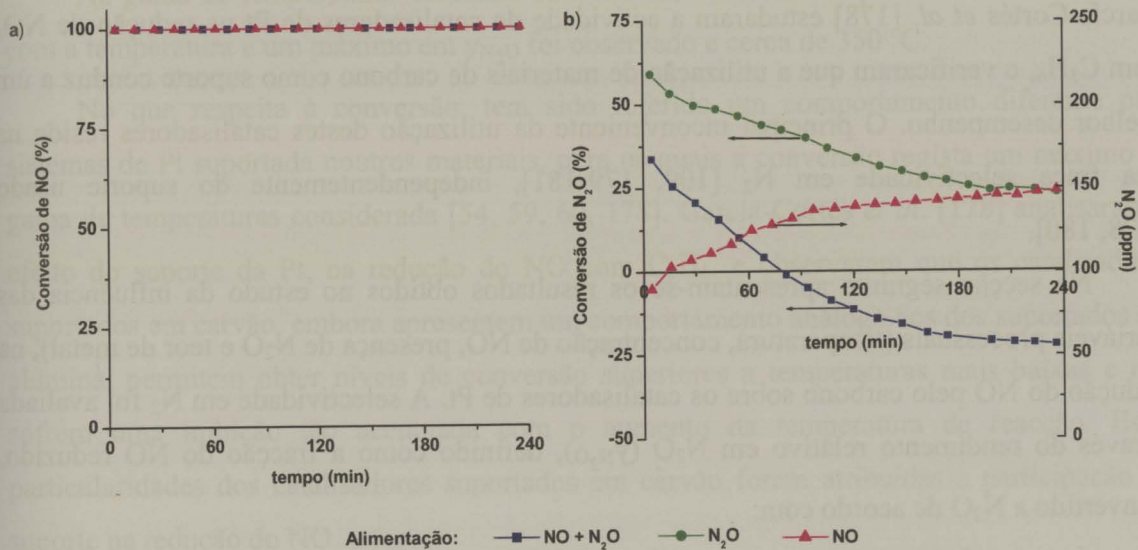


Figura 3.11 - Perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % Pd, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura dos dois gases NO+N<sub>2</sub>O.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

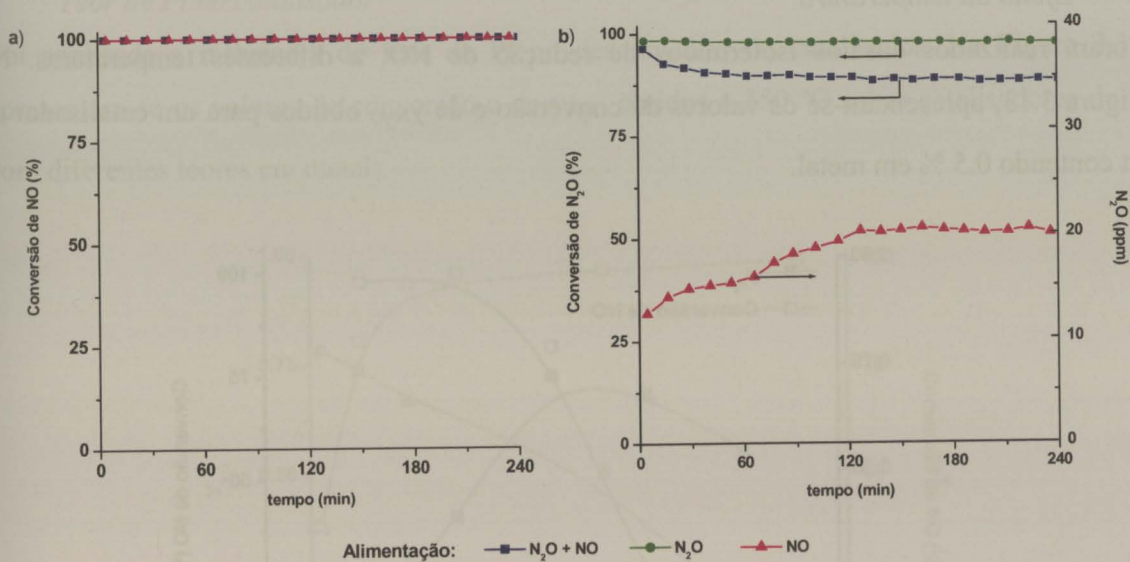


Figura 3.12 - Perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C sobre o catalisador 5 % Pt, alimentando separadamente NO e N<sub>2</sub>O ou a mistura dos dois gases NO+N<sub>2</sub>O.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

### 3.3.2.1. Catalisadores de Pt

García-Cortés *et al.* [178] estudaram a actividade de catalisadores de Pt na redução de  $\text{NO}_x$  com  $\text{C}_3\text{H}_6$ , e verificaram que a utilização de materiais de carbono como suporte conduz a um melhor desempenho. O principal inconveniente da utilização destes catalisadores reside na sua fraca selectividade em  $\text{N}_2$  [109, 179-181], independentemente do suporte usado [178, 180].

Na secção seguinte apresentam-se os resultados obtidos no estudo da influência das variáveis processuais (temperatura, concentração de  $\text{NO}$ , presença de  $\text{N}_2\text{O}$  e teor de metal), na redução do  $\text{NO}$  pelo carbono sobre os catalisadores de Pt. A selectividade em  $\text{N}_2$  foi avaliada através do rendimento relativo em  $\text{N}_2\text{O}$  ( $y_{\text{N}_2\text{O}}$ ), definido como a fracção do  $\text{NO}$  reduzido, convertido a  $\text{N}_2\text{O}$  de acordo com:

$$y_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot \text{N}_2\text{O}}{\text{NO}_{\text{convertido}}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Nestes ensaios quer a conversão de  $\text{NO}$ , quer o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$ , atingiram um valor estacionário ao fim de cerca de 90 min de reacção.

#### *Efeito da temperatura*

Foram realizados ensaios isotérmicos de redução de  $\text{NO}$ , a diferentes temperaturas. Na Figura 3.13, apresentam-se os valores de conversão e de  $y_{\text{N}_2\text{O}}$  obtidos para um catalisador de Pt contendo 0.5 % em metal.

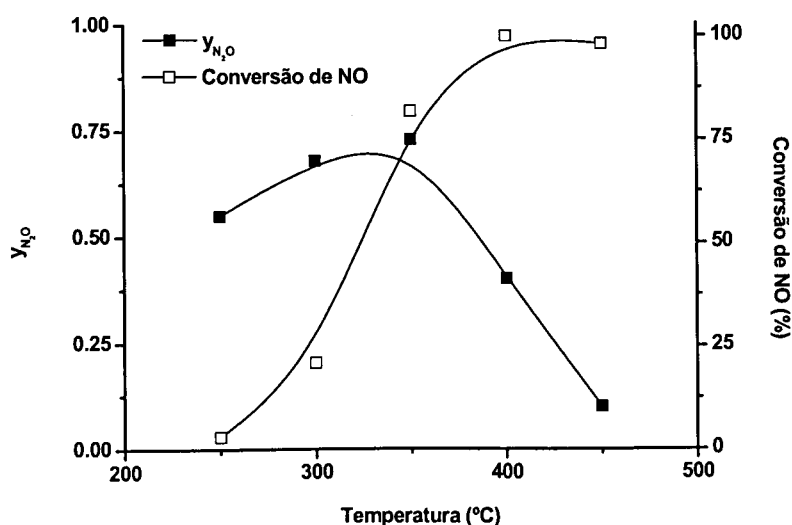


Figura 3.13 - Conversão de  $\text{NO}$  e rendimento relativo em  $\text{N}_2\text{O}$  ( $y_{\text{N}_2\text{O}}$ ) obtidos em estado estacionário a diferentes temperaturas sobre um catalisador de Pt suportado em carvão contendo 0.5 % de metal.

Na gama de temperaturas estudada 250-450 °C, verificou-se que a conversão aumenta com a temperatura e um máximo em  $y_{N_2O}$  foi observado a cerca de 350 °C.

No que respeita à conversão, tem sido referido um comportamento diferente para sistemas de Pt suportada noutros materiais, para os quais a conversão regista um máximo na gama de temperaturas considerada [54, 59, 60, 178]. García-Cortés *et al.* [178] analisaram o efeito do suporte da Pt, na redução do NO com C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, e observaram que os catalisadores suportados em carvão, embora apresentem um comportamento análogo aos dos suportados em alumina, permitem obter níveis de conversão superiores a temperaturas mais baixas e não sofrem uma inibição tão acentuada com o aumento da temperatura de reacção. Estas particularidades dos catalisadores suportados em carvão foram atribuídas à participação do suporte na redução do NO.

Apesar de uma melhor actividade para a redução de NO, os catalisadores de Pt suportados em carbono revelaram também uma fraca selectividade, na gama de temperaturas de interesse (250-350 °C).

#### Teor de Pt no catalisador

Foi analisada a influência do teor de Pt no desempenho do catalisador. Na Figura 3.14, apresentam-se os valores de conversão e de  $y_{N_2O}$  obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Pt com diferentes teores em metal.

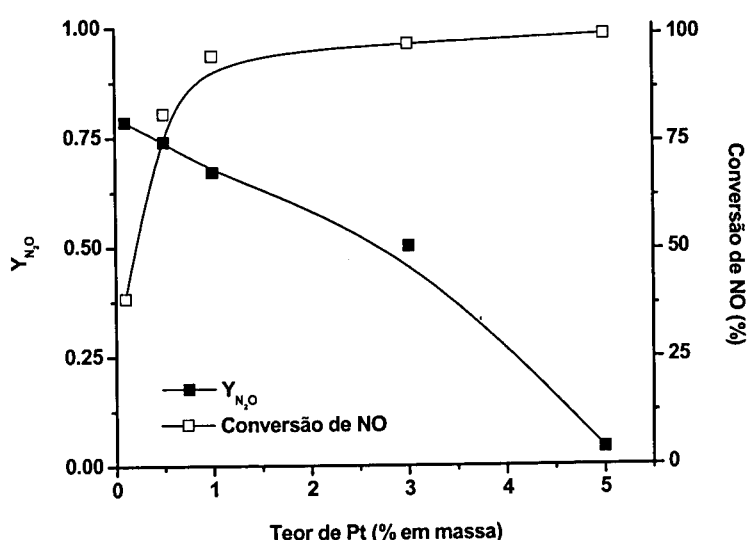


Figura 3.14 - Conversão de NO e rendimento relativo em N<sub>2</sub>O ( $y_{N_2O}$ ) obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Pt com diferentes teores em metal.

Verifica-se que a conversão de NO aumenta com o teor de metal, mas apenas os catalisadores com um teor de Pt igual ou superior a 1 % permitiram alcançar níveis de conversão superiores a 80 %.

A selectividade em  $N_2$  também melhorou com o aumento do teor de metal; no entanto, os catalisadores com menos de 5 % de Pt não se mostraram suficientemente selectivos, observando-se a formação de  $N_2O$  como subproduto da redução de NO.

### Concentração de NO

A influência da concentração de NO no desempenho dos catalisadores foi estudada alimentando diferentes concentrações deste gás, na gama 250-2000 ppm. Na Figura 3.15, apresentam-se em função da concentração de NO a conversão e o  $y_{N_2O}$  obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt.

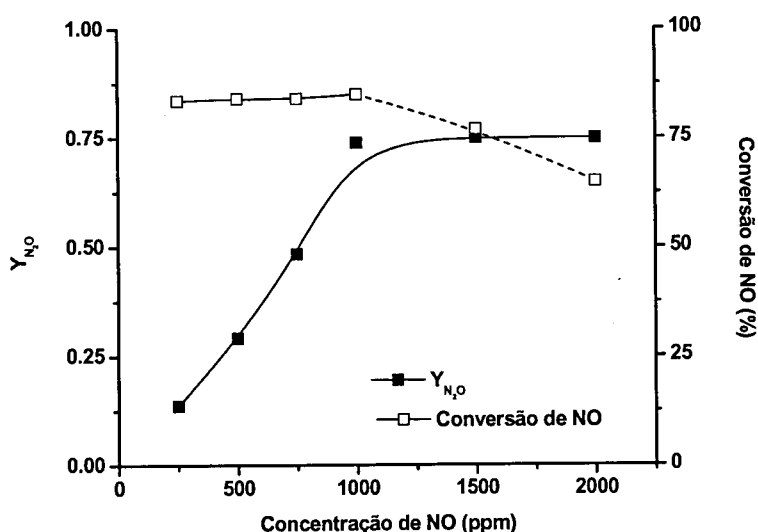


Figura 3.15 - Conversão de NO e  $y_{N_2O}$  obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt, alimentando diferentes concentração de NO.

Até uma concentração de NO de 1000 ppm, foi registada uma conversão de ~83 %, independentemente da concentração alimentada; acima de 1000 ppm o catalisador sofreu uma desactivação, e a conversão diminuiu gradualmente ao longo do tempo de contacto com a mistura reaccional.

Os pontos representados na Figura 3.15, correspondem aos valores de conversão e de  $y_{N_2O}$  registados ao fim de duas horas de reacção; a tracejado destacam-se as situações em que

foi observada a desactivação do catalisador.

Para concentrações de NO entre 250 e 1000 ppm, o  $y_{N_2O}$  aumentou gradualmente, provavelmente devido ao aumento da fracção de centros activos ocupados com NO adsorvido e à consequente diminuição do número de centros livres, disponíveis para a redução do N<sub>2</sub>O.

Para concentrações de NO superiores a 1000 ppm, o  $y_{N_2O}$  permaneceu constante apesar da desactivação registada.

Como a dissociação do NO adsorvido requer a existência de um centro activo livre, a adsorção e a dissociação acabam por competir para mesmos centros activos. Possivelmente, o aumento da concentração de NO acima de 1000 ppm resulta na saturação dos centros de Pt com NO adsorvido, limitando o número de centros disponíveis para a dissociação. Desta forma, a conversão diminui, o  $y_{N_2O}$  permanece constante, e o catalisador tende a desactivar. No capítulo 5, retomaremos este assunto com o estudo do mecanismo da reacção.

#### Adição de N<sub>2</sub>O

Foi analisado o efeito da presença de N<sub>2</sub>O na redução do NO. Na Figura 3.16, apresentam-se os valores de conversão e de  $y_{N_2O}$  obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt, alimentando 1000 ppm de NO e diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O.

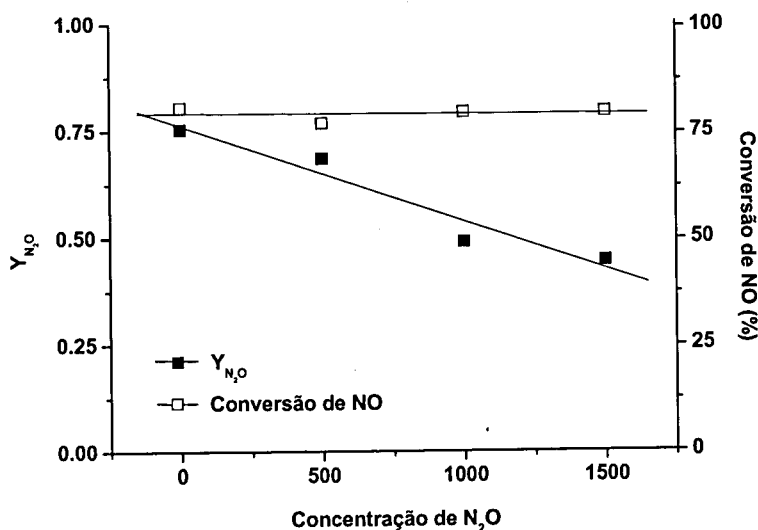


Figura 3.16 - Conversão de NO e  $y_{N_2O}$  obtidos a 350 °C sobre um catalisador contendo 0.5 % de Pt alimentando 1000 ppm de NO e diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O.

Na gama de concentrações considerada [0-1500 ppm], constatou-se que os níveis de conversão de NO são independentes da concentração de N<sub>2</sub>O. No entanto, verificou-se que a adição de N<sub>2</sub>O melhora a selectividade em N<sub>2</sub>, diminuindo o  $y_{N_2O}$ .

O facto da conversão de NO não ser afectada pela adição de N<sub>2</sub>O parece indicar que o NO é preferencialmente adsorvido na Pt, em detrimento do N<sub>2</sub>O. Por outro lado, o aumento da concentração de N<sub>2</sub>O desloca o equilíbrio de adsorção deste gás, aumentando a quantidade de N<sub>2</sub>O adsorvido no catalisador e promovendo desta forma a sua redução.

### 3.3.3. DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR ESTÁVEL E EFICIENTE PARA A REDUÇÃO SIMULTÂNEA DE NO E N<sub>2</sub>O

Apesar da elevada actividade e estabilidade apresentada na redução de NO, os catalisadores de Pt revelaram uma fraca selectividade e baixa actividade na redução de N<sub>2</sub>O. Desta forma, foi considerada a adição de outros metais ao catalisador de Pt, com vista a melhorar o desempenho na redução de N<sub>2</sub>O.

Tendo em conta o bom desempenho do sistema Ni/K na redução N<sub>2</sub>O, foi preparado um sistema trimetálico, contendo Ni, K e Pt. Na Figura 3.17, comparam-se os níveis de conversão simultânea de NO e N<sub>2</sub>O, obtidos a 350 °C sobre as formulações 7%Ni/5%K, 0.5%Pt e 7%Ni/5%K/0.5%Pt. Verifica-se que a introdução de Pt aumenta consideravelmente a

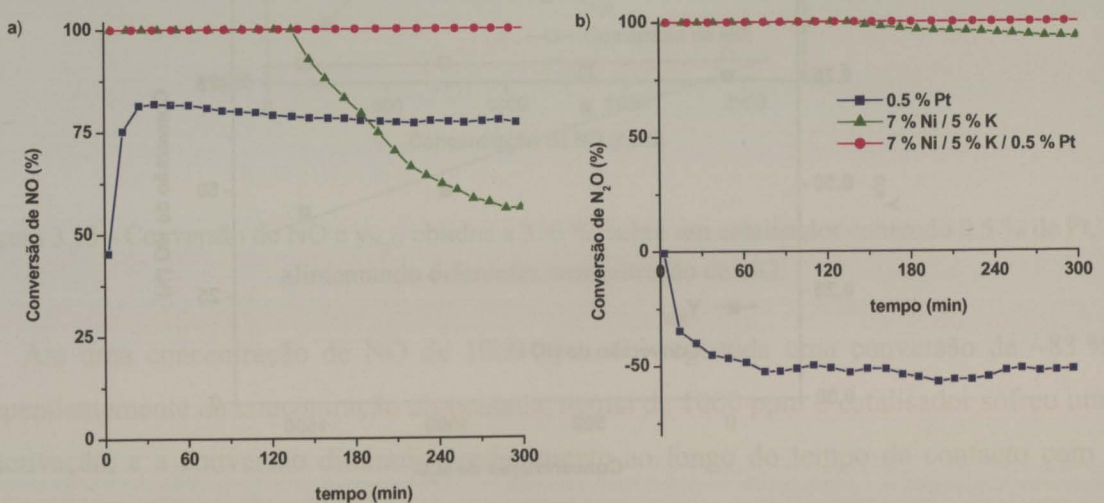


Figura 3.17 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N<sub>2</sub>O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/5%K, 0.5 %Pt e 7%Ni/5%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

actividade e a estabilidade observadas na redução de NO, obtendo-se simultaneamente um nível de conversão de N<sub>2</sub>O ligeiramente superior ao obtido sobre a formulação Ni/K, apesar de, sobre o sistema monometálico de Pt, se ter registado no efluente do reactor uma concentração de N<sub>2</sub>O superior à concentração alimentada.

Por forma a avaliar o efeito de cada metal na formulação trimetálica foram preparados e testados catalisadores bimetálicos, contendo Pt e um dos outros metais, Ni ou K. Na Figura 3.18, comparam-se os níveis de conversão simultânea de NO+N<sub>2</sub>O, obtidos sobre a formulação 7%Ni/0.5%Pt com os obtidos sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal.

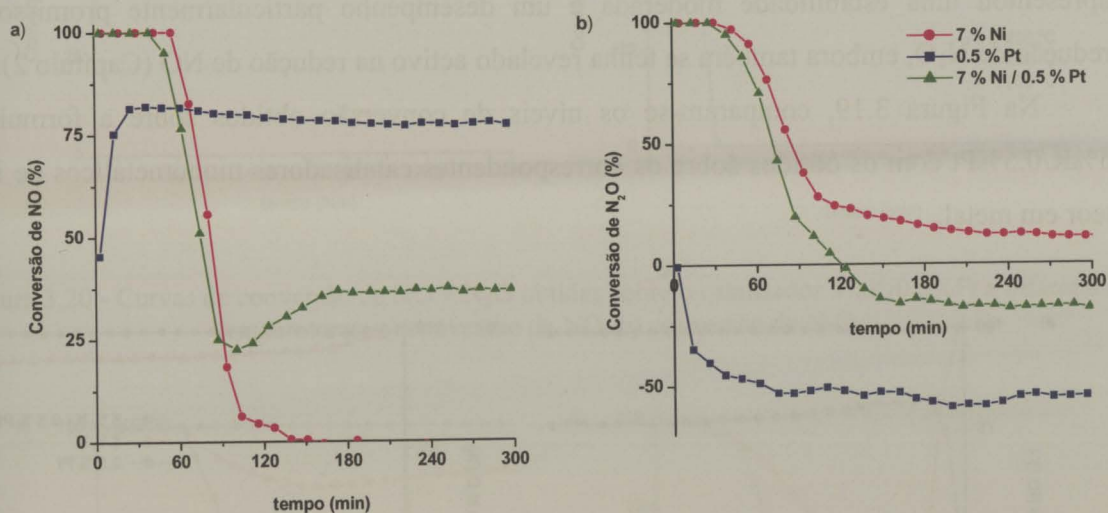


Figura 3.18 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N<sub>2</sub>O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/0.5%Pt, 0.5 %Pt e 7%Ni/. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Apesar de uma actividade inicial elevada, o catalisador 7%Ni/0.5%Pt sofreu uma desactivação análoga à observada sobre o catalisador monometálico de Ni, obtendo-se uma conversão final de NO inferior à do catalisador monometálico de Pt. À semelhança do que se observou sobre o catalisador monometálico de Ni, no catalisador bimetálico 7%Ni/0.5%Pt o Ni também deixa de actuar ao fim de algum tempo, devido à sua oxidação. Ao contrário do K, a presença de Pt no catalisador não permite manter o Ni no estado reduzido; pelo contrário, acelera mesmo a sua oxidação visto ser mais electronegativa; desta forma, o período inicial de

elevada actividade sobre o catalisador bimetálico foi inferior ao registado sobre o catalisador monometálico de Ni. O facto de se ter obtido uma menor conversão de NO sobre o catalisador bimetálico aponta para uma possível diminuição na dispersão da Pt e/ou para que uma fracção das partículas deste metal seja coberta por Ni.

Sobre o catalisador bimetálico foi registada uma conversão de N<sub>2</sub>O intermédia: inferior à obtida sobre o catalisador de Ni, devido à formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução de NO sobre a Pt; e superior à conversão de N<sub>2</sub>O sobre o catalisador de Pt, visto o nível de conversão de NO sobre o catalisador bimetálico ser inferior ao obtido sobre o catalisador de Pt.

Contrariamente ao catalisador monometálico de Ni, o catalisador monometálico de K apresentou uma estabilidade moderada e um desempenho particularmente promissor na redução de N<sub>2</sub>O, embora também se tenha revelado activo na redução de NO (Capítulo 2).

Na Figura 3.19, comparam-se os níveis de conversão obtidos sobre a formulação 5%K/0.5%Pt com os obtidos sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal.

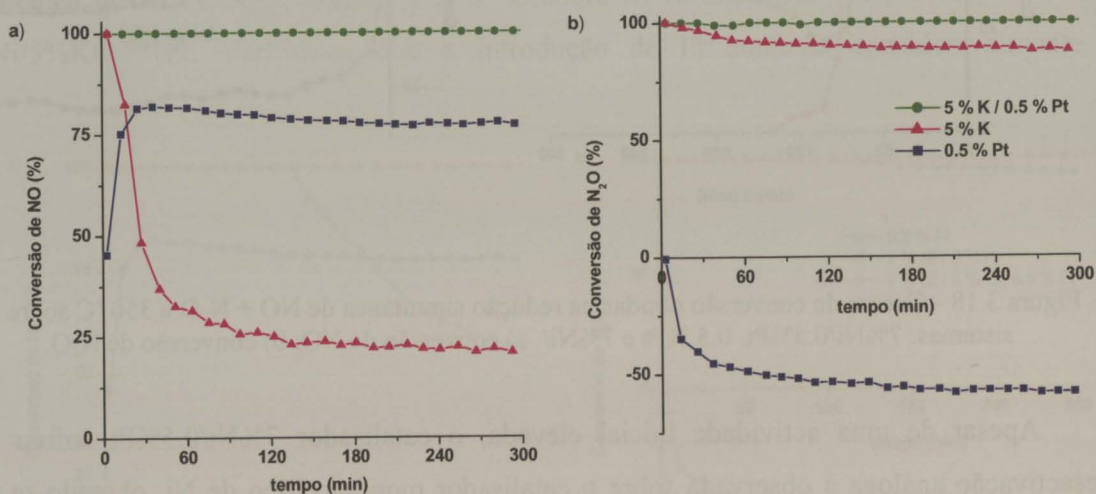


Figura 3.19 - Curvas de conversão obtidas na redução simultânea de NO + N<sub>2</sub>O a 350 °C sobre os sistemas: 7%Ni/0.5%Pt, 0.5 %Pt e 7%Ni/. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

A formulação 5%K/0.5%Pt revelou uma elevada actividade para a redução simultânea de NO + N<sub>2</sub>O. A Figura 3.19 evidencia o efeito de cada metal no catalisador bimetálico; a Pt é muito activa para a redução do NO mas não para o N<sub>2</sub>O; por sua vez o K é particularmente

eficiente para a redução do N<sub>2</sub>O. Testes catalíticos de longa duração (17 horas) confirmaram a boa estabilidade da formulação, nas condições de reacção consideradas.

O desempenho do catalisador 5%K/0.5%Pt foi comparado com o do catalisador 7%Ni/5%K/0.5%Pt, realizando testes catalíticos de redução de NO+N<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas. Nas Figuras 3.20 e 3.21 apresentam-se as curvas de conversão obtidas.

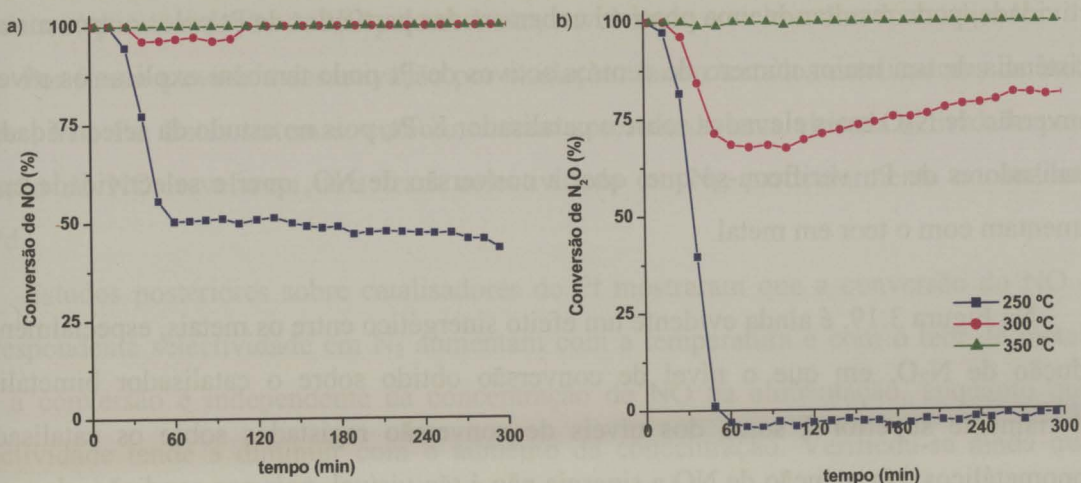


Figura 3.20 - Curvas de conversão de NO + N<sub>2</sub>O obtidas sobre o catalisador 5%K/0.5%Pt a diferentes temperaturas. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

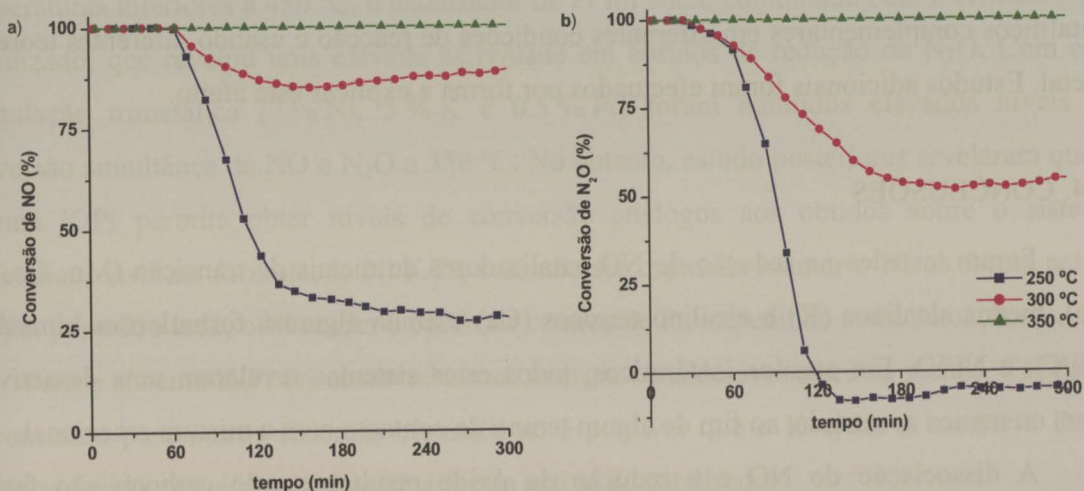


Figura 3.21 - Curvas de conversão de NO + N<sub>2</sub>O obtidas sobre o catalisador 7%Ni/5%K/0.5%Pt a diferentes temperaturas. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Verificou-se que sobre o sistema K/Pt foram obtidos níveis de conversão de NO e N<sub>2</sub>O ligeiramente superiores, embora sobre o sistema trimetálico se tenham observado períodos

iniciais de elevada actividade mais extensos. Desta forma, constatou-se que, na formulação Ni/K/Pt, o K não é capaz de manter o Ni na forma activa ( $\text{Ni}^0$ ), contrariamente ao observado sobre o sistema Ni/K.

Tal como sobre o sistema Ni/Pt foi registada uma menor conversão de NO comparativamente ao catalisador monometálico de Pt, sobre o sistema Ni/K/Pt foi também observada uma menor conversão de NO em relação à formulação K/Pt. Esta diminuição de actividade, pode resultar de uma possível cobertura das partículas de Pt pelos outros metais. A existência de um maior número de centros activos de Pt pode também explicar os níveis de conversão de  $\text{N}_2\text{O}$  mais elevados sobre o catalisador K/Pt, pois no estudo da selectividade dos catalisadores de Pt, verificou-se que, quer a conversão de NO, quer a selectividade em  $\text{N}_2$ , aumentam com o teor em metal.

Na Figura 3.19, é ainda evidente um efeito sinérgico entre os metais, especialmente na redução de  $\text{N}_2\text{O}$ , em que o nível de conversão obtido sobre o catalisador bimetálico é notoriamente superior à soma dos níveis de conversão registados sobre os catalisadores monometálicos. Na redução de NO a sinergia não é tão visível, pois nas condições de reacção da Figura 3.19 elevados níveis de conversão de NO eram já obtidos sobre o catalisador monometálico de Pt.

A existência de um efeito sinérgico entre os metais foi confirmada através de testes catalíticos complementares em diferentes condições de reacção e usando diferentes teores em metal. Estudos adicionais foram efectuados por forma a explicar este efeito.

### 3.4. CONCLUSÕES

Foram testados na redução de NO catalisadores de metais de transição (Mn, Cu, Ni e Co), metais alcalinos (K) e alcalino terrosos (Ca) e ainda algumas formulações bimetálicas (Ni/Cu e Ni/K). Em ensaios isotérmicos, todos estes sistemas revelaram uma desactivação mais ou menos acentuada, ao fim de algum tempo de contacto com a mistura reaccional.

A dissociação do NO e a redução do óxido resultante pelo carbono são factores determinantes no desempenho dos catalisadores, sendo a importância relativa de cada um função da temperatura de reacção.

A análise da distribuição de produtos obtida nos ensaios reaccionais e a caracterização dos catalisadores através de ensaios de TPD e de DSC evidenciaram que a actividade do Ni e do Co é limitada pela transferência do oxigénio, sendo a desactivação observada resultante da

oxidação do catalisador. A fraca actividade apresentada pelo Cu, Ca e Mn deriva também da fraca capacidade destes metais para a dissociação do NO.

Devido à elevada eficiência do K para a dissociação do NO e para a transferência de oxigénio, os catalisadores contendo K foram os que revelaram um melhor desempenho, em particular o sistema Ni/K.

Com base nos ensaios de reacção a temperatura programada, foi proposto um mecanismo para a redução do NO pelo carbono, envolvendo o ciclo redox do catalisador.

Por forma a evitar a desactivação por oxidação, foram testados catalisadores de metais nobres, Pt e Pd. Estes sistemas, embora tenham apresentado uma elevada actividade para a redução do NO, revelaram uma fraca selectividade em N<sub>2</sub>, particularmente o catalisador de Pd.

Estudos posteriores sobre catalisadores de Pt mostraram que a conversão do NO e a correspondente selectividade em N<sub>2</sub> aumentam com a temperatura e com o teor de metal; e que a conversão é independente da concentração de NO na alimentação, enquanto que a selectividade tende a diminuir com o aumento da concentração. Verificou-se ainda que a adição de N<sub>2</sub>O não afecta a conversão do NO, e tende mesmo a aumentar a selectividade em N<sub>2</sub>.

Como não se obtiveram selectividades satisfatórias para teores de Pt abaixo de 5 % e a temperaturas inferiores a 450 °C, o catalisador de Pt foi então combinado com o sistema Ni/K optimizado, que revelou uma elevada actividade em ensaios de redução de N<sub>2</sub>O. Com esta formulação trimetálica (7 % Ni, 5 % K e 0.5 % Pt) foram mantidos elevados níveis de conversão simultânea de NO e N<sub>2</sub>O a 350 °C. No entanto, estudos posteriores revelaram que o sistema K/Pt permite obter níveis de conversão análogos aos obtidos sobre o sistema trimetálico, visto na formulação Ni/K/Pt, o K não ser capaz de manter o Ni na forma activa (Ni<sup>0</sup>) e, por outro lado, o Ni tender a cobrir os centros de Pt, impedindo a sua actuação.

Para o sistema K/Pt foi observada uma sinergia considerável entre os metais. Tal como se constatou para outros sistemas bimetálicos, é possível que o K ajude a manter a Pt no estado reduzido, que é possivelmente a forma activa do catalisador.

## CAPÍTULO 4 - CATALISADORES DE K E Pt

### 4.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo reportam-se os resultados obtidos no estudo da redução de NO e N<sub>2</sub>O sobre catalisadores mono e bimetalicos de Pt e K. Nos ensaios reaccionais efectuados constatou-se que ambos os metais são activos para a redução dos dois gases; no entanto, o K é particularmente activo para a redução do N<sub>2</sub>O, e a Pt para a redução do NO. Desta forma, foi considerada a utilização de um sistema bimetalico de Pt/K, por forma a obter um bom desempenho na redução simultânea dos dois gases. Para além da elevada actividade do catalisador bimetalico a temperaturas relativamente baixas (300-350 °C), foi observado um efeito sinérgico entre os metais, cujo estudo se apresenta na primeira parte deste capítulo. De referir que um efeito sinérgico análogo foi reportado no Capítulo 2 para o sistema de Ni/K, bem como por outros autores, para outras formulações bimetalicas [85, 87]. Em geral o efeito sinérgico observado foi associado à alteração das propriedades redox do sistema [85] e/ou à dispersão das fases activas [85, 87]. Estes dois factores estão, no entanto, relacionados pois a dispersão influencia fortemente a redução do catalisador e a transferência de oxigénio [88]. O aumento da área de contacto com a fase gasosa, na sequência de uma maior dispersão, tende a promover a oxidação do catalisador pelo agente de gaseificação; por outro lado, uma maior dispersão está normalmente associada a uma maior área de contacto catalisador/carvão [182], promovendo assim a redução do catalisador pelo carbono. Zhu *et al.* [97] e Wang *et al.* [162] constataram uma diminuição na temperatura de redução do NiO pelo próprio suporte de carbono, com a diminuição do tamanho das partículas do metal. De forma análoga, Márquez-Alvarez *et al.* [49] também observaram uma diminuição na temperatura de redução de catalisadores de Cu suportados em materiais de carbono, com a diminuição do tamanho das correspondentes partículas de óxido de cobre. Em face do exposto, o ponto de fusão da fase activa e a sua capacidade de "molhar" a superfície do carvão tornam-se factores igualmente importantes, na medida em que afectam a interacção da fase activa com o suporte e consequentemente a correspondente dispersão. Carabineiro *et al.* verificaram que a adição de Ba e V promove a redução do NO pelo carbono devido à existência de uma fase fundida na superfície do carvão [85-87].

Na segunda parte do capítulo é analisada a influência de alguns parâmetros reaccionais e da preparação dos catalisadores, tendo sido ainda optimizados os teores de cada metal no catalisador bimetálico.

## 4.2. EFEITO SINÉRGICO

### 4.2.1. EXPERIMENTAL

#### 4.2.1.1. Preparação de catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente (descrito na Secção 2.2.1.1), usando como suporte um carvão activado (NORIT ROX 0.8) e como precursor de Pt e K, respectivamente, o ácido hexacloroplatínico (Alfa Aesar) e o nitrato de potássio (Merck). Foram preparados catalisadores mono e bimetálicos com diferentes teores em cada uma das fases metálicas. Na preparação das formulações bimetálicas, a impregnação foi efectuada em duas etapas: primeiro foi introduzida no suporte a Pt e só depois da decomposição do respectivo precursor (em  $N_2$  (150 mL<sub>PT</sub>/min) durante 3 horas a 350 °C) foi impregnado o K.

De uma forma genérica, os catalisadores são referidos pelo(s) metal(metals) e respectivo(s) teor(es) em massa, por exemplo 5%K/0.5%Pt catalisador bimetálico contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt.

#### 4.2.1.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na instalação dedicada (descrita no Anexo B), alimentando 1 000 ppm de NO e/ou 500 ppm de  $N_2O$  diluídos em He, a uma velocidade espacial (GHSV) de 15 000 h<sup>-1</sup>. Duas séries de ensaios foram realizadas, seguindo os protocolos previamente descritos na Secção 2.3.1.2:

*Reacção a temperatura programada* (TPRea): em que o catalisador foi aquecido a 2.5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C;

*Reacção isotérmica*: em que o leito de catalisador foi mantido a diferentes temperaturas.

Previamente aos ensaios reaccionais, os catalisadores foram reduzidos *in situ* em 5 %  $H_2$  diluído em He (150 mL<sub>PT</sub><sup>f</sup>/min), seguindo o protocolo previamente descrito na Secção 2.3.1.2.

#### 4.2.1.3. Caracterização

Na instalação TPD/TPR [152] com análise por espectrometria de massa, foram realizados ensaios de redução a temperatura programada (TPRed). Nestes ensaios, os catalisadores (150 mg) foram reduzidos numa corrente de 5 %  $H_2$  diluído em He (20 mL<sub>PT</sub>/min), sendo os

<sup>f</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

picos de consumo de  $H_2$  seguidos por espectrometria de massa (sinal  $m/z=2$ ); os sinais  $m/z=28$  e  $44$  foram também monitorizados por forma a acompanhar, respectivamente, a libertação de  $CO$  e  $CO_2$  durante a redução dos catalisadores.

A dispersão da  $Pt$  foi determinada por quimissorção de  $H_2$  à temperatura ambiente num analisador automático (Coulter Omnisorp 100CX). Foi utilizado o método estático, que envolve a obtenção de duas isotérmicas de adsorção; a partir da primeira foi calculada a quantidade total de  $H_2$  adsorvido, extrapolando a parte linear da isotérmica de adsorção até pressão zero. *In situ* após a primeira isotérmica, a amostra foi desgasificada e efectuada uma segunda isotérmica de adsorção, a partir da qual foi determinada a quantidade de  $H_2$  adsorvido reversivelmente, novamente por extrapolação da parte linear da isotérmica até pressão zero.

A quantidade de  $H_2$  adsorvido irreversivelmente foi obtida por diferença entre a quantidade total de gás adsorvido e a quantidade de gás adsorvido reversivelmente. No cálculo da dispersão metálica, foi considerada uma razão estequiométrica  $H/Pt_s$  unitária (em que  $Pt_s$  representa um átomo de  $Pt$  na superfície).

Como se verificou ser desprezável a adsorção irreversível de  $H_2$  no suporte à temperatura ambiente, não foi efectuada qualquer correcção para a adsorção no suporte.

A dispersão de  $K$  foi determinada por quimissorção de  $CO_2$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , assumindo uma relação estequiométrica de  $CO_2/(K_2O)_s=1$  (em que  $(K_2O)_s$  representa um centro activo de  $K$  na superfície) [76, 95]. Estes ensaios foram efectuados pelo método dinâmico, na instalação TPD/TPR [152]; pequenos volumes de  $CO_2$  ( $25\ \mu\text{L}$ ) foram injectados no gás de arraste ( $25\ \text{mL}_{PT}/\text{min}$  de  $He$ ), sendo o  $CO_2$  à saída do leito catalítico analisado continuamente por espectrometria de massa (sinal  $m/z=44$ ).

A quantidade de  $CO_2$  adsorvido foi determinada através do somatório das diferenças entre a área do pico de  $CO_2$  correspondente ao volume sucessivamente injectado e a área do pico registado após cada injeção.

Não foi efectuada qualquer correcção para a adsorção de  $CO_2$  no suporte, visto ter-se verificado ser desprezável nas condições dos ensaios.

Previamente aos ensaios de quimissorção de  $H_2$  e  $CO_2$ , as amostras foram reduzidas, de acordo com o protocolo usual, anteriormente descrito.

## 4.2.2. RESULTADOS

## 4.2.2.1. Ensaio isotérmico

Nas Figuras 4.1 e 4.2 apresentam-se, respectivamente, para os catalisadores monometálicos de K e Pt (5 % K e 0.1 % Pt) os perfis de conversão de NO e N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C, alimentando: NO, N<sub>2</sub>O ou a mistura dos dois gases, NO+N<sub>2</sub>O.

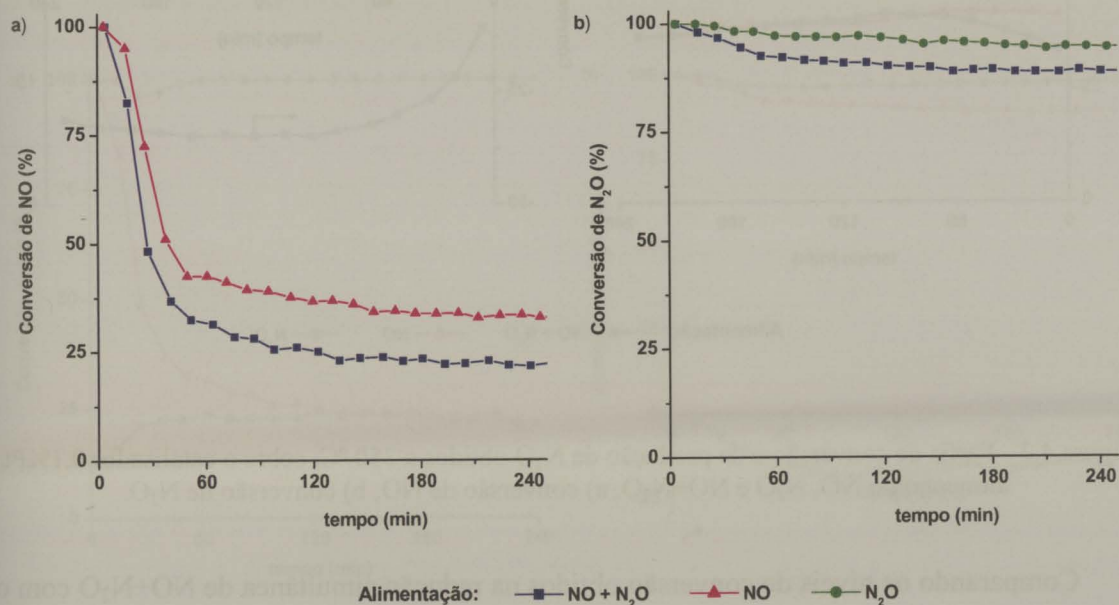


Figura 4.1 - Perfis de conversão obtidos a 350 °C, sobre o catalisador 5%K, alimentando NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Nas condições dos ensaios, os principais produtos da redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono foram o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, excepto para o catalisador monometálico de Pt, sobre o qual foi observada a formação de uma grande quantidade de N<sub>2</sub>O, como subproduto da redução do NO.

Ambos os catalisadores monometálicos revelaram uma actividade significativa para a redução quer do NO quer do N<sub>2</sub>O; no entanto o catalisador de Pt mostrou-se particularmente activo na redução de NO, enquanto que o catalisador de K apresentou um melhor desempenho na redução do N<sub>2</sub>O. Apesar da considerável actividade dos catalisadores monometálicos, o catalisador de Pt foi pouco selectivo em N<sub>2</sub> e o catalisador de K sofreu uma desactivação gradual ao longo dos ensaios.

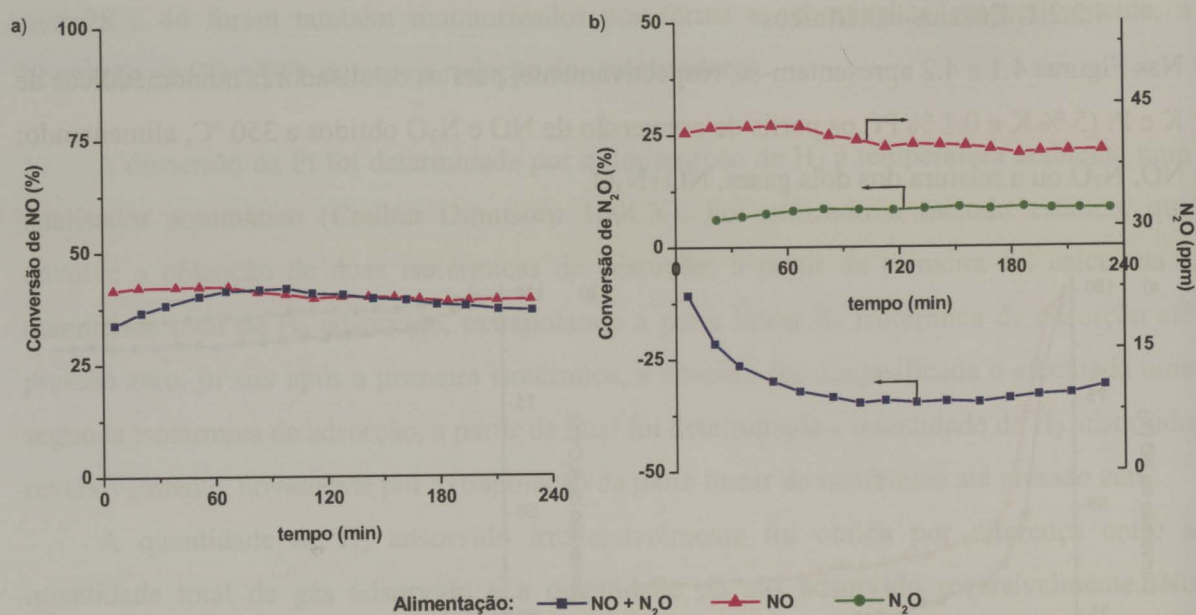


Figura 4.2 - Perfis de conversão e de produção de N<sub>2</sub>O obtidos a 350 °C, sobre o catalisador 0.1%Pt, alimentando NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Comparando os níveis de conversão obtidos na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O com os correspondentes valores obtidos alimentando apenas um dos gases, verifica-se que, para o catalisador de Pt (Figura 4.2), a conversão do N<sub>2</sub>O sofreu um acentuado decréscimo na presença de NO, enquanto a curva de redução do NO permaneceu praticamente inalterada mediante a introdução do N<sub>2</sub>O; sobre o catalisador de K (Figura 4.1), a alimentação simultânea de NO+N<sub>2</sub>O induziu uma diminuição nos níveis de conversão dos dois gases, mas em particular do NO.

No Capítulo 3 (Secção 3.3.2.1), foi estudada a selectividade dos catalisadores de Pt na redução de NO e verificou-se que a selectividade aumenta com a temperatura e com o teor de metal no catalisador, contudo a temperaturas inferiores a 450 °C e para teores de Pt abaixo de 5 % (em massa) não foram obtidas selectividades satisfatórias. Como o K apresenta uma elevada actividade para a redução de N<sub>2</sub>O, a sua adição ao catalisador de Pt permitiu melhorar a selectividade em N<sub>2</sub>. Através da formulação 5%K/0.5%Pt foram mantidos elevados níveis de conversão simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C (Figura 3.19).

Na Figura 4.3, apresentam-se os perfis de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O, obtidos sobre catalisadores contendo 0.1 % de Pt e/ou 5 % de K; comparando os níveis de conversão obtidos sobre os catalisadores monometálicos com os obtidos sobre o catalisador bimetalico, constata-se a existência de um efeito sinérgico, pois sobre a formulação bimetalica foram registados níveis de conversão de NO e N<sub>2</sub>O significativamente superiores à soma das correspondentes conversões obtidas sobre os catalisadores monometálicos.

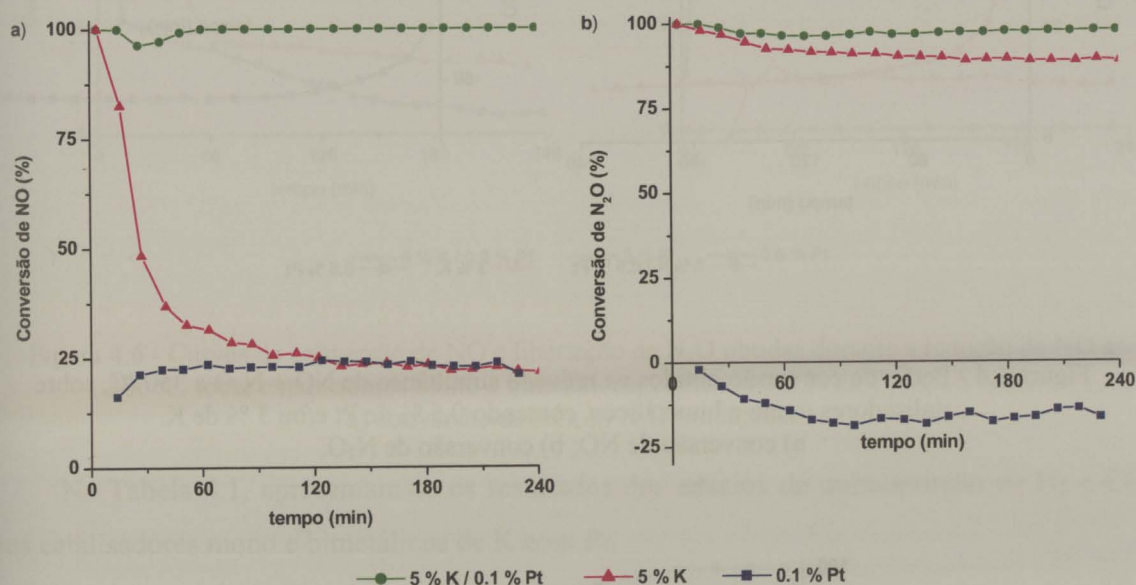


Figura 4.3 – Perfis de actividade obtidos a 350 °C na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O, sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 0.1 % de Pt e/ou 5 % de K.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

O efeito sinérgico entre a Pt e o K foi observado na redução de NO+N<sub>2</sub>O sobre catalisadores bimetalicos contendo diferentes teores de Pt (catalisador 5%K/0.5%Pt, Figura 3.19) e K (catalisador 3%K/0.5%Pt, Figura 4.4); bem como na redução de cada um dos gases individualmente, N<sub>2</sub>O (Figura 4.5) e NO (Figura 4.6).

Na Figura 4.6, verifica-se que a adição de K ao catalisador de Pt não só aumenta a selectividade do catalisador como também a conversão de NO.

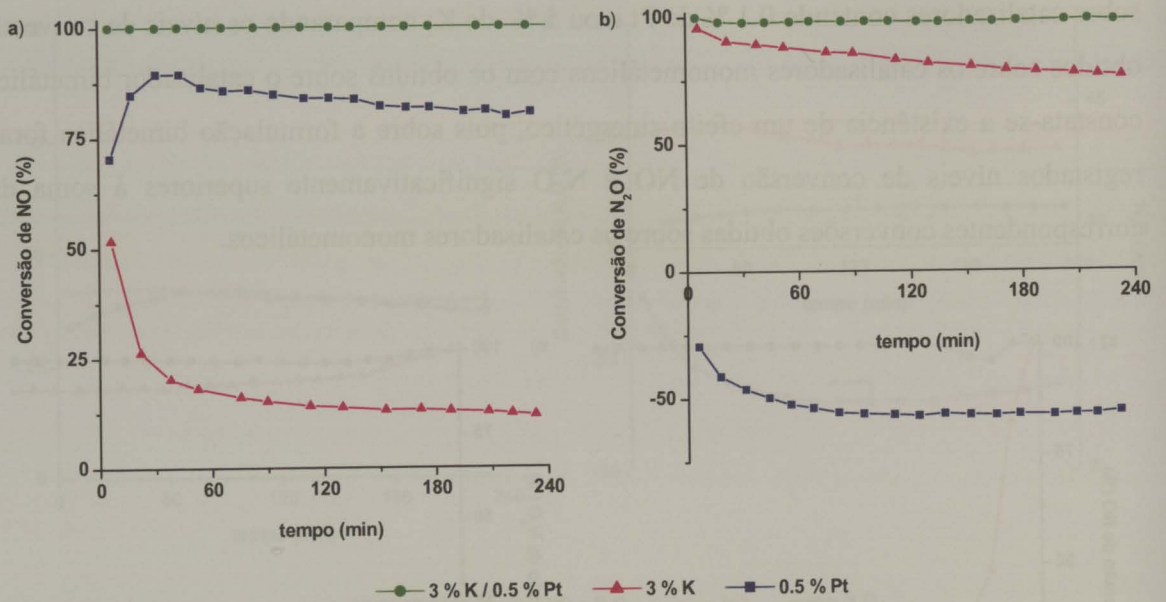


Figura 4.4 - Perfis de conversão obtidos na redução simultânea de NO + N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 3 % de K.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

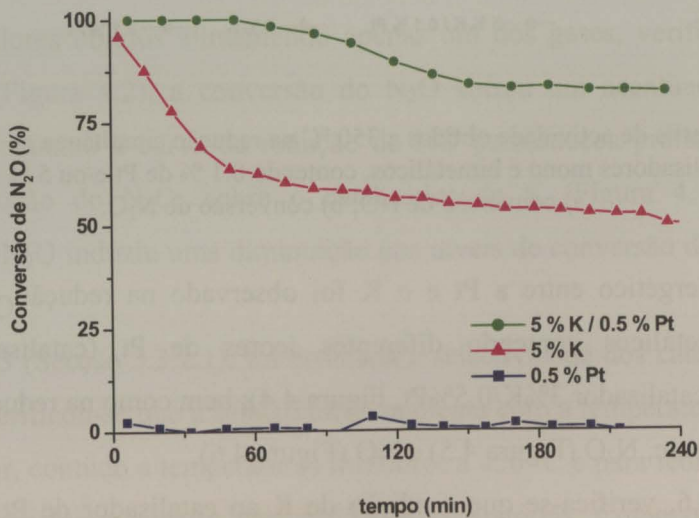


Figura 4.5 - Curvas de conversão de N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % de K.

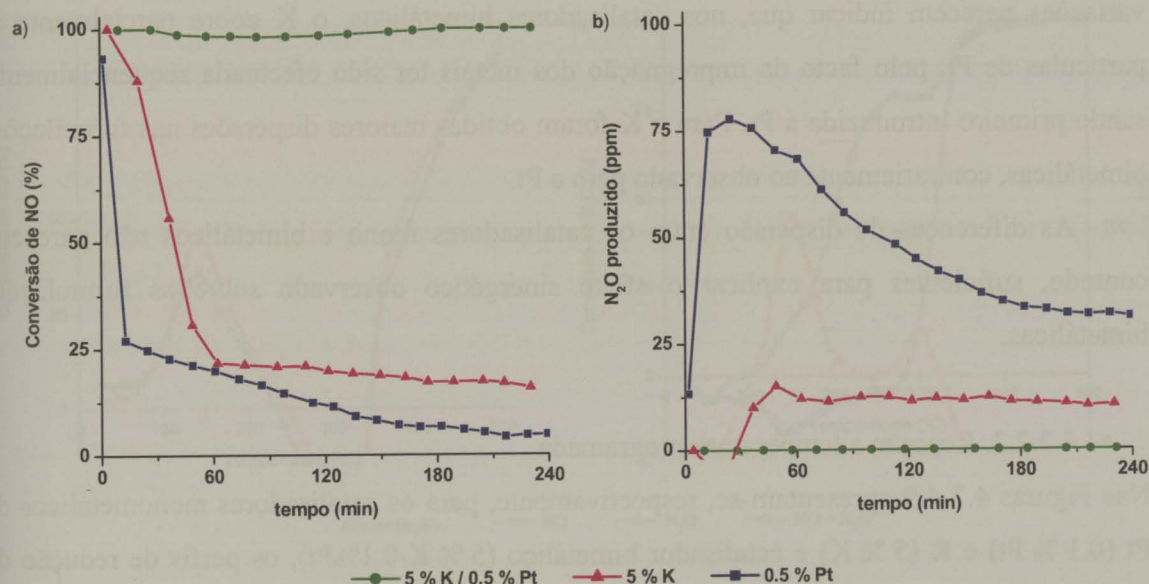


Figura 4.6 - Curvas de conversão de NO e liberação de N<sub>2</sub>O obtidas durante a redução de NO a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % K. a) conversão de NO; b) N<sub>2</sub>O produzido.

Na Tabela 4.1, apresentam-se os resultados dos ensaios de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> nos catalisadores mono e bimetalicos de K e/ou Pt.

Tabela 4.1 – Dispersão de Pt e K em catalisadores mono e bimetalicos.

Amostra	Dispersão de K (%)	Dispersão de Pt (%)
3 % K	4.5	-
5 % K	4.2	-
0.1 % Pt	-	20.1
0.5 % Pt	-	15.0
3 % K / 0.5 % Pt	7.6	12.6
5 % K / 0.5 % Pt	7.4	11.6
5 % K / 0.1 % Pt	5.5	14.3

Para as formulações bimetalicas foram obtidas menores dispersões de Pt, relativamente aos catalisadores monometalicos de igual teor em metal; por outro lado, constatou-se que o

aumento do teor de K nas formulações bimetálicas tende a diminuir a dispersão da Pt. Estas variações parecem indicar que, nos catalisadores bimetálicos, o K cobre parcialmente as partículas de Pt, pelo facto da impregnação dos metais ter sido efectuada sequencialmente, sendo primeiro introduzida a Pt. Para o K foram obtidas maiores dispersões nas formulações bimetálicas, contrariamente ao observado para a Pt.

As diferenças de dispersão entre os catalisadores mono e bimetálicos não parecem, contudo, suficientes para explicar o efeito sinérgico observado sobre as formulações bimetálicas.

#### 4.2.2.2. Reacção a temperatura programada

Nas Figuras 4.7-4.9 apresentam-se, respectivamente, para os catalisadores monometálicos de Pt (0.1 % Pt) e K (5 % K) e catalisador bimetálico (5 % K/0.1%Pt), os perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos nos ensaios TPRea, alimentando: NO, N<sub>2</sub>O ou a mistura dos dois gases, NO+N<sub>2</sub>O.

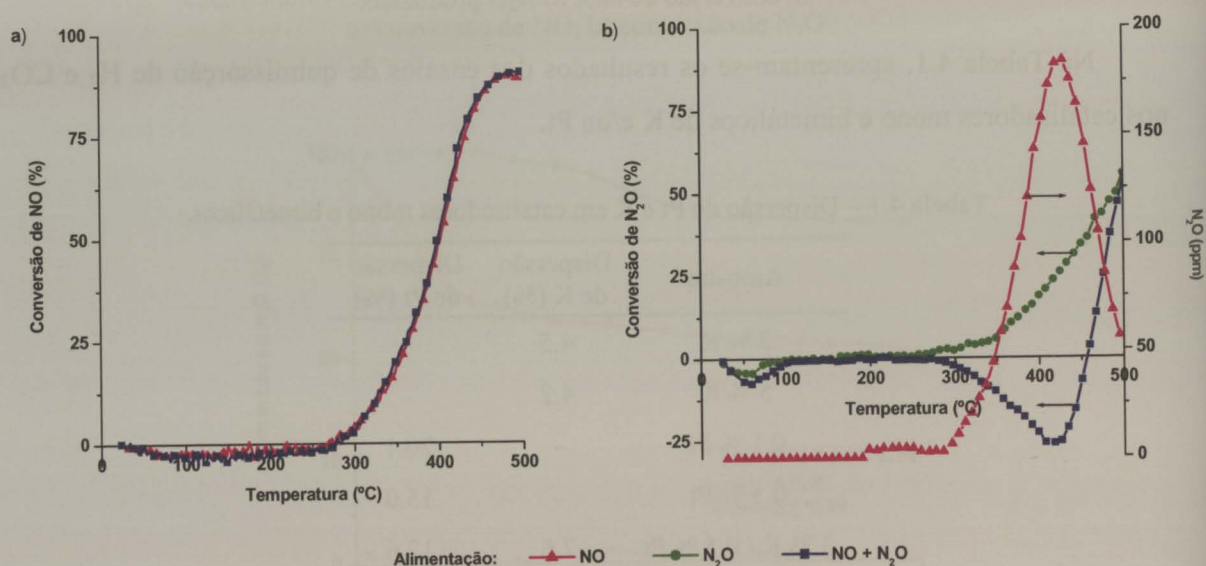


Figura 4.7 – Perfis TPRea de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos sobre o catalisador 0.1%Pt, para diferentes alimentações: NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N<sub>2</sub>O.

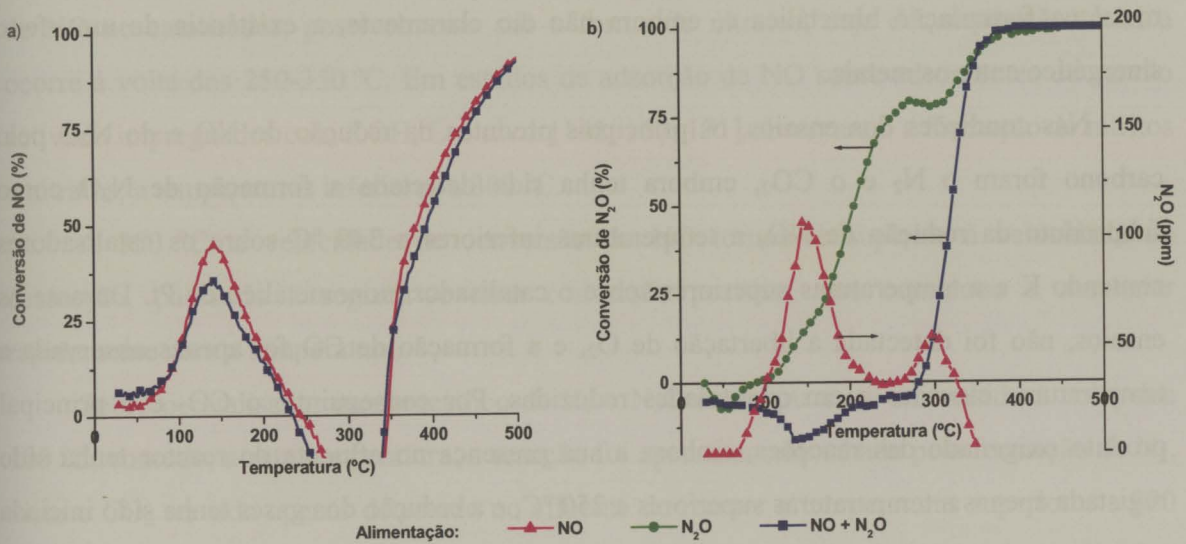


Figura 4.8 - Perfis TPR de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos sobre o catalisador 5%K, para diferentes alimentações: NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N<sub>2</sub>O.

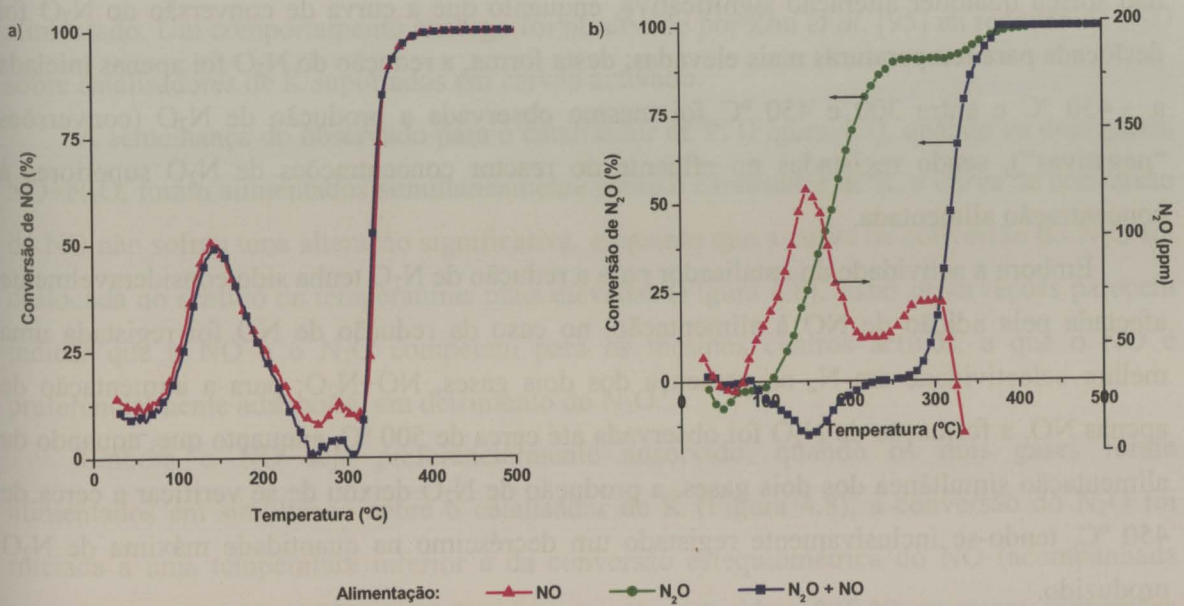


Figura 4.9 - Perfis TPR de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidos sobre o catalisador 5%K/0.1%Pt, para diferentes alimentações: NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. a) conversão de NO; b) conversão e produção de N<sub>2</sub>O.

A análise dos perfis obtidos sobre os diferentes catalisadores evidencia o papel de cada metal na formulação bimetálica e, embora não tão claramente, a existência de um efeito sinérgico entre os metais.

Nas condições dos ensaios, os principais produtos da redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono foram o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, embora tenha sido detectada a formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução de NO, a temperaturas inferiores a 340 °C sobre os catalisadores contendo K e a temperaturas superiores sobre o catalisador monometálico de Pt. Durante os ensaios, não foi detectada a libertação de O<sub>2</sub>, e a formação de CO foi apenas observada a temperaturas elevadas e em quantidades reduzidas. Por conseguinte, o CO<sub>2</sub> é o principal produto oxigenado das reacções, embora a sua presença no efluente do reactor tenha sido registada apenas a temperaturas superiores a 250 °C, e a redução dos gases tenha sido iniciada a temperaturas mais baixas.

Sobre o catalisador de Pt (Figura 4.7), o NO e o N<sub>2</sub>O começaram a ser convertidos a cerca de 300 °C. No entanto, na redução de NO, uma importante fracção do gás foi convertida a N<sub>2</sub>O. Quando o NO e o N<sub>2</sub>O foram alimentados em simultâneo, a curva de conversão do NO não sofreu qualquer alteração significativa, enquanto que a curva de conversão do N<sub>2</sub>O foi deslocada para temperaturas mais elevadas; desta forma, a redução do N<sub>2</sub>O foi apenas iniciada a ~ 450 °C e entre 300 e 450 °C foi mesmo observada a produção de N<sub>2</sub>O (conversões “negativas”), sendo registadas no efluente do reactor concentrações de N<sub>2</sub>O superiores à concentração alimentada.

Embora a actividade do catalisador para a redução de N<sub>2</sub>O tenha sido consideravelmente afectada pela adição de NO à alimentação, no caso da redução de NO foi registada uma melhor selectividade em N<sub>2</sub> na presença dos dois gases, NO+N<sub>2</sub>O; para a alimentação de apenas NO, a formação de N<sub>2</sub>O foi observada até cerca de 500 °C, enquanto que, aquando da alimentação simultânea dos dois gases, a produção de N<sub>2</sub>O deixou de se verificar a cerca de 450 °C, tendo-se inclusivamente registado um decréscimo na quantidade máxima de N<sub>2</sub>O produzido.

Na redução do NO, sobre o catalisador monometálico de K (Figura 4.8), detectou-se a formação de N<sub>2</sub>O a baixas temperaturas (inferiores a 340 °C); entre 250 e 350 °C, foi observada a dessorção de uma quantidade significativa de NO, sendo registadas no efluente do reactor concentrações de NO superiores à alimentada (conversões “negativas”). Com base

na dessorção de NO, infere-se que, a baixas temperaturas, ocorre adicionalmente a adsorção de NO no catalisador, possivelmente sob a forma de nitratos, cuja decomposição térmica ocorre à volta dos 250-350 °C. Em estudos de adsorção de NO sobre adsorventes de carvão activado impregnados com KOH, Lee *et al.* [141, 167, 171] observaram a formação de nitritos e nitratos, a temperaturas inferiores a 300 °C.

A 350 °C, a velocidade de conversão do NO tornou-se superior à velocidade de dessorção, passando a registar-se uma conversão positiva, que continuou a aumentar rapidamente com a temperatura.

Sobre o catalisador monometálico de K, o N<sub>2</sub>O começou a ser convertido à volta dos 100 °C; contudo, a esta temperatura, a reacção foi apenas acompanhada pela formação de N<sub>2</sub>, visto o CO<sub>2</sub> ter sido apenas detectado no efluente do reactor a temperaturas superiores a 300 °C; desta forma, constata-se que entre os 100 e os 300 °C ocorreu a oxidação do catalisador, da qual resultou uma ligeira desactivação, evidenciada na Figura 4.8 pela diminuição da conversão do N<sub>2</sub>O, entre os 275 e os 300 °C; com o início da libertação de CO<sub>2</sub> (300 °C) a actividade catalítica foi recuperada, tornando a observar-se um aumento gradual da conversão com o aumento da temperatura. A cerca de 400 °C, foi atingida a conversão completa do N<sub>2</sub>O alimentado. Um comportamento análogo foi observado por Zhu *et al.* [95] na redução de N<sub>2</sub>O sobre catalisadores de K suportados em carvão activado.

À semelhança do observado para o catalisador de Pt (Figura 4.7), quando os dois gases, NO+N<sub>2</sub>O, foram alimentados simultaneamente sobre o catalisador de K, a curva de conversão do NO não sofreu uma alteração significativa, enquanto que a curva de conversão do N<sub>2</sub>O foi deslocada no sentido de temperaturas mais elevadas (Figura 4.8). Estas observações parecem indicar que o NO e o N<sub>2</sub>O competem para os mesmos centros activos, e que o NO é preferencialmente adsorvido, em detrimento do N<sub>2</sub>O.

Embora o NO seja preferencialmente adsorvido, quando os dois gases foram alimentados em simultâneo sobre o catalisador de K (Figura 4.8), a conversão do N<sub>2</sub>O foi iniciada a uma temperatura inferior à da conversão estequiométrica do NO (acompanhada pela libertação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>); o N<sub>2</sub>O começou a ser reduzido a 285 °C, enquanto conversões positivas de NO apenas foram registadas acima dos 345 °C. De notar que a redução do N<sub>2</sub>O apenas se verificou após a dessorção de uma fracção considerável do NO adsorvido e quando o CO<sub>2</sub> começou a ser libertado, ie, quando um maior número de centros activos se tornou disponível para a adsorção do N<sub>2</sub>O. Acima dos 350 °C, as curvas de conversão do N<sub>2</sub>O tornaram-se coincidentes para as diferentes alimentações N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>O+NO.

Comparando os perfis de redução de NO obtidos sobre o catalisador bimetálico (Figura 4.9) com os correspondentes perfis obtidos sobre os catalisadores monometálicos (Figuras 4.7 e 4.8) verifica-se que a presença dos dois metais deslocou a curva de conversão de NO para temperaturas menores, e aumentou a adsorção de NO e a produção de  $N_2O$ , a baixas temperaturas.

No que respeita à redução do  $N_2O$ , sobre o catalisador bimetálico (Figura 4.9) foram obtidos perfis semelhantes aos obtidos sobre o catalisador monometálico de K (Figura 4.8); no entanto, a baixas temperaturas, foram registados níveis de conversão consideravelmente superiores sobre a formulação bimetálica e a desactivação observada para o catalisador monometálico de K (a cerca de 300 °C) tornou-se menos acentuada na presença de Pt.

Estas observações podem ser explicadas pela maior dispersão do K no catalisador bimetálico (Tabela 4.1).

Tal como para os catalisadores monometálicos, para o catalisador bimetálico também se constatou que a alimentação simultânea de ambos os gases se repercutiu de forma mais significativa na curva de redução do  $N_2O$ , a qual se tornou quase coincidente com a obtida sobre o catalisador monometálico de K. No entanto, tendo em conta que sobre a Pt é produzido o  $N_2O$  como subproduto da redução do NO, é também possível identificar um melhor desempenho do catalisador bimetálico na redução do  $N_2O$  quando o NO e o  $N_2O$  são alimentados simultaneamente.

Sobre o catalisador bimetálico também se verificou que a adição de  $N_2O$  aumenta a selectividade em  $N_2$  durante a redução de NO.

#### 4.2.2.3. Interacção entre os metais

Como no catalisador bimetálico cada metal se destina à redução de um dos gases, NO ou  $N_2O$ , a actividade dos catalisadores bimetálicos foi comparada com a obtida num leito composto por dois catalisadores monometálicos (50 % (em volume) de catalisador monometálico de Pt e 50 % (em volume) de catalisador monometálico de K). A concentração do metal nos catalisadores monometálicos foi estabelecida de forma a que existisse a mesma quantidade de metal no leito dos catalisadores monometálicos que em igual volume de leito de catalisador bimetálico. Uma vez que o  $N_2O$  é produzido como subproduto da redução do NO sobre a Pt, na primeira fracção do leito (50 % em volume) foi colocado o catalisador de Pt, sendo o catalisador de K posicionado na segunda fracção. O desempenho deste leito duplo foi ainda comparado com o da mistura dos dois catalisadores monometálicos. Nas

Figuras 4.10 e 4.11, podem-se comparar as curvas de redução de NO e N<sub>2</sub>O obtidas, respectivamente, a 300 °C e a 350 °C, através das configurações catalíticas descritas: leito duplo, mistura de catalisadores monometálicos e catalisador bimetalico (3%K/0.5%Pt).

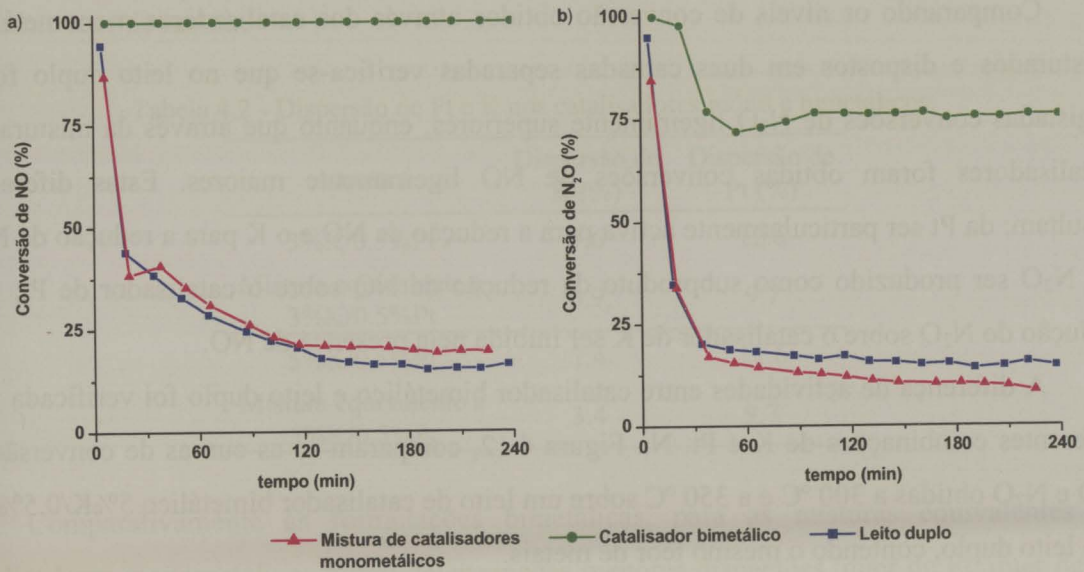


Figura 4.10 – Curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C, sobre diferentes configurações do leito catalítico, contendo um teor de metais equivalente ao do leito de catalisador 3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

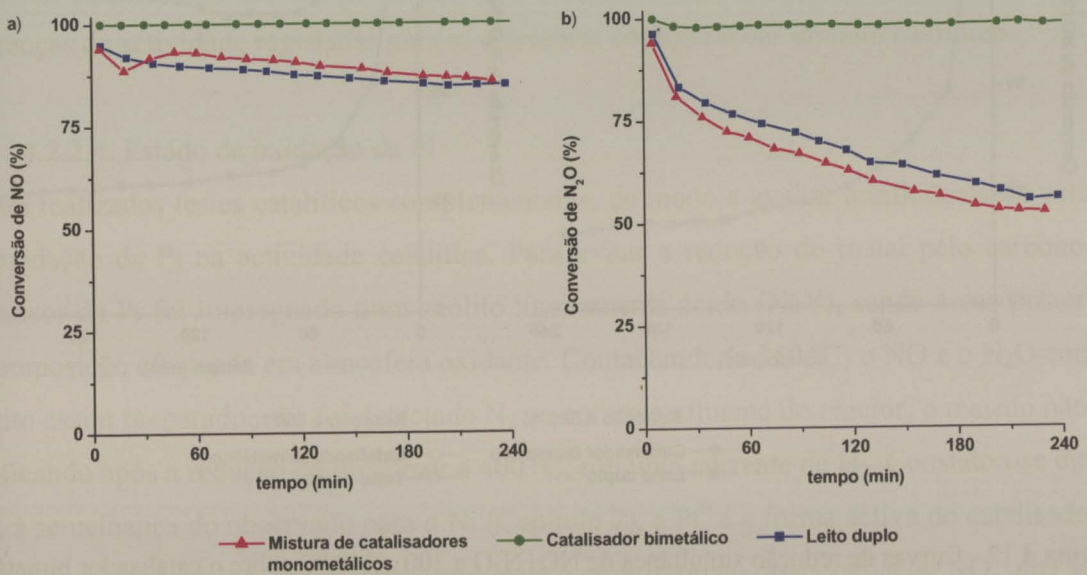


Figura 4.11 - Curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 350 °C, sobre diferentes configurações do leito catalítico, contendo um teor de metais equivalente ao do leito de catalisador 3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

As Figuras 4.10 e 4.11 mostram que o catalisador bimetalico apresentou maior actividade, quer na redução do NO, quer na redução do N<sub>2</sub>O. O efeito sinérgico entre a Pt e o K não foi observado sobre os catalisadores monometálicos, quer dispostos separadamente em duas camadas, quer quando misturados.

Comparando os níveis de conversão obtidos através dos catalisadores monometálicos misturados e dispostos em duas camadas separadas verifica-se que no leito duplo foram registadas conversões de N<sub>2</sub>O ligeiramente superiores, enquanto que através da mistura dos catalisadores foram obtidas conversões de NO ligeiramente maiores. Estas diferenças resultam: da Pt ser particularmente activa para a redução de NO e o K para a redução de N<sub>2</sub>O; do N<sub>2</sub>O ser produzido como subproduto da redução de NO sobre o catalisador de Pt; e da redução do N<sub>2</sub>O sobre o catalisador de K ser inibida pela presença de NO.

A diferença de actividades entre catalisador bimetalico e leito duplo foi verificada para diferentes combinações de K e Pt. Na Figura 4.12, comparam-se as curvas de conversão de NO e N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C e a 350 °C sobre um leito de catalisador bimetalico 5%K/0.5%Pt e um leito duplo, contendo o mesmo teor de metais.

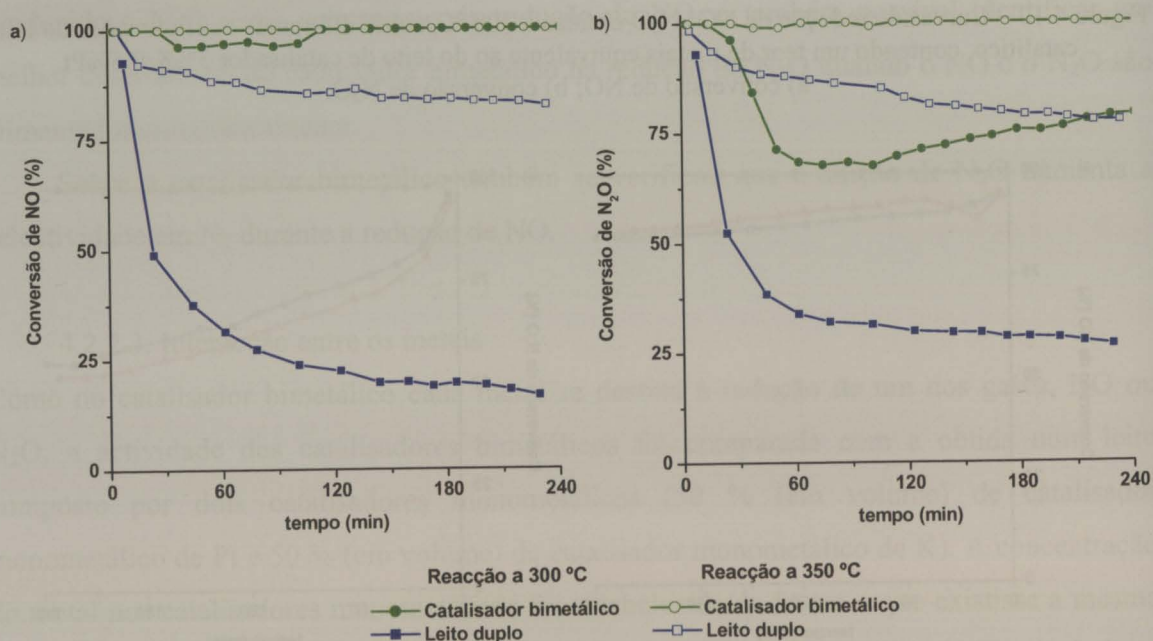


Figura 4.12 - Curvas de redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 300 e 350 °C sobre o catalisador bimetalico 5%K/0.5%Pt e um leito duplo contendo um teor de metais equivalente.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o efeito sinérgico apenas ocorre quando os metais estão em íntimo contacto, como nos catalisadores bimetálicos.

Na Tabela 4.2, apresentam-se os resultados da quimissorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  nos catalisadores bimetálicos e na mistura equivalente de catalisadores monometálicos, contendo o mesmo teor de metais.

Tabela 4.2 - Dispersão de Pt e K nos catalisadores mono e bimetálicos.

Amostra	Dispersão de K (%)	Dispersão de Pt (%)
3%K/0.5%Pt	7.6	12.6
Mistura equivalente a 3%K/0.5%Pt	3.9	9.7
5%K/0.5%Pt	7.4	11.6
Mistura equivalente a 5%K/0.5%Pt	3.4	9.7

Comparativamente às formulações bimetálicas, para as misturas equivalentes de catalisadores monometálicos foram determinadas menores dispersões, quer de Pt, quer de K; estas diferenças devem-se possivelmente ao teor mais elevado dos metais nos catalisadores monometálicos que compõem as misturas e, no caso do K, ao facto de se ter verificado (Tabela 4.1) que a impregnação dos dois metais no suporte melhora a dispersão.

No entanto, as diferenças de dispersão não parecem ser suficientes para explicar as diferenças de actividade registadas para as diferentes configurações do leito catalítico.

#### 4.2.2.4. Estado de oxidação da Pt

Foram realizados testes catalíticos complementares, de modo a avaliar a influência do estado de oxidação da Pt na actividade catalítica. Para evitar a redução do metal pelo carbono, o precursor da Pt foi impregnado num zeólito ligeiramente ácido (NaY), sendo a sua posterior decomposição efectuada em atmosfera oxidante. Contactando (a 350 °C) o NO e o  $\text{N}_2\text{O}$  com o zeólito assim preparado, não foi detectado  $\text{N}_2$  na corrente efluente do reactor; o mesmo não se verificando após a redução do precursor a 400 °C, sob uma corrente de  $\text{H}_2$ . Constatou-se então que, à semelhança do observado para o Ni (Capítulo 2), a  $\text{Pt}^0$  é a forma activa do catalisador e que após oxidação deixa de ser activa, quer para a quimissorção dissociativa do NO, quer para a quimissorção dissociativa do  $\text{N}_2\text{O}$ .

Em conformidade com os resultados obtidos, vários trabalhos [54, 59, 60, 183-186] referem que a dissociação do NO ocorre exclusivamente na superfície da Pt no estado reduzido. No entanto, Pitchon *et al.* [183] e Burch *et al.* [59, 60] constataram que, na redução do NO com hidrocarbonetos, a existência de Pt<sup>0</sup> pode não ser determinante.

#### 4.2.2.5. Redução dos catalisadores a temperatura programada

A redução dos catalisadores foi estudada através de ensaios de redução a temperatura programada (TPRed). Nas Figuras 4.13 e 4.14 comparam-se os perfis de redução de

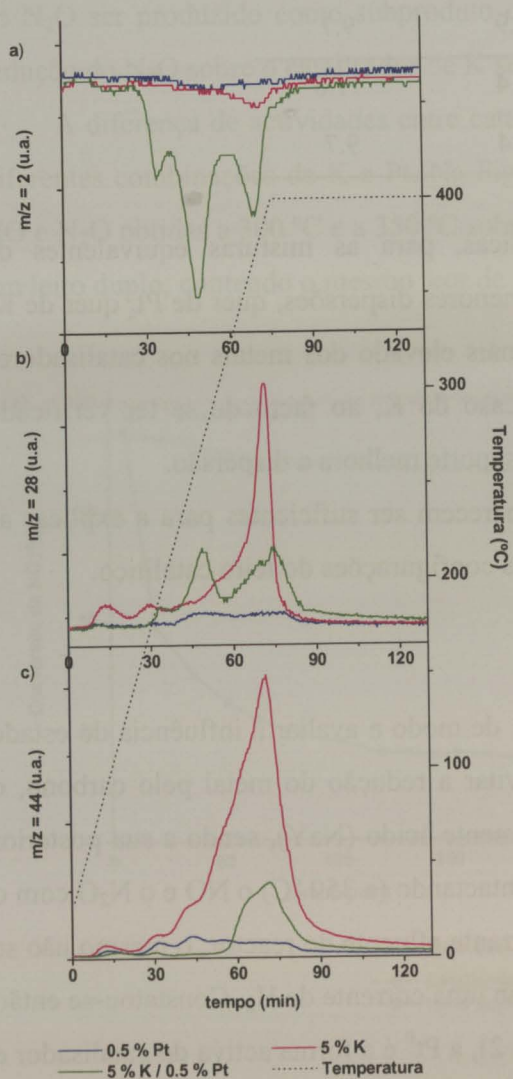


Figura 4.13 – Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 0.5 % Pt e/ou 5 % K; a) H<sub>2</sub>; b) CO; c) CO<sub>2</sub>.

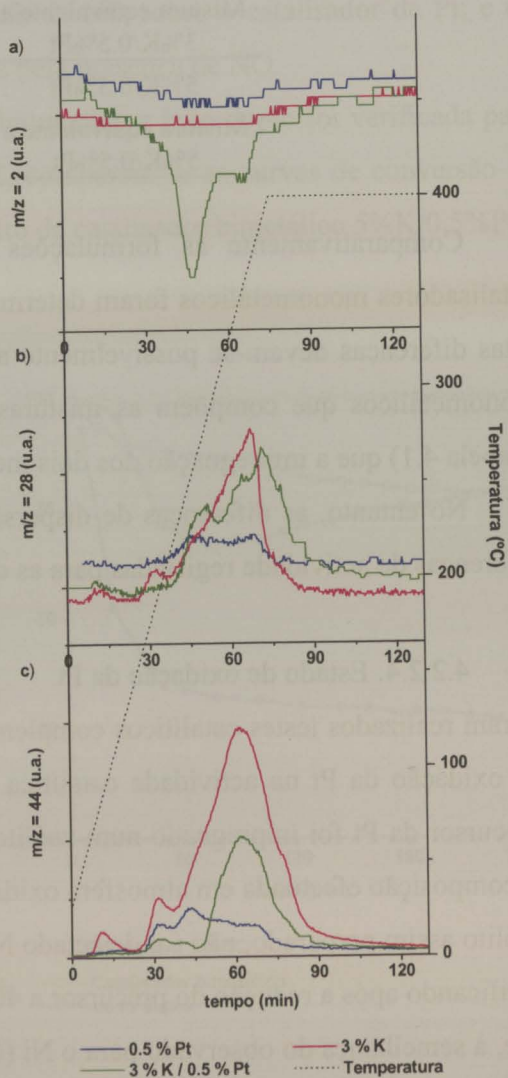


Figura 4.14 - Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 0.5 % Pt e/ou 3 % K; a) H<sub>2</sub>; b) CO; c) CO<sub>2</sub>.

catalisadores mono e bimetálicos contendo, respectivamente, 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt e 3 % de K e/ou 0.5 % de Pt.

Para as diferentes combinações de metais, foram obtidos perfis de redução consideravelmente diferentes sobre os catalisadores mono e bimetálicos; um consumo de H<sub>2</sub> significativamente maior foi registado sobre as formulações bimetálicas (Figura 4.13 a) e Figura 4.14 a)). Este consumo de H<sub>2</sub> é excessivo para se dever apenas à redução dos metais, estando portanto provavelmente associado à ocorrência de *spillover* de H<sub>2</sub> para o suporte.

Vários trabalhos [119, 123, 129, 143, 187] referem o *spillover* de hidrogénio para o suporte, em catalisadores de Pt suportados em carvão activado. Sepúlveda-Escribano *et al.* [143] e Román-Martínez *et al.* [119] verificaram que a quantidade de hidrogénio envolvido no *spillover* tende a aumentar com a quantidade de grupos funcionais no carvão que se decompõem durante a redução do metal.

Durante o ensaio TPRed, o H<sub>2</sub> pode ser quimissorvido nos centros de Pt entretanto reduzidos, e posteriormente transferido para o carvão por reacção com os centros activos incipientes, resultantes da decomposição de grupos funcionais. Esta hipótese é fundamentada pela ocorrência de picos de libertação de CO, e em menor proporção de CO<sub>2</sub>, em simultâneo com os picos de consumo de H<sub>2</sub>.

Embora o K não quimissorva H<sub>2</sub> na gama de temperaturas do TPRed, verificou-se que a quantidade de H<sub>2</sub> consumido durante a redução aumentou com o teor de K na formulação; para o catalisador 5%K/0.5%Pt não só apareceu um novo pico de consumo de H<sub>2</sub> a baixas temperaturas, como também se registou um aumento dos outros dois picos. É provável que a adição de K ao catalisador de Pt fomente a ocorrência do *spillover* de H<sub>2</sub> para o suporte, pelo facto deste metal promover a decomposição de grupos superficiais oxigenados, a baixas temperaturas.

De notar que, sobre o catalisador monometálico de K, foi observada uma maior libertação de CO e CO<sub>2</sub>, provavelmente devido ao facto de, na preparação dos catalisadores bimetálicos, ter sido efectuado um tratamento térmico antes de proceder à impregnação do segundo metal.

Nas Figuras 4.15 e 4.16 comparam-se os perfis TPRed dos catalisadores bimetálicos, 5%K/0.5%Pt e 3%K/0.5%Pt, respectivamente, com os correspondentes perfis obtidos sobre misturas de catalisadores monometálicos contendo o mesmo teor de metais. O desempenho destes sistemas catalíticos, foi comparado nas Figuras 4.10-4.12.

Nas Figuras 4.15 e 4.16 verifica-se que, da mesma forma que a sinergia observada na redução do NO e do  $N_2O$ , também o *spillover* de  $H_2$  para o suporte apenas ocorreu de forma extensiva sobre os catalisadores bimetálicos. A necessidade da proximidade dos metais para a ocorrência do *spillover* pode estar associada a uma eventual transferência do  $H_2$  quimissorvido na Pt para o K, e deste para o carbono; é também possível que na presença de K a redução do óxido de Pt ocorra a menor temperatura.

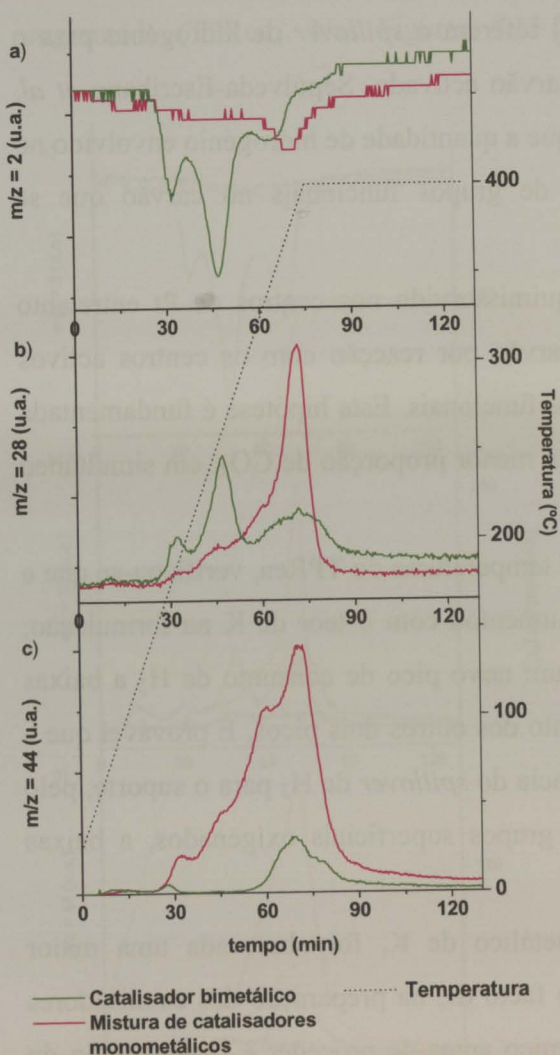


Figura 4.15 – Perfis TPRed do catalisador 5%K/0.5%Pt e da mistura equivalente de catalisadores monometálicos.

a)  $H_2$ ; b) CO; c)  $CO_2$ .

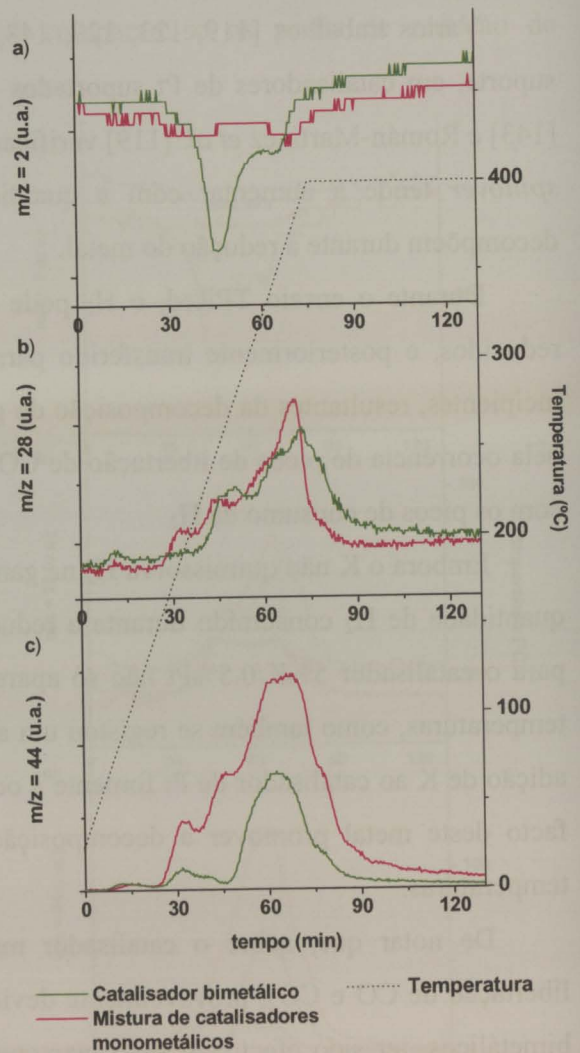


Figura 4.16 – Perfis TPRed do catalisador 3%K/0.5%Pt e da mistura equivalente de catalisadores monometálicos.

a)  $H_2$ ; b) CO; c)  $CO_2$ .

#### 4.2.3. DISCUSSÃO

Os testes catalíticos efectuados revelaram que o K é particularmente activo para a redução de  $N_2O$ , enquanto a Pt é mais activa para a redução de NO.

Em ensaios de reacção a temperatura programada, sobre catalisadores de K e/ou Pt, verificou-se que o NO e o  $N_2O$  competem para os mesmos centros activos e que o NO é preferencialmente adsorvido. Desta forma, quando o NO e o  $N_2O$  são simultaneamente alimentados, a redução de  $N_2O$  é mais significativamente afectada pela presença do outro gás. Torna-se portanto importante que os testes catalíticos sejam realizados alimentando simultaneamente os dois gases, pois o bom desempenho do catalisador na redução de um deles não garante bons resultados na presença do outro.

Tal como noutras reacções de gasificação de carbono, durante a redução de NO e  $N_2O$  o catalisador incorre num ciclo redox entre dois estados de oxidação [49, 65, 73, 75, 76, 80, 81, 93-97], ie, é oxidado pelos gases e depois reduzido pelo carbono.

Ensaio de reacção sobre catalisadores mono e bimetálicos evidenciaram a existência de um efeito sinérgico entre a Pt e o K, em diferentes formulações bimetálicas. No capítulo 2, foi igualmente observado um efeito sinérgico sobre o sistema Ni/K; Illán Gómez *et al.* [62, 73] e Sónia Carabineiro *et al.* [85, 87] referiram uma sinergia análoga na redução de NO sobre outros sistemas bimetálicos. De uma forma geral, a sinergia observada na redução de NO pelo carbono sobre catalisadores bimetálicos é atribuída a uma melhor dispersão das fases activas [85] e à alteração das propriedades redox do catalisador [85].

A dispersão dos catalisadores testados foi avaliada através de ensaios de quimissorção de  $H_2$  e  $CO_2$ , tendo-se verificado que nos catalisadores bimetálicos o K cobre parcialmente a Pt, diminuindo a sua dispersão; e que, pelo contrário, a dispersão do K é melhorada. Este aumento da dispersão do K não é, contudo, suficiente para explicar a diferença de actividade entre catalisadores mono e bimetálicos. A sinergia observada resulta, portanto, de outro factor que não a dispersão das fases activas.

O efeito sinérgico reportado no Capítulo 2 para o sistema Ni/K foi atribuído a uma melhor dispersão das fases activas na formulação bimetálica, e ao facto da adição de K promover a redução do NiO a uma temperatura inferior. À semelhança do Ni, verificou-se que a Pt é apenas activa para a quimissorção do NO e do  $N_2O$  no estado reduzido. Nesta conformidade, a sinergia entre o K e a Pt pode também dever-se ao facto do K ajudar a manter a Pt no estado reduzido.

Nos ensaios TPRed, foram obtidos perfis de redução consideravelmente diferentes para os catalisadores mono e bimetalicos. No entanto, devido ao limite de detecção do sistema de análise, não foi possível avaliar a temperatura de redução do catalisador monometálico de Pt, de modo a avaliar uma possível diminuição da temperatura de redução, na presença do K. Foram então preparados catalisadores mono e bimetalicos contendo um teor de Pt mais elevado (1 % Pt e/ou 5 % K). Na Figura 4.17 apresentam-se os perfis de consumo de H<sub>2</sub> registados sobre estes catalisadores.

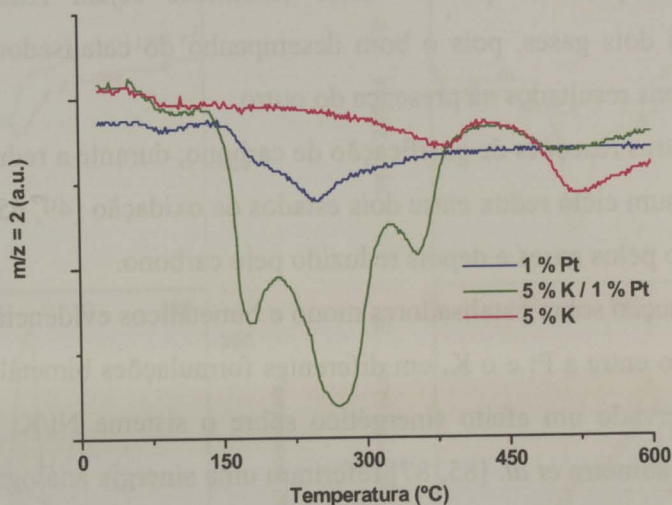


Figura 4.17 - Perfis de consumo de H<sub>2</sub> registados em ensaios TPRed sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo 1 % de Pt e/ou 5 % de K.

A ocorrência de *spillover* de H<sub>2</sub> para o suporte dificulta a determinação da temperatura de redução dos metais. No entanto, contrariamente ao observado para o sistema Ni/K, a presença de K no catalisador não parece induzir um importante decréscimo na temperatura de redução do precursor de Pt. De notar que a temperatura de redução do PtO é consideravelmente inferior à do NiO. Desta forma, em iguais condições de reacção, a fracção de Pt<sup>0</sup> no catalisador tenderá a ser maior que a de Ni<sup>0</sup>, e portanto a redução do catalisador não deverá ser uma etapa tão crucial no processo sobre o catalisador de Pt.

A sinergia observada entre o K e a Pt na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O pode estar associada ao facto dos gases competirem para os mesmos centros activos e de cada metal ser particularmente activo para a redução de um dos gases. Nesta conformidade, na presença dos dois metais a redução de NO ocorreria fundamentalmente sobre a Pt, que é o metal mais activo para a redução deste gás, passando a haver um maior número de centros de K disponíveis para a redução de N<sub>2</sub>O, que é inibida pela presença de NO. Contudo, estas

considerações baseadas nas diferenças de afinidade da Pt e do K, não explicam a sinergia observada, visto esta não ocorrer sobre a combinação de catalisadores monometálicos.

Nas Figuras 4.18 e 4.19, apresentam-se, respectivamente para os catalisadores de K e Pt, a distribuição de produtos, obtida em ensaios isotérmicos de redução de NO e  $N_2O$ . Embora perfis idênticos tenham sido obtidos na redução de NO e  $N_2O$  sobre cada metal, a Pt e o K revelaram um comportamento distinto entre si. Sobre o K (Figura 4.18), foram registadas conversões elevadas durante um período inicial, seguindo-se uma desactivação, mais ou menos acentuada, até ser atingido um nível de conversão mais baixo. Pelo contrário, sobre a Pt (Figura 4.19) foi observado um período inicial de activação, em que a conversão aumentou gradualmente até ser alcançado um patamar de conversão mais elevada.

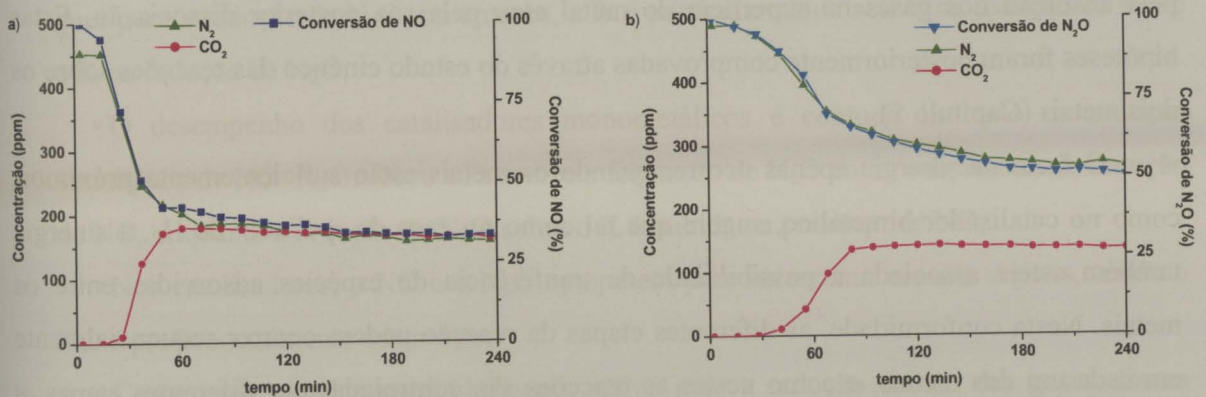


Figura 4.18 - Perfis de produtos obtidos em ensaios de reacção isotérmica sobre o catalisador 5%K. a) redução de NO a 350 °C; b) redução de  $N_2O$  a 300 °C.

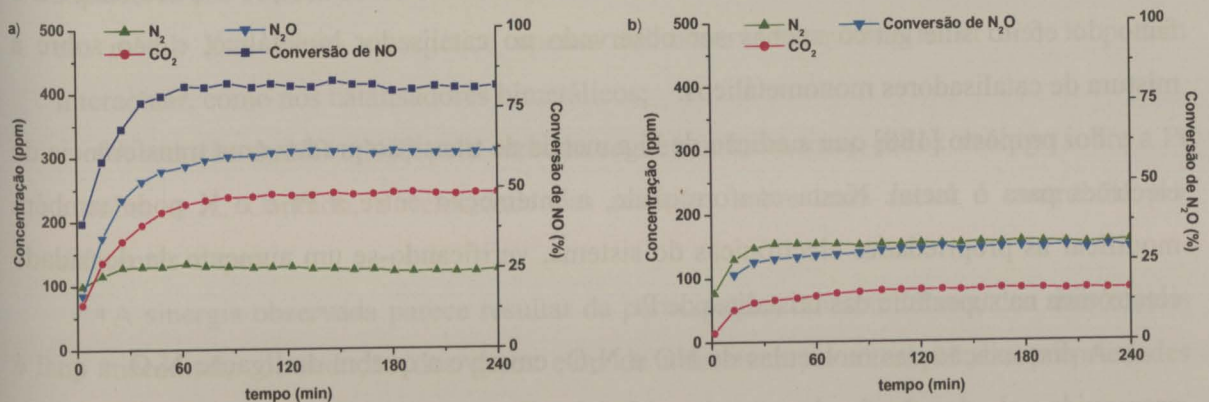


Figura 4.19 - Perfis de produtos obtidos em ensaios de reacção isotérmica sobre o catalisador 0.5%Pt. a) redução de NO a 350 °C; b) redução de  $N_2O$  a 350 °C.

Para ambos os catalisadores, verificou-se que as curvas de  $N_2$  seguem aproximadamente as curvas de conversão de NO e  $N_2O$ . Em relação ao  $CO_2$ , constatou-se que, sobre a Pt, as curvas deste produto também seguem as curvas de conversão, enquanto que sobre o K, foram registados atrasos apreciáveis na libertação de  $CO_2$ , comparativamente às curvas dos outros gases. Bueno *et al.* [83] e Illán-Gómez *et al.* [76, 77] também observaram um atraso na libertação de  $CO_2$  na redução de NO pelo carbono sobre catalisadores de K.

Embora a redução de NO e  $N_2O$  siga um mecanismo redox análogo na Pt e no K, a distribuição dos produtos obtida em ensaios de reacção isotérmica aponta para diferentes etapas limitantes, em cada um dos metais.

A velocidade de redução de NO e  $N_2O$  sobre o K parece ser limitada pela remoção de oxigénio do catalisador sob a forma de  $CO_2$ ; enquanto que sobre a Pt parece ser controlada pela adsorção dos gases na superfície do metal e/ou pela sua posterior dissociação. Estas hipóteses foram posteriormente comprovadas através do estudo cinético das reacções sobre os dois metais (Capítulo 5).

O facto da sinergia apenas ocorrer quando os metais estão suficientemente próximos, como no catalisador bimetálico, sugere que tal como no caso do *spillover* de  $H_2$ , a sinergia também esteja associada à possibilidade de transferência de espécies adsorvidas entre os metais. Nesta conformidade, as diferentes etapas da reacção podem ocorrer sequencialmente em cada um dos metais, e como nestes as reacções são controladas por diferentes etapas, a participação simultânea dos dois metais no mecanismo da reacção resulta num aumento considerável da actividade catalítica, comparativamente aos correspondentes catalisadores monometálicos.

A participação simultânea dos dois metais no mecanismo de reacção explica também o facto do efeito sinérgico apenas ser observado no catalisador bimetálico, e não sobre a mistura de catalisadores monometálicos.

Foi proposto [188] que a adição de K a metais de transição produz uma transferência de electrões para o metal. Nesta conformidade, a interacção entre a Pt e o K pode também modificar as propriedades electrónicas do sistema, verificando-se um aumento da densidade electrónica na superfície das cristalites de Pt.

A dissociação das moléculas de NO e  $N_2O$ , envolve a quebra da ligação N-O, a qual é promovida pela doação de electrões às orbitais antiligantes [12, 42, 96, 105]. Como a etapa controlante da velocidade das reacções sobre a Pt é possivelmente a dissociação das

moléculas, a transferência de electrões do K para as cristalites de Pt poderá aumentar de forma significativa a actividade registada sobre este metal.

Sobre o K, a velocidade das reacções parece ser limitada pela remoção do oxigénio resultante da dissociação das moléculas sob a forma de  $\text{CO}_2$ . Foi reportado que a doação de carga à matriz de carbono promove a decomposição dos grupos superficiais oxigenados [155]; nesta conformidade, a actividade registada sobre o K também poderá ser incrementada por uma eventual transferência de electrões do K para a matriz de carbono, possivelmente intensificada na presença de Pt.

#### 4.2.4. CONCLUSÕES

- Os catalisadores monometálicos de Pt e K são activos, quer para a redução de NO, quer para a redução de  $\text{N}_2\text{O}$ ; no entanto, a Pt é particularmente activa na redução de NO e o K na redução de  $\text{N}_2\text{O}$ ;
- O desempenho dos catalisadores monometálicos é contudo limitado na redução simultânea de  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ ; sobre a Pt ocorre a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto da redução de NO, enquanto a redução de  $\text{N}_2\text{O}$  sobre o K é inibida na presença de NO;
- Nos catalisadores, o NO e o  $\text{N}_2\text{O}$  competem para os mesmo centros activos, sendo o NO é preferencialmente adsorvido;
- Como cada metal é particularmente activo para a redução de um dos gases, foram preparados catalisadores bimetálicos K/Pt, através dos quais foi obtido um bom desempenho na redução simultânea de  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ ;
- Sobre os catalisadores bimetálicos foram registados níveis de conversão muito superiores aos obtidos sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal. Este efeito sinérgico apenas foi observado quando a Pt e o K podem interactuar, como nos catalisadores bimetálicos;
- A redução de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  pelo carbono segue um mecanismo redox análogo sobre a Pt e sobre o K. Contudo, a velocidade das reacções sobre cada metal é controlada por diferentes etapas;
- A sinergia observada parece resultar da participação, em simultâneo, dos dois metais no mecanismo de redução dos gases e/ou de uma eventual alteração das propriedades electrónicas do sistema.

### 4.3. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PREPARAÇÃO E CONDIÇÕES OPERATÓRIAS

#### 4.3.1. EXPERIMENTAL

##### 4.3.1.1. Preparação de catalisadores

Catalisadores mono e bimetálicos com diferentes teores de K e/ou Pt foram preparados pelo método de impregnação incipiente descrito na Secção 2.2.1.1. Na preparação dos sistemas bimetálicos foram testadas diferentes ordens de impregnação; previamente à introdução do segundo metal no suporte, foi efectuada a decomposição do precursor do primeiro metal impregnado (3 horas em  $N_2$  ( $150 \text{ mL}_{PT}^f/\text{min}$ ) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Salvo indicação em contrário, a Pt foi o primeiro metal a ser introduzido.

O carvão activado foi submetido a diferentes tratamentos, antes da impregnação das fases metálicas, para estudar a influência da química superficial do suporte no desempenho dos catalisadores. Foram efectuados os seguintes tratamentos:

- i) oxidação em Soxhlet com  $HNO_3$  5 M, durante 2.5 h (ROX- $HNO_3$ );
- ii) oxidação com 5 %  $O_2$  ( $150 \text{ mL}_{PT}/\text{min}$ ) a  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2.5 h (ROX- $O_2$ );
- iii) remoção de grupos funcionais, por aquecimento em atmosfera inerte a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (ROX-Term).

Após estes tratamentos, foi efectuada a impregnação de K e Pt de forma a obter 5 % (em massa) de K ou 0.5 % (em massa) de Pt. A actividade dos catalisadores assim obtidos foi, posteriormente, comparada com a do catalisador preparado a partir do carvão original (ROX), impregnado com o mesmo teor de metal.

De uma forma genérica, os catalisadores são referidos pelo suporte e pelo(s) metal(metals) e respectivo(s) teor(es) em massa; por exemplo, ROX-5%K/0.5%Pt catalisador bimetálico suportado no carvão activado original, contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt.

##### 4.3.1.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na instalação dedicada descrita no Anexo B, alimentando 1000 ppm de NO e/ou 500 ppm de  $N_2O$  diluídos em He, a uma velocidade espacial (GHSV) de  $15\,000 \text{ h}^{-1}$ . Duas séries de ensaios foram realizadas, seguindo os protocolos previamente descritos na Secção 2.3.1.2: reacção isotérmica e reacção a

<sup>f</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

temperatura programada (TPRea). Os perfis de conversão TPRea foram comparados com os que se obtiveram, adicionando 3 % (em volume) de O<sub>2</sub> à alimentação de NO e N<sub>2</sub>O.

Previamente aos ensaios reaccionais, os catalisadores foram reduzidos *in situ* com 5 % de H<sub>2</sub> diluído em He (150 mL<sub>PT</sub>/min), seguindo o protocolo previamente descrito na Secção 2.3.1.2: aquecimento até 400 °C a 5 °C/min, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C.

Foi também testada a redução do catalisador a diferentes temperaturas 350 e 450 °C, seguindo o mesmo programa de temperaturas, mas promovendo o período isotérmico a 350 e 450 °C.

A actividade registada após a redução do catalisador em H<sub>2</sub> foi comparada com a obtida após decomposição térmica do precursor do catalisador, em atmosfera inerte (150 mL<sub>PT</sub>/min de He), seguindo o programa de temperaturas da redução a 400 °C.

Salvo indicação em contrário, o pré-tratamento efectuado foi a redução do catalisador a 400 °C.

#### 4.3.1.3. Caracterização

A caracterização química superficial dos suportes modificados por meio dos diferentes tratamentos consistiu na determinação dos perfis de libertação de CO e CO<sub>2</sub>, resultantes da decomposição dos grupos funcionais do carvão; estes ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) foram realizados na instalação TPD/TPR [152] com análise por espectrometria de massa; aqueceram-se 100 mg de amostra a 5 °C/min até 1100 °C, sob uma corrente de 25 mL<sub>PT</sub>/min de He; o CO<sub>2</sub> e o CO libertados foram seguidos através dos sinais  $m/z=44$  e 28, respectivamente.

Foram ainda realizados ensaios de redução a temperatura programada (TPRed) na instalação TPD/TPR; nestes ensaios, os catalisadores (150 mg) foram reduzidos numa corrente de 5 % H<sub>2</sub> diluído em He (20 mL<sub>PT</sub>/min), sendo os picos de consumo de H<sub>2</sub> seguidos por espectrometria de massa (sinal  $m/z=2$ ); os sinais  $m/z=44$  e 28 foram também monitorizados, por forma a acompanhar a libertação de CO<sub>2</sub> e CO durante a redução.

Foram realizados ensaios de dessorção de H<sub>2</sub> a temperatura programada (TPD-H<sub>2</sub>) *in situ* com os ensaios TPRed. Após o TPRed, deixou-se arrefecer a amostra sob a corrente de redução; o H<sub>2</sub> fisissorvido foi purgado à temperatura ambiente, dando-se então início ao

ensaio TPD-H<sub>2</sub>, aquecendo a amostra em He a 5 °C/min até 1100 °C. O H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO libertados foram seguidos através dos sinais m/z=2, 44 e 28, respectivamente.

A caracterização textural dos suportes modificados baseou-se na análise das isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C, obtidas pelo método dinâmico, num analisador automático (Coulter Omnisorp 100CX). As amostras foram previamente desgasificadas a 350 °C, até um vácuo de  $6 \times 10^{-5}$  mbar. O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área não microporosa ( $A_{\text{meso}}$ ) foram calculadas pelo método t; a título indicativo, determinou-se também a área específica BET ( $A_{\text{BET}}$ ).

A dispersão de Pt e K nos catalisadores foi calculada, respectivamente, por meio de ensaios de quimissorção de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, segundo o procedimento descrito na Secção 4.2.1.3.

Foi determinada a basicidade de alguns catalisadores, após diferentes tratamentos; uma amostra de 0.2 g foi mantida num agitador mecânico, em contacto com 25 mL de HCl 0.025 M, por um período de 48 h, à temperatura à ambiente. Findo este período, a suspensão foi decantada e o HCl remanescente foi titulado com uma solução de NaOH 0.025 M.

#### 4.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.3.2.1. Reacção a temperatura programada

A utilização de catalisadores suportados em materiais de carbono tende a ser limitada na presença de oxigénio, devido à elevada afinidade do carbono para este gás, o que pode levar a perdas consideráveis por combustão [5, 62, 73, 74, 81, 102]. Por outro lado, a presença de oxigénio também pode alterar o estado de oxidação do metal e conseqüentemente a actividade catalítica [75, 81, 90]. É muitas vezes referido que a presença de O<sub>2</sub> promove a redução dos NO<sub>x</sub> pelo carbono [45, 65, 74, 189], contudo verificou-se que este efeito não é extensível a todos os metais, dependendo das propriedades redox do sistema [81] e das condições de reacção [90].

No Capítulo 3, foram realizados ensaios TPRea, em que foi comparado o desempenho de catalisadores mono e bimetálicos de K e Pt, na redução de NO, N<sub>2</sub>O e NO+N<sub>2</sub>O. Nesta secção, é analisado o efeito da adição de O<sub>2</sub> à alimentação.

Os principais produtos da redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono foram o N<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, embora tenha sido detectada a formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução de NO, a temperaturas inferiores a 340 °C, sobre os catalisadores contendo K, e a temperaturas

superiores, sobre o catalisador monometálico de Pt; a formação de CO foi apenas observada a temperaturas elevadas e em quantidades reduzidas sobre os diferentes catalisadores.

Na presença de oxigénio, verificou-se, sobre todos os catalisadores, um importante aumento na formação de  $\text{CO}_2$ , devido ao consumo do carbono por reacção com o oxigénio; sobre o catalisador de K, a adição de  $\text{O}_2$  também aumentou de forma significativa a formação de CO, acima dos 200 °C; enquanto que sobre o catalisador de Pt foi apenas observado um pico de libertação de CO a baixas temperaturas (centrado a ~ 145 °C); a combinação de K e Pt permitiu aumentar consideravelmente a selectividade em  $\text{CO}_2$ , relativamente ao catalisador monometálico de K.

Na Figura 4.20, compara-se o desempenho do catalisador de Pt (ROX-0.1%Pt) na redução de NO e de  $\text{N}_2\text{O}$ , na ausência e na presença de  $\text{O}_2$ .

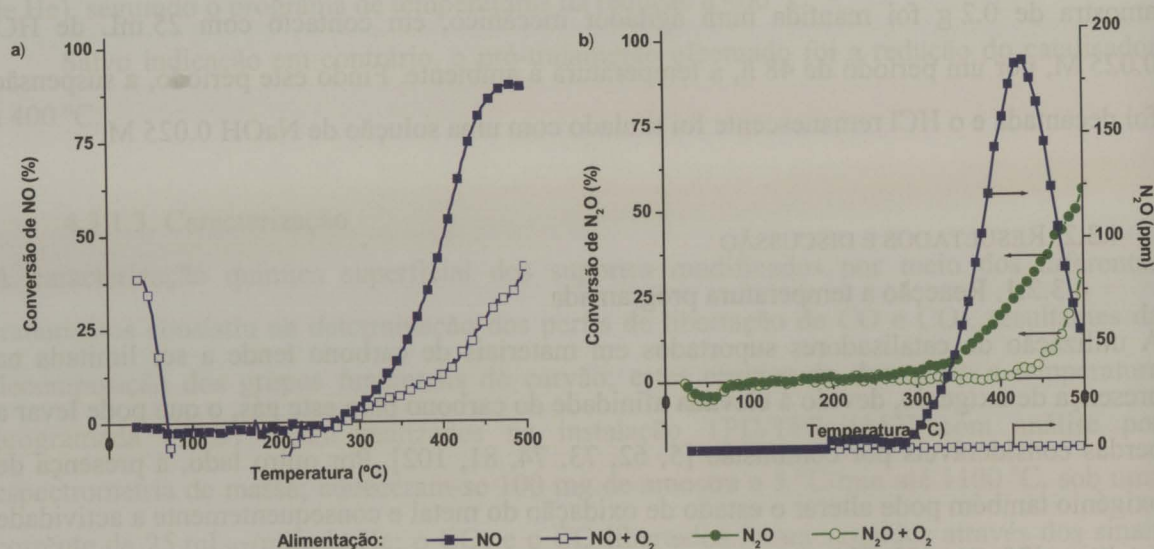


Figura 4.20 - Efeito da adição de  $\text{O}_2$  nos perfis de conversão de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-0.1%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Em relação à redução de  $\text{N}_2\text{O}$  (Figura 4.20 b)), verifica-se que a adição de  $\text{O}_2$  desloca a curva de conversão para temperaturas mais elevadas; na presença de  $\text{O}_2$ , a temperatura necessária para o início da reacção é aumentada em cerca de 100 °C, passando para aproximadamente 400 °C. De forma análoga, na Secção 4.2.2.2 verificou-se que a presença de NO deslocou a curva de redução do  $\text{N}_2\text{O}$ , aumentando a temperatura necessária para o início da reacção, para cerca de 460 °C.

O efeito inibidor do O<sub>2</sub> na educação do N<sub>2</sub>O resulta da competição dos gases para os mesmos centros activos, sendo o O<sub>2</sub> tal como o NO preferencialmente adsorvido em detrimento do N<sub>2</sub>O.

Satsuma *et al.* [190] analisaram o efeito do O<sub>2</sub> na decomposição de N<sub>2</sub>O sobre catalisadores de óxidos metálicos, e verificaram que para alguns a actividade é fortemente inibida na presença deste gás, devido à competição entre o O<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>O para os mesmos centros activos. A intensidade da inibição foi relacionada com a força de ligação metal-oxigénio no óxido formado.

Na Figura 4.20 a) verifica-se que os níveis de conversão de NO também tendem a diminuir na presença de O<sub>2</sub>, particularmente a altas temperaturas.

A primeira etapa da redução do NO é a dissociação do gás adsorvido (NO<sub>s</sub>) (Eq. 4.1 e Eq. 4.2). O oxigénio resultante da dissociação (O<sub>s</sub>) é então transferido para a matriz de carbono e libertado sob a forma de CO<sub>2</sub> ou CO (etapas não representadas). O azoto adsorvido (N<sub>s</sub>) pode combinar-se com outro átomo de azoto adsorvido, dando origem à produção de N<sub>2</sub> (Eq. 4.4) ou pode reagir com outra molécula de NO, formando N<sub>2</sub>O (Eq. 4.5). Por sua vez, o O<sub>2</sub> eventualmente presente na alimentação também é quimissorvido nos centros de Pt (Eq. 4.3), podendo ainda reagir com o NO<sub>s</sub>, levando à formação de NO<sub>2</sub> (Eq. 4.6).



S representa um centro activo  
índice *s* corresponde à espécie adsorvida em S

O NO, o NO<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> competem para os mesmos centros activos (Eq. 4.1, 4.2 e 4.8), mas o NO e o NO<sub>2</sub> parecem ser preferencialmente adsorvidos, pois embora a concentração de O<sub>2</sub> na

alimentação seja muito superior à do  $\text{NO}/\text{NO}_2^f$ , o início da curva de redução deste gás não foi significativamente afectado pela presença de  $\text{O}_2$ . Contudo, foi registado um considerável decréscimo nos níveis de conversão a temperaturas elevadas.

Por outro lado, na presença de  $\text{O}_2$  deixou de ser observada a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto da redução de  $\text{NO}$  (Eq. 4.5), embora a conversão do  $\text{N}_2\text{O}$  seja significativamente inibida pelo  $\text{O}_2$ . Esta aparente discrepância resulta do facto de na presença de  $\text{O}_2$  o  $\text{NO}_s$  ser preferencialmente oxidado a  $\text{NO}_2$  (Eq. 4.6), inibindo a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  por reacção do  $\text{NO}_s$  com o  $\text{N}_s$  (Eq. 4.7).

Embora tenha sido reportada uma maior reactividade para o sistema  $\text{NO}_2$ -Carbono em relação ao sistema  $\text{NO}$ -Carbono [46], Pitchon *et al.* [183] referiram que o  $\text{NO}$ , e não o  $\text{NO}_2$ , é a espécie activa na dissociação dos  $\text{NO}_x$  sobre catalisadores de Pt.

Na Figura 4.21, apresenta-se a curva de  $\text{NO}$  convertido, na ausência e presença de  $\text{O}_2$ , e a curva de  $\text{N}_2\text{O}$  produzido na redução de  $\text{NO}$ , na ausência de  $\text{O}_2$ , visto a adição de  $\text{O}_2$ , praticamente, evitar a formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Na mesma figura, inclui-se ainda a curva correspondente ao  $\text{NO}$  convertido a  $\text{N}_2$  na ausência de  $\text{O}_2$ . Como referido na Secção 2.3.1.2, o  $\text{N}_2$  não foi seguido nos ensaios TPRea e, desta forma, o  $\text{NO}$  convertido a  $\text{N}_2$  foi obtido a partir da expressão Eq. 4.10.

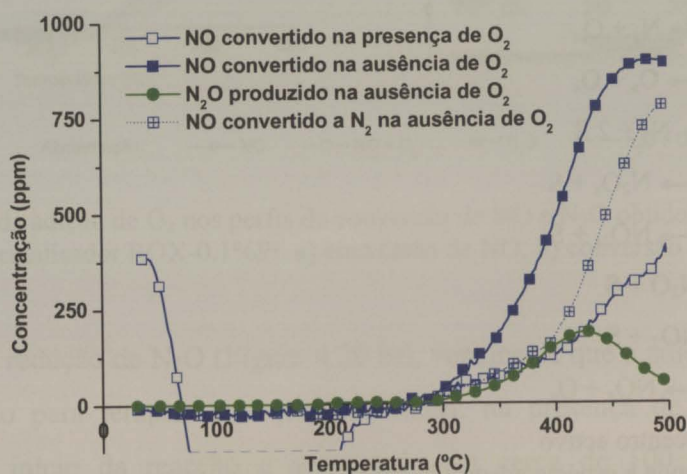


Figura 4.21 - Curvas TPRea obtidas sobre o catalisador ROX-0.1%Pt.

<sup>f</sup> Na presença de  $\text{O}_2$  existe um equilíbrio entre o  $\text{NO}$  e o  $\text{NO}_2$  [1, 14].

$$\text{NO convertido a N}_2 = \text{NO convertido} - 2 \text{N}_2\text{O} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

A quantidade de  $\text{N}_2\text{O}$  foi duplicada, tendo em conta que uma molécula de  $\text{N}_2\text{O}$  é formada por cada duas moléculas de NO convertidas.

Na Figura 4.21, verifica-se que até cerca de  $400^\circ\text{C}$  a curva do NO convertido a  $\text{N}_2$ , na ausência de  $\text{O}_2$ , corresponde à curva de NO convertido na presença de  $\text{O}_2$ . Desta forma, a diminuição da conversão de NO devido à adição de  $\text{O}_2$ , parece resultar apenas do facto de, na presença de  $\text{O}_2$ , não ocorrer a formação de  $\text{N}_2\text{O}$ . Em face do exposto, confirma-se também que o NO/ $\text{NO}_2$  é preferencialmente adsorvido na Pt, em detrimento do  $\text{O}_2$ .

Acima de  $400^\circ\text{C}$ , os níveis de conversão de NO na presença de  $\text{O}_2$  tornam-se inferiores aos do NO convertido a  $\text{N}_2$ , possivelmente porque acima dos  $400^\circ\text{C}$ , o  $\text{N}_2\text{O}$  começa a ser convertido na presença de  $\text{O}_2$  (Figura 4.20 b)) e portanto o NO convertido a  $\text{N}_2$  foi sobrestimado.

Os resultados obtidos apontam para que até  $400^\circ\text{C}$  o  $\text{N}_2\text{O}$  seja apenas um subproduto da redução do NO; somente acima desta temperatura o  $\text{N}_2\text{O}$  poderá ser considerado um intermediário da redução do NO a  $\text{N}_2$ . Na Secção 4.2.2.2, verificou-se que o NO é preferencialmente adsorvido na Pt em detrimento do  $\text{N}_2\text{O}$ .

Na Figura 4.22, pode ser analisado o efeito adição de  $\text{O}_2$ , nos perfis TPRea de conversão de NO e  $\text{N}_2\text{O}$ , sobre o catalisador ROX-5%K.

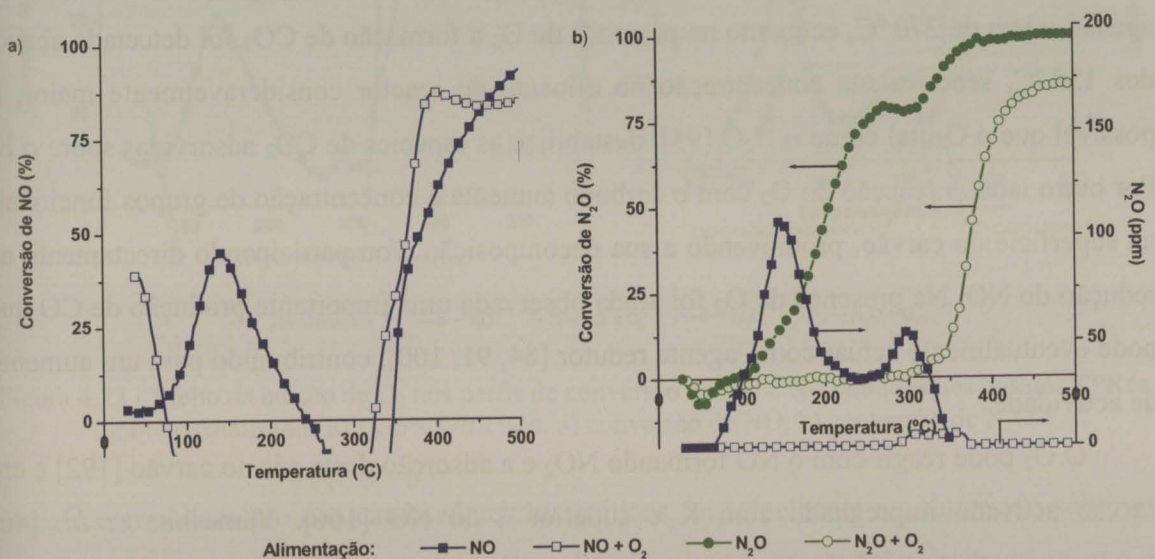


Figura 4.22 - Efeito da adição de  $\text{O}_2$  nos perfis de conversão de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-5%K. a) conversão de NO; b) conversão de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Na Figura 4.22 b) constata-se que a adição de  $O_2$  também deslocou a curva de conversão de  $N_2O$  para temperaturas mais elevadas, tal como no caso da adição de  $NO$  à corrente de  $N_2O$  (Figura 4.8); a temperatura necessária para o início da redução do  $N_2O$  aumentou para cerca de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , e a conversão máxima não excedeu os 86 % na presença de  $O_2$ . Tal como o  $NO$ , o  $O_2$  também é preferivelmente adsorvido no K, em detrimento do  $N_2O$ . Yamashita *et al.* [106] referiram que a constante de adsorção do  $O_2$  sobre óxidos de manganês é uma ou duas ordens de grandeza superior à da adsorção do  $N_2O$ . Kobayashi *et al.* [191] mostraram que a dessorção do  $O_2$  é muito mais lenta que a dessorção do  $N_2O$ .

Na Figura 4.22 a), verifica-se que, também para o catalisador de K, a adição de  $O_2$  à corrente de  $NO$  aumentou a adsorção de  $NO$  a baixas temperaturas. A redução do  $NO$  sobre o K foi mesmo ligeiramente promovida pela presença de  $O_2$ , contrariamente ao observado sobre a Pt; o  $NO$  começou a ser convertido a uma temperatura inferior e até  $\sim 460\text{ }^\circ\text{C}$  foram registados níveis de conversão superiores. No estudo da redução do  $NO$  pelo carbono Illán-Gómez *et al.* [74] também observaram um aumento na actividade dos catalisadores de K na presença de  $O_2$ .

Embora o  $O_2$  compita com o  $NO$  para os centros activos de K, a sua adição teve um efeito promotor na redução de  $NO$ , pelo facto deste gás ser preferencialmente adsorvido e a sua redução sobre o K ser limitada pela remoção do oxigénio, resultante da dissociação do  $NO$ , sob a forma de  $CO_2$  (Secção 4.2.3); na ausência de  $O_2$ , o  $CO_2$  começou a ser detectado apenas acima de  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto na presença de  $O_2$  a formação de  $CO_2$  foi detectada abaixo dos  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo a sua concentração no efluente do reactor consideravelmente maior. É possível que o  $O_2$ , tal como o  $N_2O$  [95], destabilize as espécies de  $CO_2$  adsorvidas sobre o K. Por outro lado, a reacção do  $O_2$  com o carbono aumenta a concentração de grupos funcionais na superfície do carvão, promovendo a sua decomposição e/ou participando directamente na redução do  $NO$ . Na presença de  $O_2$  foi ainda observada uma importante produção de  $CO$  que pode eventualmente actuar como agente redutor [84, 91, 100], contribuindo para um aumento de actividade.

O  $O_2$  pode reagir com o  $NO$  formando  $NO_2$  e a adsorção deste gás no carvão [192] e em carvão activado impregnado com K é superior à do  $NO$  [166]. Yamashita *et al.* [46] compararam a reactividade dos sistemas Carbono- $NO$ , Carbono- $NO_2$  e Carbono- $NO+O_2$ , e obtiveram a seguinte ordem de actividades:  $C-NO+O_2 > C-NO_2 > C-NO$ . A maior conversão dos

$\text{NO}_x$  no sistema  $\text{C-NO}+\text{O}_2$  resulta da maior reactividade do  $\text{NO}_2$ , e do facto de uma fracção do  $\text{NO}_2$  não ser reduzida a  $\text{N}_2$  mas a  $\text{NO}$ , que na presença de  $\text{O}_2$  pode ser convertido a  $\text{NO}_2$ .

Sobre o K, também se verificou que a adição de  $\text{O}_2$  reduz a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto da redução de  $\text{NO}$ , a baixas temperaturas; na presença de  $\text{O}_2$  apenas foi detectada a formação de reduzidas quantidade de  $\text{N}_2\text{O}$  entre  $\sim 290$  e  $\sim 270$  °C, possivelmente na sequência da decomposição de nitratos eventualmente formados na superfície do catalisador [141, 166, 167].

Na presença de  $\text{O}_2$ , é também provável a ocorrência de uma certa sinterização do metal, às temperaturas mais elevadas, devido ao intenso consumo de carbono, inferido pelas elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$  no efluente do reactor. O consumo de carbono na presença de  $\text{O}_2$  era já quase de cerca de 20 % a 400 °C.

Na Figura 4.23 pode ser analisado o efeito da adição de  $\text{O}_2$  na redução de  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt.

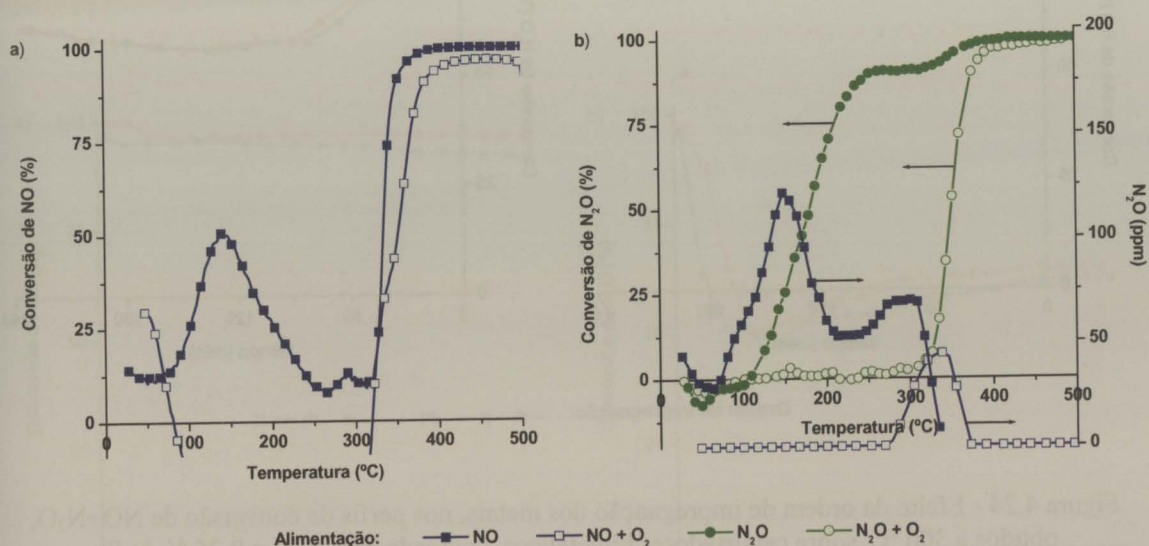


Figura 4.23 - Efeito da adição de  $\text{O}_2$  nos perfis de conversão de  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  obtidos nos ensaios TPRea sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt. a) conversão de  $\text{NO}$ ; b) conversão de  $\text{N}_2\text{O}$ .

O comportamento dos catalisadores bimetálicos foi semelhante ao observado sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal. Verificou-se que a adição de  $\text{O}_2$  reduziu a formação de  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto da redução de  $\text{NO}$  a baixas

temperaturas; os níveis de conversão de NO diminuíram ligeiramente, pois embora sobre o catalisador de K a adição de O<sub>2</sub> tenha promovido ligeiramente a redução do NO, sobre o catalisador de Pt foi observada uma importante diminuição nos níveis de conversão. A curva de conversão de N<sub>2</sub>O foi deslocada para temperaturas mais elevadas.

#### 4.3.2.2. Ordem de impregnação dos metais

Foi analisado o efeito da ordem de impregnação dos metais no desempenho dos catalisadores bimetálicos. Na Figura 4.24, comparam-se as curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C, sobre catalisadores contendo 5 % de K e 0.25 % de Pt, introduzidos no suporte segundo diferentes ordens de impregnação.

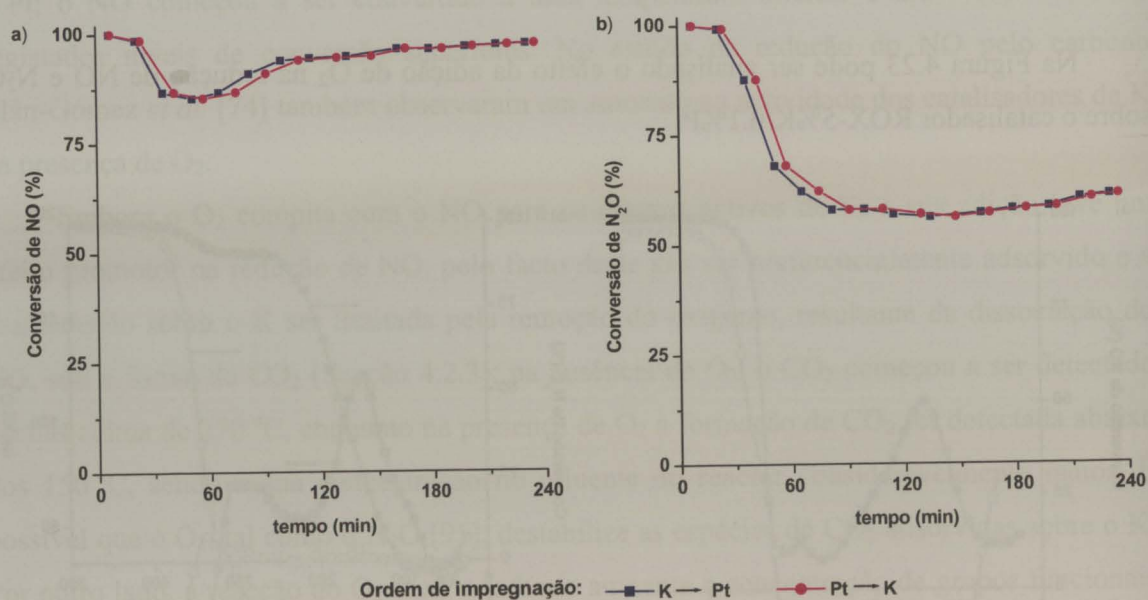


Figura 4.24 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nos perfis de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidos a 300 °C, sobre catalisadores bimetálicos, contendo 5 % de K e 0.25 % de Pt.

Foram obtidos perfis de redução de NO e N<sub>2</sub>O idênticos, e portanto o desempenho dos catalisadores bimetálicos é independente, da ordem de impregnação dos metais. Conclusões análogas foram obtidas a partir de testes catalíticos efectuados a diferentes temperaturas (Figura 4.25), e sobre catalisadores bimetálicos contendo diferentes teores de Pt (Figura 4.25) e K (Figura 4.26).

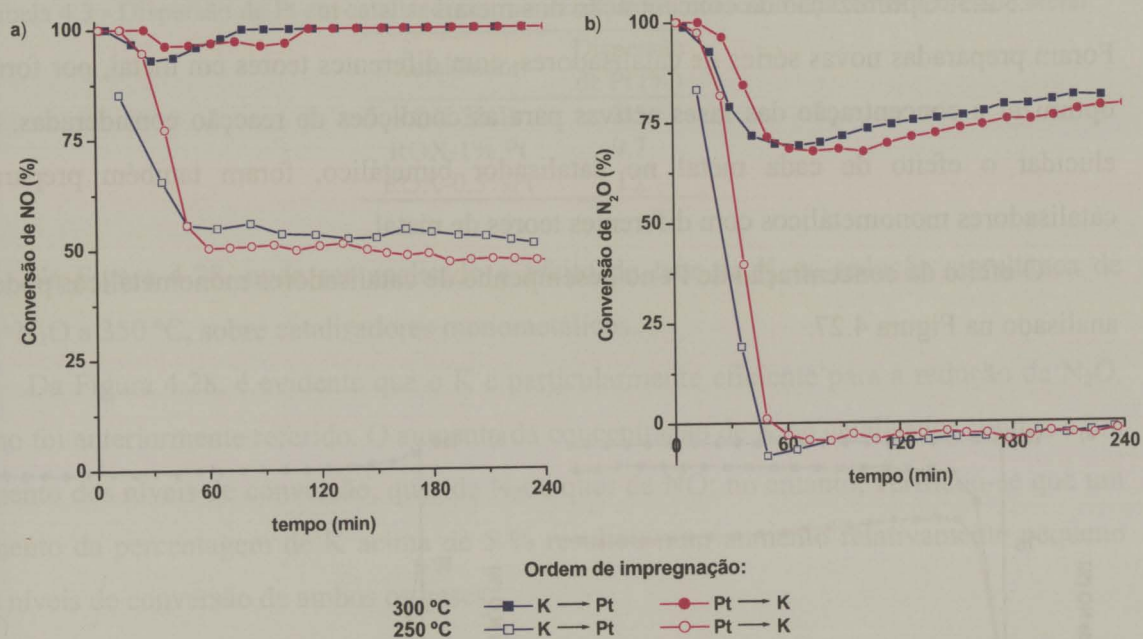


Figura 4.25 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nas curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 250 e 300 °C sobre catalisadores bimetálicos, contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt.

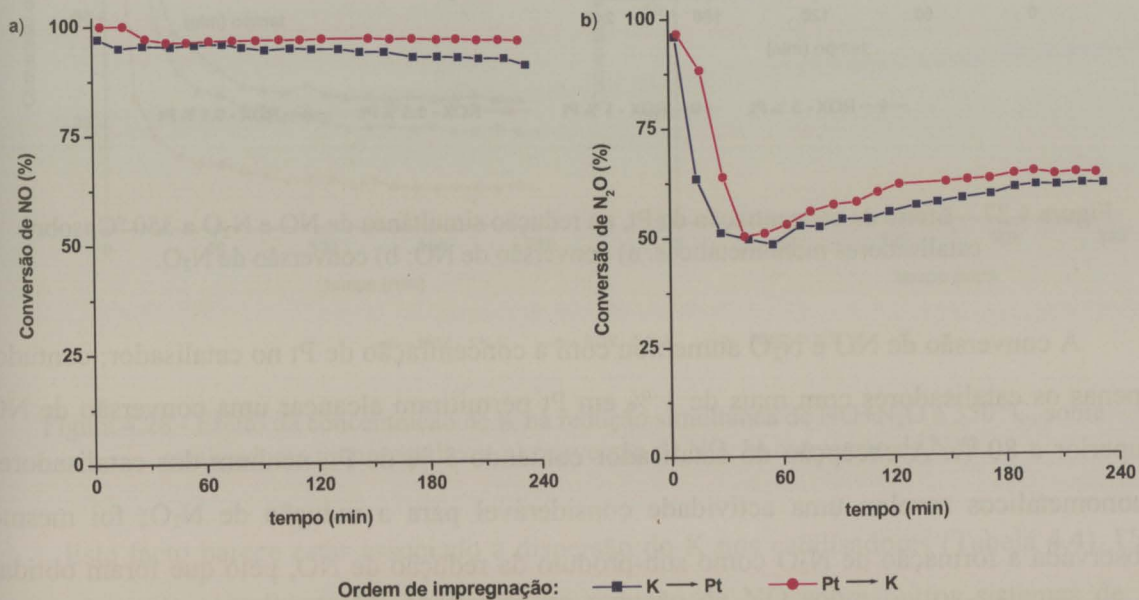


Figura 4.26 - Efeito da ordem de impregnação dos metais, nas curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 300 °C sobre catalisadores bimetálicos, contendo 3 % de K e 0.5 % de Pt.

### 4.3.2.3. Optimização da concentração dos metais

Foram preparadas novas séries de catalisadores, com diferentes teores em metal, por forma a optimizar a concentração das fases activas para as condições de reacção consideradas. Para elucidar o efeito de cada metal no catalisador bimetálico, foram também preparados catalisadores monometálicos com diferentes teores de metal.

O efeito da concentração de Pt no desempenho de catalisadores monometálicos pode ser analisado na Figura 4.27.

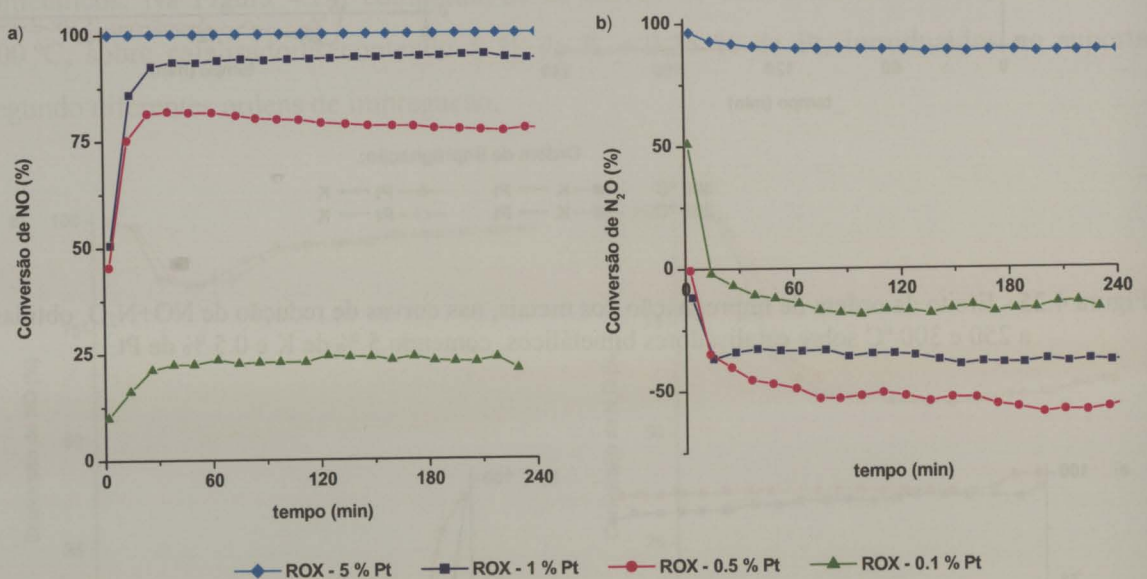


Figura 4.27 – Efeito da concentração de Pt, na redução simultânea de NO e N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores monometálicos. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

A conversão de NO e N<sub>2</sub>O aumentou com a concentração de Pt no catalisador; contudo, apenas os catalisadores com mais de 1 % em Pt permitiram alcançar uma conversão de NO superior a 80 %. À excepção do catalisador contendo 5 % de Pt, nenhum dos catalisadores monometálicos revelou uma actividade considerável para a redução de N<sub>2</sub>O; foi mesmo observada a formação de N<sub>2</sub>O como sub-produto da redução de NO, pelo que foram obtidas conversões de N<sub>2</sub>O negativas para teores de Pt inferiores a 5 %.

Na Tabela 4.3, apresentam-se os valores de dispersão da Pt nos catalisadores monometálicos, contendo diferentes teores em metal. Verifica-se que a dispersão tende a diminuir com o teor de Pt no catalisador.

Tabela 4.3 - Dispersão de Pt em catalisadores monometálicos, contendo diferentes teores de metal.

Catalisador	Dispersão de Pt (%)
ROX-3%Pt	3.5
ROX-1% Pt	9.7
ROX-0.5%Pt	15

Na Figura 4.28, pode ser analisado o efeito do teor de K na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores monometálicos.

Da Figura 4.28, é evidente que o K é particularmente eficiente para a redução de N<sub>2</sub>O, como foi anteriormente referido. O aumento da concentração de K no catalisador conduz a um aumento dos níveis de conversão, quer de N<sub>2</sub>O, quer de NO; no entanto, verificou-se que um aumento da percentagem de K acima de 5 % resultou num aumento relativamente pequeno dos níveis de conversão de ambos os gases.

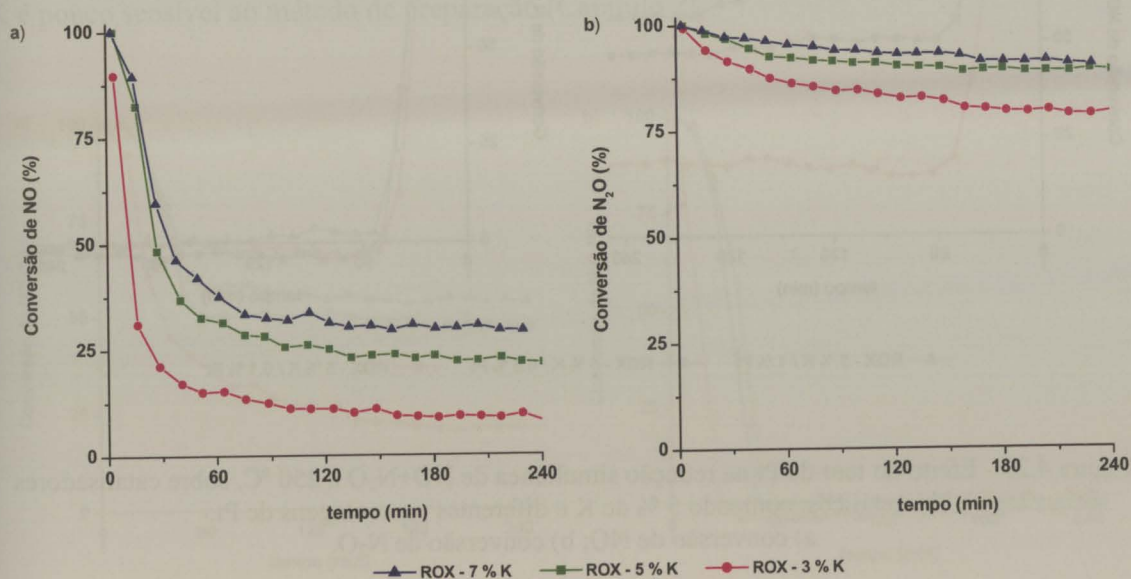


Figura 4.28 - Efeito da concentração de K na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores monometálicos. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Este facto parece estar associado à dispersão do K nos catalisadores (Tabela 4.4). Um comportamento semelhante foi observado na redução de NO sobre outros sistemas de K suportados em materiais de carbono [72, 76, 77, 98]. Possivelmente, a capacidade de adsorção do K no suporte de carbono ronda os 5 % (em massa), e portanto um aumento do teor de K acima deste limite resulta numa fraca dispersão.

Tabela 4.4 - Dispersão de K em catalisadores monometálicos, contendo diferentes teores de metal.

Catalisador	Dispersão de K (%)
ROX-3%K	4.8
ROX-5%K	4.1
ROX-7%K	3.9

Na Figura 4.29, pode ser analisado o efeito do teor de Pt na redução de NO+N<sub>2</sub>O a 250 °C, sobre catalisadores bimetálicos com uma percentagem de K fixa de 5 % (em massa), e diferentes teores de Pt.

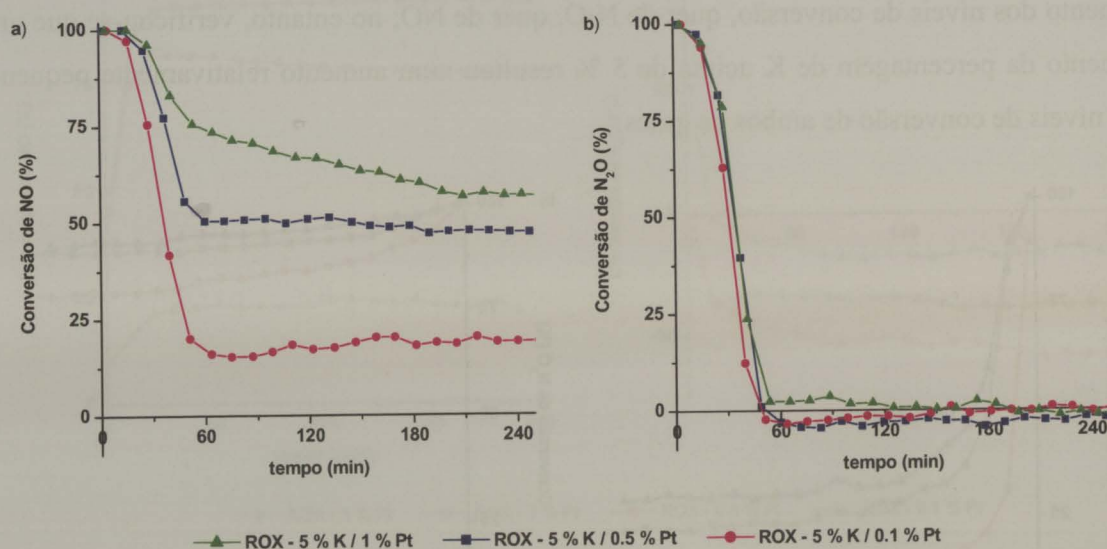


Figura 4.29 - Efeito do teor de Pt na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 250 °C, sobre catalisadores bimetálicos, contendo 5 % de K e diferentes percentagens de Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

À temperatura dos ensaios, nenhum dos catalisadores testados revelou uma actividade significativa para a redução do N<sub>2</sub>O; no entanto, contrariamente ao observado sobre catalisadores monometálicos de Pt contendo o mesmo teor de metal que os catalisadores bimetálicos, não foi registada a produção de N<sub>2</sub>O.

Verificou-se um aumento na conversão de NO com o aumento da concentração de Pt, contudo, para o teor de Pt mais elevado, ocorreu uma ligeira desactivação, ao longo do ensaio, possivelmente devido à sinterização do metal, na sequência de um consumo de carbono mais intenso, junto aos centros activos.

Na Figura 4.30, apresentam-se os níveis de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidos a 250 °C, sobre catalisadores bimetalicos com diferentes teores de K e uma percentagem de Pt fixa de 0.5 %. À temperatura considerada, nem mesmo o catalisador com o teor de K mais elevado se mostrou eficiente para a redução do N<sub>2</sub>O (Figura 4.30 b)); como se verificou na Secção 4.2.2.2, a redução de N<sub>2</sub>O é inibida pela presença de NO. Apesar do K, no catalisador bimetalico, visar a redução do N<sub>2</sub>O e a Pt a do NO, verificou-se que um aumento do teor de K melhorou o desempenho do catalisador, na redução de NO (Figura 4.30 a)). Tal como se constatou para a redução de N<sub>2</sub>O+NO sobre catalisadores monometalicos de K (Figura 4.28), também nos catalisadores bimetalicos um aumento do teor de K acima de 5 % se repercutiu apenas num aumento ligeiro da conversão de NO. Uma tendência análoga foi observada sobre catalisadores de Ni/K preparados pelo método de impregnação em excesso de solução (Capítulo 2). Esta constatação vem portanto confirmar que o desempenho dos catalisadores de K é pouco sensível ao método de preparação (Capítulo 2).

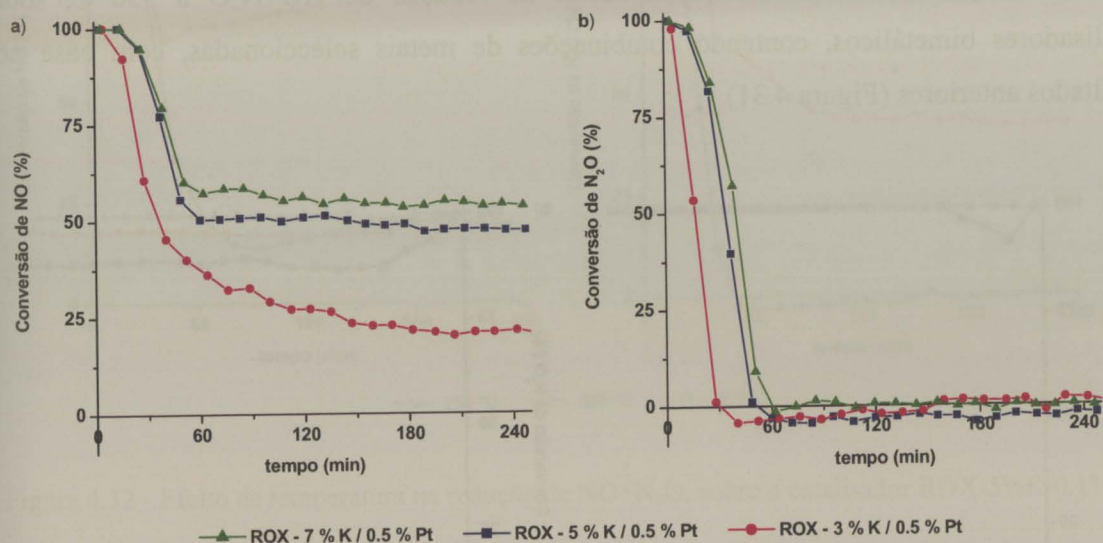


Figura 4.30 – Efeito do teor de K na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 250 °C, sobre catalisadores bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e diferentes percentagens de K.  
a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

No Capítulo 3, foi comparada a dispersão dos metais em catalisadores mono e bimetalicos, contendo o mesmo teor de K e/ou Pt. Verificou-se que a adição de K aos catalisadores de Pt tende a diminuir a quimissorção de H<sub>2</sub>, sendo este efeito tanto mais

pronunciado, quanto maior a concentração de K no catalisador. Contrariamente à Pt, para o K foi determinada uma maior dispersão nas formulações bimetalicas.

Na Tabela 4.5, apresenta-se a dispersão do K nas formulações bimetalicas testadas nesta secção.

Tabela 4.5 - Dispersão de K, nas formulações bimetalicas testadas.

Catalisador da série ROX-5%K/Pt	Dispersão de K (%)	Catalisador da série ROX-K/0.5%Pt	Dispersão de K (%)
ROX-5%K/0.1%Pt	5.5	ROX-3%K/0.5%Pt	9.1
ROX-5%K/0.25%Pt	9.5	ROX-5%K/0.5%Pt	7.4
ROX-5%K/0.5%Pt	7.4	ROX-7%K/0.5%Pt	6.8
ROX-5%K/1%Pt	7.1		

Os valores de dispersão (Tabela 4.5) apontam para a existência de um teor óptimo de Pt que maximiza a dispersão do K. Comparando os valores das Tabelas 4.4 e 4.5, verifica-se que a dispersão do K varia mais significativamente com o teor de K nas formulações bimetalicas.

Foram posteriormente efectuados testes de redução de NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores bimetalicos, contendo combinações de metais seleccionadas, com base nos resultados anteriores (Figura 4.31).

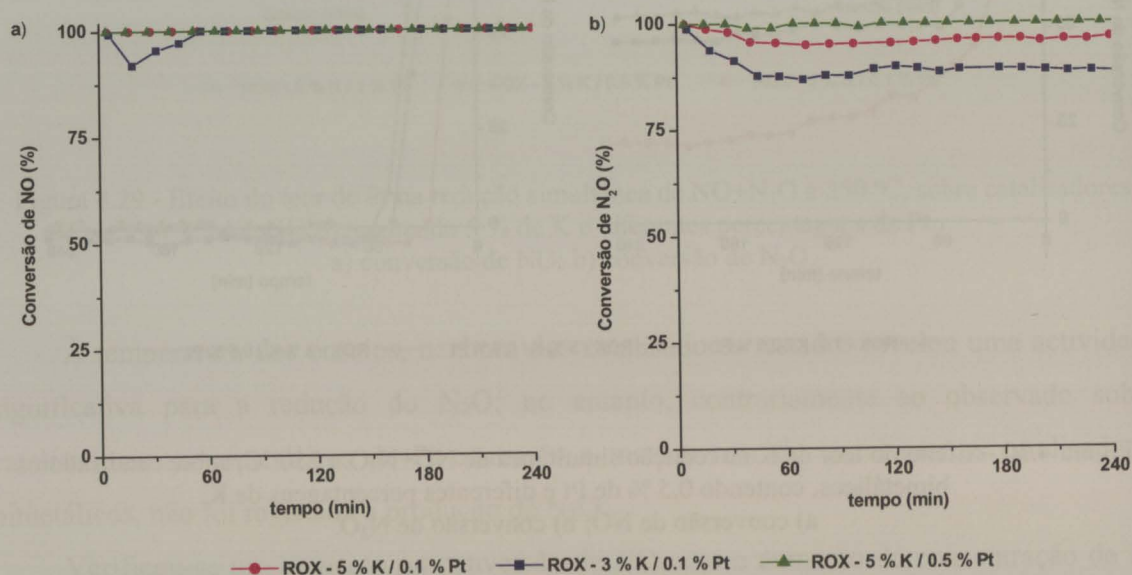


Figura 4.31 - Efeito do teor de K e Pt na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O a 350 °C, sobre catalisadores bimetalicos. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Concluiu-se que é possível reduzir a percentagem de Pt para 0.1 % a 350 °C, mantendo a conversão, quer de NO quer de N<sub>2</sub>O, acima de 95 %. Fixando a concentração de Pt em 0.1 %, foi variado o teor de K; verificou-se que a diminuição da percentagem de K de 5 para 3 %, apesar de não se repercutir significativamente na redução do NO, resultou num decréscimo da conversão do N<sub>2</sub>O para cerca de 88 %. Desta forma, foi estabelecida uma composição otimizada para o catalisador bimetálico: 5 % de K e 0.1 % de Pt.

#### 4.3.2.4. Influência da temperatura na actividade catalítica

Foi analisado o efeito da temperatura no desempenho da formulação otimizada. Na Figura 4.32 apresentam-se as curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt.

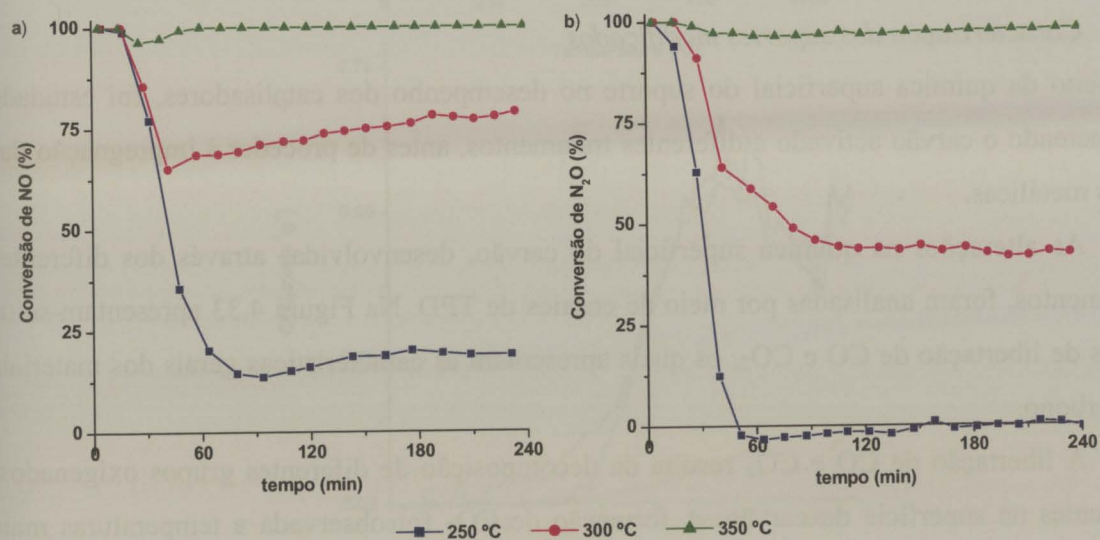


Figura 4.32 - Efeito da temperatura na redução de NO+N<sub>2</sub>O, sobre o catalisador ROX-5%K/0.1%Pt.

Para catalisadores de Pt tem sido reportada a ocorrência de um máximo de actividade, na gama de temperaturas considerada na Figura 4.32 [54, 59, 60, 178]. No entanto, sobre os catalisadores bimetálicos K/Pt, verificou-se que a actividade para a redução de ambos os gases aumentou consideravelmente com a temperatura; contudo, níveis de conversão de NO e de N<sub>2</sub>O superiores a 90 % foram apenas alcançados acima de 350 °C; a conversão de N<sub>2</sub>O foi a que variou mais significativamente com a temperatura, eventualmente pelo facto da redução de N<sub>2</sub>O ser inibida pela presença de NO sobre ambos os metais (K e Pt). Um comportamento

análogo ao da Figura 4.32, foi observado no Capítulo 3 para um catalisador bimetálico contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt (Figura 3.20).

No Capítulo 3 e na primeira parte deste Capítulo, verificou-se que, a baixas temperaturas, a velocidade das reacções sobre o K tende a ser limitada pela remoção de oxigénio do catalisador, sob a forma de  $\text{CO}_2$ ; como, a libertação deste gás tende a ser lenta (Figura 3.4 g)) a temperaturas inferiores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , abaixo desta temperatura a conversão de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  será limitada, e o catalisador pode mesmo desactivar, devido à acumulação de oxigénio no catalisador.

No Capítulo 5, será desenvolvido a estudo cinético das reacções, podendo ser analisado o efeito da temperatura, na redução de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  sobre cada metal.

#### 4.3.2.5. Influência da química superficial do carvão

##### *Caracterização dos suportes modificados*

O efeito da química superficial do suporte no desempenho dos catalisadores, foi estudado submetendo o carvão activado a diferentes tratamentos, antes de proceder à impregnação das fases metálicas.

As alterações na química superficial do carvão, desenvolvidas através dos diferentes tratamentos, foram analisadas por meio de ensaios de TPD. Na Figura 4.33 apresentam-se os perfis de libertação de CO e  $\text{CO}_2$ , os quais apresentam as características gerais dos materiais de carbono.

A libertação de CO e  $\text{CO}_2$  resulta da decomposição de diferentes grupos oxigenados, existentes na superfície do carvão. A formação de  $\text{CO}_2$  foi observada a temperaturas mais baixas, e deriva da decomposição de grupos ácido e anidrido carboxílicos (grupos ácidos). Por sua vez, a formação de CO ocorre a temperaturas mais elevadas, na sequência da decomposição de grupos fenólicos, carbonilo e pirona, com um carácter, respectivamente, ácido fraco, neutro e básico [113, 122-124, 134].

Após os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{O}_2$ , foi observado um aumento nos picos de dessorção de  $\text{CO}_2$  e CO, o que traduz o aumento da quantidade de grupos funcionais na superfície do carvão. O tratamento em fase líquida com  $\text{HNO}_3$  aumentou, particularmente, a produção de  $\text{CO}_2$  a baixas temperaturas, enquanto a oxidação em fase gasosa com  $\text{O}_2$  promoveu a libertação de CO e  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. Nas condições dos tratamentos

efectuados, um maior aumento na quantidade de grupos superficiais foi obtido através do tratamento em fase líquida.

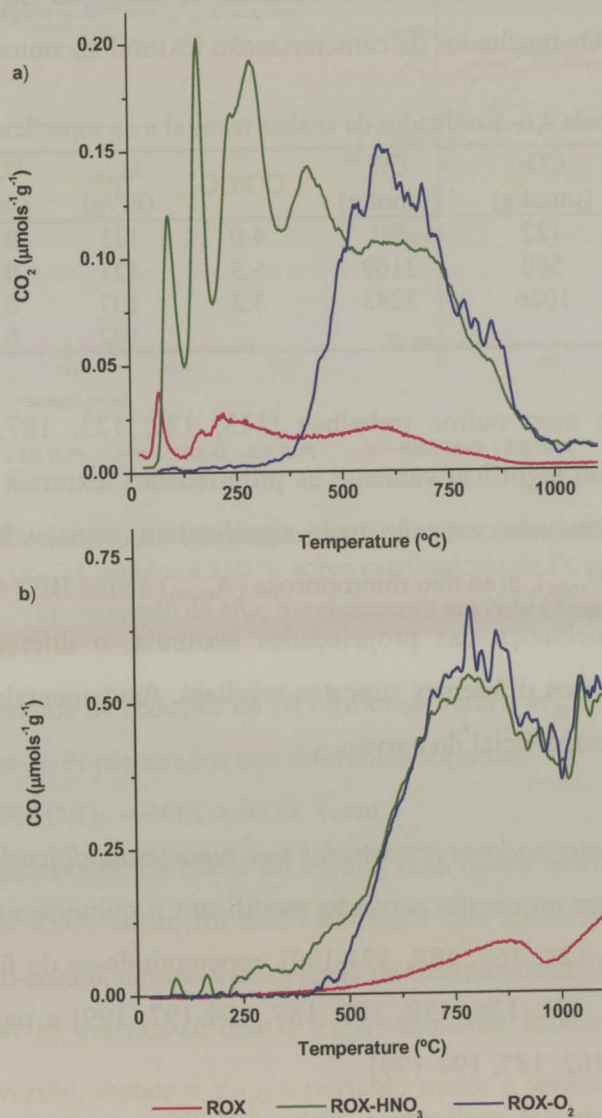


Figura 4.33 - Perfis TPD de libertação de CO e CO<sub>2</sub> a partir dos suportes de carbono original e modificados. a) CO<sub>2</sub>; b) CO.

As quantidades totais de CO e CO<sub>2</sub> libertados foram calculadas, integrando as áreas dos picos de dessorção de cada gás. Na Tabela 4.6 indicam-se os valores obtidos. Verificou-se que a razão CO/CO<sub>2</sub> aumentou após o tratamento em fase gasosa, e diminuiu após o tratamento em fase líquida.

Para averiguar a alteração das propriedades texturais do suporte, na sequência dos diferentes tratamentos, foram realizadas isotérmicas de adsorção de  $N_2$  sobre os carvões original e modificados. Os resultados da caracterização textural encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6- Resultados da análise textural e de superfície.

Amostra	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO/CO <sub>2</sub>	A <sub>meso</sub> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	V <sub>micro</sub> ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	A <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
ROX	122	491	4.0	111	0.34	916
ROX-O <sub>2</sub>	580	3169	5.5	121	0.37	974
ROX-HNO <sub>3</sub>	1026	3243	3.2	107	0.33	899
ROX-Térmico	-	-	-	102	0.34	900

Em conformidade com outros trabalhos [113, 120, 123, 187, 193], os diferentes tratamentos não alteraram significativamente as propriedades texturais do suporte; apenas a oxidação com O<sub>2</sub> induziu uma variação mais significativa, registando-se um aumento no volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ), área não microporosa ( $A_{\text{meso}}$ ) e área BET ( $A_{\text{BET}}$ ). Tendo em conta a semelhança das propriedades texturais, o diferente desempenho dos catalisadores preparados nos diferentes suportes resultará, fundamentalmente, das alterações introduzidas na química superficial do carvão.

#### *Desempenho dos catalisadores preparados nos suportes modificados*

Os tratamentos efectuados ao carvão activado modificam a química superficial do material [88, 120, 121, 123, 126, 128, 162, 187, 194-199], repercutindo-se de forma significativa na dispersão [88, 120, 121, 123, 126, 128, 162, 187, 194-197, 199] e na actividade catalítica [88, 120, 121, 126, 128, 162, 187, 194-199].

Na Figura 4.34 pode ser analisado o efeito dos diferentes tratamentos efectuados ao suporte na redução de NO a 350 °C, sobre os catalisadores de Pt contendo 0.5 % em metal. Na mesma figura é também apresentado o rendimento em N<sub>2</sub>O, ( $Y_{\text{N}_2\text{O}}$ ), definido no Capítulo 3 como a fracção de NO convertido a N<sub>2</sub>O (Eq. 3.1).

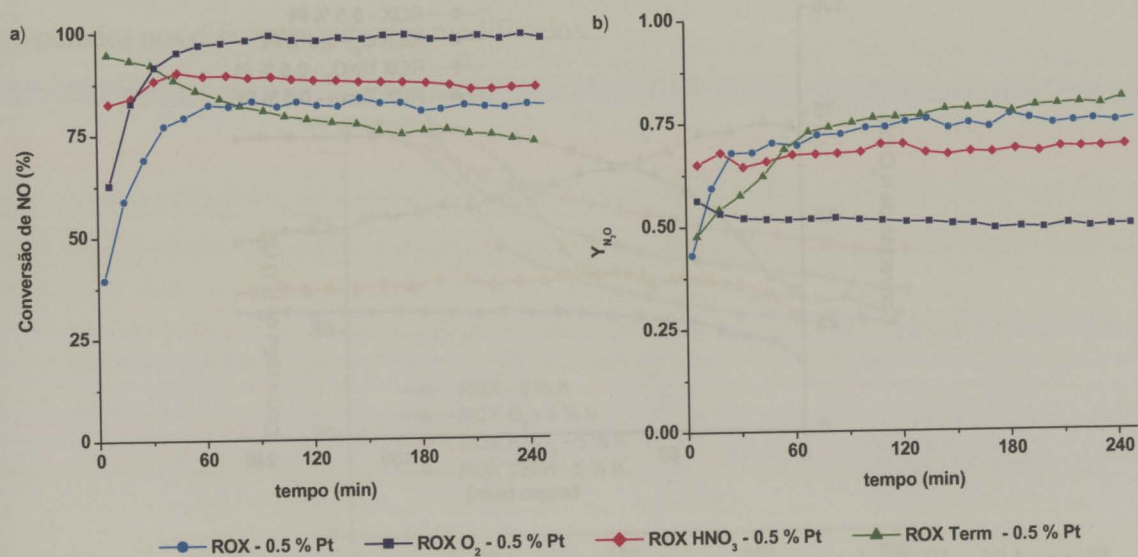


Figura 4.34 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na conversão de NO e no correspondente rendimento em N<sub>2</sub>O (Y<sub>N<sub>2</sub>O</sub>), obtidos a 350 °C sobre catalisadores de Pt, contendo 0.5 % em metal.  
a) conversão de NO; b) rendimento em N<sub>2</sub>O (Y<sub>N<sub>2</sub>O</sub>).

No final dos ensaios de redução de NO foi observada a seguinte ordem de actividades, sobre os catalisadores de Pt preparados nos diferentes suportes:

ROX O<sub>2</sub> > ROX HNO<sub>3</sub> ~ ROX > ROX Term

Embora tenha sido observada, no início do ensaio, uma maior actividade sobre o catalisador preparado no suporte ROX Term, foi este catalisador que apresentou os menores níveis de conversão no final do ensaio, devido à ocorrência de fenómenos de desactivação.

Na Figura 4.34 b) verifica-se que o Y<sub>N<sub>2</sub>O</sub> variou de forma inversa à actividade, ie, quanto maior a conversão, menor o Y<sub>N<sub>2</sub>O</sub> e portanto maior a selectividade do catalisador em N<sub>2</sub>. No Capítulo 3 foi estudada a selectividade dos catalisadores de Pt, e foi constatado que, quanto maior o teor em metal, maior a conversão e menor o rendimento em N<sub>2</sub>O.

Na Figura 4.35, apresentam-se as curvas de conversão de N<sub>2</sub>O, obtidas a 350 °C, sobre os catalisadores de Pt, (0.5 % em metal) preparados nos suportes original e modificados.

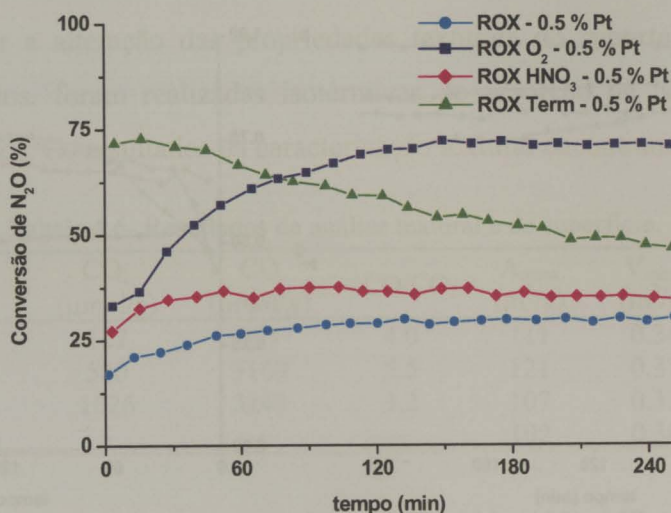
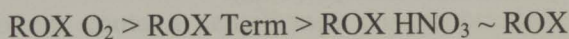


Figura 4.35 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na redução de  $N_2O$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre catalisadores de Pt contendo  $0.5\%$  de metal.

Foi registada a seguinte ordem de actividades na redução de  $N_2O$ :



À excepção do catalisador preparado no carvão tratado termicamente em atmosfera inerte (ROX Term), foi obtida a mesma ordem de actividades na redução do NO e do  $N_2O$ . De referir que, sobre o catalisador preparado no suporte ROX Term, foi observada uma diminuição progressiva da actividade, quer no ensaio de redução de NO, quer no ensaio de redução de  $N_2O$ ; no entanto, uma desactivação mais acentuada foi registada durante a redução do NO.

O decréscimo gradual, da actividade do catalisador ROX Term-0.5%Pt está possivelmente associado à sinterização do metal, devido à falta de centros de ancoragem para o metal no suporte usado. Como nos ensaios de redução de NO foi alimentada uma maior concentração de reagente e foram obtidos níveis de conversão mais elevados, terá ocorrido um consumo de carbono mais intenso, junto aos centros activos, e portanto a eventual sinterização do metal terá sido também mais rápida. Márquez-Alvarez *et al.* [49], através de análises de difracção de raios X e de microscopia electrónica de transmissão, constataram um aumento do tamanho das partícula de Cu suportadas em materiais de carbono, após o contacto das amostras com uma corrente de NO.

Os diferentes tratamentos efectuados ao suporte repercutiram-se na actividade dos catalisadores de K de forma diferente à observada para os catalisadores de Pt. Na Figura 4.36

apresentam-se os perfis de conversão de  $N_2O$ , obtidos a  $300^\circ C$  sobre os catalisadores de K preparados nos diferentes suportes modificados.

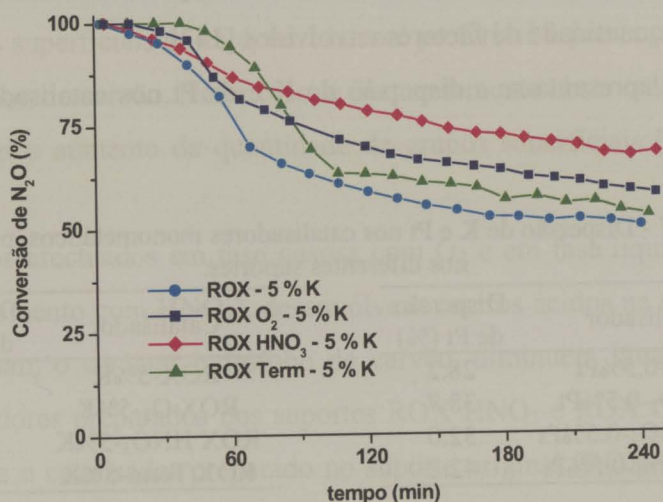


Figura 4.36 – Efeito dos tratamentos efectuados ao suporte na redução de  $N_2O$  a  $300^\circ C$ , sobre catalisadores de K contendo 5% em metal.

Contrariamente aos catalisadores de Pt, constatou-se que o desempenho dos catalisadores de K é pouco influenciado pela química superficial do suporte; conversões não muito diferentes foram registadas sobre os catalisadores preparados nos diferentes suportes; a seguinte ordem de actividades foi obtida:

$ROX HNO_3 > ROX O_2 \sim ROX Term \sim ROX Original$

#### *Caracterização dos catalisadores preparados nos suportes modificados*

A actividade catalítica na gaseificação de um dado material de carbono depende fundamentalmente da natureza, concentração e dispersão da fase activa, bem como da área de contacto fase activa/carbono [95]. De um modo geral o último parâmetro é mais importante que a área superficial externa da espécie activa, no entanto, estes dois parâmetros estão interrelacionados [182].

A dispersão dos catalisadores depende de uma série de factores: estrutura porosa do suporte, do precursor do metal, da natureza e quantidade dos complexos superficiais etc. Os dois últimos factores referidos estão intimamente relacionados, pois a composição da superfície do suporte determina a sua interacção com o precursor duma dada fase activa [143].

O efeito da química superficial na dispersão de catalisadores de Pt suportados em carvão activado tem sido amplamente estudado [143]. No entanto, são muitas vezes

reportados resultados contraditórios em relação ao efeito benéfico [126, 138, 187, 193, 196, 200] ou prejudicial [123, 128, 129, 194, 197, 201] dos grupos superficiais oxigenados na dispersão dos catalisadores. Estas discrepâncias derivam possivelmente da complexidade do sistema e da grande quantidade de factores envolvidos [143].

Na Tabela 4.7 apresenta-se a dispersão do K e da Pt nos catalisadores preparados nos diferentes suportes.

Tabela 4.7 - Dispersão de K e Pt nos catalisadores monometálicos, preparados nos diferentes suportes.

Catalisador	Dispersão de Pt (%)	Catalisador	Dispersão de K (%)
ROX-0.5%Pt	28.2	ROX-5%K	4.2
ROX O <sub>2</sub> -0.5%Pt	38.7	ROX O <sub>2</sub> -5%K	4.2
ROX HNO <sub>3</sub> -0.5%Pt	32.0	ROX HNO <sub>3</sub> -5%K	4.3
ROX Term-0.5%Pt	42.2	ROX Term-5%K	4.2

A natureza essencialmente não hidrófila do carvão resulta numa pequena afinidade para solventes de carácter polar [102]. Nesta conformidade, o precursor dos metais (solução aquosa de ácido hexacloroplatínico e nitrato de potássio) tenderá a localizar-se, preferencialmente, na superfície externa das partículas de carvão, não penetrando para o interior dos poros, e dando assim origem a uma distribuição pouco uniforme dos metais na partícula. Desta forma, na etapa de impregnação, a interacção precursor/carbono é favorecida pela presença de grupos superficiais oxigenados, que tornam a superfície do carvão mais hidrófila, contribuindo para uma maior dispersão [102, 123, 126, 143].

Através da Tabela 4.7, verifica-se que, particularmente para os catalisadores de Pt, a oxidação do suporte com O<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>, ao promover a formação de grupos superficiais oxigenados, conduziu a uma maior dispersão comparativamente à obtida no suporte original.

A diferente natureza e quantidade dos grupos funcionais conferem um carácter anfotérico ao carvão activado. Em solução aquosa, a superfície do carvão adquire uma carga eléctrica positiva ou negativa dependendo do pH da solução. Desta forma, na preparação dos catalisadores, para além da acessibilidade física do precursor da fase activa à estrutura porosa, torna-se também importante a acessibilidade química, pois uma repulsão electrostática, entre a superfície carregada do carvão e o precursor do catalisador em solução, pode suplantar a atracção associada a forças dispersivas não específicas; nesta conformidade, durante a secagem do precursor do catalisador, perder-se-ia o efeito benéfico da superfície do suporte, com o conseqüente decréscimo da dispersão. De uma forma geral, quanto maior a diferença

entre o pH da solução impregnante e o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão, maior a interacção entre a superfície do suporte e o precursor da fase activa [102].

Na preparação dos catalisadores de Pt foi usado um precursor aniónico, pelo que a existência de grupos superficiais de carácter básico é preferível à presença de grupos ácidos que diminuem o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão. Neste caso, é frequentemente observada uma diminuição na dispersão da Pt com o aumento da quantidade de grupos superficiais [123, 128, 129, 194, 197, 201].

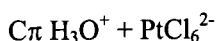
Os tratamentos efectuados em fase gasosa com  $\text{O}_2$  e em fase líquida com  $\text{HNO}_3$  (mas em particular o tratamento com  $\text{HNO}_3$ ), desenvolvem centros ácidos na superfície do carvão, que embora diminuam o carácter hidrófobo do carvão, diminuem igualmente o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . No entanto, os catalisadores preparados nos suportes ROX  $\text{HNO}_3$  e ROX  $\text{O}_2$  apresentaram uma maior dispersão que o catalisador preparado no suporte original (ROX-5%Pt). Este aumento de dispersão nos suportes oxidados pode estar associado ao método de preparação dos catalisadores. No presente trabalho a Pt foi introduzida no suporte por impregnação incipiente, pelo que a acessibilidade física do precursor do catalisador à estrutura porosa se tornou mais crítica, do que a possibilidade de permuta iónica com complexos superficiais. Os grupos superficiais oxigenados tornam a superfície do carvão mais hidrófila, facilitando a molhagem da superfície do suporte e portanto o acesso do precursor à estrutura porosa [102, 143]; desta forma, foi obtida uma maior dispersão nos suportes oxidados. K. Amine *et al.* [202] observaram um aumento na quantidade de Pt (ácido hexacloroplatínico) adsorvida no suporte de carbono com o aumento da concentração de grupos funcionais ácidos.

Quando a Pt é introduzida no suporte por impregnação em excesso de solução é promovido um maior tempo de contacto do suporte com a solução do precursor, e a molhagem da superfície do suporte pode tornar-se menos importante. Desta forma, quando é usado o ácido hexacloroplatínico como precursor, é normalmente reportada uma diminuição da dispersão com a concentração dos grupos superficiais oxigenados, que ao diminuírem o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do carvão promovem uma certa repulsão electrostática entre o suporte e o precursor do catalisador.

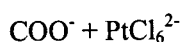
Embora alguns grupos funcionais oxigenados apresentem um carácter básico, a basicidade da superfície do carvão advém em grande parte dos electrões  $\pi$  existentes nos planos basais do carvão, os quais actuam como centros básicos (Eq 4.11) [102, 122, 123, 125].



O carácter básico do carvão está portanto relacionado com a ausência de grupos oxigenados que tendem a diminuir a densidade electrónica dos planos basais. Desta forma, o tratamento térmico efectuado, ao remover os grupos funcionais do carvão, permitiu obter um suporte (ROX Term) mais básico; o conseqüente aumento da densidade electrónica aumentou a concentração de centros básicos  $\pi$  e assim a atracção entre o carvão e o anião precursor em solução:



Simultaneamente é também diminuída a repulsão electrostática entre o precursor da fase activa e alguns grupos oxigenados ainda presentes na superfície:



Desta forma, foi obtida uma maior dispersão para o catalisador preparado no suporte ROX Term, visto ser favorecida a interacção dum precursor aniónico com um carvão de carácter básico.

Embora os perfis de TPD tenham revelado a presença de uma elevada concentração de grupos superficiais, quer para o suporte ROX HNO<sub>3</sub> quer para o ROX O<sub>2</sub>, uma dispersão consideravelmente maior foi obtida para o catalisador ROX O<sub>2</sub>-0.5%Pt. A diferença de dispersão não parece resultar apenas do carácter mais ácido do suporte tratado com HNO<sub>3</sub>, visto para o catalisador ROX O<sub>2</sub>-0.5%Pt ter sido obtida uma dispersão semelhante à do catalisador ROX HNO<sub>3</sub>-0.5%Pt. A dispersão mais elevada do catalisador ROX O<sub>2</sub>-0.5%Pt deverá estar relacionada com a maior estabilidade térmica dos grupos superficiais desenvolvidos através do tratamento com O<sub>2</sub> (Figura 4.33). Durante a redução do catalisador a decomposição dos grupos superficiais pode conferir uma maior mobilidade à partículas de Pt, e conseqüentemente conduzir a uma menor dispersão [102, 110, 126, 128, 129]. Curiosamente, na Figura 4.33, verifica-se que a quantidade de grupos superficiais decompostos a altas temperaturas (acima de ~ 350 °C) é bastante semelhante para os suportes ROX HNO<sub>3</sub> e ROX O<sub>2</sub>; parece então ter ocorrido, no suporte ROX HNO<sub>3</sub>, uma ligação preferencial do precursor de Pt aos grupos superficiais decompostos a baixas temperaturas sob a forma de CO<sub>2</sub>.

Embora o catalisador preparado no suporte ROX Term tenha revelado uma boa resistência à sinterização durante a redução do catalisador, o mesmo não aconteceu durante a reacção, tendo-se observado uma perda gradual da actividade. Testes de sinterização em H<sub>2</sub> a

diferentes temperaturas e variando a extensão dos tratamentos, revelaram um aumento da resistência à sinterização das partículas de Pt com o grau de grafitação do suporte, devido à intensificação dos centros  $\pi$  que actuam como centros de ancoragem [203]. De forma análoga, no catalisador preparado no suporte ROX Term também pode ocorrer uma forte adsorção de Pt nos planos basais do carvão possivelmente através da formação de complexos  $\pi$  [102, 120], os quais não são decompostos durante a redução do catalisador; pelo contrário, durante a redução, são decompostos grupos oxigenados, eventualmente desenvolvidos durante a impregnação do precursor, aumentando a densidade electrónica e assim a força de adsorção da Pt. Durante a reacção a superfície do carvão tende a ser oxidada pelos gases; o consequente desenvolvimento de grupos superficiais oxigenados, na matriz de carbono, tende a diminuir a densidade electrónica nos planos basais, enfraquecendo a força de adsorção da Pt nos centros  $\pi$ , que actuam como centros de ancoragem. O decorrente aumento da mobilidade das partículas de Pt, intensificado pelo consumo de carbono, resulta na sinterização do catalisador e na consequente perda de actividade.

Como a redução do NO e do N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de Pt é uma reacção de primeira ordem (Capítulo 5), e os ensaios catalíticos foram realizados num reactor com escoamento pistão, a concentração de centros activos é proporcional ao valor de  $-\ln(1-x)$ , em que x é a conversão à saída do reactor. Na Figura 4.37 apresentam-se os valores de  $-\ln(1-x_{NO})$  e os correspondentes rendimentos em N<sub>2</sub>O ( $Y_{N_2O}$ ), obtidos a 350 °C sobre os catalisadores de

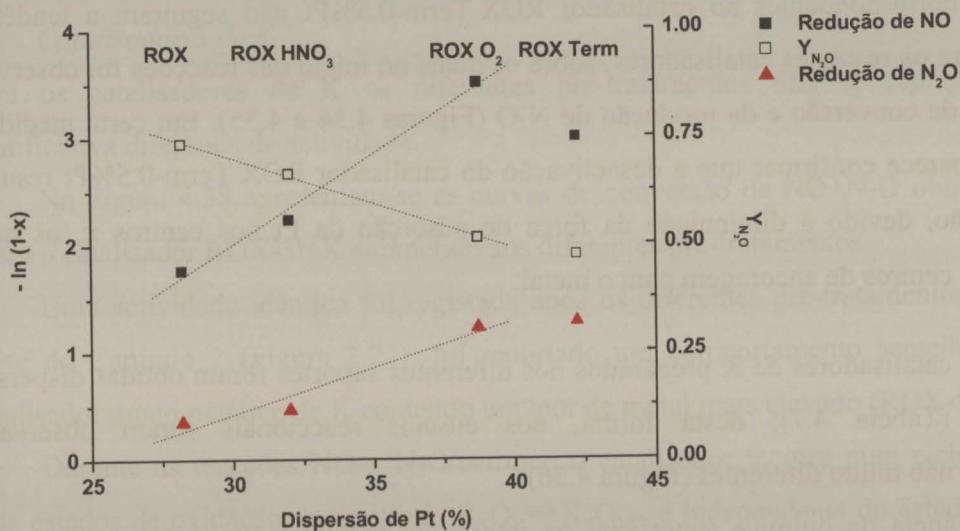


Figura 4.37 - Valores de  $-\ln(1-x_{NO})$  e correspondente rendimento em N<sub>2</sub>O ( $Y_{N_2O}$ ) e de  $-\ln(1-x_{N_2O})$  em função da dispersão de Pt, nos catalisadores preparados nos diferentes suportes.

Pt preparados nos diferentes suportes em função da dispersão da Pt. Na mesma figura incluem-se ainda os valores de  $\ln(1-x_{N_2O})$  obtidos sobre os mesmos catalisadores a 350 °C. Os valores de dispersão representados foram determinados após a redução dos catalisadores, e as conversões e o  $Y_{N_2O}$  correspondem aos valores de estado estacionário, excepto para o catalisador ROX Term-0.5%Pt, que sofreu uma desactivação gradual ao longo dos ensaios; para este catalisador foram então representados os valores de  $\ln(1-x)$  e de  $Y_{N_2O}$  registados no início de cada ensaio.

Excluindo o catalisador ROX Term-0.5%Pt, parece existir uma relação linear entre a dispersão e os valores de  $\ln(1-x)$  e de  $Y_{N_2O}$ . Lim *et al.* [204] referiram que a actividade específica dos catalisadores de Pt na redução do NO pelo carbono é independente do suporte usado e da dispersão do metal.

Na redução de NO com hidrocarbonetos, Burch *et al.* [184] também observaram um aumento de actividade, com o aumento da dispersão dos catalisadores de Pt suportados em alumina; no entanto, outros autores [178] verificaram que a actividade dos catalisadores de Pt é essencialmente independente desta variável. No presente estudo, em conformidade com o facto de se ter verificado que a velocidade de redução do NO e do  $N_2O$  sobre os catalisadores de Pt é controlada pela dissociação dos gases (Capítulo 5), constatou-se que a actividade catalítica aumenta com a dispersão.

Devido à desactivação, particularmente acentuada na redução de NO, os pontos na Figura 4.37 correspondentes ao catalisador ROX Term-0.5%Pt não seguiram a tendência verificada para os restantes catalisadores, sobre os quais no início das reacções foi observado um aumento da conversão e da produção de  $N_2O$  (Figuras 4.34 e 4.35). Em certa medida, a Figura 4.37 parece confirmar que a desactivação do catalisador ROX Term-0.5%Pt resultou da sinterização, devido à diminuição da força de adsorção da Pt nos centros  $\pi$ , os quais actuam como centros de ancoragem para o metal.

Para os catalisadores de K preparados nos diferentes suportes foram obtidas dispersões semelhantes (Tabela 4.7); desta forma, nos ensaios reaccionais foram observados desempenhos não muito diferentes (Figura 4.36).

A relevância da química superficial na interacção metal/suporte é em certa medida limitada pela saturação da capacidade de adsorção do metal no suporte [78, 98, 205, 206]. Na Secção 4.3.2.3 verificou-se que o aumento do teor de K acima de 5 % se repercute de forma

menos significativa na actividade catalítica, possivelmente pelo facto de ter sido excedida a capacidade de adsorção. A fraca interacção entre o suporte e o metal em excesso, simplesmente precipitado na superfície do carvão, resulta numa fraca dispersão, e assim numa menor actividade.

Como a interacção metal/suporte tende a diminuir com o teor de metal, talvez por isso a química superficial do suporte se tenha repercutido mais significativamente no desempenho dos catalisadores de Pt contendo um menor teor de metal.

Na preparação dos catalisadores de K foi usado um precursor catiónico, e portanto a interacção metal/suporte é promovida pela existência de grupos funcionais de carácter ácido, como os grupos ácido e anidrido carboxílico, decompostos a baixas temperaturas sob a forma de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}+\text{CO}_2$ , respectivamente. De facto, foi obtida uma maior actividade com o catalisador preparado no suporte mais ácido ( $\text{ROX HNO}_3$ ), contendo uma maior quantidade de grupos funcionais na superfície do suporte (Figura 4.33).

#### 4.3.2.6. Estudo do pré-tratamento dos catalisadores

Previamente à reacção foram efectuados diferentes pré-tratamentos, que consistiram na redução do catalisador a diferentes temperaturas e num tratamento térmico em atmosfera inerte. A actividade associada a cada pré-tratamento foi, posteriormente, avaliada na redução simultânea de  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### *Catalisadores de K*

Para os catalisadores de K os diferentes pré-tratamentos não se repercutiram numa significativa diferença de actividade.

Na Figura 4.38 apresentam-se as curvas de conversão de  $\text{NO}+\text{N}_2\text{O}$  obtidas a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre o catalisador  $\text{ROX-3\%K}$  submetido aos diferentes pré-tratamentos.

Uma actividade idêntica foi registada após os diferentes pré-tratamentos. Na segunda parte do Capítulo 2 (Figura 2.22), foi reportado um comportamento semelhante para um catalisador monometálico de K contendo um teor de metal mais elevado ( $\text{ROX-5\%K}$ ).

Durante as reacções  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$ /carbono o catalisador incorre num ciclo redox, entre dois estados de oxidação; o equilíbrio  $\text{K}_x\text{O}_y \rightleftharpoons \text{K}_x\text{O}_{y+1}$  é independente do estado de oxidação inicial do catalisador, sendo apenas função da temperatura de reacção e da composição da alimentação.

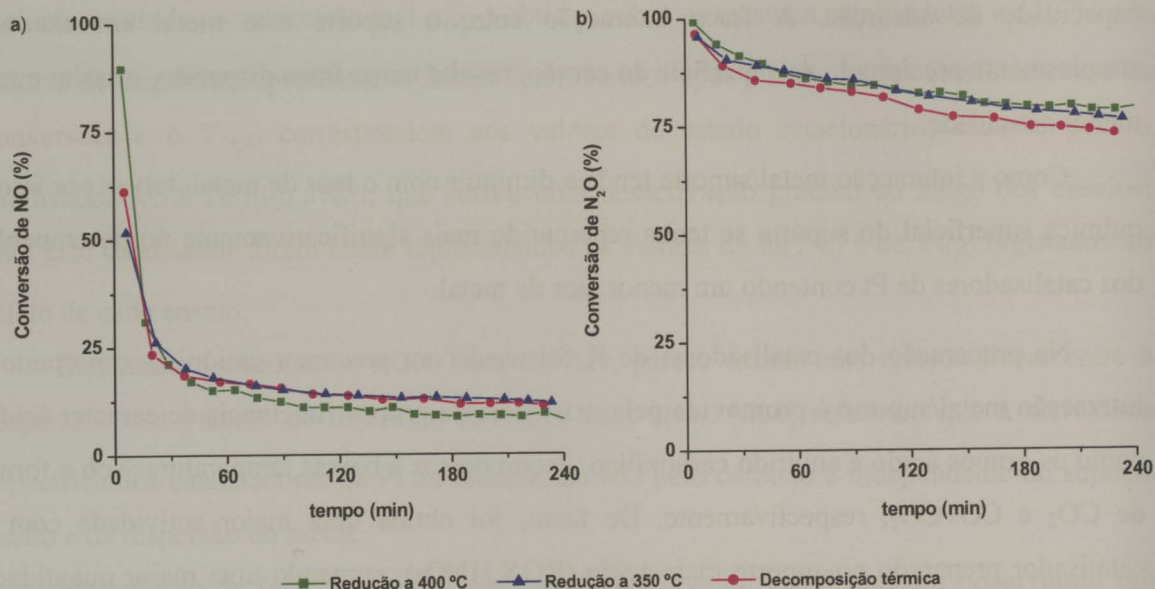


Figura 4.38 – Efeito do pré-tratamento nas curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 350 °C sobre o catalisador ROX-3%K. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

### Catalisadores de Pt

A dispersão da Pt depende da temperatura de redução do catalisador. Um aumento de temperatura promove a redução do metal contido, como conduz simultaneamente à decomposição de uma maior quantidade de grupos superficiais que podem actuar como centros de ancoragem do metal, também pode promover a sinterização e assim uma diminuição da dispersão [129, 143].

Na Figura 4.39, pode ser analisado o efeito dos diferentes pré-tratamentos na redução de NO+N<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas, sobre o catalisador ROX-0.5%Pt.

O catalisador de Pt não revelou uma actividade significativa para a redução do N<sub>2</sub>O em qualquer dos ensaios. Foram mesmo obtidas conversão negativas para este gás, devido à formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução do NO. Desta forma, quanto maior a conversão do NO, maior a produção de N<sub>2</sub>O registada, obtendo-se assim conversões de N<sub>2</sub>O negativas de maior valor absoluto.

No que respeita à redução do NO, foi observado um aumento na conversão com o aumento da temperatura de reacção; contudo, às temperaturas mais baixas (300 e 325 °C), o catalisador sofreu uma desactivação gradual.

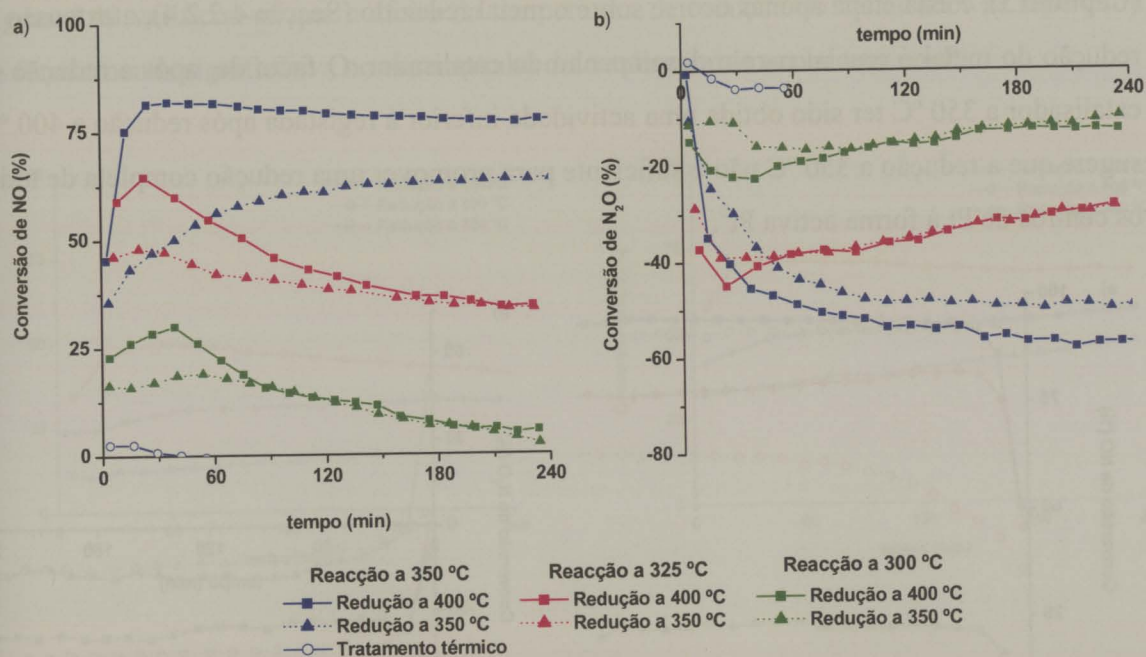


Figura 4.39 – Curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador ROX-0.5 %Pt, submetido a diferentes pré-tratamentos. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Após o tratamento térmico em atmosfera inerte não foi observada uma actividade significativa, nem mesmo à temperatura de reacção mais elevada. Na primeira parte deste Capítulo verificou-se que a Pt é apenas activa para a quimissorção dos gases na forma reduzida. Desta forma, conclui-se que o tratamento térmico em atmosfera inerte não foi suficiente para promover uma significativa redução da Pt no catalisador.

Comparando as curvas de conversão obtidas após os dois protocolos de redução, verifica-se que sobre o catalisador reduzido a 400 °C foram mantidos níveis de conversão de NO superiores aos obtidos após redução a 350 °C. Esta diferença de actividades apenas se revelou significativa a 350 °C, pois às restantes temperaturas de reacção o catalisador sofreu uma desactivação gradual; desta forma, apesar de no início dos ensaios, a 300 e 325 °C, terem sido observados níveis de conversão de NO superiores sobre o catalisador reduzido a 400 °C, na sequência da desactivação observada ao fim das 4 horas de reacção, os mesmos níveis de conversão eram registados sobre o catalisador reduzido a 400 e a 350 °C.

O efeito da temperatura de redução foi também observado sobre catalisadores com diferentes teores de Pt (Figura 4.40). A diferença relativa entre as actividades registadas, após a redução do catalisador a 350 e a 400 °C, tendeu a diminuir com o aumento do teor de metal no catalisador.

Como na Pt a velocidade das reacções é controlada pela dissociação dos gases (Capítulo 5), e esta etapa apenas ocorre sobre o metal reduzido (Secção 4.2.2.4), a extensão da redução do metal é crucial para o desempenho do catalisador. O facto de, após a redução do catalisador a 350 °C ter sido obtida uma actividade inferior à registada após redução a 400 °C, sugere que a redução a 350 °C não é suficiente para promover uma redução completa de todos os centros de Pt à forma activa  $Pt^0$ .

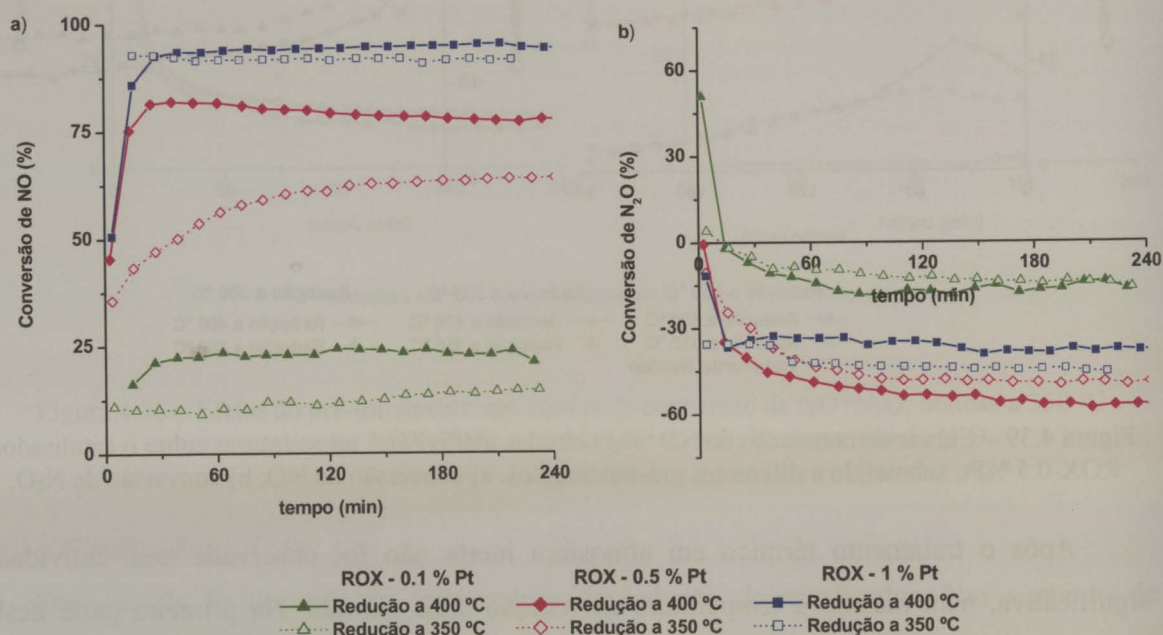


Figura 4.40 – Efeito da temperatura de redução do catalisador nas curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 350 °C sobre catalisadores monometálicos com diferentes teores de Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Tendo em conta os resultados obtidos, foi ainda testada a redução dum catalisador monometálico de Pt a uma temperatura superior a 400 °C. Na Figura 4.41, comparam-se as curvas de redução de N<sub>2</sub>O obtidas a 300 e a 325 °C, sobre o catalisador ROX-0.5%Pt reduzido a 350, 400 e 450 °C; verifica-se que, quanto maior a temperatura de redução do catalisador, maior a actividade apresentada às duas temperaturas de reacção.

Coloma *et al.* [129] estudaram o efeito da temperatura de redução na dispersão de catalisadores de Pt suportados em materiais de carbono, e verificaram que o aumento da temperatura acima de 250 °C tende a conduzir à sinterização das partículas. Nesta conformidade, a redução dos catalisadores de Pt é normalmente efectuada a 325-350 °C. Os resultados das Figuras 4.39-4.41 apontam para a existência de uma forte interacção metal/suporte, que resulta num aumento da temperatura de redução do metal impregnado.

Como o grau de interacção tende a diminuir com o teor de metal no catalisador, na Figura 4.40 verificou-se que o efeito da temperatura de redução do catalisador se repercutiu de forma menos significativa no desempenho do catalisador de maior teor em Pt.

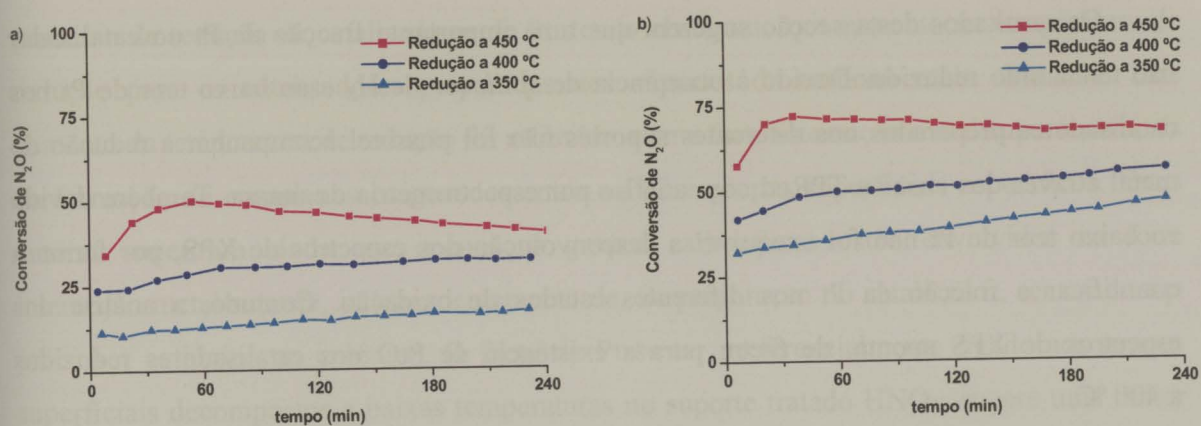


Figura 4.41 - Efeito da temperatura de redução do catalisador nas curvas de conversão de  $N_2O$ , obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador ROX-0.5%Pt.  
a) reacção a 300 °C; b) reacção a 325 °C; c) reacção a 400 °C.

Na Figura 4.41 observa-se ainda que o catalisador, após a redução a 450 °C, sofreu uma ligeira desactivação gradual ao longo do ensaio, a qual não foi observada após redução às restantes temperaturas. Na Secção 4.3.2.5 foi também observado um decréscimo gradual da actividade durante a redução do NO (Figura 4.34) e do  $N_2O$  (Figura 4.35) sobre o catalisador de Pt preparado no suporte submetido a um tratamento térmico (ROX Term-0.5%Pt). A desactivação deste catalisador (ROX Term-0.5%Pt) foi atribuída à sinterização do metal, devido à diminuição da força de adsorção da Pt nos planos basais do carbono, e à reduzida concentração de grupos superficiais oxigenados que contribuem para a diminuição da mobilidade do metal, podendo também actuar como centros de ancoragem. De forma análoga, a desactivação gradual do catalisador ROX-0.5%Pt reduzido a 450 °C, pode estar associada à sinterização das partículas de metal, pois durante a redução do catalisador ocorre a decomposição de grupos superficiais oxigenados; quanto maior a temperatura de redução do catalisador, maior a quantidade de grupos funcionais removidos da superfície do carvão.

O aumento da fracção de  $Pt^0$ , através do aumento da temperatura de redução do catalisador, parece ser portanto limitado por uma posterior sinterização das partículas metálicas durante a reacção.

Tendo em conta os resultados obtidos, nos ensaios subsequentes foi mantida a temperatura de redução do catalisador nos 400 °C, por forma a haver um compromisso entre a fracção de Pt<sup>0</sup> e a resistência à sinterização.

Os resultados desta secção sugerem que uma importante fracção de Pt no catalisador não tenha sido reduzida. Devido à ocorrência de *spillover* de H<sub>2</sub> e ao baixo teor de Pt nos catalisadores preparados nos diferentes suportes não foi possível acompanhar a redução do metal através dos ensaios TPRed com análise por espectrometria de massa. Também devido ao baixo teor de Pt não foi exequível a desconvolução dos espectros de XPS, por forma a quantificar a fracção da Pt nos diferentes estados de oxidação. Contudo, a análise dos espectros de XPS aponta, de facto, para a existência de PtO nos catalisadores reduzidos a 400 °C.

Como a Pt pode não ter sido completamente reduzida, os valores de dispersão nas Tabelas 4.7 e 4.3 reflectem não só o tamanho médio de partícula mas também a fracção de metal reduzido.

O aumento da temperatura de redução, associado a uma forte interacção metal/suporte, é normalmente observado na preparação de catalisadores com precursores catiónicos, em que ocorre uma permuta iónica [119]. Se tivesse sido usado um precursor catiónico, a interacção metal/suporte poderia ser facilmente explicada pela existência de grupos superficiais oxigenados aniónicos, nos quais poderia ocorrer uma permuta iónica; contudo, no presente trabalho, foi utilizado o ácido hexacloroplatínico como precursor da Pt; neste caso, a forte interacção metal/suporte pode ser explicada pela formação de complexos PtO/carbono ou complexos  $\pi$ , associados à adsorção de Pt nos planos basais do carbono [102, 120]. Tendo em conta os resultado da Secção 4.3.2.5, o aumento da temperatura de redução do catalisador deverá estar relacionado com a formação de complexos contendo oxigénio PtO/carbono.

Na Secção 4.3.2.5, foi observada uma maior actividade inicial sobre o catalisador preparado no suporte tratado termicamente em atmosfera inerte (ROX Term-0.5%Pt). Esta maior actividade pode também derivar duma redução mais completa do catalisador. Devido ao menor número de grupos funcionais disponíveis para a formação de complexos PtO/carbono, através do mesmo protocolo de redução poderá ter sido conseguida uma maior fracção de Pt na forma activa Pt<sup>0</sup>. Durante a preparação dos catalisadores de Pt usando como precursor o ácido hexacloroplatínico o próprio carbono reduz a Pt(IV) a Pt(II) [120];

Román-Martínez *et al.* [119] observaram que este fenómeno diminui com o grau de oxidação do suporte. Por outro lado, o aumento da densidade electrónica junto à Pt adsorvida nos planos basais pode promover uma mais fácil redução do catalisador.

Román-Martínez *et al.* [119] estudaram a influência da química superficial do carvão no processo de redução de catalisadores de Pt, tendo observado um aumento na temperatura de redução para os catalisadores preparados nos suportes de carbono mais oxidados. Este aumento da temperatura de redução foi atribuído a uma forte interacção metal/suporte, através da formação de complexos oxigenados entre o PtO e grupos superficiais específicos. Estes autores sugeriram ainda que apenas os grupos carboxílicos estão envolvidos na forte interacção metal/suporte, independentemente de, na preparação do catalisador, ser usado um precursor catiónico ou aniónico. O facto da Pt se ter preferencialmente ligado aos grupos superficiais decompostos a baixas temperaturas no suporte tratado HNO<sub>3</sub>, sugere uma maior interacção entre estes grupos e o metal. A menor actividade registada sobre os catalisadores preparados nos suportes ROX HNO<sub>3</sub> e ROX (com um maior número de grupos libertados a baixas temperaturas sob a forma de CO<sub>2</sub>) pode derivar da existência de uma maior fracção de metal na forma oxidada, devido à existência de um maior número de grupos oxigenados envolvidos na forte interacção metal/suporte e à consequente formação de um maior número de complexos PtO/carbono. Devido ao baixo teor de metal no catalisador, a quantidade de grupos carboxílicos existentes no suporte original foi suficiente para se verificar uma forte interacção metal/suporte. Como os tratamentos térmicos em fase gasosa foram efectuados a uma temperatura elevada, os grupos que se decompõem a baixas temperaturas foram removidos dos suportes ROX Term e ROX O<sub>2</sub>.

A presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão aumenta a acidez, e tende a diminuir a densidade electrónica nos planos basais do carvão. Sobre a Pt, a velocidade das reacções parece ser controlada pela dissociação das moléculas de NO e N<sub>2</sub>O (Capítulo 5), sendo esta etapa promovida pela cedência de electrões às orbitais antiligantes das moléculas [12, 42, 96, 105]. Desta forma, a remoção dos grupos oxigenados, durante a redução do catalisador a uma temperatura mais elevada, pode aumentar a densidade electrónica junto aos centros de Pt, e assim promover a velocidade de dissociação das moléculas. Como a basicidade do carvão é, em grande parte, conferida pela deslocalização dos electrões  $\pi$  nos planos basais do carbono, a basicidade total das amostras foi usada para avaliar a densidade electrónica junto às partículas de Pt. Na Tabela 4.8 apresentam-se os

valores da basicidade total, obtidos para o suporte original e para o catalisador ROX-0.5%Pt submetido a diferentes pré-tratamentos: tratamento térmico em atmosfera inerte, e redução a 350, 400 e 450 °C.

Tabela 4.8 - Basicidade do suporte original e do catalisador ROX-0.5%Pt, após diferentes pré-tratamentos: tratamento térmico em atmosfera inerte, e redução a 350, 400 e 450 °C.

Amostra	Basicidade (µeq/g)
ROX	438
ROX-0.5%Pt tratamento térmico	530
ROX-0.5%Pt redução a 350 °C	561
ROX-0.5%Pt redução a 400 °C	594
ROX-0.5%Pt redução a 450 °C	630

Na Figura 4.42 pode ser analisado o efeito da basicidade na conversão de  $N_2O^{\dagger}$  ( $x_{N_2O}$ ), sobre o catalisador ROX-0.5%Pt reduzido a diferentes temperaturas.

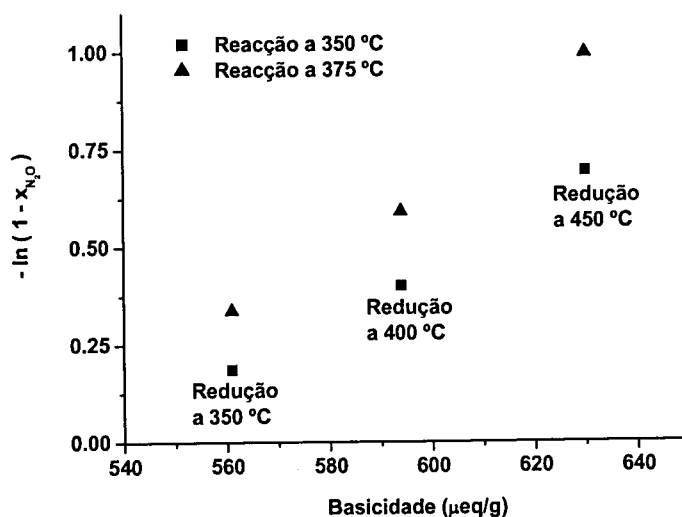


Figura 4.42 - Efeito da basicidade na conversão de  $N_2O$  ( $x_{N_2O}$ ) a 350 e 375 °C, sobre o catalisador ROX-0.5%Pt reduzido a diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura de redução do catalisador induziu um aumento na basicidade e resultou numa maior conversão de  $N_2O$  (Figura 4.42). Parece mesmo existir uma relação linear entre a basicidade e o valor de  $-\ln(1-x_{N_2O})$ . O aumento da actividade com a temperatura

<sup>†</sup> Como a redução do NO e do  $N_2O$  sobre os catalisadores de Pt é uma reacção de primeira ordem (Capítulo 5), e os ensaios catalíticos foram realizados num reactor com escoamento pistão, na Figura 4.42 foi representado o valor de  $-\ln(1-x_{N_2O})$ .

de redução pode, portanto, estar associado ao aumento da concentração de centros básicos  $C\pi$ , ie, ao aumento da densidade electrónica junto às partículas de Pt. Uma maior actividade inicial foi também observada sobre o catalisador ROX Term-0.5%Pt, cuja basicidade se prevê ser superior à dos restantes catalisadores, de igual teor em metal, preparados nos diferentes suportes.

Como se obtiveram dispersões semelhantes para os catalisadores de Pt (ROX-0.5%Pt) após redução a 350 e a 400 °C, o aumento da actividade com o aumento da temperatura de redução do catalisador parece estar associado ao aumento da densidade electrónica junto às partículas de Pt, e não tanto ao aumento da fracção de Pt na forma reduzida. No entanto, durante a reacção, a maior densidade electrónica junto aos centros de Pt pode facilitar a redução do metal, pelo que os dois factores, fracção de metal reduzido e concentração de centros  $C\pi$ , podem estar em certa medida interrelacionados.

De forma análoga, Zawadzki *et al.* [101] observaram um aumento da conversão de NO sobre catalisadores de Pt suportados em materiais de carbono, após a desgasificação das amostras a 600 °C.

#### *Catalisadores Bimetálicos*

Na Figura 4.43, apresentam-se as curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 300 °C sobre o catalisador bimetálico ROX-3%K/0.5%Pt, submetido a diferentes pré-tratamentos: redução a 350 e 400 °C e tratamento térmico em atmosfera inerte.

Os diferentes pré-tratamentos efectuados ao catalisador bimetálico repercutiram-se em diferentes actividades.

De forma análoga ao observado para os catalisadores monometálicos de Pt, a actividade do catalisador bimetálico aumentou com a temperatura de redução do catalisador. No entanto, contrariamente aos catalisadores de Pt, o catalisador bimetálico após o tratamento térmico em atmosfera inerte apresentou uma actividade considerável para a redução dos dois gases. Contrariamente aos catalisadores de K, sobre os quais uma actividade idêntica foi registada após o tratamento térmico em He e em H<sub>2</sub>, sobre o catalisador bimetálico foi obtida uma menor actividade após o tratamento térmico em atmosfera inerte. Estas observações parecem indicar que o K promove a redução da Pt, à semelhança do observado para o sistema Ni/K (Capítulo 2).

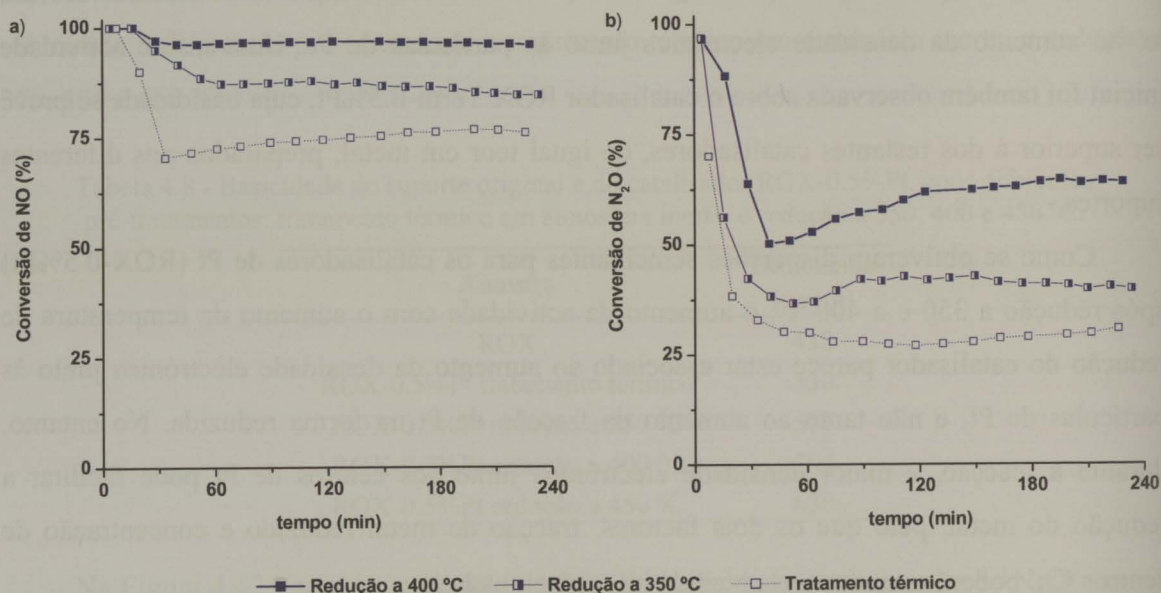


Figura 4.43 – Efeito dos diferentes pré-tratamentos nas curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas 300 °C sobre o catalisador bimetalico ROX-3%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Tal como para os catalisadores monometálicos de Pt, o aumento de actividade catalítica com o aumento da temperatura de redução pode estar associado ao aumento da densidade electrónica junto os centros de Pt, ou ao aumento da fracção de Pt na forma reduzida. Como foram obtidas dispersões de Pt semelhantes após a redução dos catalisadores bimetalicos a 350 e a 400 °C, o aumento da actividade, com o aumento da temperatura de redução dos catalisadores, parece também resultar do aumento da densidade electrónica junto às partículas de Pt.

O efeito do pré-tratamento na actividade dos catalisadores bimetalicos de K/Pt foi observado a diferentes temperaturas e para diferentes teores em cada metal. Na Figura 4.44 apresentam-se as curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 250 e 300 °C, sobre o catalisador bimetalico ROX-5%K/0.5%Pt submetido aos diferentes pré-tratamentos: redução a 350 e 400 °C e tratamento térmico em atmosfera inerte.

Para os catalisadores bimetalicos, a diferença de actividade após os diferentes pré-tratamentos parece ser ligeiramente menor que no caso dos catalisadores monometálicos de Pt.

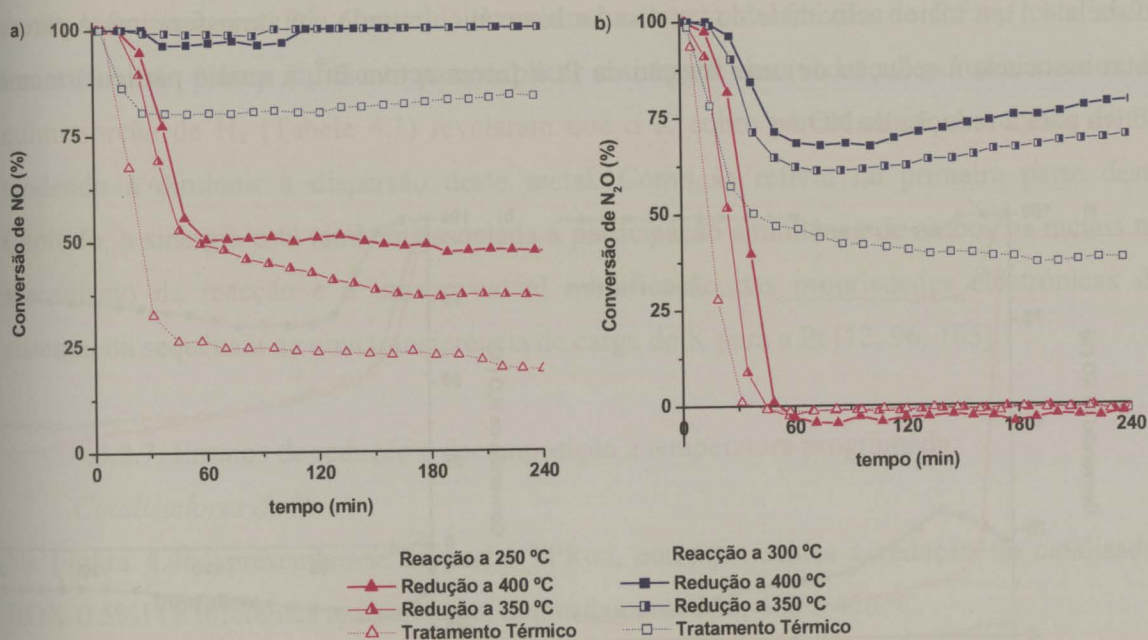


Figura 4.44 - Efeito dos diferentes tratamentos nas curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C, sobre o catalisador bimetalico ROX-5%K/0.5%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O.

Na Figura 4.45 comparam-se as curvas de redução de NO+N<sub>2</sub>O, obtidas a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt; previamente à reacção, os catalisadores foram reduzidos em H<sub>2</sub> a 400 °C ou submetidos ao tratamento térmico em atmosfera inerte. Os perfis obtidos parecem comprovar que a adição de K ao catalisador promove a redução da Pt.

Verificou-se que a actividade é independente do pré-tratamento efectuado para o K (Figura 4.38), enquanto a Pt é apenas activa para a quimissorção dos gases no estado reduzido (Secção 4.2.2.4) e o pré-tratamento em atmosfera inerte não se revelou suficiente para promover uma redução significativa da Pt (Figura 4.39). Contrariamente ao catalisador de Pt, sobre o catalisador bimetalico foi registada uma considerável actividade após o tratamento térmico em atmosfera inerte, sendo os níveis de conversão de NO bastante superiores aos obtidos sobre o catalisador monometalico de K. Como a diferença de actividades entre o catalisador de K e o catalisador bimetalico tratado em atmosfera inerte foi mais significativa na conversão do NO, e o K é particularmente activo para a redução do N<sub>2</sub>O, o aumento de

actividade não parece resultar apenas do aumento da dispersão do K na formulação bimetalica (Tabela 4.1); a maior actividade do catalisador bimetalico tratado em atmosfera inerte parece estar associada à redução de uma fracção de Pt à forma activa  $Pt^0$ , a qual é particularmente activa para a redução do NO.

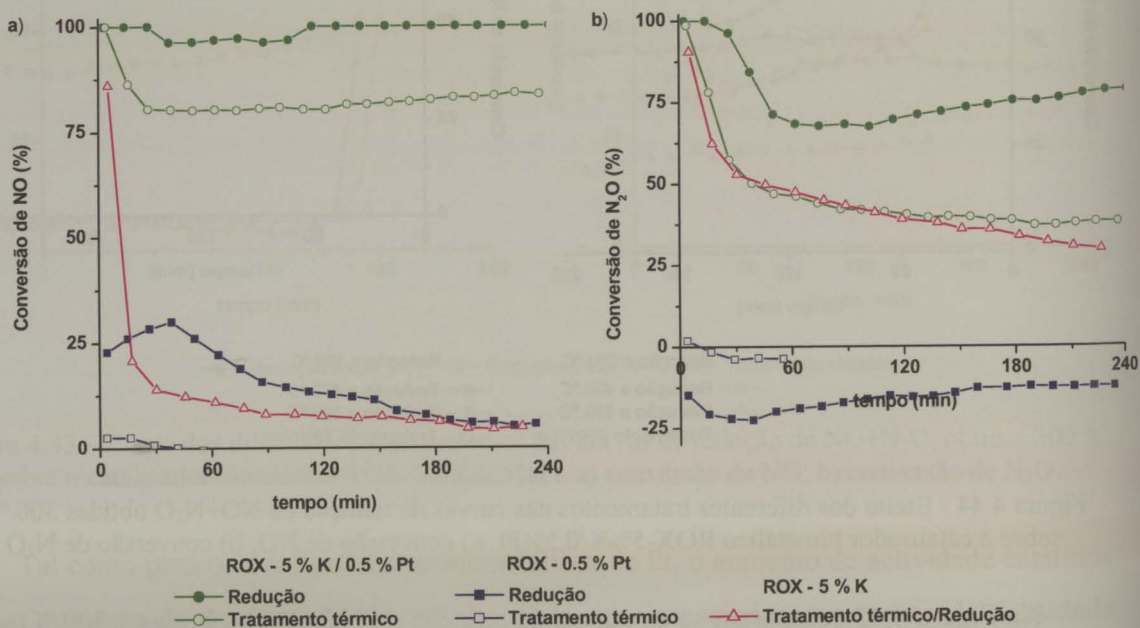


Figura 4.45 - Curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 300 °C sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 0.5 % de Pt e/ou 5 % de K, previamente reduzidos a 400 °C ou submetidos a um tratamento térmico em atmosfera inerte.

Comparando os níveis de conversão obtidos sobre o catalisador bimetalico e os correspondentes valores registados sobre os catalisadores monometalicos, é possível identificar uma sinergia entre os metais, independentemente do pré-tratamento efectuado; mesmo para o catalisador bimetalico tratado em atmosfera inerte, foram registados níveis de conversão superiores à soma das conversões obtidas sobre os catalisadores monometalicos (reduzidos). A sinergia não é tão evidente na redução do N<sub>2</sub>O, pois foram obtidos níveis de conversão idênticos sobre o catalisador monometalico de K e sobre o catalisador bimetalico tratado em atmosfera inerte; contudo, tendo em conta que sobre o catalisador de Pt ocorre a formação de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução do NO, é também possível identificar uma sinergia na redução do N<sub>2</sub>O.

No Capítulo 2 foi observado um efeito sinérgico idêntico para o sistema bimetalico Ni/K. Este efeito foi atribuído ao facto do K induzir a redução do NiO a menor temperatura.

De forma análoga, a sinergia entre a Pt e o K pode também resultar do K promover a redução da Pt à forma activa Pt<sup>0</sup>. Contudo, o eventual aumento da fracção de Pt<sup>0</sup> no catalisador bimetalico não parece suficiente para explicar a sinergia observada; até porque, ensaios de quimissorção de H<sub>2</sub> (Tabela 4.1) revelaram que o K cobre parcialmente os centros de Pt, tendendo a diminuir a dispersão deste metal. Como se referiu na primeira parte deste Capítulo, a sinergia está também associada à participação simultânea de ambos os metais no mecanismo da reacção e a uma eventual modificação das propriedades electrónicas do sistema, na sequência de uma transferência de carga do K para a Pt [12, 96, 105].

#### 4.3.2.7. Ensaio de redução e decomposição a temperatura programada

##### *Catalisadores de Pt*

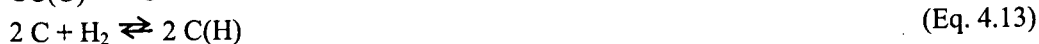
Na Figura 4.46 apresentam-se os perfis TPRed, correspondentes à redução do catalisador ROX-0.5%Pt a diferentes temperaturas, nomeadamente 350, 400 e 450 °C.

Foi registado um consumo de H<sub>2</sub> ligeiramente superior ao necessário para a redução do metal, para os diferentes protocolos de redução, pelo que uma parte do H<sub>2</sub> consumido se deveu à ocorrência de fenómenos de *spillover*.

O consumo de H<sub>2</sub> tendeu a aumentar com o aumento da temperatura de redução; o prolongamento da rampa de aquecimento até uma temperatura mais elevada foi acompanhado por um ligeiro alargamento do pico de consumo de H<sub>2</sub>.

Na Figura 4.46, paralelamente às curvas de consumo de H<sub>2</sub>, apresentam-se as curvas de libertação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sinais m/z=28, 44 e 18, respectivamente. Tal como os perfis de H<sub>2</sub>, também as restantes curvas apresentaram um padrão idêntico, independente da temperatura de redução, observando-se apenas um prolongamento das curvas de libertação dos diferentes produtos com o aumento da temperatura.

Durante a redução do catalisador, o H<sub>2</sub> pode reagir com os centros activos, resultantes da decomposição de grupos funcionais (Eq. 4.12 seguida da Eq. 4.13), ou mesmo directamente através da redução de determinados grupos oxigenados (Eq. 4.14). A Eq. 4.14 é mesmo uma das etapas da reacção de gaseificação de carbono em H<sub>2</sub>, através da qual é produzido metano.



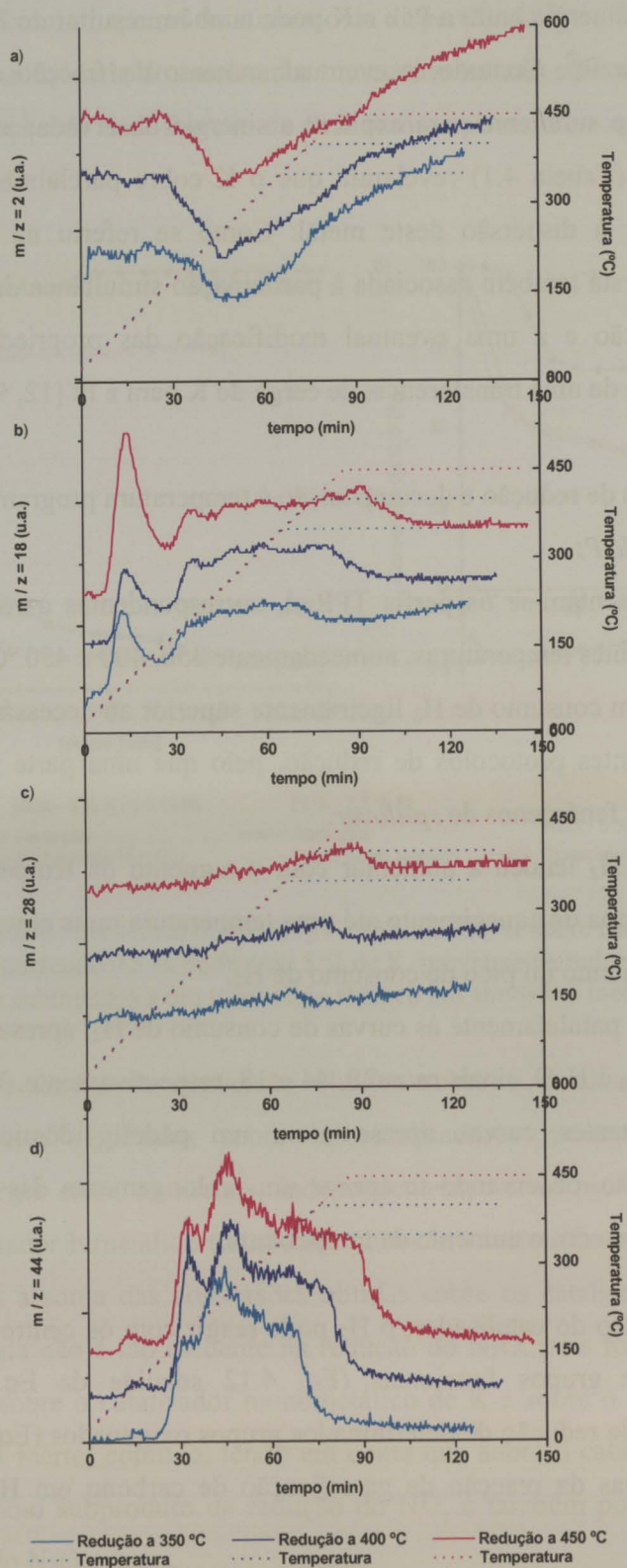


Figura 4.46 - Perfis TPRred obtidos sobre catalisador ROX-0.5%Pt. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=18$ ; c) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ); d) sinal  $m/z=44$ .

No entanto, a baixas temperaturas, o  $H_2$  não pode reagir directamente com os grupos oxigenados, nem mesmo com os centros activos incipientes formados por decomposição de determinados grupos funcionais. Como a Pt quimissorve dissociativamente o  $H_2$ , a sua presença na superfície do catalisador promove o *spillover* de hidrogénio para o suporte, por disponibilizar o hidrogénio dissociado, aos centros activos incipientes e aos grupos oxigenados.

Na Figura 4.46, o consumo de  $H_2$  pareceu ser acompanhado pela libertação de CO,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Esta simultaneidade sugere a ocorrência da reacção Eq. 4.14, para além da reacção Eq. 4.13.

O  $CO_2$  e o CO resultam da decomposição térmica de alguns grupos funcionais, nos quais a Pt poderia estar eventualmente ancorada. À excepção do primeiro pico, correspondente a  $H_2O$  adsorvida na amostra, a formação de  $H_2O$  resultou da redução da Pt e/ou da hidrogenação de alguns grupos superficiais. De notar que podem existir erros apreciáveis nas curvas de formação de  $H_2O$  em função da temperatura, já que as linhas até à câmara de vácuo não estão aquecidas.

Da decomposição de anidridos carboxílicos é libertado CO e  $CO_2$ ; na presença de  $H_2$  após a libertação do  $CO_2$ , o grupo carbonilo pode ser facilmente reduzido (Eq. 4.14). Desta forma, por cada molécula de  $CO_2$  libertada é reduzido um grupo C(O) e formada uma molécula de  $H_2O$ . Da redução da Pt pelo carbono são também produzidos grupos oxigenados na superfície do carvão (grupos fenólicos), decompostos a baixas temperaturas sob a forma de CO [143, 197]; estes grupos podem também ser hidrogenados.

Embora possa ocorrer uma ligeira oxidação da superfície do carvão durante a impregnação do ácido hexacloroplatínico, durante a redução dos catalisadores de Pt foi constatada uma menor decomposição de grupos superficiais oxigenados. A diminuição das quantidades de CO e  $CO_2$  libertados pode resultar da hidrogenação dos grupos superficiais e da formação de complexos oxigenados PtO/carbono. Na Figura 4.47 apresentam-se os perfis TPRed de libertação de CO e  $CO_2$ , durante a redução de catalisadores monometálicos de Pt com diferentes teores em metal; observou-se uma diminuição na quantidade de CO e  $CO_2$  libertados com o aumento da percentagem de Pt.

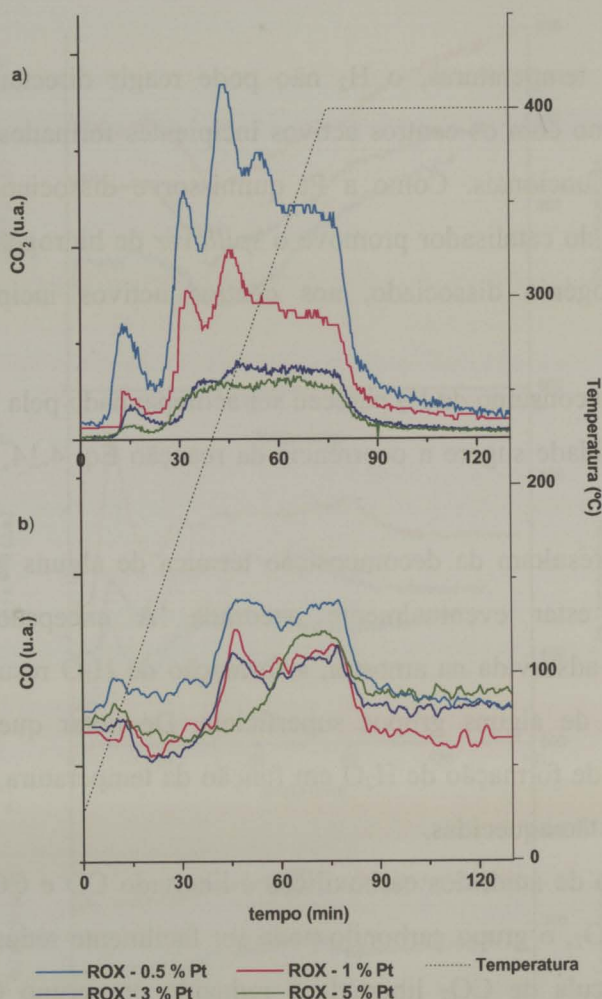


Figura 4.47 - Perfis TPR de libertação de CO e CO<sub>2</sub>, durante a redução de catalisadores monometálicos de Pt, com diferentes teores de metal.

Na Figura 4.48 a), b) e c) apresentam-se, respectivamente, os perfis TPD-H<sub>2</sub> de libertação de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, obtidos após a redução *in situ* do catalisador ROX-0.5%Pt, a 350 e 400 °C. Na Figura 4.49 apresentam os perfis equivalentes aos da Figura 4.48 para um catalisador monometálico de Pt contendo um teor de metal mais elevado, ROX-1%Pt.

Verifica-se que as diferentes temperaturas de redução se repercutiram mais significativamente nos perfis de CO<sub>2</sub>, embora também tenha sido registada uma pequena variação nos perfis de CO e H<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura de redução do catalisador, a quantidade de CO<sub>2</sub> libertado diminuiu significativamente; quanto maior a temperatura de redução, maior o número de grupos funcionais decompostos e, portanto, menor a libertação de

CO<sub>2</sub> observada posteriormente no TPD-H<sub>2</sub>. Contudo, foi observado um decréscimo, mesmo nos grupos termicamente estáveis, a temperaturas superiores à temperatura final da redução do catalisador. Esta diminuição do CO<sub>2</sub> libertado pode estar associada a uma eventual destabilização dos grupos funcionais na presença de H<sub>2</sub> e a um importante incremento na sua hidrogenação com o aumento da temperatura. Por outro lado, resultados anteriores apontaram para a existência de uma forte interacção metal/suporte, associada à formação de complexos oxigenados entre a Pt e grupos carboxílicos; o aumento da fracção de Pt reduzida com o aumento da temperatura de redução do catalisador implica a decomposição de um maior número de complexos Pt/carbono; desta forma, uma maior fracção de Pt permaneceu ligada aos grupos carboxílicos à menor temperatura de redução e, assim, foi detectada uma maior formação de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores à temperatura de redução do catalisador durante o TPD-H<sub>2</sub>.

Em relação ao perfil de CO (Figura 4.48 b)), com o aumento da temperatura de redução do catalisador observou-se igualmente um decréscimo na quantidade de CO libertado, mesmo a temperaturas superiores à temperatura de redução. Como nos caso do CO<sub>2</sub>, este decréscimo pode resultar da hidrogenação dos grupos oxigenados durante a redução do catalisador. De facto, nos perfis TPRed, com o aumento do teor de Pt no catalisador foi observada uma diminuição da quantidade de CO e CO<sub>2</sub> libertados, corroborando a ocorrência da hidrogenação durante a redução.

O baixo teor de Pt no catalisador, e a baixa dispersão obtida, não permitiram detectar a dessorção de H<sub>2</sub> quimissorvido na superfície do metal. O H<sub>2</sub> produzido a altas temperaturas corresponde a funcionalidades na superfície do carvão, pois foi também observado no TPD do suporte não impregnado. A quantidade de H<sub>2</sub> libertado a altas temperaturas tendeu a aumentar com o aumento da temperatura de redução do catalisador em conformidade com o aumento do *spillover* de H<sub>2</sub> para o suporte.

A diferença entre os perfis de H<sub>2</sub> tendeu a diminuir ligeiramente com o aumento do teor de Pt no catalisador, enquanto a diferença relativa entre os perfis de CO<sub>2</sub> registou uma apreciável diminuição. Independentemente do teor de Pt, os perfis de CO apenas registaram uma pequena variação após redução do catalisador a diferentes temperaturas.

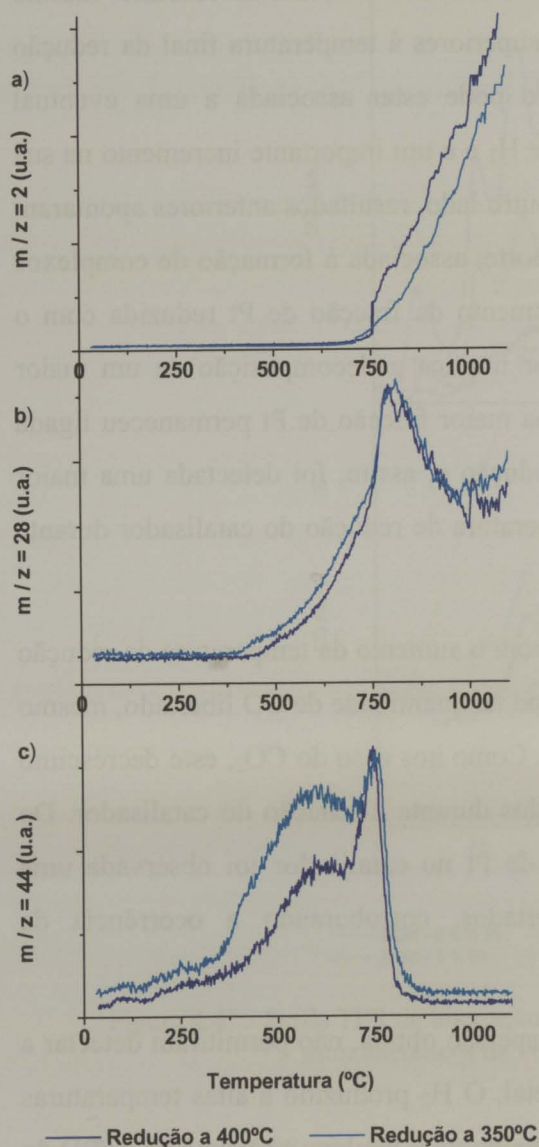


Figura 4.48 - Perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos *in situ* após a redução do catalisador ROX-0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) m/z=2; b) m/z=28 deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> (m/z=44); c) m/z=44.

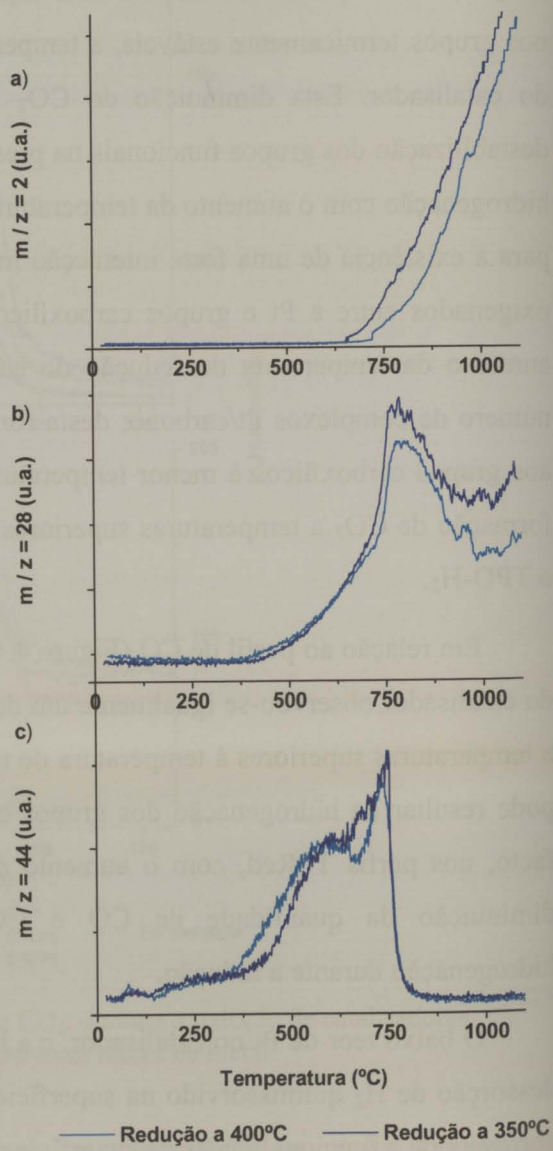


Figura 4.49 - Perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos *in situ* após a redução do catalisador ROX-1%Pt a 350 e 400 °C. a) m/z=2; b) m/z=28 deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> (m/z=44); c) m/z=44.

Os perfis TPD-H<sub>2</sub> parecem, portanto, confirmar que a forte interação metal/suporte resulta da formação de complexos PtO/grupos superficiais de carácter ácido, decompostos a baixas temperaturas sob a forma de CO<sub>2</sub>; o *spillover* de H<sub>2</sub> está associado à hidrogenação de determinados grupos oxigenados e à reacção do H<sub>2</sub> com centros activos incipientes, resultantes da decomposição de grupos funcionais.

*Catalisadores de K*

Ensaio TPRred realizados sobre os catalisares monometálicos de K revelaram a ocorrência de um pico de consumo de  $H_2$  entre  $\sim 330$  °C e o início do patamar isotérmico a 400 °C (Figura 4.50). Este pico de  $H_2$  foi acompanhado pela libertação de CO e  $CO_2$  e pela variação do sinal  $m/z=30^f$ , que deverá estar associado à decomposição de nitratos, visto ter sido usado, como precursor do K, uma solução do respectivo nitrato. Como este metal não quimissorve

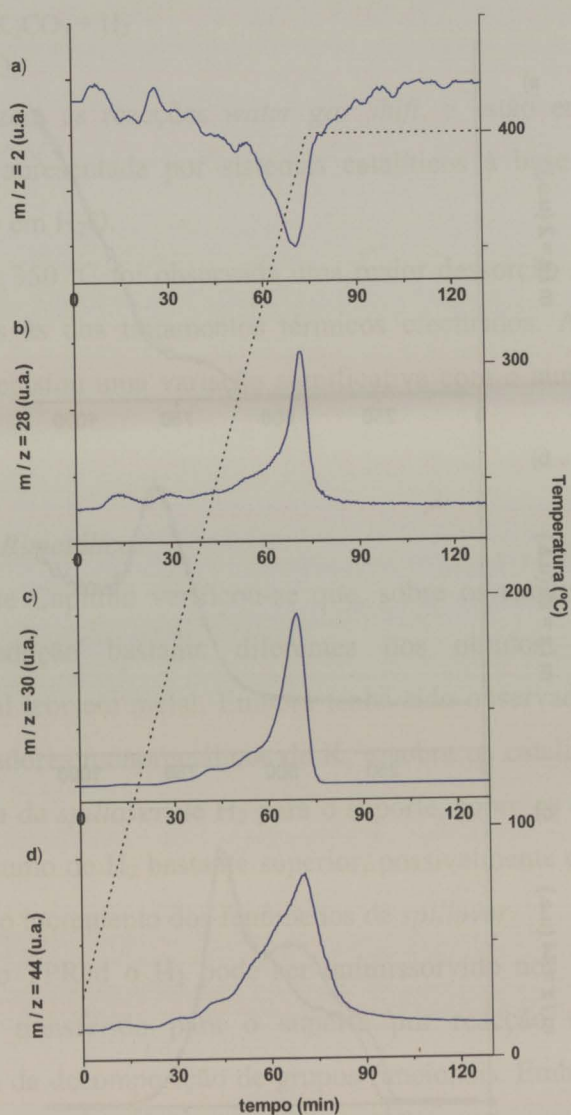


Figura 4.50 - Perfis TPRred obtidos sobre o catalisador ROX-5%K. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do  $CO_2$  ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ ; d) sinal  $m/z=30$ .

<sup>f</sup> O sinal  $m/z=30$  pode corresponder entre outros a NO,  $NO_2$ ,  $N_2O$  e  $HNO_3$ .

H<sub>2</sub>, será pouco significativo o seu consumo associado à hidrogenação de centros ativos resultantes da dessorção de grupos oxigenados. Como se observou um pico simultâneo nas curvas correspondentes ao H<sub>2</sub> e ao sinal m/z=30, é possível que o consumo de H<sub>2</sub>, sobre os catalisadores contendo K, esteja associado à hidrogenação dos produtos resultantes da decomposição do precursor, levando à formação de HNO<sub>3</sub>.

Na Figura 4.51 comparam-se os perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador

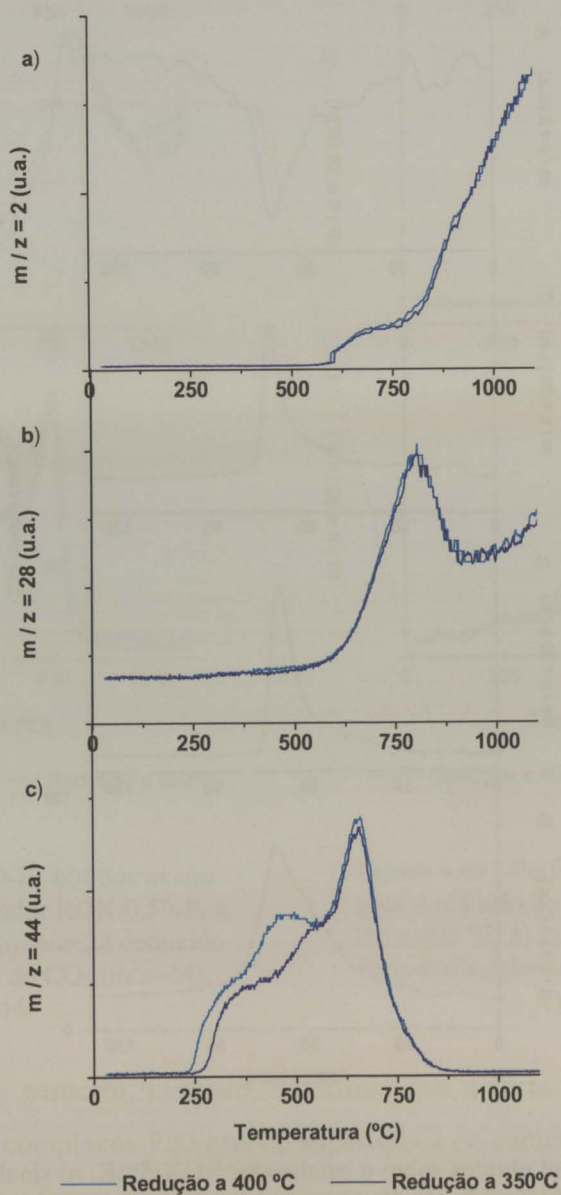


Figura 4.51 - Perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos sobre o catalisador ROX-3%K. a) sinal m/z=2; b) sinal m/z=28 deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> (m/z=44); c) sinal m/z=44.

monometálico de K, contendo 3 % em metal, após um tratamento térmico em H<sub>2</sub> a 350 e a 400 °C.

As moléculas de água desorvidas, ou eventualmente formadas durante a redução de complexos C(O), podem reagir com o K formando KOH (Eq. 4.15). A interacção do KOH com complexos C(O) pode produzir K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, libertando-se H<sub>2</sub> (Eq. 4.16). A posterior decomposição do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> resulta num pico de CO<sub>2</sub> (~660 °C) (Eq. 4.17).



Estas expressões traduzem as reacções *water gas shift*, e estão em conformidade com a selectividade em CO<sub>2</sub> apresentada por sistemas catalíticos à base de K em reacções de gaseificação de carbono em H<sub>2</sub>O.

Após a redução a 350 °C foi observada uma maior desorção de CO e CO<sub>2</sub>, mesmo a temperaturas superiores às dos tratamentos térmicos efectuados. A área dos picos de H<sub>2</sub> (~ 500 e 750 °C) não registou uma variação significativa com o aumento da temperatura de redução do catalisador.

#### *Catalisadores de Bimetálicos*

Na primeira parte deste Capítulo verificou-se que, sobre os catalisadores bimetálicos, são obtidos perfis de redução bastante diferentes dos obtidos sobre os catalisadores monometálicos de igual teor em metal. Embora tenha sido observado um pequeno consumo de H<sub>2</sub> sobre os catalisadores monometálicos de K, e sobre os catalisadores de Pt tenha sido constatada a ocorrência de *spillover* de H<sub>2</sub> para o suporte, sobre os catalisadores bimetálicos foi observado um consumo de H<sub>2</sub> bastante superior, possivelmente devido à redução de uma maior fracção de Pt e ao incremento dos fenómenos de *spillover*.

Durante o ensaio TPRed o H<sub>2</sub> pode ser quimissorvido nos centros de Pt reduzidos, sendo posteriormente transferido para o suporte por reacção com os centros activos incipientes, resultantes da decomposição de grupos funcionais. Embora o K não quimissorva H<sub>2</sub>, contribui para a ocorrência do *spillover* pelo facto de promover a decomposição dos grupos superficiais oxigenados e a redução da Pt.

Na Figura 4.52 a) apresentam-se os perfis TPRed de redução de catalisadores bimetálicos contendo 0.5 % de Pt e diferentes teores de K. Paralelamente aos perfis de

consumo de  $H_2$  apresentam-se as curvas de libertação de CO (Figura 4.52 b)) e  $CO_2$  (Figura 4.52 c)), obtidas durante os ensaios.

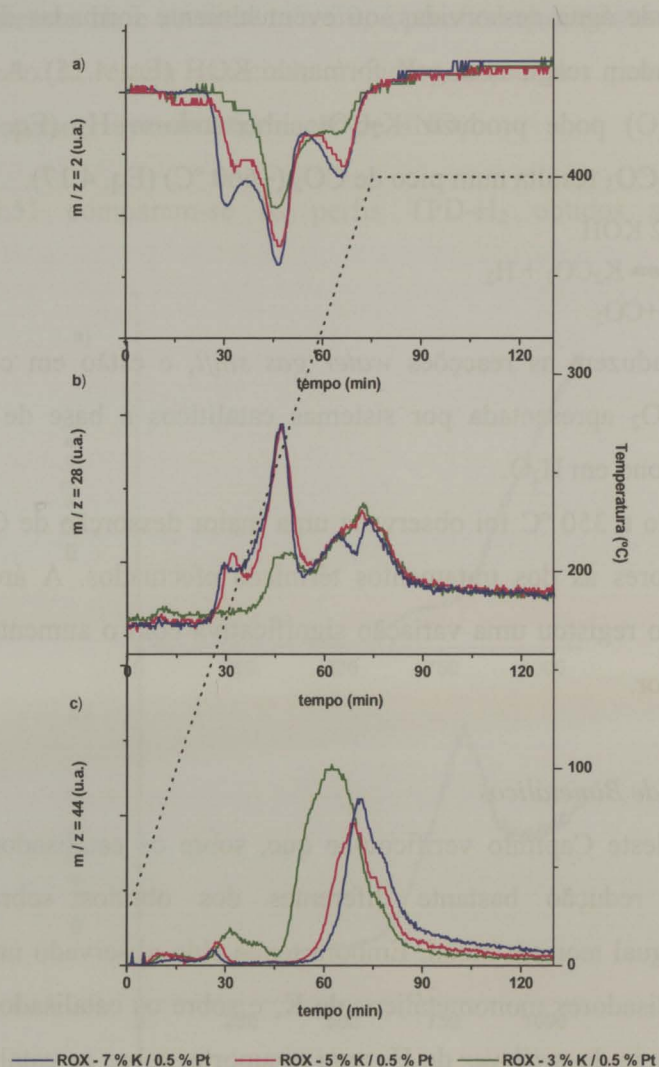


Figura 4.52 - Perfis TPRed obtidos sobre catalisadores bimetálicos, contendo 0.5 % de Pt e diferentes teores de K. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$ , deduzido da contribuição do sinal do  $CO_2$  ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

Dependendo do teor de K nos catalisadores, foram registados dois ou três picos de consumo de  $H_2$ , cuja intensidade aumentou com o teor de K. O aumento do consumo de  $H_2$  resulta não só do K induzir a redução de uma maior fracção de Pt a baixas temperaturas, mas também do facto do K promover a libertação de uma maior quantidade de grupos funcionais.

Sobre os catalisadores bimetálicos o consumo de  $H_2$  foi registado, em simultâneo, com a libertação de CO. Quando se observaram dois picos de consumo de  $H_2$ , foram também registados dois picos de CO; quando ocorreram três picos de  $H_2$ , verificaram-se paralelamente

três picos de CO. Embora se tenha registado um aumento de todos os picos de H<sub>2</sub>, com o aumento do teor de K no catalisador, a intensidade do pequeno pico de CO entre ~310 e 380 °C manteve-se aproximadamente constante.

Os dois primeiros picos de CO e de H<sub>2</sub> podem estar associados à redução dos centros activos resultantes da decomposição de grupos oxigenados sob a forma de CO. Quanto maior o teor de K, maior a quantidade de grupos decompostos e, portanto, maior o *spillover* de H<sub>2</sub>.

Sobre os catalisadores bimetálicos, o terceiro pico de consumo de H<sub>2</sub> (entre ~320 °C e o início do patamar isotérmico) está também possivelmente associado à redução dos produtos resultantes da decomposição do precursor de K; com o aumento do teor de K no catalisador foi registado um maior consumo de H<sub>2</sub>, enquanto o CO<sub>2</sub> libertado, na mesma gama de temperaturas, tendeu a diminuir e o CO não registou uma variação significativa. Sobre os catalisadores bimetálicos não parece portanto haver uma relação entre o último pico de consumo de H<sub>2</sub> e o CO e CO<sub>2</sub> libertados. Na Figura 4.52 c) observa-se a formação de CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas (~50 e 250 °C), a qual tendeu a diminuir com o teor de K. O pico de CO<sub>2</sub> a temperaturas mais elevadas (acima de 250 °C) também tendeu a diminuir com o teor de K, sofrendo ainda um deslocamento no sentido de maiores temperaturas. O decréscimo do CO<sub>2</sub> libertado com o aumento do teor de K pode resultar da formação de complexos entre este metal e determinados grupos superficiais; como para o K foi usado um precursor catiónico, é favorecida a interacção metal/suporte com os grupos funcionais de carácter ácido, decompostos a baixas temperaturas sob a forma de CO<sub>2</sub>. O K pode também contribuir para a redução da Pt, pelo facto dos dois metais competirem para determinados grupos funcionais e, desta forma, passar a haver um menor número de grupos oxigenados disponíveis para a formação de complexos PtO/carbono, aumentando assim a facilidade de redução da Pt.

Na Figura 4.53 apresentam-se os perfis de redução, equivalentes aos da Figura 4.52, obtidos sobre a série de catalisadores bimetálicos contendo 5 % de K e diferentes teores de Pt.

Dependendo do teor de Pt, foram registados dois, ou três picos de consumo de H<sub>2</sub>. Os dois primeiros picos, a temperaturas mais baixas, aumentaram com o teor de Pt, enquanto o pico a temperaturas mais elevadas (acima de ~310 °C) não registou uma variação significativa com a alteração do teor de Pt no catalisador.

Como referido anteriormente, a intensificação dos fenómenos de *spillover* com o aumento do teor de Pt decorre da disponibilização de uma maior quantidade de hidrogénio dissociado para reagir com os centros activos existentes na superfície do carvão.

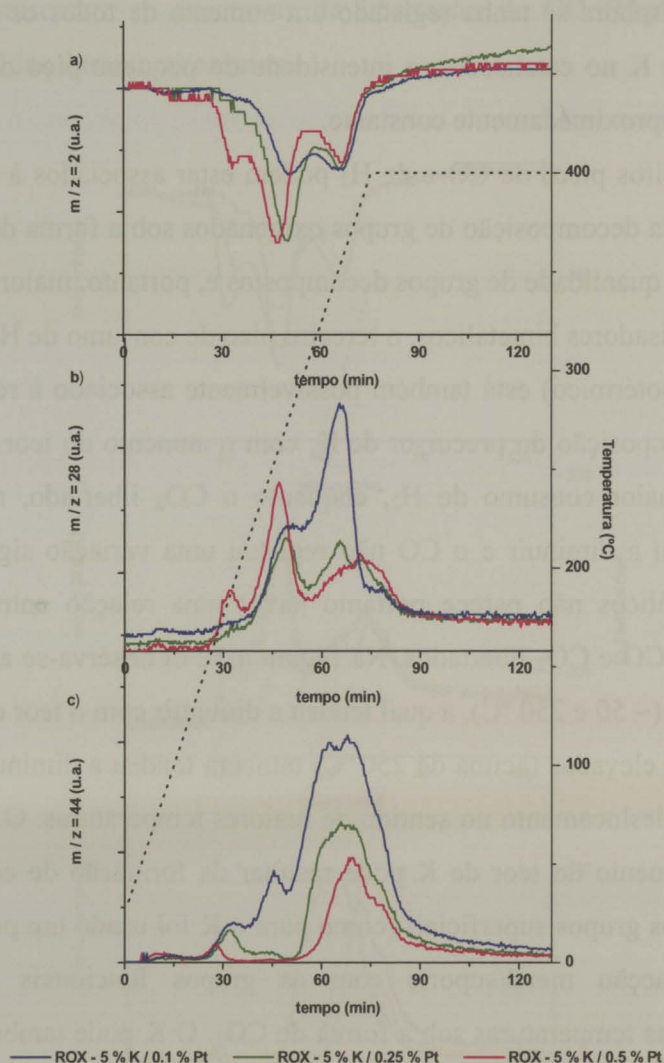


Figura 4.53 - Perfis TPRred obtidos sobre catalisadores bimetálicos contendo 5 % de K e diferentes teores de Pt. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

Tal como sobre a série de catalisadores bimetálicos ROX-K/0.5%Pt, também sobre a série ROX-5%K/Pt o consumo de  $\text{H}_2$  ocorreu em simultâneo com a libertação de  $\text{CO}$ , e a área dos correspondentes picos variou, sensivelmente, na mesma proporção, à excepção do último pico (acima dos  $\sim 310^\circ\text{C}$ ).

A área do último pico de  $\text{H}_2$  mostrou-se independente do teor de Pt, enquanto o pico de  $\text{CO}$ , na mesma gama de temperaturas, diminuiu com a percentagem de Pt no catalisador. Como se referiu anteriormente, o consumo de  $\text{H}_2$  acima de  $\sim 310^\circ\text{C}$  parece estar associado à hidrogenação dos produtos resultantes da decomposição do precursor de K.

Em conformidade com o observado sobre catalisadores monometálicos de Pt (Figura 4.47), sobre os catalisadores bimetálicos foi também registada uma menor libertação

de CO<sub>2</sub> com o aumento do teor de Pt (Figura 4.53 c)). Em relação ao CO, enquanto o pico acima dos ~310 °C diminuiu com o aumento do teor de metal, a área dos restantes picos a menor temperatura tendeu a aumentar (Figura 4.53 b)). Na Secção 4.3.2.5 verificou-se que a Pt tende a formar complexos preferencialmente com grupos funcionais cuja decomposição produz CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas (grupos ácido e anidrido carboxílicos); desta forma, uma variação mais significativa foi registada nas curvas de CO<sub>2</sub>, devido à formação de complexos PtO/carbono. Como da decomposição dos anidridos carboxílicos é libertado CO<sub>2</sub> e formado um grupo carbonilo, dessorvido sob a forma de CO, com o aumento do teor de Pt foi também observada uma diminuição do pico de CO entre 310 e 390 °C.

Os ensaios TPRed parecem portanto confirmar a existência de uma forte interacção entre a Pt e grupos funcionais ácidos, libertados a baixas temperaturas produzindo CO<sub>2</sub>, nomeadamente grupos ácido e anidrido carboxílicos. O *spillover*, observado sobre os catalisadores bimetálicos, está associado à redução de grupos carbonilo e à reacção do H<sub>2</sub> com centros activos incipientes, resultantes da decomposição de grupos funcionais oxigenados.

De notar que, após a impregnação da Pt no carvão, previamente à adição do K, foi efectuado um tratamento térmico, em atmosfera inerte, para a decomposição do precursor da Pt. Durante este tratamento foram removidos da superfície do carvão os grupos oxigenados com uma temperatura de decomposição inferior a 350 °C; desta forma, o CO e o CO<sub>2</sub> libertados a baixas temperaturas durante o TPRed do catalisador bimetálico resultaram da oxidação do carvão durante a impregnação do K.

Sobre catalisadores monometálicos de K, foi observado um aumento na quantidade de CO e CO<sub>2</sub> libertados, com o aumento do teor do metal, corroborando a ocorrência de uma possível oxidação do carvão durante o processo de impregnação. Na preparação dos catalisadores bimetálicos, a decomposição do precursor de Pt, antes de proceder à impregnação do K, pode ainda ter levado à redução de uma pequena fracção da Pt, a qual é também promovida pelo K. Desta forma, foi observado um maior *spillover* de H<sub>2</sub> sobre as formulações bimetálicas, pois a baixas temperaturas não só ocorre uma maior libertação de grupos funcionais oxigenados, como pode existir também uma maior fracção de Pt no estado reduzido, para a dissociação do H<sub>2</sub>.

Foram efectuados ensaios TPRed sobre catalisadores bimetálicos, previamente submetidos a um tratamento térmico em atmosfera inerte, para a decomposição do precursor de K; devido à dessorção prévia dos grupos funcionais durante o tratamento térmico, deixaram de se observar os picos de consumo de H<sub>2</sub> associados ao *spillover*. Sobre

catalisadores preparados segundo uma ordem de impregnação inversa (primeiro K e após a decomposição do respectivo precursor a Pt) não foi observada a ocorrência de fenômenos de *spillover* tão intensos, devido a uma menor libertação de grupos oxigenados e à possível existência de uma menor quantidade de Pt no estado reduzido.

Nas Figuras 4.54 e 4.55, apresentam-se os perfis TPR obtidos para diferentes temperaturas de redução (350 e 400 °C), respectivamente sobre os catalisadores ROX-3%K/0.5%Pt e ROX-5%K/0.5%Pt. Devido ao baixo teor de Pt no catalisador não foi

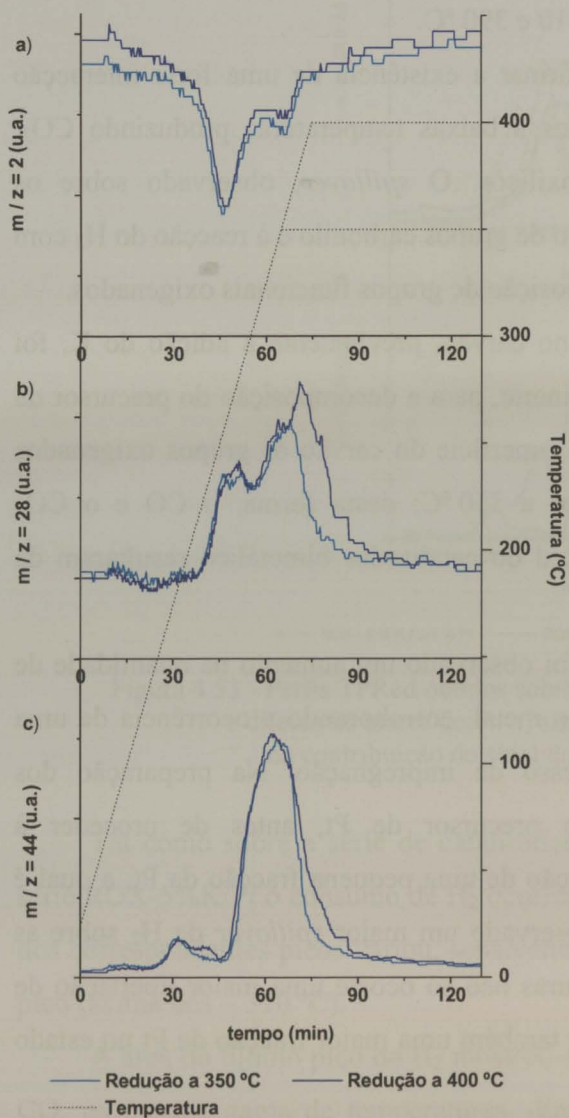


Figura 4.54 - Perfis TPR obtidos na redução do catalisador ROX-3%K/0.5%Pt a 350, 400 °C. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

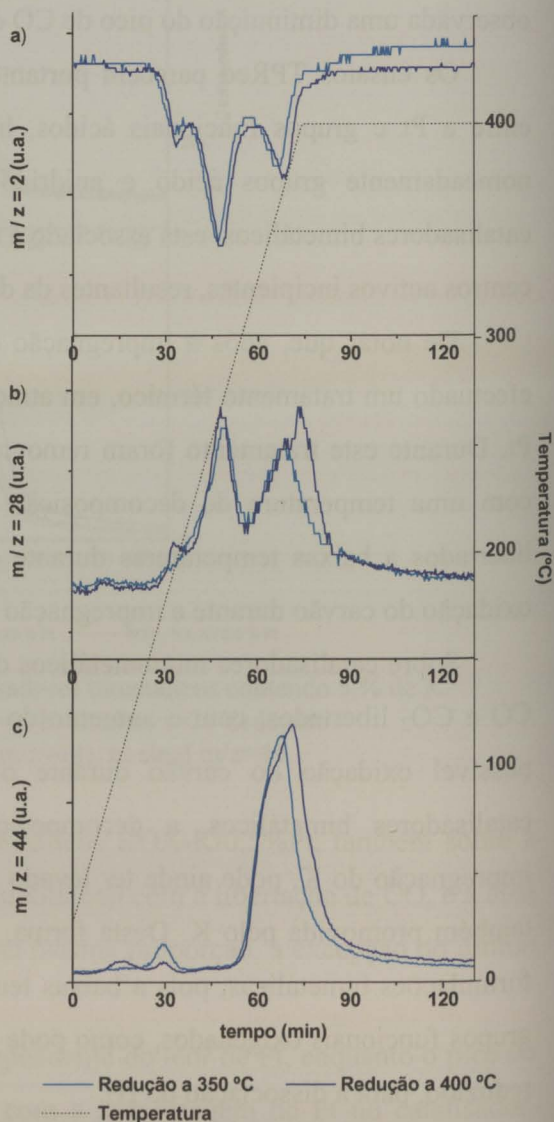


Figura 4.55 - Perfis TPR obtidos na redução do catalisador ROX-5%K/0.5%Pt a 350, 400 °C. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

possível identificar uma diferença significativa no consumo de H<sub>2</sub>. Tal como para os catalisadores monometálicos de Pt, foi observada uma menor libertação de CO e CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura de redução, mas em particular de CO<sub>2</sub>. Quanto maior o teor de K no catalisador bimetálico, maior a diminuição na libertação de CO e CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, com o aumento da temperatura de redução.

Nas Figuras 4.56 e 4.57, apresentam-se os perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos *in situ* após a redução dos catalisadores ROX-3%K/0.5%Pt e ROX-5%K/0.5%Pt, a 350 e a 400 °C. Tal como para

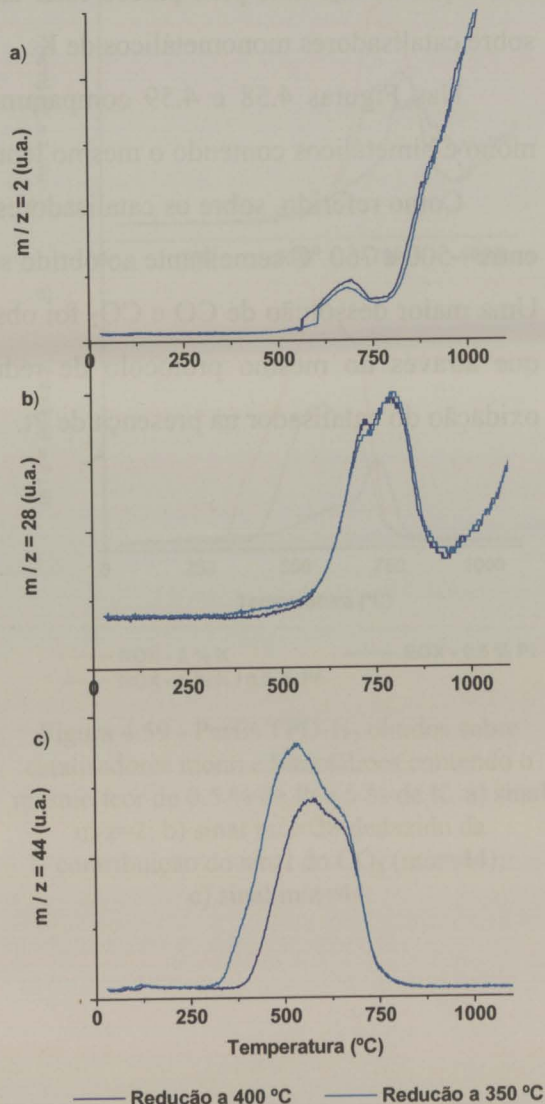
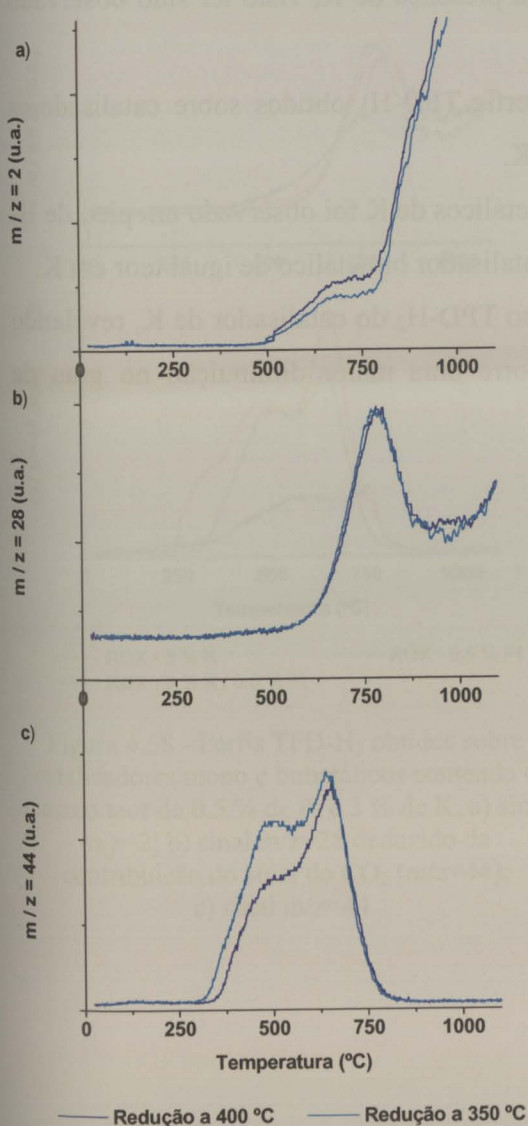


Figura 4.56 - Perfis TPD obtidos *in situ* após a redução do catalisador ROX-3%K/0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

Figura 4.57 - Perfis TPD obtidos *in situ* após a redução do catalisador ROX-5%K/0.5%Pt a 350 e 400 °C. a) sinal  $m/z=2$ ; b) sinal  $m/z=28$  deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> ( $m/z=44$ ); c) sinal  $m/z=44$ .

os catalisadores monometálicos, foi observada uma menor libertação de CO e CO<sub>2</sub> após a redução do catalisador a 400 °C.

O baixo teor de metal, e a baixa dispersão, não permitiram detectar a dessorção de H<sub>2</sub> quimissorvido no metal. Com o aumento da temperatura de redução foi observado um aumento do H<sub>2</sub> dessorvido a altas temperatura, correspondente a funcionalidades na superfície do carvão.

Sobre os catalisadores bimetálicos, entre ~ 500 e 775 °C, foi observado um pico de dessorção de H<sub>2</sub>. Este pico parece estar associado à presença de K, visto ter sido observado sobre catalisadores monometálicos de K.

Nas Figuras 4.58 e 4.59 comparam-se os perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo o mesmo teor de Pt e K.

Como referido, sobre os catalisadores monometálicos de K foi observado um pico de H<sub>2</sub> entre ~500 e 760 °C semelhante ao obtido sobre o catalisador bimetálico de igual teor em K. Uma maior dessorção de CO e CO<sub>2</sub> foi observada no TPD-H<sub>2</sub> do catalisador de K, revelando que através do mesmo protocolo de redução, ocorre uma maior diminuição no grau de oxidação do catalisador na presença de Pt.

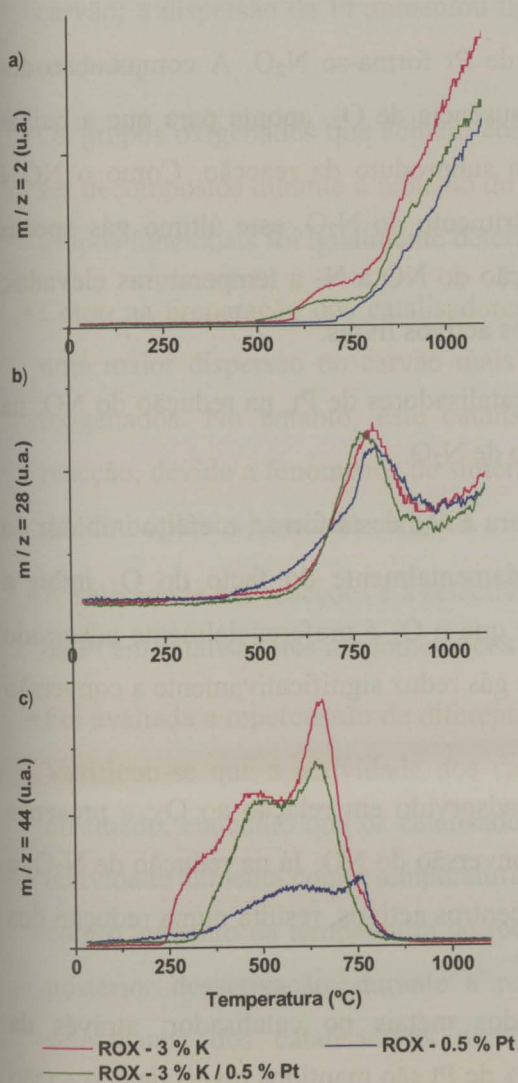


Figura 4.58 - Perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo o mesmo teor de 0.5 % de Pt e 3 % de K. a) sinal m/z=2; b) sinal m/z=28 deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> (m/z=44); c) sinal m/z=44.

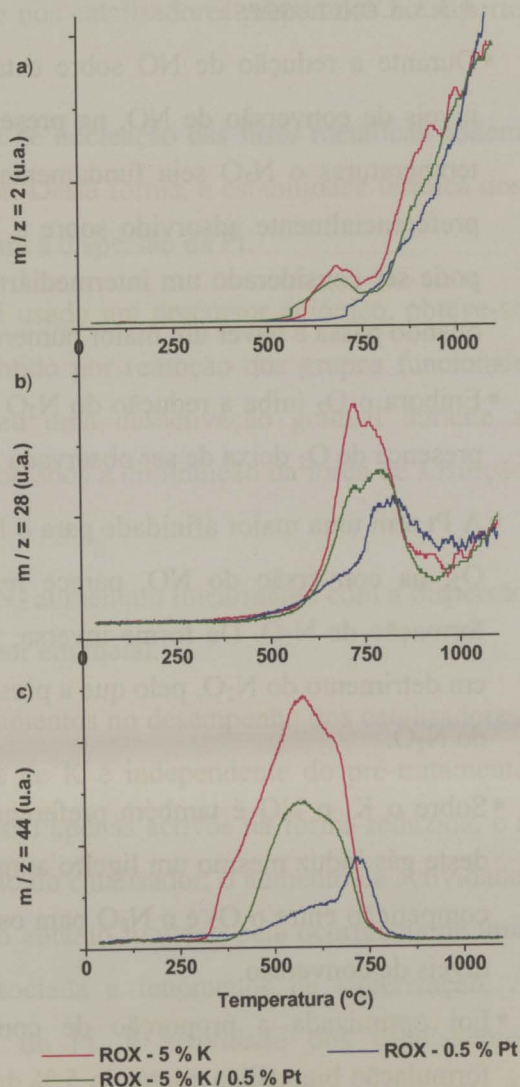


Figura 4.59 - Perfis TPD-H<sub>2</sub> obtidos sobre catalisadores mono e bimetalicos contendo o mesmo teor de 0.5 % de Pt e 5 % de K. a) sinal m/z=2; b) sinal m/z=28 deduzido da contribuição do sinal do CO<sub>2</sub> (m/z=44); c) sinal m/z=44.

### 4.3.3. CONCLUSÕES

- Durante a redução de NO sobre catalisadores de Pt forma-se N<sub>2</sub>O. A comparação dos níveis de conversão de NO, na presença e na ausência de O<sub>2</sub>, aponta para que a baixas temperaturas o N<sub>2</sub>O seja fundamentalmente um subproduto da reacção. Como o NO é preferencialmente adsorvido sobre a Pt, em detrimento do N<sub>2</sub>O, este último gás apenas pode ser considerado um intermediário da redução do NO a N<sub>2</sub> a temperaturas elevadas, quando passa a haver um maior número de centros activos livres.
- Embora o O<sub>2</sub> iniba a redução do N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de Pt, na redução do NO, na presença de O<sub>2</sub> deixa de ser observada a produção de N<sub>2</sub>O.
- A Pt tem uma maior afinidade para o NO, que para o O<sub>2</sub>; desta forma, o efeito inibidor do O<sub>2</sub>, na conversão do NO, parece resultar fundamentalmente do facto do O<sub>2</sub> inibir a formação de N<sub>2</sub>O. De forma inversa, verifica-se que o O<sub>2</sub> é preferencialmente adsorvido em detrimento do N<sub>2</sub>O, pelo que a presença deste gás reduz significativamente a conversão do N<sub>2</sub>O.
- Sobre o K, o NO é também preferencialmente adsorvido em relação ao O<sub>2</sub>; a presença deste gás induz mesmo um ligeiro aumento na conversão do NO. Já na redução de N<sub>2</sub>O, a competição entre o O<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>O para os mesmos centros activos, resulta numa redução dos níveis de conversão.
- Foi optimizada a proporção de combinação dos metais no catalisador; através da formulação bimetálica contendo 5 % de K e 0.1 % de Pt são mantidos níveis de conversão simultânea de NO+N<sub>2</sub>O superiores a 95 % a 350 °C.
- Verificou-se que o desempenho dos catalisadores bimetálicos é independente da ordem de impregnação dos metais, e a actividade catalítica aumenta com a temperatura de reacção.
- Foi estudado o efeito da química superficial do suporte no desempenho dos catalisadores, tendo-se constatado que esta variável tem uma pequena influência na actividade dos catalisadores de K.
- A presença de grupos oxigenados torna a superfície do carvão mais hidrófila, tendendo a aumentar a interacção metal/suporte durante a impregnação do precursor. No caso dos catalisadores de Pt, este efeito tornou-se mais importante que a repulsão electrostática entre o precursor aniónico usado e os grupos superficiais oxigenados que diminuem o pH<sub>PZC</sub> do

carvão; a dispersão da Pt aumentou ligeiramente nos catalisadores preparados no suporte oxidado.

- Os grupos oxigenados que actuam como centros de nucleação das fases metálicas podem ser decompostos durante a redução do catalisador. Desta forma, a estabilidade térmica dos grupos funcionais foi igualmente determinante para a dispersão da Pt.
- Como na preparação dos catalisadores de Pt foi usado um precursor aniónico, obteve-se uma maior dispersão no carvão mais básico, obtido por remoção dos grupos funcionais oxigenados. No entanto, este catalisador sofreu uma desactivação gradual durante a reacção, devido a fenómenos de sinterização associados à diminuição da força de adsorção da Pt nos planos basais do carbono.
- A velocidade das reacções e a selectividade em  $N_2$  aumentam linearmente com a dispersão da Pt em catalisadores monometálicos de igual teor em metal.
- Foi avaliada a repercussão de diferentes pré-tratamentos no desempenho dos catalisadores. Verificou-se que a actividade dos catalisadores de K é independente do pré-tratamento efectuado, enquanto que os catalisadores de Pt são apenas activos na forma reduzida, e a actividade aumenta com a temperatura de redução do catalisador; o aumento da actividade, com o aumento da temperatura de redução, é no entanto limitado pela ocorrência de uma posterior desactivação, durante a reacção, associada a fenómenos de sinterização. À semelhança dos catalisadores monometálicos de Pt, a actividade dos catalisadores bimetalicos também aumenta com a temperatura de redução do catalisador. O aumento da actividade com a temperatura de redução parece resultar do aumento da densidade electrónica junto às partículas de Pt.
- O K promove a redução da Pt, explicando parcialmente o efeito sinérgico observado entre estes metais na redução de NO e  $N_2O$ .
- Ensaio de redução e dessorção a temperatura programada sugeriram a existência de uma forte interacção entre a Pt e grupos carboxílicos; da eventual formação de complexos PtO/carbono resulta um aumento da temperatura de redução da Pt e, conseqüentemente, uma menor actividade catalítica.
- Ensaio de redução a temperatura programada revelaram a ocorrência de um intenso *spillover* de  $H_2$  para o suporte nos catalisadores bimetalicos K/Pt. Durante a redução, o  $H_2$  pode ser quimissorvido nos centros de Pt reduzidos, sendo posteriormente transferido para

o suporte por reacção com os centros activos incipientes resultantes da decomposição de grupos funcionais, ou por reacção directa com determinados grupos oxigenados. O K, embora não quimissorva  $H_2$ , contribui para a ocorrência do *spillover*, pelo facto de promover a redução da Pt e a decomposição dos grupos superficiais oxigenados.

## CAPÍTULO 5 - ESTUDO CINÉTICO E MECANÍSTICO

### 5.1. INTRODUÇÃO

O conhecimento do mecanismo de uma reacção é essencial para o desenvolvimento de um modelo cinético, e daí também a relevância do seu estudo. Os aspectos mecanísticos da decomposição e da redução do NO e do N<sub>2</sub>O foram amplamente estudados, existindo vários *reviews* sobre o tema [7, 12, 14, 18, 42, 43, 50, 54, 55, 57, 58, 207]; contudo, apesar do vasto estudo desenvolvido, existe ainda alguma controvérsia em relação ao mecanismo das reacções.

Em catálise heterogénea, o estudo cinético é, normalmente, desenvolvido com base na metodologia proposta por Hougen e Watson. Nos últimos anos este método tem sido significativamente melhorado, com o desenvolvimento dos métodos de cálculo matemático usados na análise de equações cinéticas de mecanismos complexos, como reacções controladas por mais de duas etapas elementares, reacções que se processam na superfície do catalisador, seguindo vários caminhos. Através dos resultados obtidos por este método, importantes conclusões têm sido deduzidas e, em alguns casos, os mecanismos propostos foram mesmo validados pelo bom ajuste dos parâmetros de estado estacionário ao modelo [208].

No presente capítulo foi desenvolvido o estudo cinético e mecanístico da redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono sobre os catalisadores de Pt e K. A redução destes gases pelo carbono é uma reacção de gaseificação do carbono, pelo que o mecanismo proposto foi também sugerido pelos mecanismos reportados para reacções de gaseificação [146, 174-176, 209, 210]. De notar que existem relativamente poucas referências à cinética da redução catalítica do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono.

Com base nos mecanismos propostos para a decomposição e redução do NO e do N<sub>2</sub>O, e tendo em conta as especificidades da utilização do carbono como agente redutor, foi proposto um mecanismo redox análogo para os catalisadores de Pt e K; numa primeira etapa, o catalisador é oxidado pelos gases, sendo depois reduzido pelo carbono. O papel do catalisador consiste em promover a dissociação dos gases, aumentando o número de complexos oxigenados na superfície do carvão, e a decomposição dos complexos oxigenados formados.

A discriminação entre possíveis mecanismos, com base no método de Hougen e Watson, é por vezes difícil, pois diversos modelos podem ajustar igualmente bem os dados cinéticos [208, 211]. O método de resposta transiente a variações na concentração dos produtos envolvidos no sistema reaccional pode dar importantes informações sobre o mecanismo da reacção, ajudando assim também na selecção entre diferentes modelos cinéticos. De forma análoga, ensaios de dessorção a temperatura programada podem também contribuir com alguma informação, em particular em relação às espécies adsorvidas no catalisador em diferentes condições de reacção. No presente trabalho, o recurso a estas duas técnicas permitiu, em certa medida, validar o modelo cinético desenvolvido.

## 5.2. EXPERIMENTAL

### 5.2.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente de acordo com o protocolo previamente descrito no Capítulo 2 (Secção 2.3.1.1). A dispersão dos catalisadores de Pt e K foi, respectivamente, determinada por quimissorção de  $H_2$  à temperatura ambiente e quimissorção de  $CO_2$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (procedimento descrito no Capítulo 4, Secção 4.2.1.3).

### 5.2.2. REACÇÃO

Os ensaios reaccionais foram realizados na instalação construída, seguindo em geral o procedimento usual: alimentação de 1000 ppm de NO e/ou 500 ppm de  $N_2O$  diluídos em He, com uma velocidade espacial de  $15\ 000\text{ h}^{-1}$ . Foi analisada a influência da temperatura, tempo de contacto e da concentração de NO e  $N_2O$ , bem como dos diferentes produtos da reacção.

Previamente a todos os ensaios de reacção, os catalisadores foram reduzidos *in situ* sob 5 % de  $H_2$  diluído em He, seguindo o programa de temperaturas usual: aquecimento da amostra a  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , seguindo-se um período isotérmico a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 90 min.

### 5.2.3. CURVAS DE RESPOSTA TRANSIENTE

Ensaio de resposta transiente, envolvendo a variação em degrau na concentração de  $N_2O$ , foram realizados na instalação TPD/TPR [152] com análise por espectrometria de massa. Após redução *in situ* do catalisador (150 mg), segundo o protocolo usual, deixou-se arrefecer a amostra em atmosfera inerte; atingida a temperatura de reacção, a corrente de He foi

substituída pela corrente reaccional (25 mL<sub>PT</sub><sup>t</sup>/min) contendo 5 000 ppm de N<sub>2</sub>O diluídos em He; após uma hora de reacção, a alimentação foi novamente alterada para He (25 mL<sub>PT</sub>/min).

No decorrer do ensaio, o efluente do reactor foi continuamente analisado por espectrometria de massa; a conversão do N<sub>2</sub>O foi seguida através do sinal m/z=30 e a evolução da concentração de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foi, respectivamente, acompanhada pela variação dos sinais m/z=44 e 14, efectuando a devida correcção, associada à contribuição do N<sub>2</sub>O para cada sinal. Nas condições de reacção consideradas verificou-se ser desprezável a formação de CO, e portanto a concentração deste gás não foi seguida.

Previamente aos ensaios foi efectuada a calibração do sistema, de forma a ser possível a análise dos gases.

Como o N<sub>2</sub>O, o NO, o CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> têm sinais coincidentes, não é possível determinar, independentemente, a concentração dos diferentes gases por espectrometria de massa. Desta forma, os ensaios de resposta transiente a variações em grau na concentração de NO foram efectuados na instalação dedicada construída para os testes reaccionais. De forma a reduzir a duração do programa cromatográfico, cada ensaio foi realizado em duplicado, seguindo de cada vez um conjunto de gases diferente; num primeiro ensaio foi seguida a concentração do N<sub>2</sub>, do NO e do CO, sendo os restantes gases, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, monitorizados num segundo ensaio realizado nas mesmas condições. Nestas experiências, a corrente de He (150 mL<sub>PT</sub>/min) foi alternada com uma corrente contendo 1000 ppm de NO em He (GHSV=15 000 h<sup>-1</sup>).

#### 5.2.4. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Os ensaios de dessorção de N<sub>2</sub>O a temperatura programada (TPD-N<sub>2</sub>O) foram realizados *in situ* na montagem TPD/TPR [152], com os ensaios de resposta transiente a variações da concentração de N<sub>2</sub>O; após o ensaio de resposta transiente, a temperatura foi mantida a 350 °C e foram novamente alimentados 5000 ppm de N<sub>2</sub>O (25 mL<sub>PT</sub>/min) durante 60 min; em seguida deixou-se arrefecer a amostra em contacto com a mistura reaccional. À temperatura ambiente, a corrente de N<sub>2</sub>O foi substituída por uma corrente de He, e após a purga do N<sub>2</sub>O fissovidado, deu-se então efectivamente início ao ensaio TPD-N<sub>2</sub>O. A amostra foi aquecida até 1100 °C, a 5 °C/min, sob um fluxo de He de 25 mL<sub>PT</sub>/min; o efluente do reactor foi continuamente analisado por espectrometria de massa, sendo o N<sub>2</sub>O, o CO<sub>2</sub>, o N<sub>2</sub> e o CO seguidos, respectivamente, através dos sinais m/z=30, 44, 14 e 28.

<sup>t</sup>PT: pressão e temperatura ambientes.

Foram ainda efectuados ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de  $N_2O$ ; nestes ensaios, após quatro horas de reacção isotérmica, foi cortada a alimentação de  $N_2O$ , deixando-se arrefecer a amostra em atmosfera inerte. Para os catalisadores de Pt estes ensaios foram realizados na instalação TPD/TPR, de forma análoga aos ensaios TPD- $N_2O$ . Como a altas temperaturas o K ataca a sílica, os ensaios TPD para os catalisadores de K foram realizados na instalação reaccional construída, utilizando um reactor de mulite (diâmetro de 1.7 cm) e efectuando a análise dos gases por cromatografia ( $N_2$ ,  $CO_2$  e do  $N_2O$ ) e por infravermelho (CO), através duma unidade de análise Thermo Environmental 48C (CO).

Os ensaios de dessorção de NO a temperatura programada (TPD-NO) foram realizados na instalação reaccional de forma análoga aos ensaios TPD efectuados sobre os catalisadores de K após reacção com o  $N_2O$ . A 325 °C, foram alimentados 5000 ppm de NO (150 mL<sub>PT</sub>/min), durante 120 min; em seguida deixou-se arrefecer a amostra em contacto com a mistura reaccional. À temperatura ambiente, a corrente de NO foi substituída por uma corrente de He, e após a purga do NO fisissovido foi iniciado o ensaio TPD-NO. A amostra foi aquecida até 850 °C, a 5 °C/min, sob um fluxo de He de 50 mL<sub>PT</sub>/min; o NO e o CO foram respectivamente seguidos por meio de analisadores de luminescência química (Thermo Environmental 42C) e de infravermelho (Thermo Environmental 48C), sendo a análise do  $CO_2$ , do  $N_2O$  e do  $N_2$  efectuada por cromatografia.

De forma análoga, foram ainda realizados ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) nos quais, após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de NO, se deixou arrefecer a amostra em atmosfera inerte. Como sobre os catalisadores de Pt não foi detectada a dessorção de NO, os ensaios TPD sobre os catalisadores de Pt, após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de NO, foram realizados na instalação TPD/TPR, de forma análoga aos ensaios TPD após reacção com o  $N_2O$ .

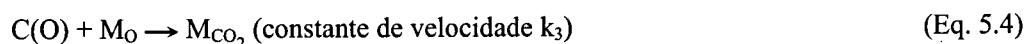
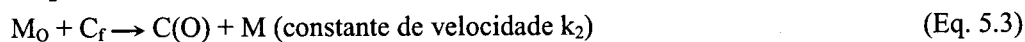
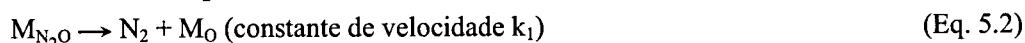
### 5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.3.1. REDUÇÃO DE N<sub>2</sub>O

##### 5.3.1.1. Mecanismo

Vários mecanismos têm sido propostos para a decomposição e redução catalítica do N<sub>2</sub>O [12], dependendo das condições experimentais, nomeadamente composição da alimentação, temperatura e sistema catalítico.

No presente trabalho considerou-se que a redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono sobre os catalisadores de Pt e K segue um mecanismo redox análogo. Com base nos mecanismos existentes para a decomposição do N<sub>2</sub>O [12] e para a gasificação de carbono [146, 174-176, 209, 210], propõem-se a seguinte sequência de reacções elementares:



em que M representa um centro metálico livre e M<sub>N<sub>2</sub>O</sub>, M<sub>O</sub> e M<sub>CO<sub>2</sub></sub> os centros activos ocupados, respectivamente, com N<sub>2</sub>O, oxigénio e CO<sub>2</sub> adsorvidos. C(O) corresponde a um grupo oxigenado genérico na superfície do carvão e C<sub>f</sub> a um centro activo de carbono.

Numa primeira etapa, o N<sub>2</sub>O é adsorvido na superfície do metal (Eq. 5.1) e depois dissociado a N<sub>2</sub> e oxigénio, o qual fica adsorvido no metal (Eq. 5.2). O oxigénio adsorvido (M<sub>O</sub>), resultante da dissociação, é posteriormente removido da superfície do metal, por reacção com o carbono (Eq. 5.3), dando origem à formação de grupos oxigenados, genericamente C(O), dessorvidos da superfície do carvão sob a forma de CO<sub>2</sub> (Eq. 5.4 e 5.5).

As quantidades de N<sub>2</sub>O adsorvido são normalmente reduzidas [212]. Por outro lado, H. Kobayashi *et al.* [191] verificaram que nem todo o N<sub>2</sub>O adsorvido é convertido. Desta forma, as etapas Eq. 5.1 e 5.2 são muitas vezes representadas genericamente pela expressão Eq. 5.6.



O N<sub>2</sub>O pode ser adsorvido no metal via N ou via O. Tendo em conta as forças das ligações N-O e N-N na molécula de N<sub>2</sub>O, e o próprio mecanismo proposto, considera-se que a adsorção via O constitui a forma activa no processo de decomposição. O facto do N<sub>2</sub>O poder

ser adsorvido segundo duas formas distintas, e apenas uma delas estar envolvida no mecanismo de redução, pode explicar o facto de H. Kobayashi *et al.* [191] terem observado que apenas uma fracção do N<sub>2</sub>O adsorvido é decomposta; contudo H. Kobayashi *et al.* [191] atribuíram este efeito ao facto de apenas uma fracção do metal estar envolvida no mecanismo.

Na sequência de reacções proposta assumiu-se que a dissociação do N<sub>2</sub>O é unimolecular, envolvendo apenas um centro activo (Eq. 5.2). Como à temperatura de reacção se prevê ser reduzida a adsorção de N<sub>2</sub> (Eq. 5.7), quer na Pt quer no K, a dissociação bimolecular (Eq. 5.8) poderá ser aproximada pela expressão Eq. 5.2.



De um modo geral, tem sido referido que a presença de oxigénio inibe a velocidade de decomposição do N<sub>2</sub>O; em alguns casos o efeito inibidor apenas se verifica até uma certa concentração, a partir da qual a velocidade de reacção deixa de diminuir com o aumento da concentração do oxigénio [12]. Este efeito inibidor pode ser atribuído à adsorção dissociativa do oxigénio, quer directamente (Eq. 5.9), quer através da adsorção molecular do oxigénio nos centros activos (Eq. 5.10).



Por outro lado, a presença de oxigénio pode promover a oxidação do metal, diminuindo a fracção de metal na forma activa. A extensão destes processos será determinada pelas condições de reacção e pelo próprio sistema catalítico. No Capítulo 4 verificou-se que a presença de oxigénio na alimentação inibe fortemente a redução do N<sub>2</sub>O, quer sobre os catalisadores de Pt, quer sobre os catalisadores de K.

O oxigénio adsorvido nos centros activos inibe a actividade catalítica. A decomposição pode ser então acelerada através da adição dum agente redutor externo para a remoção do oxigénio adsorvido. O aumento da velocidade de decomposição de N<sub>2</sub>O, observado sobre catalisadores suportados em materiais de carbono, resulta do facto do suporte remover continuamente o oxigénio adsorvido na superfície do metal [159].

A redução de N<sub>2</sub>O utilizando catalisadores suportados em carvão não consiste numa

decomposição catalítica nem num processo de redução típicos, visto o próprio suporte ser usado como agente redutor, sendo portanto consumido durante a reacção. Numa situação extrema, o suporte de carbono será mesmo totalmente consumido. Contudo, devido à baixa concentração do N<sub>2</sub>O na alimentação, o consumo de carbono é lento, tornando-se possível atingir um estado pseudo-estacionário.

Embora o carbono seja o agente redutor, o N<sub>2</sub>O em fase gasosa não parece reagir directamente com o carbono (Eq. 5.11). Ensaio reaccionais, em condições isotérmicas e com programação de temperatura, revelaram ser desprezável a actividade do suporte abaixo dos 400 °C (Capítulo 2).



O carbono actua apenas como um agente redutor externo, que permite manter a fase metálica no estado reduzido, que é a forma activa do catalisador. Durante a reacção, o catalisador participa portanto num ciclo redox, entre dois estados de oxidação, ie, o metal é oxidado pelo N<sub>2</sub>O (Eq. 5.2) e depois reduzido pelo carbono (Eq. 5.3).

A transferência de oxigénio do metal para o suporte, e as reacções na superfície do suporte, são processos bastantes complexos. Estas etapas foram simplificadas no mecanismo proposto, considerando apenas a formação de um grupo oxigenado genérico C(O) na superfície do carvão.

O catalisador para além de promover a dissociação do N<sub>2</sub>O e a transferência do oxigénio do óxido formado para o suporte, também promove a decomposição dos grupos superficiais oxigenados, pois o aumento do teor de oxigénio na matriz de carbono facilita a quebra das ligações C-C [154, 174]. Desta forma, como sugerido por Zhu *et al.* [96] e Dandekar *et al.* [159], assumiu-se que o grupo C(O) pode receber o oxigénio do metal oxidado (Eq. 5.4) e da correspondente decomposição é então produzido CO<sub>2</sub>, obtendo-se assim uma elevada selectividade neste gás. Illán-Gómez *et al.* [80] propuseram um mecanismo análogo para a redução do NO sobre catalisadores suportados em materiais de carbono, no entanto, não consideraram a participação directa do catalisador na formação do CO<sub>2</sub>, assumindo que este resulta de simples reacções na superfície do carvão (Eq. 5.12).



Embora a decomposição dos grupos superficiais oxigenados possa ocorrer sob forma de CO

ou CO<sub>2</sub>, só foi considerada a formação de CO<sub>2</sub> (Eq. 5.4 e 5.5), visto apenas terem sido detectadas quantidades vestigiárias de CO, durante a reacção sobre os catalisadores de Pt e K.

### 5.3.1.2. Lei de velocidade

Com base no mecanismo proposto, foi deduzida uma lei de velocidade genérica, para a redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono sobre os catalisadores monometálicos de Pt e K. Em estado estacionário não há acumulação de produtos, e as velocidades das reacções Eq. 5.2-5.4 ( $v_1$ ,  $v_2$  e  $v_3$ ), podem ser calculadas, respectivamente, através das Eq. 5.13-5.15.

$$v_1 = k_1 \cdot [M_{N_2O}] \quad (\text{Eq. 5.13})$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C_f] \cdot [M_O] \quad (\text{Eq. 5.14})$$

$$v_3 = k_3 \cdot [C(O)] \cdot [M_O] \quad (\text{Eq. 5.15})$$

Considerando que o número total de centros activos ( $M_T$ ) se mantém constante, nas diferentes condições reaccionais, verifica-se a seguinte relação:

$$[M_T] = [M] + [M_{N_2O}] + [M_O] + [M_{CO_2}] \quad (\text{Eq. 5.16})$$

Assumindo que Eq. 5.1 e Eq. 5.5, não são etapas controlantes, sendo portanto atingido o equilíbrio, é possível determinar  $[M_{N_2O}]$  e  $[M_{CO_2}]$  respectivamente, através das Eq. 5.17 e Eq. 5.18, as quais traduzem a relação de equilíbrio de adsorção de N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> no metal.

$$K_{N_2O} = \frac{[M_{N_2O}]}{[N_2O] \cdot [M]} \quad (\text{Eq. 5.17})$$

$$K_{CO_2} = \frac{[M_{CO_2}]}{[CO_2] \cdot [M]} \quad (\text{Eq. 5.18})$$

A quantidade de centros activos ocupados com oxigénio adsorvido ( $M_O$ ) pode ser calculada por balanço material. Em estado estacionário, a velocidade de formação de  $M_O$  através da reacção Eq. 5.2, é igual à velocidade de desaparecimento de  $M_O$  através das reacções Eq. 5.3 e Eq. 5.4, ie:

$$v_1 = v_2 + v_3 \quad (\text{Eq. 5.19})$$

Substituindo Eq. 5.13-5.15 em Eq. 5.19, obtém-se:

$$k_1 \cdot [M_{N_2O}] = k_2 \cdot [C_f] \cdot [M_O] + k_3 \cdot [C(O)] \cdot [M_O] \quad (\text{Eq. 5.20})$$

Por balanço material ao C(O), verifica-se que:

$$v_2 = v_3 \quad (\text{Eq. 5.21})$$

Logo

$$k_2 \cdot [C_f] = k_3 \cdot [C(O)] \quad (\text{Eq. 5.22})$$

Substituindo Eq. 5.22 em Eq. 5.20 e resolvendo em ordem a [M<sub>O</sub>], obtém-se:

$$[M_O] = \frac{k_1 \cdot [M_{N_2O}]}{2 \cdot k_2 \cdot [C_f]} \quad (\text{Eq. 5.23})$$

É então possível determinar a fracção de centros activos livres ( $[M]/[M_T]$ ), substituindo Eq. 5.17, Eq. 5.18 e Eq. 5.23 em Eq. 5.16:

$$\frac{[M]}{[M_T]} = \frac{1}{1 + K_{N_2O} \cdot [N_2O] \cdot \left(1 + \frac{k_1}{2 \cdot k_2 \cdot [C_f]}\right) + K_{CO_2} \cdot [CO_2]} \quad (\text{Eq. 5.24})$$

Substituindo as equações Eq. 5.17 e Eq. 5.24 na expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.13), obtém-se:

$$v = v_1 = \frac{k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [M_T] \cdot [N_2O]}{1 + K_{N_2O} \cdot [N_2O] \cdot \left(1 + \frac{k_1}{2 \cdot k_2 \cdot [C_f]}\right) + K_{CO_2} \cdot [CO_2]} \quad (\text{Eq. 5.25})$$

Nos ensaios reaccionais foi usado um reactor tubular com escoamento pistão, a operar na forma integral; apesar da pequena altura do leito de catalisador, foram obtidos níveis de conversão demasiado elevados para o reactor poder ser considerado diferencial. Considerando que não há variação da pressão e da temperatura entre a entrada e a saída do reactor, e que, tendo em conta a elevada diluição do N<sub>2</sub>O, o caudal do gás é constante, o perfil de concentrações do N<sub>2</sub>O ao longo do reactor é traduzido pela expressão Eq. 5.26.

$$\frac{V}{F_{N_2O}^0} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{v} \quad (\text{Eq. 5.26})$$

Em que:

- V é o volume de catalisador;
- x a conversão do N<sub>2</sub>O;
- v a velocidade da redução do N<sub>2</sub>O;
- F<sub>N<sub>2</sub>O</sub> o caudal molar do N<sub>2</sub>O;
- x<sub>s</sub> conversão à saída do reactor.

O caudal molar do N<sub>2</sub>O (F<sub>N<sub>2</sub>O</sub>) pode ser calculado a partir do caudal volumétrico (Q), da conversão (x) e da concentração de N<sub>2</sub>O na alimentação [N<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> (Eq. 5.27).

$$F_{N_2O} = Q \cdot [N_2O]_0 \cdot (1 - x) \quad (\text{Eq. 5.27})$$

Substituindo a Eq. 5.25 em função da conversão e a Eq. 5.27 na equação de balanço material ao reactor (Eq. 5.26), obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = \int_0^{x_f} \frac{dx}{\frac{k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [M_T] \cdot (1-x)}{1 + K_{N_2O} \cdot [N_2O]_0 \cdot (1-x) \cdot \left(1 + \frac{k_1}{2 \cdot k_2 \cdot [C_f]}\right) + K_{CO_2} \cdot \frac{[N_2O]_0}{2} \cdot (1-x)}} \quad (\text{Eq. 5.28})$$

### 5.3.1.3. Estudo cinético

#### *Testes preliminares*

Foram efectuados ensaios reaccionais preliminares, para estabelecer as condições experimentais apropriadas de modo a avaliar os parâmetros cinéticos intrínsecos da redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono sobre catalisadores de K e Pt. Nesta conformidade, foi analisado o efeito do caudal da alimentação e do tamanho da partícula de catalisador nas curvas de conversão e de formação dos produtos da reacção. Através destas experiências foi averiguada a possível existência de limitações difusionais externas e internas à transferência de massa.

#### *Limitações difusionais externas*

Foram efectuados testes catalíticos alimentando diferentes caudais de gás e variando proporcionalmente o volume de catalisador, de modo a manter constante o tempo de contacto (V/Q) (quociente entre o volume de catalisador e o caudal volumétrico da alimentação). Na Figura 5.1 apresentam-se as curvas de conversão e de concentração de produtos (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) à saída, obtidas na redução de N<sub>2</sub>O a 300 °C sobre o catalisador bimetálico contendo 5 % de K e 0.1 % de Pt (percentagens em massa).

Foram obtidas curvas idênticas para os diferentes gases do sistema, independentemente do caudal alimentado. Conclui-se, portanto, serem desprezáveis as limitações difusionais externas à transferência de massa, nas condições experimentais usadas (0.6 cm<sup>3</sup> de catalisador e GHSV = 15 000 h<sup>-1</sup>).

De salientar que são obtidas conversões mais elevadas sobre os catalisadores bimetálicos, registando-se portanto maiores velocidades reaccionais que sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal; desta forma, eventuais resistências à transferência de massa tornar-se-iam mais facilmente notórias no desempenho dos catalisadores bimetálicos.

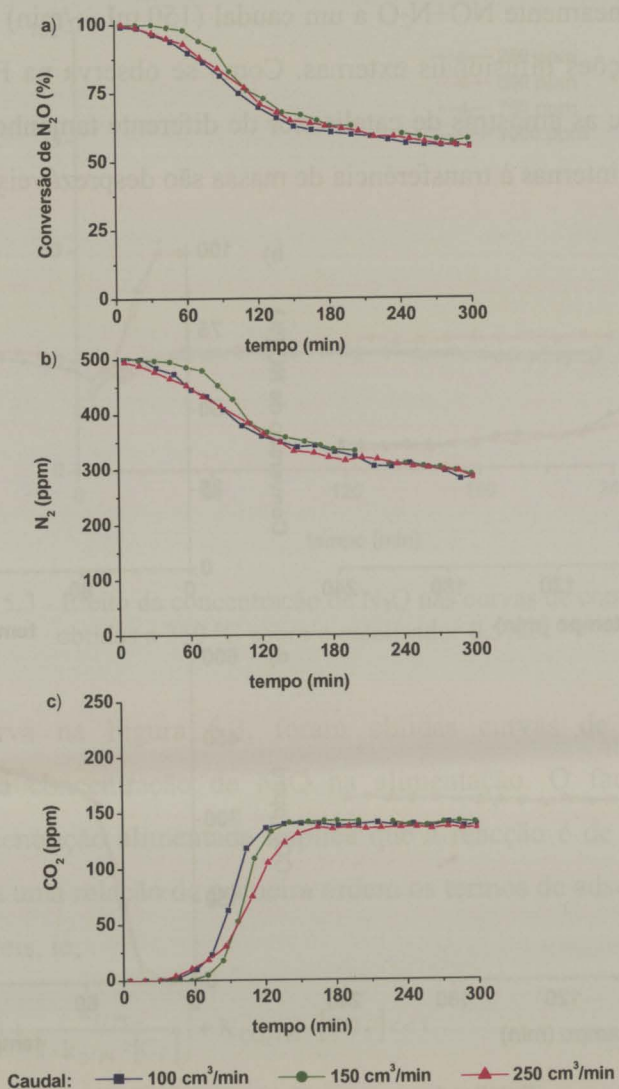


Figura 5.1 - Efeito do caudal de alimentação nas curvas isotérmicas (300 °C) de redução de  $N_2O$  sobre o catalisador bimetálico 5%K/0.1%Pt (velocidade espacial de 15 000 h<sup>-1</sup>).  
a) conversão de  $N_2O$ ; b) concentração de  $N_2$ ; c) concentração de  $CO_2$ .

#### *Limitações difusionais internas*

Por questões relacionadas com a facilidade de manipulação das amostras, ao longo deste trabalho os ensaios reaccionais foram efectuados sobre o catalisador na forma de pellets.

Por forma a averiguar a possível existência de limitações difusionais internas à transferência de massa, foi comparado o desempenho do catalisador 5%K/0.1%Pt na forma de pellets (0.8 e 4.7 mm, respectivamente, de diâmetro e comprimento médios) com o obtido sobre o mesmo catalisador moído, com um diâmetro médio de partícula na gama 0.1-0.425 mm. Estes ensaios foram realizados a 300 °C sobre 0.6 cm<sup>3</sup> de catalisador,

alimentando simultaneamente  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$  a um caudal ( $150 \text{ mL}_{\text{PT}}/\text{min}$ ) suficiente para garantir a ausência de limitações difusionais externas. Como se observa na Figura 5.2 obtiveram-se perfis idênticos sobre as amostras de catalisador de diferente tamanho de partícula, pelo que eventuais limitações internas à transferência de massa são desprezáveis.

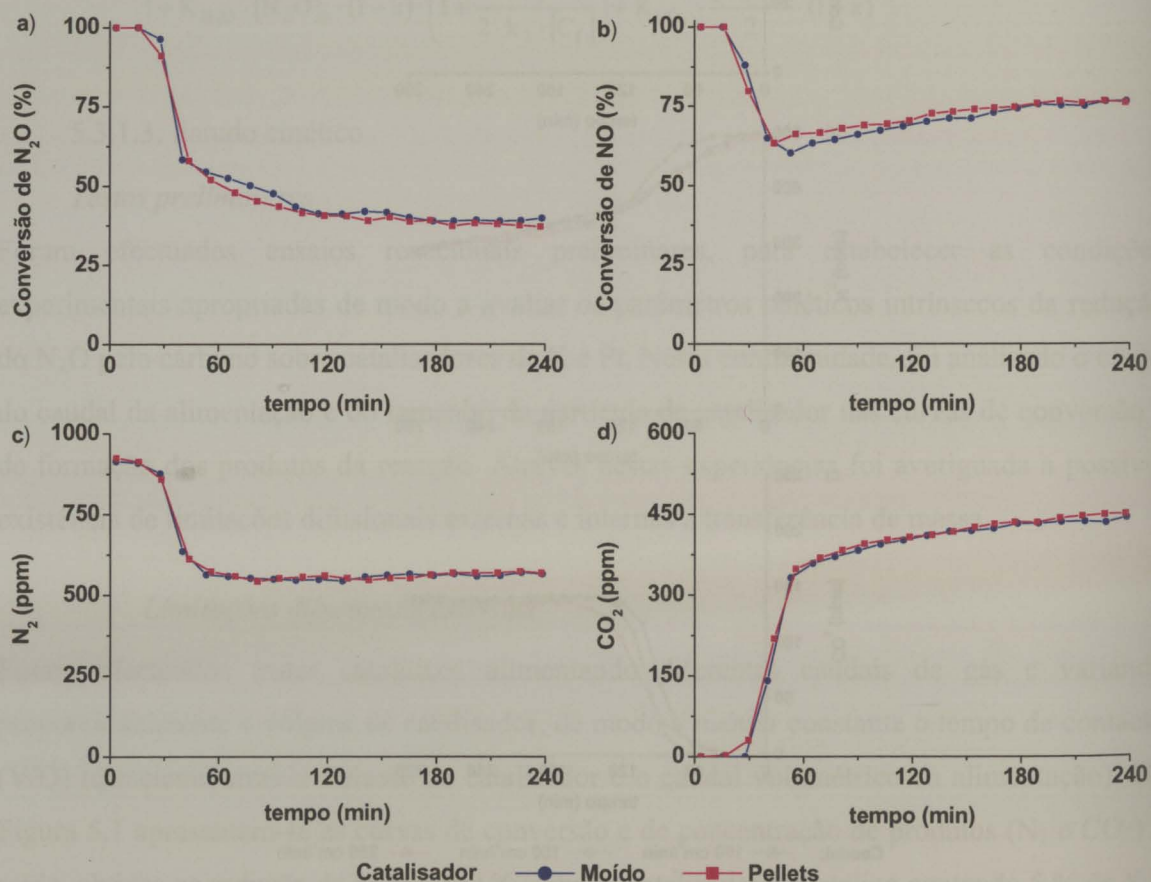


Figura 5.2 - Efeito do tamanho das partículas de catalisador na redução de  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sobre o catalisador  $5\% \text{K}/0.1\% \text{Pt}$ . a) conversão de  $\text{N}_2\text{O}$ ; b) conversão de  $\text{NO}$ ; c) concentração de  $\text{N}_2$ ; d) concentração de  $\text{CO}_2$ .

### *Catalisadores de Pt*

O estudo cinético da redução do  $\text{N}_2\text{O}$  pelo carbono sobre a Pt foi efectuado sobre um catalisador monometálico, contendo  $0.5\%$  de metal (percentagem em massa).

### *Efeito da concentração de $\text{N}_2\text{O}$*

Foram efectuados ensaios a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , alimentando diferentes concentrações de  $\text{N}_2\text{O}$ .

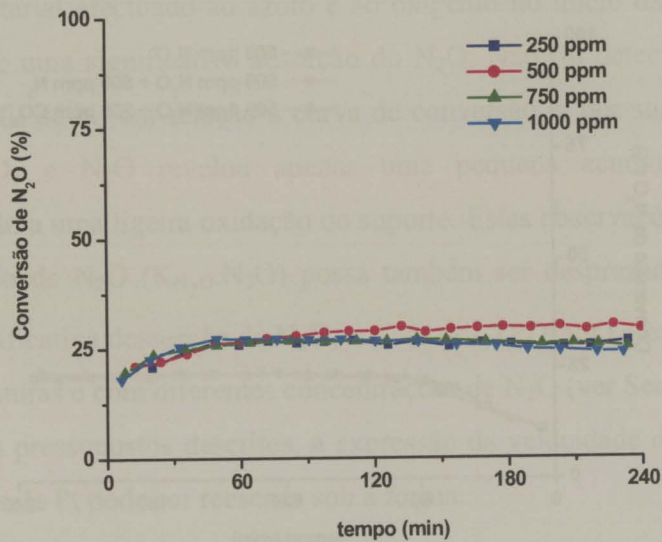


Figura 5.3 - Efeito da concentração de N<sub>2</sub>O nas curvas de conversão obtidas a 350 °C sobre o catalisador 0.5%Pt.

Como se observa na Figura 5.3, foram obtidas curvas de conversão idênticas, independentemente da concentração de N<sub>2</sub>O na alimentação. O facto da conversão ser independente da concentração alimentada implica que a reacção é de primeira ordem. Para que a Eq. 5.25 traduza uma relação de primeira ordem os termos de adsorção no denominador terão de ser desprezáveis, ie,

$$K_{N_2O/Pt} \cdot [N_2O] \cdot \left( 1 + \frac{k_{1/Pt}}{2 \cdot k_{2/Pt} \cdot [C_f]} \right) + K_{CO_2/Pt} \cdot [CO_2] \ll 1 \quad (\text{Eq. 5.29})$$

#### *Efeito da concentração dos produtos da reacção*

Foi analisado o efeito da adição dos produtos da reacção (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) na redução do N<sub>2</sub>O. Como se observa na Figura 5.4, foram obtidas curvas de conversão idênticas à registada alimentando apenas N<sub>2</sub>O. Desta forma concluiu-se que a conversão é independente da concentração de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e que portanto os correspondentes termos de adsorção são desprezáveis, em relação aos restantes termos de adsorção, no denominador da Eq. 5.25, ie:

$$1 + K_{N_2O/Pt} \cdot [N_2O] \cdot \left( 1 + \frac{k_{1/Pt}}{2 \cdot k_{2/Pt} \cdot [C_f]} \right) + K_{CO_2/Pt} \cdot [CO_2] \approx 1 + K_{N_2O/Pt} \cdot [N_2O] \cdot \left( 1 + \frac{k_{1/Pt}}{2 \cdot k_{2/Pt} \cdot [C_f]} \right) \quad (\text{Eq. 5.30})$$

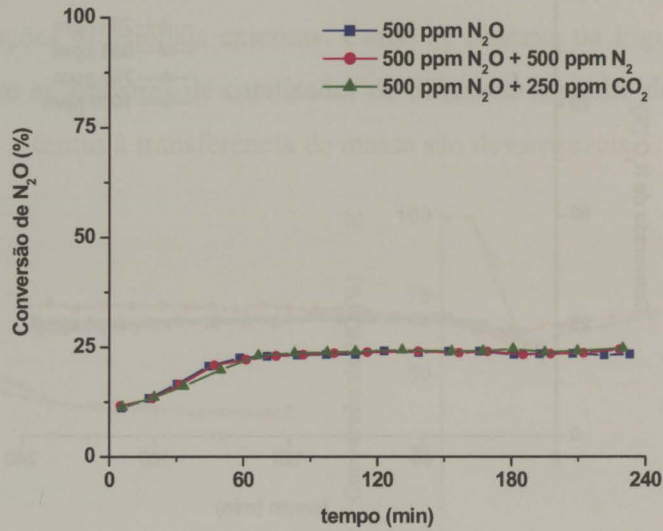


Figura 5.4 - Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas curvas de conversão de N<sub>2</sub>O, obtidas a 350 °C sobre o catalisador monometálico de Pt, contendo 0.5 % em metal.

Esta observação vem também corroborar o facto de não ter sido considerado um mecanismo bimolecular (Eq. 5.8) e a adsorção do N<sub>2</sub> (Eq. 5.7).

As etapas de oxidação do suporte foram simplificadas considerando a existência de uma quantidade infinita de carbono e que, enquanto este estiver em contacto com o metal, o oxigénio adsorvido resultante da dissociação é continuamente removido da superfície do metal, dando posteriormente origem à formação de CO<sub>2</sub>. Assumindo uma rápida transferência de oxigénio do metal para o suporte, na expressão Eq. 5.30 poderá ser também desprezado o termo referente ao oxigénio adsorvido, ou seja

$$1 + K_{N_2O/Pt} \cdot [N_2O] \cdot \left( 1 + \frac{k_{1/Pt}}{2 \cdot k_{2/Pt} \cdot [C_f]} \right) \approx 1 + K_{N_2O/Pt} \cdot [N_2O] \quad (\text{Eq. 5.31})$$

Como a Pt é apenas activa para a dissociação dos gases na forma reduzida a transferência de oxigénio do metal para o carbono (Eq. 5.3) terá que ser rápida, caso contrário seria observada uma certa desactivação no início dos ensaios isotérmicos, na sequência da oxidação do metal, como foi verificado no Capítulo 3, para os catalisadores de Cu, Co e Ni. Sobre os catalisadores de Pt é mesmo observado um aumento gradual da actividade no início dos ensaios isotérmicos, até ser atingido um nível de conversão estacionário (Figuras 5.3 e 5.4). Este aumento inicial da actividade catalítica permite assim, em certa medida, validar a relação traduzida na Eq. 5.31.

O balanço material efectuado ao azoto e ao oxigénio no início da reacção não aponta para a ocorrência de uma significativa adsorção do N<sub>2</sub>O. Não foi detectado qualquer atraso considerável no perfil de N<sub>2</sub> em relação à curva de conversão e, por sua vez, a comparação das curvas de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O revelou apenas uma pequena acumulação de oxigénio, possivelmente devido a uma ligeira oxidação do suporte. Estas observações apontam para que o termo de adsorção de N<sub>2</sub>O ( $K_{N_2O} \cdot N_2O$ ) possa também ser desprezado. De facto não foi observada uma significativa dessorção de N<sub>2</sub>O, em ensaios TPD-N<sub>2</sub>O efectuados após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O (ver Secção 5.3.1.5).

Com base nos pressupostos descritos, a expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.25) para os catalisadores de Pt pode ser reescrita sob a forma:

$$v = k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [M_T] \cdot [N_2O] \quad (\text{Eq. 5.32})$$

Os ensaios de reacção sobre o catalisador de Pt, alimentando diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O, revelaram que a redução do N<sub>2</sub>O ocorre segundo um mecanismo de primeira ordem, corroborando o facto de ter sido desprezado, na expressão Eq. 5.25, o termo de adsorção de N<sub>2</sub>O, bem como os termos de adsorção de CO<sub>2</sub> e oxigénio.

#### *Efeito da temperatura*

Foi analisado o efeito da temperatura na actividade do catalisador de Pt. Em ensaios de reacção a temperatura programada (Capítulo 4) foi observado um aumento da conversão do N<sub>2</sub>O com o aumento de temperatura. Na Figura 5.5 apresentam-se os níveis de conversão

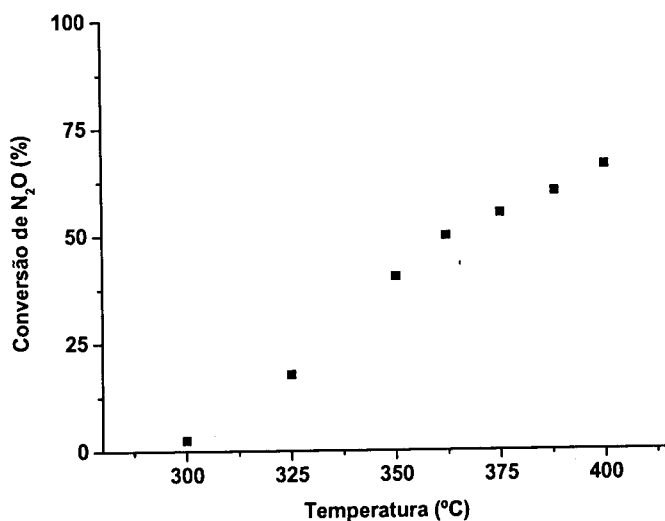


Figura 5.5 - Níveis de conversão de N<sub>2</sub>O, obtidos a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico de Pt, contendo 0.5 % em metal.

obtidos, em função da temperatura de reacção em condições isotérmicas, sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. Verificou-se que foi alcançado o estado estacionário ao fim de cerca de 90 min de reacção, registando-se níveis de conversão estáveis. Tal como nos ensaios de reacção a temperatura programada, foi observado um aumento da actividade catalítica com o aumento da temperatura de reacção.

Simplificando na Eq. 5.28 a expressão da velocidade da reacção, considerando a Eq. 5.32, obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{k_{1/Pt} \cdot K_{N_2O/Pt} \cdot [M_T] \cdot (1-x)} \quad (\text{Eq. 5.33})$$

Integrando entre zero e a conversão à saída do reactor, obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = -\frac{1}{k_{1/Pt} \cdot K_{N_2O/Pt} \cdot [M_T]} \ln(1-x_s) \quad (\text{Eq. 5.34})$$

Representando  $-\ln(1-x_s)$  em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ) obtém-se uma linha recta e a partir do correspondente declive pode ser calculada uma constante de velocidade aparente ( $k_{ap/Pt}$ ):

$$k_{ap/Pt} = k_{1/Pt} \cdot K_{N_2O/Pt} \cdot [M_T] \quad (\text{Eq. 5.35})$$

Na Figura 5.6 apresenta-se o valor de  $-\ln(1-x_s)$ , obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto.

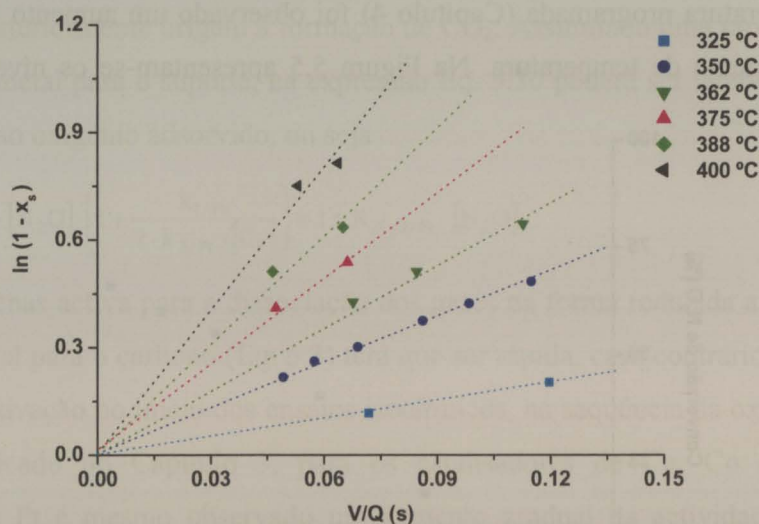


Figura 5.6 - Valor de  $-\ln(1-x_s)$ , obtido a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico de 0.5 % Pt, em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ).

As expressões Eq. 5.36 e 5.37 traduzem, respectivamente, a variação das constantes de velocidade ( $k$ ) e de equilíbrio ( $K$ ) em função da temperatura;

$$k = a \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 5.36})$$

$$K = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 5.37})$$

$E$  é a energia de activação e  $-\Delta H$  o calor de adsorção.

Desta forma, representando  $\ln(k_{ap/Pt})$  em função do inverso da temperatura absoluta obtém-se uma linha recta; a partir do correspondente declive, pode ser calculado um factor pré-exponencial ( $a$ ), e a partir da ordenada na origem, uma energia de activação aparente ( $E_{ap/Pt}$ ) correspondente a:

$$E_{ap/Pt} = E_{dis/Pt} + \Delta H_{N_2O/Pt} \quad (\text{Eq. 5.38})$$

em que  $E_{dis/Pt}$  é a energia de activação da dissociação do N<sub>2</sub>O e  $-\Delta H_{N_2O/Pt}$  o correspondente calor de adsorção sobre a Pt.

Na Figura 5.7 representa-se o valor de  $\ln(k_{ap/Pt})$  em função do inverso da temperatura; verifica-se que foi obtida uma relação linear na gama de temperaturas considerada.

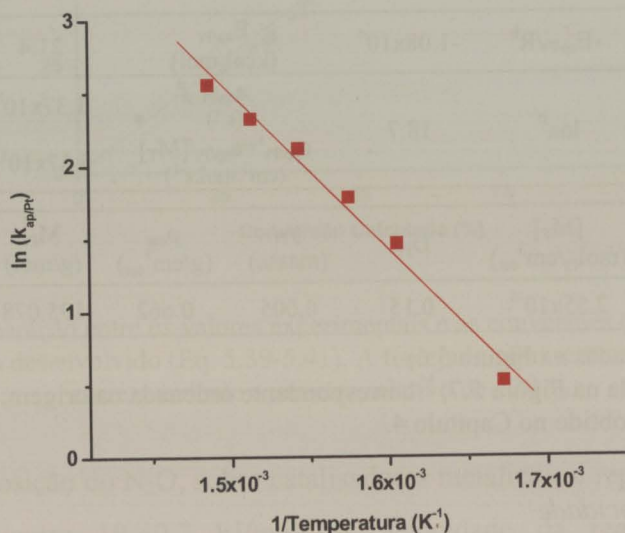


Figura 5.7 - Valor de  $\ln(k_{ap/Pt})$  em função do inverso da temperatura de reacção.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas.

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas sobre o catalisador de Pt.

T (°C)	Q (cm <sub>Pt</sub> <sup>3</sup> /min)	V/Q (s)	x <sub>s</sub> (%)	k <sub>ap/Pt</sub> <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> )
325	150	0.120	18.4	0.837
	250	0.072	11.0	
350	350	0.049	19.5	2.05
	300	0.057	23.0	
	250	0.069	26.0	
	200	0.086	31.2	
	175	0.098	34.5	
	150	0.115	38.4	
362	250	0.068	34.7	2.27
	200	0.084	40.0	
	150	0.113	47.5	
375	350	0.047	33.6	2.31
	250	0.066	41.6	
	150	0.110	52.0	
388	350	0.046	40.0	2.48
	250	0.065	47.0	
	150	0.108	54.0	
400	350	0.046	40.7	2.74
	300	0.053	52.8	
	250	0.064	55.7	
	150	0.106	66.0	
-E <sub>ap/Pt</sub> /R <sup>b</sup>	-1.08x10 <sup>4</sup>	E <sub>ap/Pt</sub> (kcal/mol)	21.4	
ln a <sup>b'</sup>	18.7	a <sub>ap/Pt</sub> (s <sup>-1</sup> )	1.37x10 <sup>8</sup>	
		a <sub>ap/Pt</sub> ' = a <sub>ap/Pt</sub> /[M <sub>T</sub> ] (cm <sup>3</sup> .mol.s <sup>-1</sup> )	5.37x10 <sup>13</sup>	
[M <sub>T</sub> ] (mol <sub>Pt</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	D <sub>Pt</sub> <sup>c</sup>	y <sub>Pt</sub> (massa)	ρ <sub>cat</sub> (g/cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	M <sub>Pt</sub> (g/mol)
2.55x10 <sup>-6</sup>	0.15	0.005	0.662	195.078

<sup>a</sup> declive das rectas ajustadas na Figura 5.6;

<sup>b</sup> declive da recta ajustada na Figura 5.7; <sup>b'</sup> correspondente ordenada na origem;

<sup>c</sup> resultado de dispersão obtido no Capítulo 4.

*Lei de velocidade*

Com bases nos resultados obtidos, foi estabelecida uma lei de velocidade para a redução do N<sub>2</sub>O sobre o catalisador de Pt:

$$v = k'_{ap} \cdot [M_T] \cdot [N_2O] \quad \text{mol}_{N_2O} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.39})$$

$$k'_{ap/Pt} = \frac{k_{ap/Pt}}{[M_T]} = 5.37 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-1.08 \times 10^4}{T}\right) \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq. 5.40})$$

$$M_T = \frac{y_{Pt} \cdot D_{Pt} \cdot \rho_{cat}}{195.078} \text{ mol}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.41})$$

$y_{Pt}$  fracção mássica de Pt no catalisador,  $D_{Pt}$  a correspondente dispersão;  $\rho_{cat}$  a massa volúmica do catalisador.

No desenvolvimento do modelo foram consideradas várias simplificações, quer no modelo mecanístico, quer ao ser assumida a constância das propriedades físico-químicas do catalisador, ao longo da reacção. Desta forma, a aplicação das Eq. 5.39-5.41 é bastante limitada.

Na Figura 5.8 comparam-se os valores de conversão experimentais com os valores de conversão calculados através das expressões Eq. 5.39-5.41. Verifica-se que o modelo representa relativamente bem o processo.

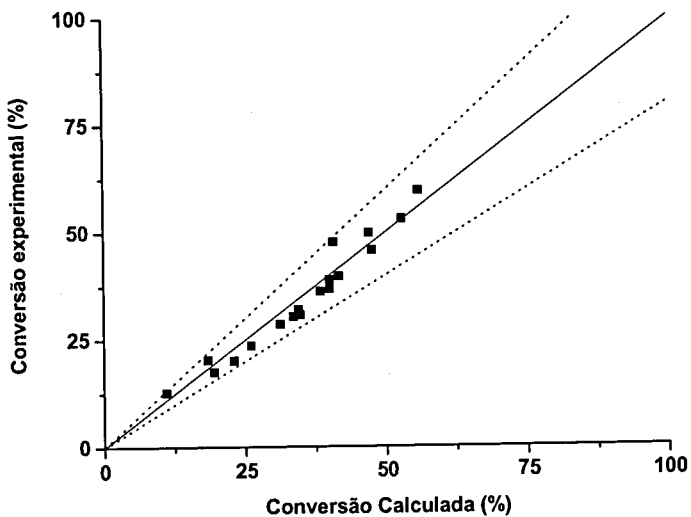


Figura 5.8 - Comparação entre os valores experimentais e as conversões calculadas com base no modelo desenvolvido (Eq. 5.39-5.41). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de  $\pm 20\%$ .

Para a decomposição do N<sub>2</sub>O, sobre catalisadores metálicos, é reportada uma energia de activação aparente entre 19-40.7 kJ/mol. A velocidade da reacção é normalmente proporcional à concentração do N<sub>2</sub>O, ou ligeiramente inferior, devido ao efeito inibidor do oxigénio produzido [12]. Takoudis e Schmidt [213] estudaram a decomposição do N<sub>2</sub>O a baixas pressões (1-65 Pa) sobre cristais de Pt, tendo obtido uma energia de activação (34.9 kcal/mol) da ordem de grandeza do valor determinado no presente trabalho.

A abordagem efectuada nesta secção não visou propriamente a determinação de

parâmetros cinéticos, mas sim o estudo do mecanismo da reacção e a análise da influência das variáveis processuais no desempenho dos catalisadores de Pt. O estudo desenvolvido permitiu assim identificar os processos que limitam a actividade catalítica, avaliar o efeito da alteração das condições operatórias, e averiguar quais as espécies predominantes na superfície do catalisador, nas condições de reacção.

*Efeito da adição de NO*

Através de ensaios de reacção a temperatura programada, verificou-se que o NO e o N<sub>2</sub>O competem para os mesmos centros activos, e que o NO é preferencialmente adsorvido (Capítulo 4); por outro lado, constatou-se também que da redução do NO se forma N<sub>2</sub>O, essencialmente como subproduto da reacção (Capítulo 4); desta forma, a presença de NO na alimentação tende a diminuir a conversão do N<sub>2</sub>O.

Na Figura 5.9 comparam-se as curvas de conversão de N<sub>2</sub>O e NO obtidas a 350 °C, alimentando N<sub>2</sub>O ou NO+N<sub>2</sub>O, sobre catalisadores monometálicos de Pt com diferentes teores do metal.

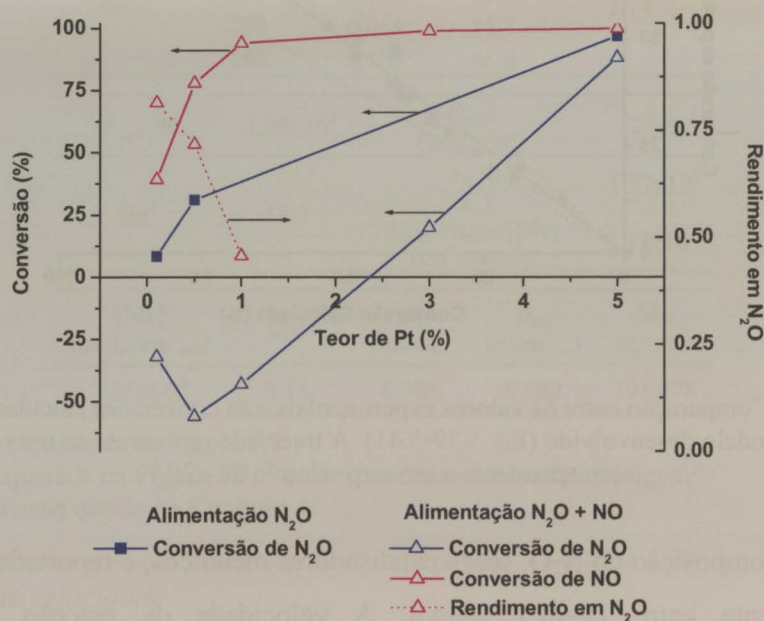


Figura 5.9 - Curvas de conversão e rendimento em N<sub>2</sub>O obtidas a 350 °C, alimentando N<sub>2</sub>O ou NO+N<sub>2</sub>O sobre catalisadores monometálicos de Pt com diferentes teores em metal.

Verifica-se que a conversão de ambos os gases tendeu a aumentar com o teor de metal no catalisador, e a conversão do N<sub>2</sub>O diminuiu significativamente na presença de NO. Na redução simultânea de NO+N<sub>2</sub>O, sobre os catalisadores com um teor de Pt inferior a 3 %, foram mesmo registados níveis de conversão de N<sub>2</sub>O negativos, devido à produção de N<sub>2</sub>O

como subproduto da redução do NO. Para estes catalisadores, a selectividade da redução do NO a  $N_2$  foi analisada através do cálculo do rendimento em  $N_2O$ , ie, da fracção do NO convertido a  $N_2O$ . Na Figura 5.9 incluem-se os valores obtidos para o rendimento em  $N_2O$ .

Verifica-se que o decréscimo dos níveis de conversão de  $N_2O$  com a adição do NO tendeu a ser mais significativo para os catalisadores de menor teor de Pt. Como o NO e o  $N_2O$  competem para os mesmos centros activos, quanto maior o teor de metal, maior o número de centros activos para a adsorção e dissociação dos dois gases. Por outro lado, no Capítulo 3 verificou-se que, na redução de NO, o rendimento em  $N_2O$  diminui com o teor de Pt no catalisador; de forma análoga, para os catalisadores sobre os quais foi observada a produção de  $N_2O$  (conversões de  $N_2O$  negativas) foi registada uma diminuição do rendimento em  $N_2O$ , com o aumento do teor de Pt no catalisador. Devido ao menor nível de conversão de NO, sobre o catalisador contendo apenas 0.1 % de metal foi detectada uma menor produção de  $N_2O$  (conversão menos negativa) que sobre o catalisador contendo 0.5 % de Pt; isto apesar de, sobre o catalisador de menor teor de Pt, o correspondente rendimento em  $N_2O$  ter sido mais elevado.

Foi efectuado um estudo análogo a 400 °C. Na Figura 5.10 apresentam-se as curvas de conversão obtidas alimentando  $N_2O$  e  $N_2O+NO$  sobre um catalisador monometálico de Pt contendo 0.5 % em metal.

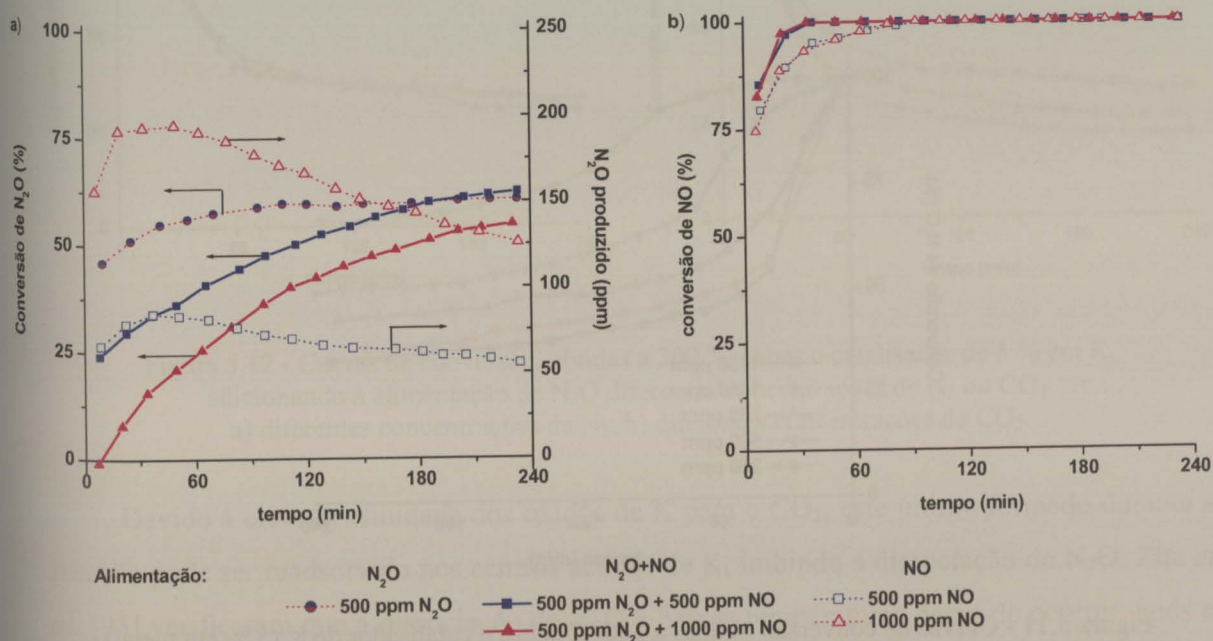


Figura 5.10 - Curvas de conversão de NO+N<sub>2</sub>O obtidas a 400 °C sobre catalisador 0.5%Pt, alimentando apenas N<sub>2</sub>O e adicionando à alimentação diferentes concentrações de NO. a) conversão de N<sub>2</sub>O; b) conversão de NO.

Como a 400 °C a conversão do NO é já praticamente completa, a conversão do N<sub>2</sub>O foi menos significativamente afectada pela adição do NO. No Capítulo 3 verificou-se que, na redução do NO, o rendimento em N<sub>2</sub>O diminui com o aumento da concentração do NO. De notar ainda que, quanto maior a concentração do NO, maior o período de tempo necessário para se atingir o estado estacionário.

### *Catalisadores de K*

Para os catalisadores de K foi efectuado um estudo semelhante ao desenvolvido para os catalisadores de Pt. Os ensaios reaccionais, efectuados neste âmbito foram realizados sobre um catalisador monometálico de K com 5 % em metal (percentagem em massa).

### *Efeito da concentração de N<sub>2</sub>O*

Na Figura 5.11, apresentam-se as curvas de conversão obtidas a 300 °C alimentando diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O.

Verifica-se que, contrariamente ao catalisador de Pt, a conversão do N<sub>2</sub>O diminuiu com o aumento da concentração; por conseguinte, a redução do N<sub>2</sub>O não ocorre segundo um processo de primeira ordem sobre o catalisador de K, e os termos de adsorção, em denominador na Eq. 5.25, não poderão ser desprezados.

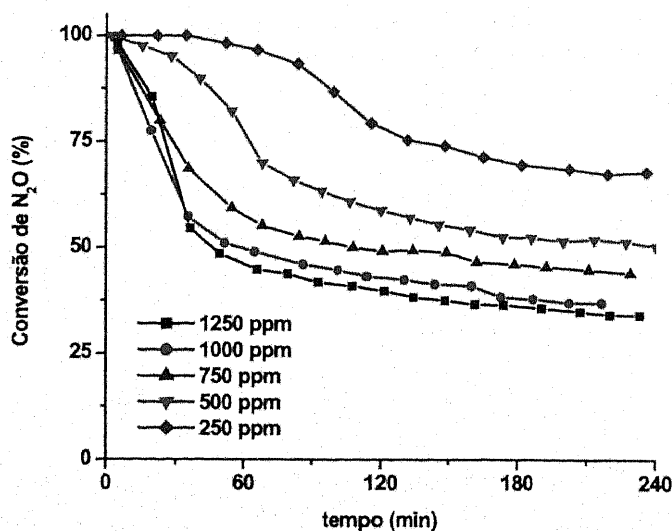


Figura 5.11 - Curvas de conversão obtidas a 300 °C sobre o catalisador de K (5 % em metal), alimentado diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O.

Nos perfis de conversão foi observada uma elevada actividade inicial, seguida por desactivação acentuada, até ser atingido um menor nível de conversão; quanto maior a concentração do  $N_2O$  na alimentação, menor o período inicial de elevada actividade.

#### *Efeito da concentração dos produtos da reacção*

Nas Figuras 5.12 a) e b) apresentam-se as curvas de conversão obtidas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  após a introdução de  $N_2$  e  $CO_2$ , respectivamente, na alimentação de  $N_2O$ .

Verifica-se que a conversão do  $N_2O$  não foi afectada pela adição de  $N_2$ , corroborando a hipótese de não ter sido considerada a adsorção de  $N_2$  no mecanismo da reacção, e em certa medida também o facto da dissociação do  $N_2O$  envolver apenas um centro activo. Contrariamente à adição de  $N_2$ , a adição de  $CO_2$  induziu uma diminuição nos níveis de conversão do  $N_2O$ , tanto maior quanto maior a concentração do  $CO_2$  na alimentação. Desta forma, conclui-se que o termo de adsorção de  $CO_2$ , no denominador na Eq. 5.25, não é desprezável, como no caso dos catalisadores de Pt.

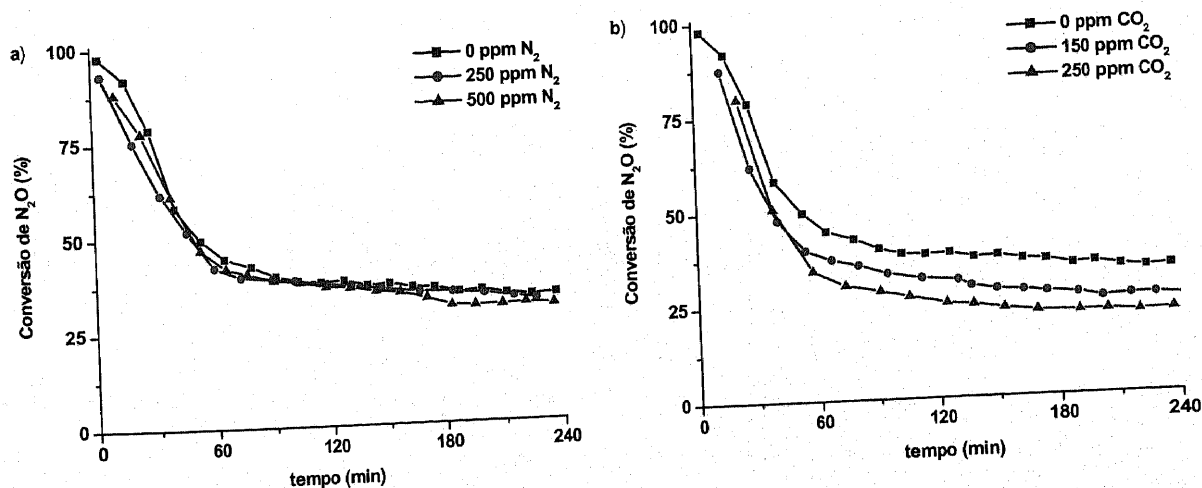


Figura 5.12 - Curvas de conversão, obtidas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sobre o catalisador de 5% em K, adicionando à alimentação de  $N_2O$  diferentes concentrações de  $N_2$  ou  $CO_2$ .  
a) diferentes concentrações de  $N_2$ ; b) diferentes concentrações de  $CO_2$ .

Devido à elevada afinidade dos óxidos de K para o  $CO_2$ , este último formado durante a reacção pode ser readsorvido nos centros activos de K, inibindo a dissociação do  $N_2O$ . Zhu *et al.* [95] verificaram que a dissociação do  $N_2O$  a baixas temperaturas deixa de ocorrer, após o contacto dos catalisadores de K com uma corrente de  $CO_2$ . Por outro lado, estes autores

também concluíram, que o  $\text{CO}_2$  quimissorvido na superfície dos óxidos de K se torna menos estável na presença de  $\text{N}_2\text{O}$ , pelo que consideraram ser desprezável o efeito da readsorção do  $\text{CO}_2$  na redução do  $\text{N}_2\text{O}$  a temperaturas superiores a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . As curvas de conversão apresentadas na Figura 5.12 mostram, no entanto, que o efeito inibidor do  $\text{CO}_2$  na redução do  $\text{N}_2\text{O}$  se prolonga até temperaturas superiores.

O período inicial de elevada actividade, tendeu a diminuir, quer com o aumento da concentração de  $\text{N}_2\text{O}$ , quer com o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$  na alimentação.

### *Efeito da temperatura*

Na Figura 5.13, apresentam-se as curvas de conversão de  $\text{N}_2\text{O}$  obtidas a diferentes temperaturas.

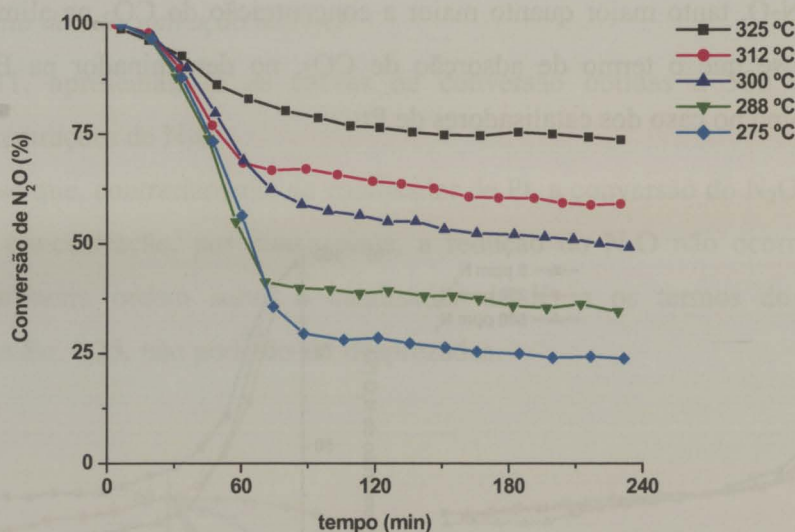


Figura 5.13 - Curvas de conversão de  $\text{N}_2\text{O}$  obtidas a diferentes temperaturas sobre o catalisador de K contendo 5 % de metal.

Com o aumento da temperatura de reacção, observou-se um aumento dos níveis da conversão e uma diminuição do período inicial de elevada actividade. Quanto maior a temperatura, mais rápida é a acumulação de oxigénio no catalisador e portanto menor o período inicial de elevada actividade e o atraso na libertação de  $\text{CO}_2$ .

A actividade aumentou com a temperatura, pois não só aumentou a velocidade de dissociação do  $\text{N}_2\text{O}$  (Eq. 5.13), como também diminuíram os termos de adsorção no denominador da Eq. 5.25.

No Capítulo 4, por meio de ensaios de reacção a temperatura programada, verificou-se que a dissociação do  $\text{N}_2\text{O}$  sobre os catalisadores de K ocorre a baixas temperaturas, e portanto

o termo correspondente a N<sub>2</sub>O adsorvido tenderá a ser desprezável; já a dessorção do CO<sub>2</sub> foi apenas detectada a temperaturas mais elevadas. Em ensaios TPD, após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O, não foi observada uma significativa dessorção de N<sub>2</sub>O, tendo-se constatado uma diminuição do CO<sub>2</sub> dessorvido a baixas temperaturas com o aumento da temperatura de reacção (Secção 5.3.1.5). Com base nestas observações, considerou-se ser desprezável o termo de adsorção de N<sub>2</sub>O, relativamente ao termo de adsorção de CO<sub>2</sub>, ou seja,

$$K_{N_2O/K} \cdot [N_2O] \ll K_{CO_2/K} \cdot [CO_2] \quad (\text{Eq. 5.42})$$

Tal como para o catalisador de Pt, também para o catalisador de K se considerou que o oxigénio adsorvido (M<sub>O</sub>), resultante da dissociação, é continuamente removido da superfície do metal por reacção com o carbono, e que a transferência do oxigénio do metal para o suporte é muito rápida. Desta forma, foi também desprezado o termo de adsorção de oxigénio no metal (Eq. 5.23), pelo que, tendo em conta a relação traduzida pela Eq. 5.42, a Eq. 5.24 foi simplificada à Eq. 5.43.

$$\frac{[M]}{[M_T]} = \frac{1}{1 + K_{N_2O/K} \cdot [N_2O] \cdot \left(1 + \frac{k_{1/K}}{2 \cdot k_{2/K} \cdot [C_f]}\right) + K_{CO_2/K} \cdot [CO_2]} \approx \frac{1}{K_{CO_2/K} \cdot [CO_2]} \quad (\text{Eq. 5.43})$$

A acentuada desactivação inicial, observada em ensaios isotérmicos sobre os catalisadores de K, foi atribuída à saturação dos centros activos com CO<sub>2</sub> adsorvido, e não à acumulação do oxigénio resultante da dissociação, como sucedeu no caso dos catalisadores de Ni, Cu e Co (Capítulo 3). Em ensaios de reacção a temperatura programada foi também observada uma ligeira desactivação, a cerca de 250 °C, devido à acumulação do CO<sub>2</sub> nos centros de K; com o início da dessorção do CO<sub>2</sub> a actividade começou a ser recuperada e, acima dos ~ 300 °C, foi mesmo registada uma dessorção de CO<sub>2</sub> superior à esperada, com base nos níveis de conversão e na estequiometria da reacção (Secção 5.3.1.4).

No Capítulo 4 verificou-se que a actividade dos catalisadores de K é independente do pré-tratamento efectuado ao catalisador; apenas o período inicial de elevada actividade varia consoante a temperatura do pré-tratamento.

Com base nestas observações, foi estabelecida a seguinte expressão para o cálculo da velocidade de redução do N<sub>2</sub>O sobre o catalisador de K, em estado pseudo-estacionário:

$$v = \frac{k_{1/K} \cdot K_{N_2O/K} \cdot [M_T] \cdot [N_2O]}{K_{CO_2/K} \cdot [CO_2]} \quad (\text{Eq. 5.44})$$

Substituindo a Eq. 5.44 na equação de balanço ao reactor pistão (Eq. 5.26), e exprimindo a concentração em função da conversão, obtém-se a Eq. 5.45, após integração entre zero e a conversão à saída do reactor ( $x_s$ ).

$$\frac{V}{Q} = -\frac{[N_2O]_0 \cdot K_{CO_2}}{2 \cdot k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [M_T]} [\ln(1-x_s) + x_s] \quad (\text{Eq. 5.45})$$

Foi então analisado o efeito do tempo de contacto ( $V/Q$ ) na conversão obtida a diferentes temperaturas, e a Eq. 5.45 foi ajustada aos resultados de forma a determinar o valor de  $k_{ap/K}$  (Eq. 5.46):

$$k_{ap/K} = \frac{k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [M_T]}{K_{CO_2}} \quad (\text{Eq. 5.46})$$

Na Figura 5.14 apresenta-se o valor de  $-x_s - \ln(1-x_s)$  em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ), para diferentes temperaturas de reacção.

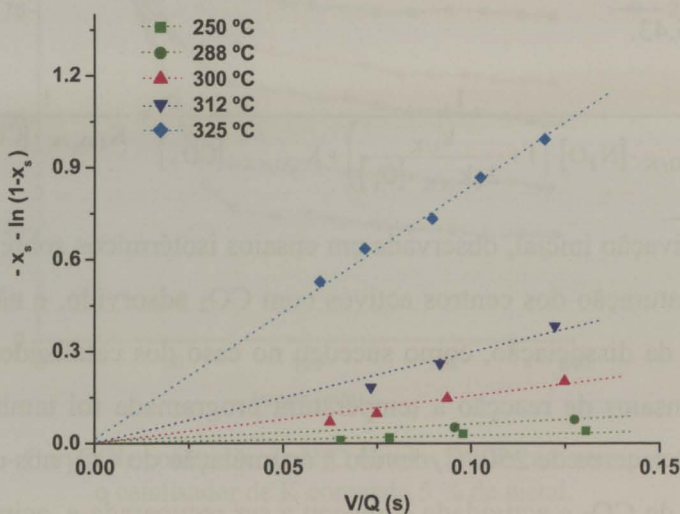


Figura 5.14 - Valor de  $-x_s - \ln(1-x_s)$  para diferentes temperaturas de reacção, em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ).

Às diferentes temperaturas, foi obtida uma relação linear entre  $-x_s - \ln(1-x_s)$  e  $V/Q$ ; a partir do correspondente declive foi determinado o valor de  $k_{ap/K}$ .

Por forma a determinar uma energia de activação aparente (Eq. 5.47), os valores de  $k_{ap/K}$  foram ajustados a uma expressão do tipo da Eq. 5.36.

$$E_{ap/K} = E_{dis/K} + \Delta H_{N_2O/K} - \Delta H_{CO_2/K} \quad (\text{Eq. 5.47})$$

Na Figura 5.15 representa-se  $\ln(k_{ap}/K)$  em função do inverso da temperatura de reacção. A partir do declive da recta ajustada foi então determinada uma energia de activação aparente.

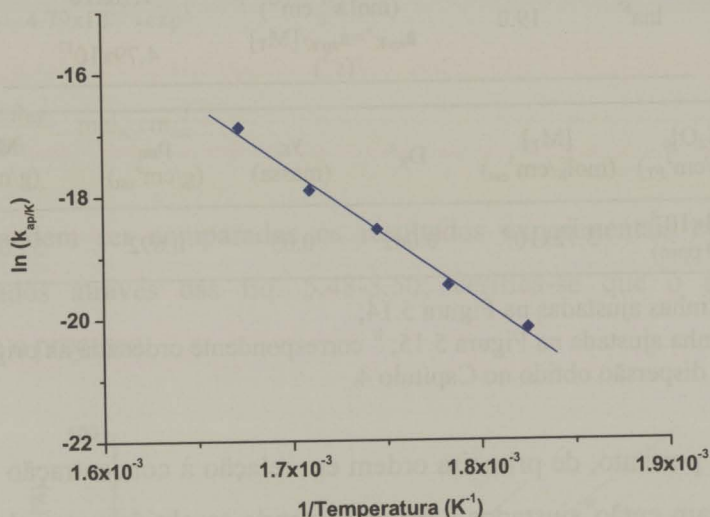


Figura 5.15 - Valores de  $\ln(k_{ap}/K)$  em função do inverso da temperatura de reacção.

Na Tabela 5.2 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas.

Tabela 5.2 - Valor dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas, condições experimentais e propriedades do catalisador.

Temp (°C)	Q (cm <sub>PT</sub> <sup>3</sup> /min)	V/Q (s <sup>-1</sup> )	x <sub>s</sub> (%)	k <sub>ap</sub> /K <sup>a</sup> (mol.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-3</sup> )
275	150	0.131	26.0	1.74x10 <sup>-9</sup>
	200	0.098	23.0	
	250	0.078	18.0	
	300	0.065	14.0	
288	150	0.127	34.5	3.50x10 <sup>-9</sup>
	200	0.096	29.0	
300	150	0.125	51.0	8.74x10 <sup>-9</sup>
	200	0.094	45.0	
	250	0.075	38.0	
	300	0.062	33.0	
312	150	0.122	64.1	1.67x10 <sup>-8</sup>
	200	0.092	56.0	
	250	0.073	49.0	
325	150	0.120	81.5	4.69x10 <sup>-8</sup>
	200	0.103	73.5	
	250	0.090	65.0	
	300	0.072	58.5	

Tabela 5.2 - Continuação.

$-E_{ap/K}/R^b$	$-2.15 \times 10^4$	$E_{ap/K}$ (kcal/mol)	42.6
$\ln a^{b'}$	19.0	$a_{ap/K}$ ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$1.78 \times 10^8$
		$a_{ap/K} = a_{ap/K}/[M_T]$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$4.79 \times 10^{12}$

$[N_2O]_0$ ( $\text{mol}/\text{cm}^3_{PT}$ )	$[M_T]$ ( $\text{mol}_K/\text{cm}^3_{cat}$ )	$D_K^c$	$y_K$ (massa)	$\rho_{cat}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3_{cat}$ )	$M_K$ (g/mol)
$2.23 \times 10^{-8}$ (500 ppm)	$3.72 \times 10^{-5}$	0.042	0.05	0.692	39.0983

<sup>a</sup> declive das linhas ajustadas na Figura 5.14;

<sup>b</sup> declive da linha ajustada na Figura 5.15; <sup>b'</sup> correspondente ordenada na origem;

<sup>c</sup> resultado de dispersão obtido no Capítulo 4.

A reacção é, portanto, de primeira ordem em relação à concentração de  $N_2O$ . Os dados da Figura 5.11 foram então ajustados à Eq. 5.45, tendo-se obtido uma relação linear entre o valor de  $-x_s - \ln(1-x_s)$  e o inverso da concentração de  $N_2O$  na alimentação (Figura 5.16).

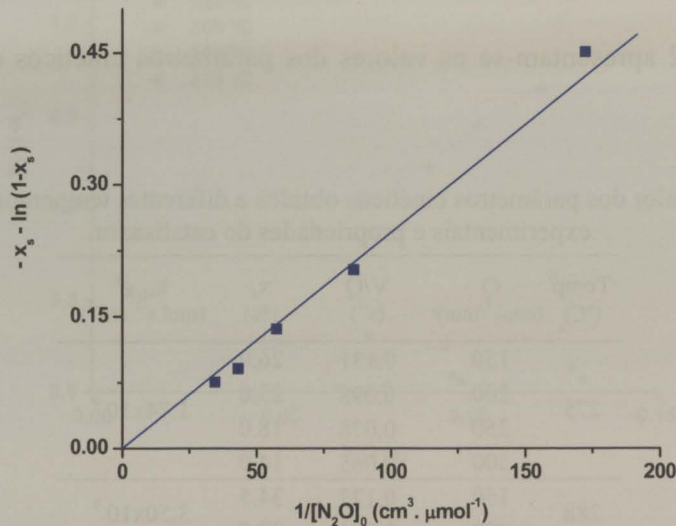


Figura 5.16 - Valor de  $-x_s - \ln(1-x_s)$  em função do inverso da concentração de  $N_2O$  na alimentação  $1/[N_2O]_0$  (dados da Figura 5.11).

A partir do declive da recta ajustada aos pontos da Figura 5.16 foi determinado um  $k_{ap/K}$ , tendo-se obtido um valor semelhante ao indicado na Tabela 5.2 para a temperatura de 300 °C.

*Lei de velocidade*

Tendo em conta os resultados obtidos, foi então estabelecida a seguinte lei de velocidade para a redução do  $N_2O$  sobre os catalisadores de K:

$$v = \frac{k'_{ap/K} \cdot [N_2O]}{[CO_2]} \quad \text{mol}_{N_2O} \cdot s^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.48})$$

$$k'_{ap/K} = \frac{k_{ap/K}}{M_T} = 4.79 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{2.15 \times 10^4}{T}\right) \quad s^{-1} \quad (\text{Eq. 5.49})$$

$$M_T = \frac{y_K \cdot D_K \cdot \rho_{cat}}{39.0983} \quad \text{mol}_K \cdot \text{cm}_{cat}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.50})$$

Na Figura 5.17 podem ser comparados os resultados experimentais com os valores de conversão calculados através das Eq. 5.48-5.50; verifica-se que o modelo representa relativamente bem o processo.

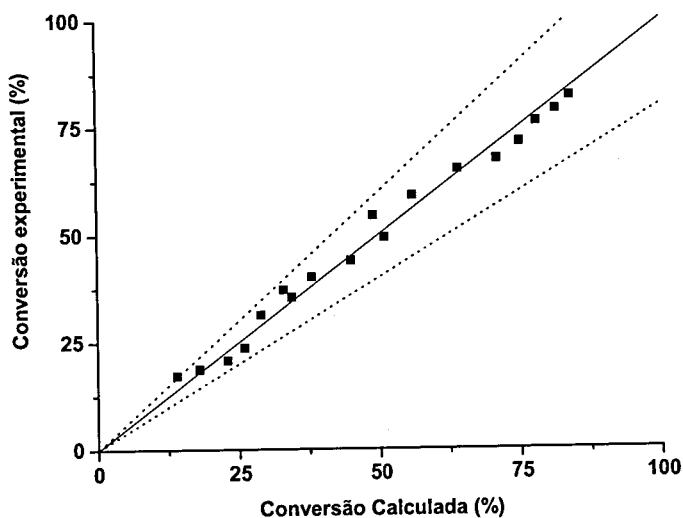


Figura 5.17 - Comparação entre os valores experimentais e as conversões calculadas através do modelo cinético desenvolvido (Eq. 5.48 e 5.50). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de  $\pm 20\%$ .

Zhu *et al.* [95] também propuseram que a velocidade de redução do N<sub>2</sub>O sobre catalisadores de K suportados em carvão é controlada pela velocidade de dissociação, pois quando se inicia a transferência de oxigénio do metal para o suporte, a sua velocidade aumenta muito mais rapidamente que a da dissociação do N<sub>2</sub>O, passando esta última a ser a etapa limitante. Contudo estes autores desprezaram o efeito inibidor do CO<sub>2</sub> na velocidade da reacção; com base em ensaios a temperatura programada e assumindo uma ordem de reacção unitária, obtiveram uma energia de activação aparente de 26.7 kcal/mol para o carvão activado e 18.2 kcal/mol para os catalisadores de K.

*Efeito da adição de NO*

Na Figura 5.18 pode ser analisado o efeito da adição de NO na curva de redução de  $N_2O$  obtida sobre o catalisador de K a 350 °C.

A conversão do  $N_2O$  diminuiu na presença de NO, tanto mais quanto maior a concentração de NO na alimentação. O aumento da concentração de NO induziu igualmente uma redução nos níveis de conversão de NO; contudo, um aumento da concentração de NO acima de cerca de 1000 ppm deixou de se repercutir significativamente na conversão do NO.

A diminuição dos níveis de conversão de  $N_2O$  (e NO), com o aumento da concentração de NO (Figura 5.18) e  $N_2O$  (Figura 5.11) deve estar associada ao aumento da concentração de  $CO_2$  no efluente do reactor, com o conseqüente aumento do respectivo termo de adsorção na Eq. 5.18. Por outro lado, nos ensaios de reacção a temperatura programada (Capítulo 4), verificou-se que o NO é preferencialmente adsorvido em detrimento do  $N_2O$ , podendo assim também contribuir para a diminuição dos centros activos disponíveis para a redução do  $N_2O$ . Na segunda parte deste capítulo será desenvolvido o estudo cinético e mecanístico da redução do NO.

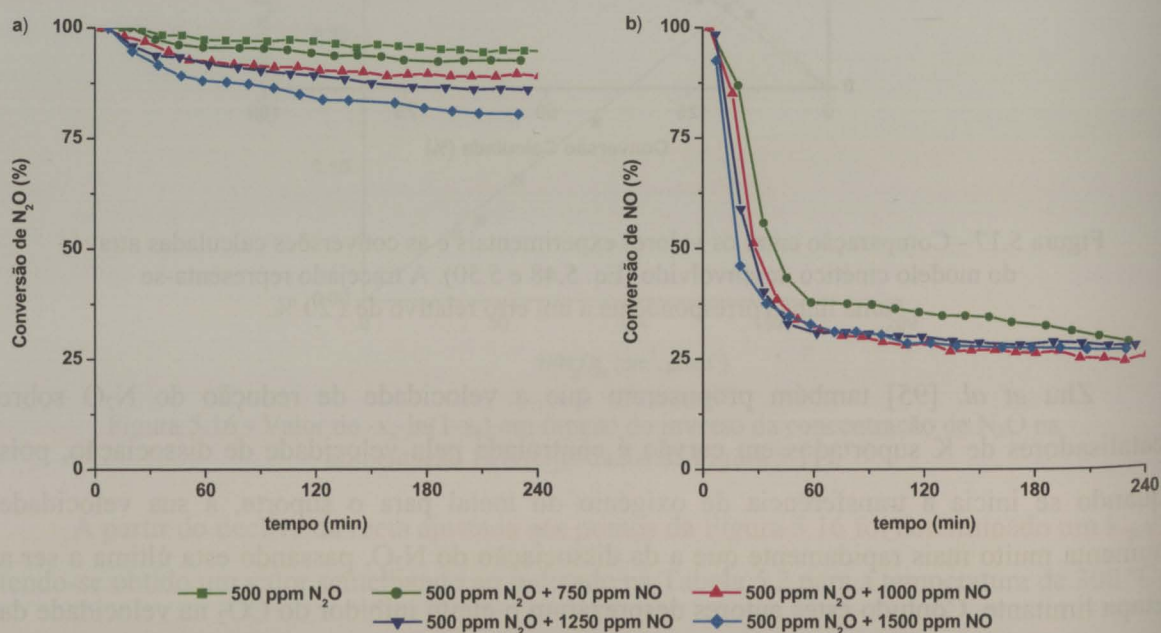


Figura 5.18 - Efeito da adição de NO nas curvas de redução de  $N_2O$  obtidas a 350 °C sobre o catalisador de K. a) conversão de  $N_2O$ ; b) conversão de NO.

## 5.3.1.4. Curvas de resposta transiente

Foram realizados ensaios de resposta transiente a variações em degrau na concentração de  $N_2O$ . As curvas obtidas foram analisadas de forma a verificar a adequação do mecanismo proposto. Na Figura 5.19 comparam-se as curvas obtidas sobre os catalisadores monometálicos de Pt e de K contendo 3 % em metal. Obtiveram-se curvas significativamente diferentes, sobre cada um dos metais.

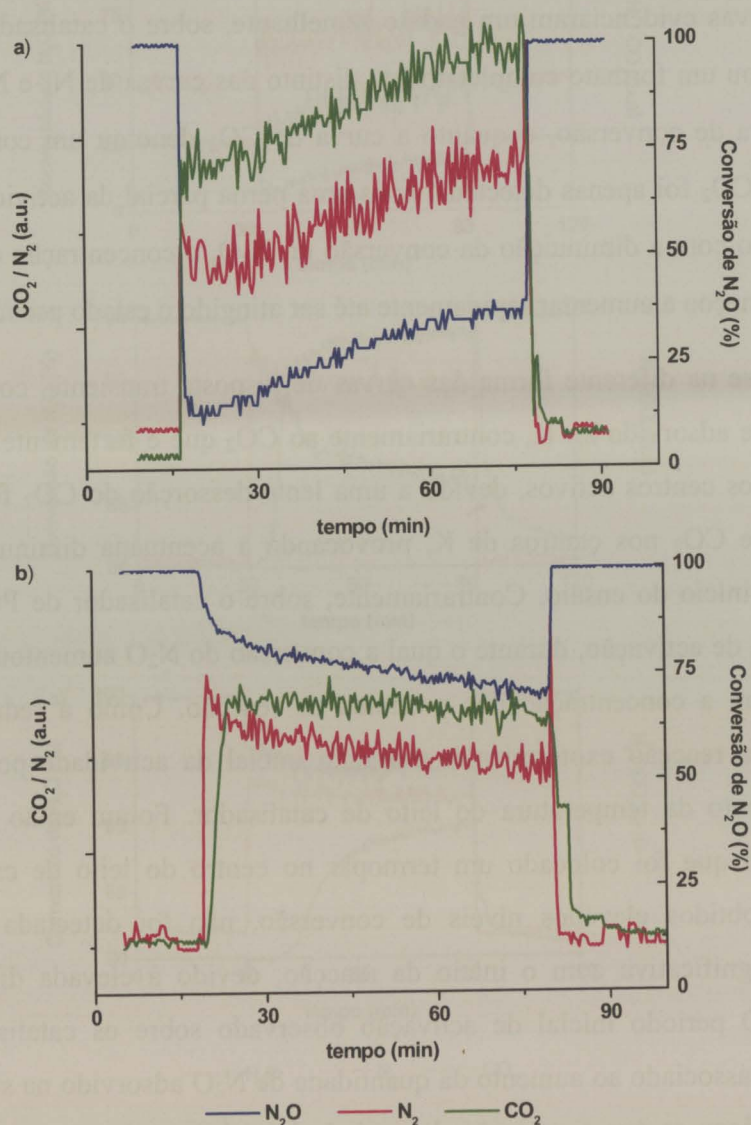


Figura 5.19 - Curvas de resposta transiente (conversão de  $N_2O$  e concentração de  $N_2$  e  $CO_2$ ) induzidas por variações em degrau na concentração de  $N_2O$ . a) catalisador contendo 3 % de Pt; b) catalisador contendo 3 % de K.

Sobre o catalisador de Pt, a conversão do  $N_2O$  aumentou gradualmente nos primeiros 30 min de reacção; este aumento foi acompanhado por um incremento simultâneo da concentração de  $N_2$  e  $CO_2$ .

Sobre o catalisador de K, foi observado um máximo instantâneo na conversão do  $N_2O$ ; contudo, esta elevada actividade inicial foi seguida por rápida desactivação, até ser atingido um nível de conversão mais baixo. Contrariamente ao catalisador de Pt, sobre o qual as diferentes curvas evidenciaram um padrão semelhante, sobre o catalisador de K a curva de  $CO_2$  apresentou um formato completamente distinto das curvas de  $N_2$  e  $N_2O$ . A curva de  $N_2$  seguiu a curva de conversão, enquanto a curva de  $CO_2$  denotou um considerável atraso; a libertação de  $CO_2$  foi apenas detectada, após uma perda parcial da actividade do catalisador. Em simultâneo com a diminuição da conversão do  $N_2O$ , a concentração do  $CO_2$  no efluente do reactor começou a aumentar rapidamente até ser atingido o estado pseudo-estacionário.

Com base na diferente forma das curvas de resposta transiente, concluiu-se que o  $N_2$  não permanece adsorvido no K, contrariamente ao  $CO_2$  que é fortemente adsorvido. A lenta regeneração dos centros activos, devido a uma lenta dessorção do  $CO_2$  formado, permitiu a acumulação de  $CO_2$  nos centros de K, provocando a acentuada diminuição dos níveis de conversão no início do ensaio. Contrariamente, sobre o catalisador de Pt parece existir um período inicial de activação, durante o qual a conversão do  $N_2O$  aumentou gradualmente, em simultâneo com a concentração dos produtos da reacção. Como a redução do  $N_2O$  pelo carbono é uma reacção exotérmica, o aumento inicial da actividade poderia derivar dum eventual aumento da temperatura do leito de catalisador. Foram então realizados ensaios reaccionais em que foi colocado um termopar no centro do leito de catalisador. Embora tenham sido obtidos elevados níveis de conversão, não foi detectada uma variação de temperatura significativa com o início da reacção, devido à elevada diluição do  $N_2O$  na alimentação. O período inicial de activação observado sobre os catalisadores de Pt está possivelmente associado ao aumento da quantidade de  $N_2O$  adsorvido na superfície do metal. De facto, verificou-se que a extensão do período inicial de activação tendeu a aumentar na presença de NO, que compete para os mesmos centros activos (Figura 5.10).

A existência de  $CO_2$  adsorvido nos centros de K foi também comprovada pela forma da curva de  $CO_2$ , após o corte da alimentação de  $N_2O$ ; enquanto a concentração de  $N_2O$  e  $N_2$  no efluente do reactor decaiu rapidamente para níveis desprezáveis, a libertação de  $CO_2$  prolongou-se durante cerca de 7.5 min, devido à sua lenta dessorção.

Sobre o catalisador de Pt, o  $N_2O$ , o  $N_2$  e o  $CO_2$  deixaram rapidamente de ser detectados no efluente após o corte da alimentação de  $N_2O$ .

Na Figura 5.20 comparam-se as curvas de resposta transiente obtidas sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt.

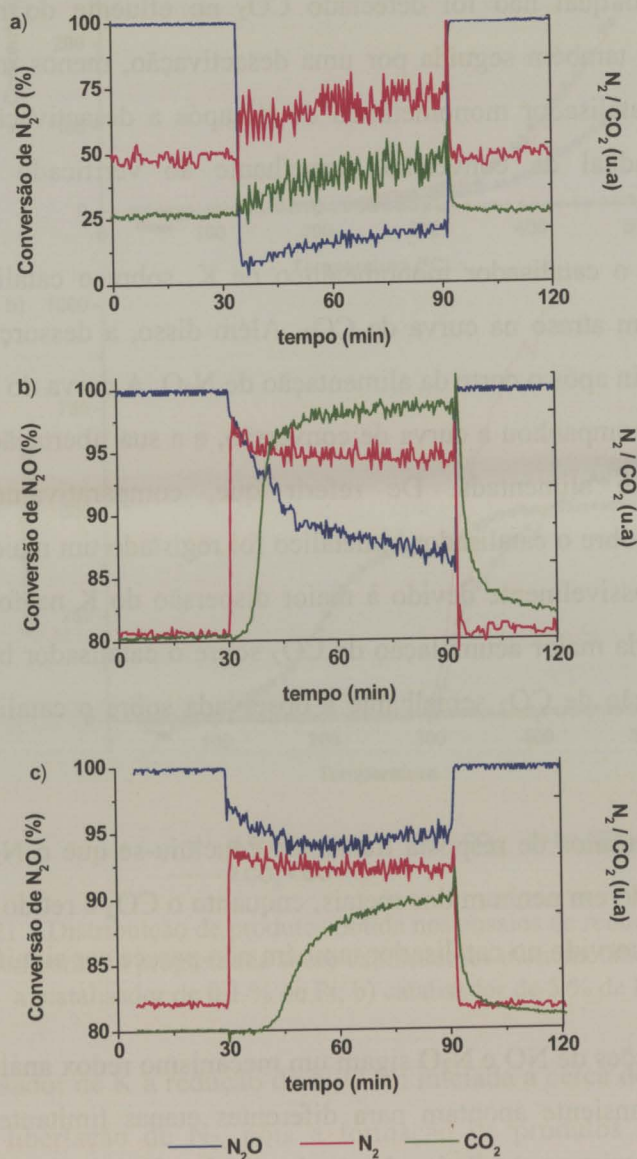


Figura 5.20 - Curvas de resposta transiente obtidas sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 5 % de K e 0.5 % de Pt. a) 0.5 % de Pt; b) 5 % de K; c) 0.5 % de Pt e 5 % de K.

As curvas obtidas sobre os catalisadores monometálicos apresentam as características anteriormente descritas. Devido ao maior teor de K no catalisador, é mais evidente o atraso da curva de  $CO_2$ .

As curvas de resposta transiente obtidas sobre o catalisador bimetálico reflectem o formato das curvas obtidas sobre os correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal. À semelhança dos catalisadores monometálicos de K, também sobre o catalisador bimetálico a curva de conversão de  $N_2O$  evidenciou um período inicial de elevada actividade, durante o qual não foi detectado  $CO_2$  no efluente do reactor. Esta elevada actividade inicial foi também seguida por uma desactivação, menos intensa contudo que a verificada sobre o catalisador monometálico de K; após a desactivação foi observado um ligeiro aumento gradual da conversão, semelhante ao verificado sobre o catalisador monometálico de Pt.

Tal como para o catalisador monometálico de K, sobre o catalisador bimetálico foi também observado um atraso na curva de  $CO_2$ . Além disso, a dessorção do  $CO_2$  perdurou durante mais de 30 min após o corte da alimentação de  $N_2O$ . A curva do  $N_2$  para o catalisador bimetálico também acompanhou a curva de conversão, e a sua libertação cessou logo após a alteração da corrente alimentada. De referir que, comparativamente ao catalisador monometálico de K, sobre o catalisador bimetálico foi registado um maior atraso na curva de libertação de  $CO_2$ , possivelmente devido à maior dispersão do K na formulação bimetálica (Capítulo 4). Apesar da maior acumulação de  $CO_2$  sobre o catalisador bimetálico, foi obtida uma curva de dessorção de  $CO_2$  semelhante à observada sobre o catalisador monometálico de K.

Com base nos ensaios de resposta transiente concluiu-se que o  $N_2$  formado durante a reacção não é adsorvido em nenhum dos metais, enquanto o  $CO_2$  é retido nos centros de K. A quantidade de  $N_2O$  adsorvido no catalisador também não parece ser significativa, mesmo para o catalisador de Pt.

Embora as reduções de NO e  $N_2O$  sigam um mecanismo redox análogo na Pt e no K, as curvas de resposta transiente apontam para diferentes etapas limitantes em cada um dos metais, corroborando assim os resultados do estudo cinético desenvolvido.

No Capítulo 4 foram realizados ensaios de redução de  $N_2O$  a temperatura programada sobre catalisadores de Pt e K; nas Figuras 5.21 a) e b) apresentam-se, respectivamente, os perfis da distribuição de produtos.

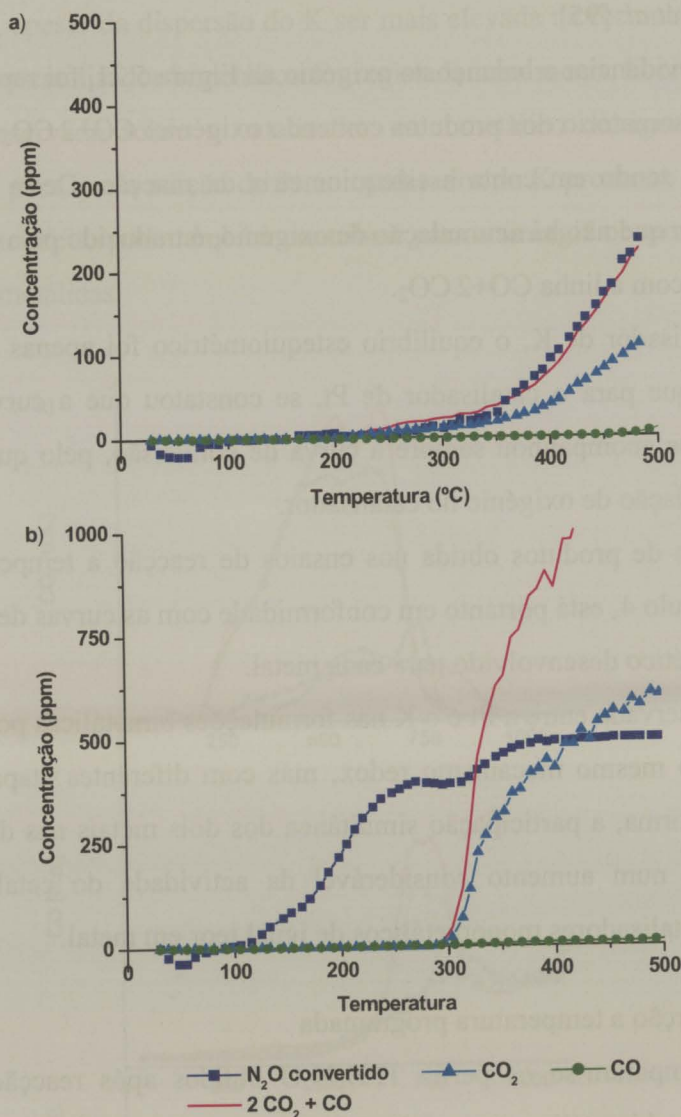


Figura 5.21 – Distribuição de produtos obtida nos ensaios de redução de  $N_2O$  a temperatura programada sobre catalisadores monometálicos.  
a) catalisador de 0.1 % de Pt; b) catalisador de 5 % de K.

Sobre o catalisador de K a redução do  $N_2O$  foi iniciada a cerca de 120 °C, sendo apenas acompanhada pela libertação de  $N_2$ , pois a formação de produtos contendo oxigénio foi apenas detectada a temperaturas superiores a 275 °C. Desta forma, entre 120 e 275 °C ocorreu a acumulação de oxigénio no catalisador, da qual resultou o decréscimo de actividade, a cerca de 250-275°C. Com o início da libertação de  $CO_2$  tornou-se disponível um maior número de centros activos e a actividade do catalisador foi recuperada, registando-se novamente um

aumento da conversão com o aumento da temperatura. Um comportamento análogo foi observado por *Zhu et al.* [95].

Por forma a evidenciar o balanço ao oxigénio na Figura 5.21, foi representada uma linha correspondente ao somatório dos produtos contendo oxigénio:  $\text{CO} + 2 \text{CO}_2$ . A concentração de  $\text{CO}_2$  foi duplicada, tendo em conta a estequiometria da reacção. Desta forma, o equilíbrio estequiométrico, em que não há acumulação de oxigénio, é traduzido pela intersecção da linha de  $\text{N}_2\text{O}$  convertido com a linha  $\text{CO} + 2 \text{CO}_2$ .

Sobre o catalisador de K, o equilíbrio estequiométrico foi apenas atingido acima dos 300 °C; enquanto que para o catalisador de Pt, se constatou que a curva de libertação de produtos oxigenados acompanhou sempre a curva de conversão, pelo que não ocorreu uma significativa acumulação de oxigénio no catalisador.

A distribuição de produtos obtida nos ensaios de reacção a temperatura programada, efectuados no Capítulo 4, está portanto em conformidade com as curvas de resposta transiente e com o modelo cinético desenvolvido para cada metal.

A sinergia observada entre a Pt e o K nas formulações bimetálicas pode derivar do facto da reacção seguir o mesmo mecanismo redox, mas com diferentes etapas controlantes em cada metal. Desta forma, a participação simultânea dos dois metais nas diferentes etapas do mecanismo, resulta num aumento considerável da actividade do catalisador bimetálico, relativamente aos catalisadores monometálicos de igual teor em metal.

#### 5.3.1.5. Dessorção a temperatura programada

Na Figura 5.22 comparam-se os perfis TPD- $\text{N}_2\text{O}$  obtidos após reacção a 350 °C sobre catalisadores mono e bimetálicos contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt. Na mesma figura incluem-se ainda os correspondentes perfis obtidos sobre o suporte de carbono não impregnado.

Abaixo dos 600 °C não foi detectado  $\text{N}_2\text{O}$  no efluente do reactor. Para todos os catalisadores, e para o suporte de carbono, foi apenas observado um pequeno pico de  $\text{N}_2\text{O}$  a temperaturas elevadas (a cerca de 750 °C); este pico foi atribuído à desorção de  $\text{N}_2\text{O}$  adsorvido no suporte, tendo-se verificado um incremento na respectiva área com a impregnação dos metais, em particular com a introdução do K, que induziu, adicionalmente, um deslocamento do pico para temperaturas mais baixas.

Comparativamente aos perfis TPD obtidos sobre o suporte não impregnado, para os catalisadores foi observado um aumento nos picos de CO e  $\text{CO}_2$ , revelando a ocorrência de

um intensa oxidação do carvão após a introdução dos metais e contacto com a corrente de  $N_2O$ . De notar que, apesar da dispersão do K ser mais elevada na formulação bimetalógica, nos ensaios TPD sobre o catalisador bimetalógico foi registada uma menor libertação de CO e  $CO_2$ , relativamente à observada sobre o catalisador monometálico de igual teor em K. Esta constatação aponta para que a adição de Pt ao catalisador de K promova a dessorção do  $CO_2$  adsorvido no K; este efeito pode também contribuir para a sinergia observada entre a Pt e o K nas formulações bimetalógicas.

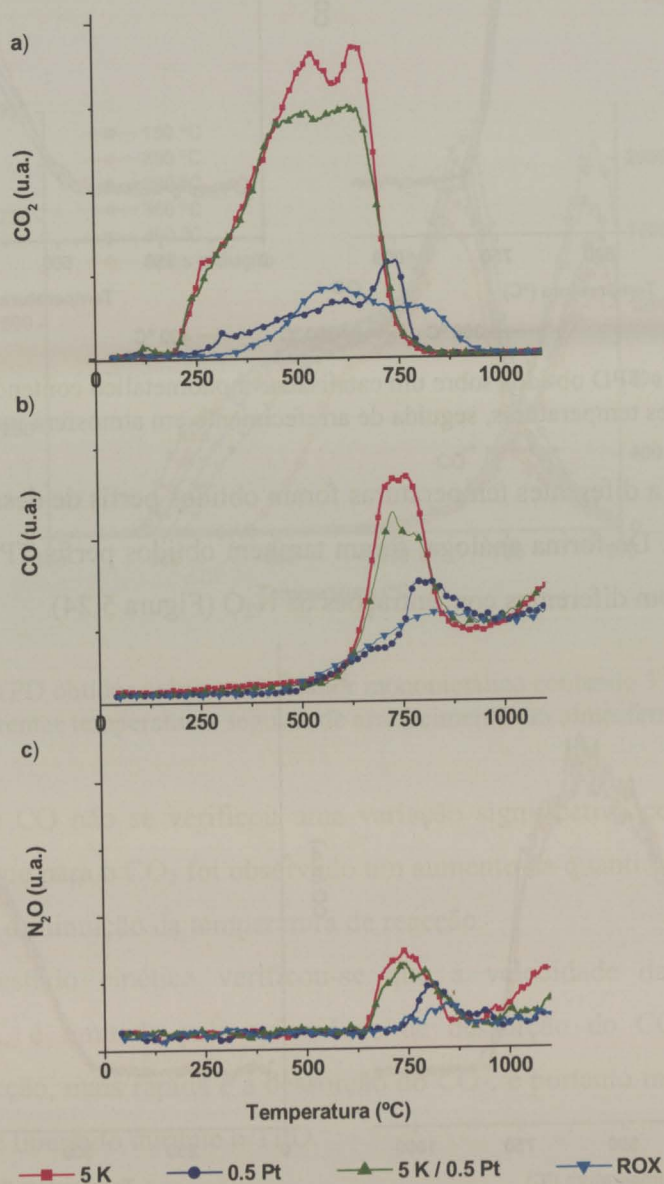


Figura 5.22 - Perfis TPD- $N_2O$  obtidos sobre o suporte de carbono e sobre os catalisadores mono e bimetalógicos contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt (arrefecimento em contacto com a mistura reaccional). a)  $CO_2$ ; b) CO; c)  $N_2O$ .

Na Figura 5.23 apresentam-se os perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de Pt (0.5 % em metal), após reacção a diferentes temperaturas, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte.

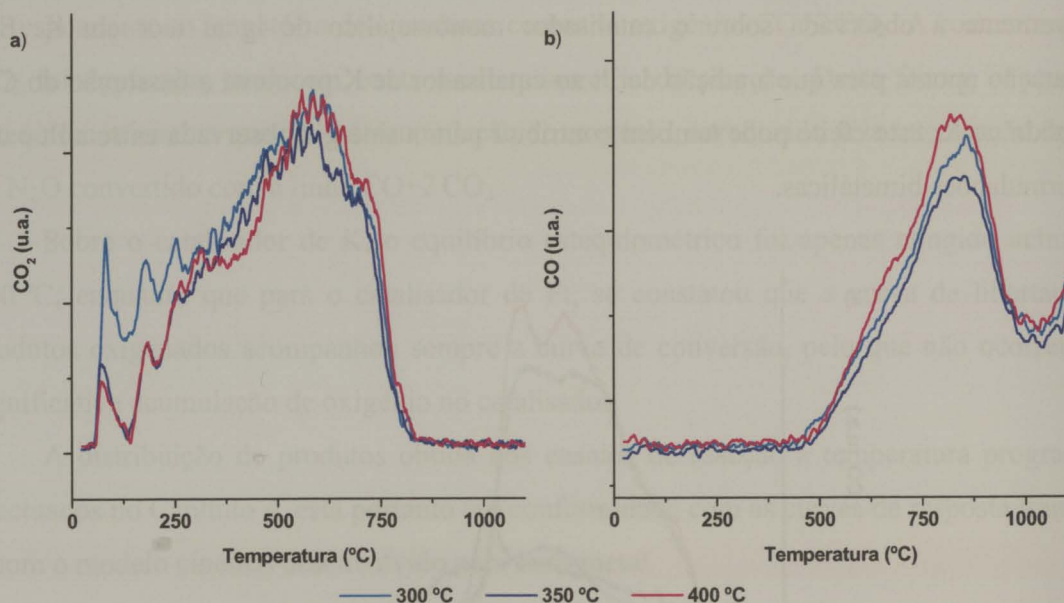


Figura 5.23 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt, após reacção a diferentes temperaturas, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte. a) CO<sub>2</sub>; b) CO.

Após reacção a diferentes temperaturas foram obtidos perfis de dessorção idênticos para o CO e para o CO<sub>2</sub>. De forma análoga, foram também obtidos perfis TPD semelhantes, após reacção a 350 °C, com diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O (Figura 5.24).

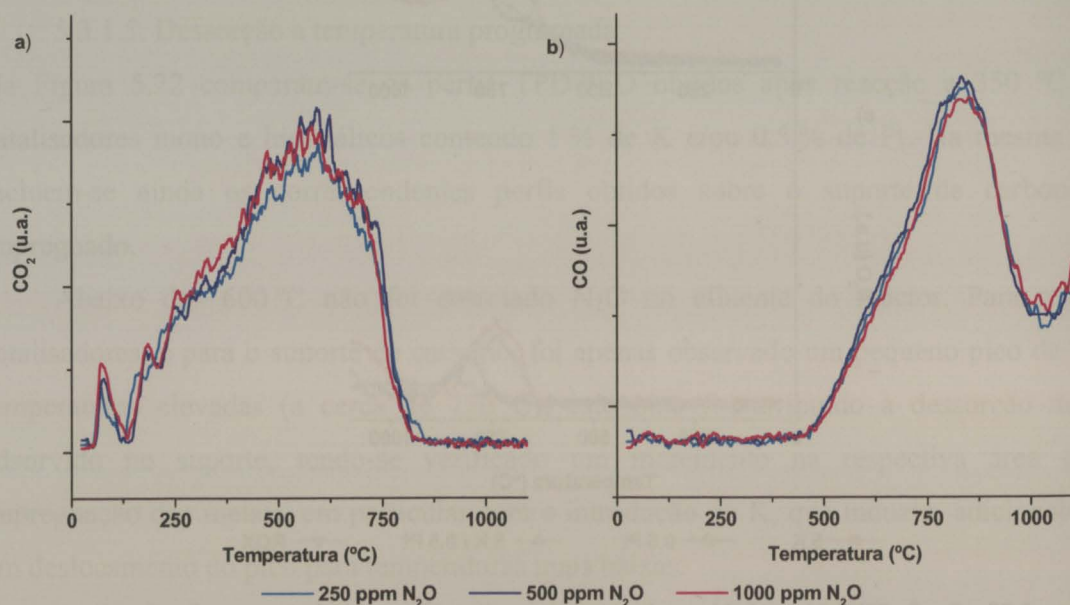


Figura 5.24 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt, após reacção a 350 °C, com diferentes concentrações de N<sub>2</sub>O (arrefecimento em atmosfera inerte). a) CO<sub>2</sub>; b) CO.

Estas observações estão em conformidade com os resultados do estudo cinético. Para os catalisadores de Pt verificou-se que a velocidade da reacção é controlada pela dissociação, e portanto a remoção do oxigénio dissociado sob a forma de  $CO_2$  é muito mais rápida; constatou-se serem mesmo desprezáveis, na expressão da velocidade da reacção, os termos correspondentes ao  $CO_2$  e ao oxigénio adsorvidos.

Na Figura 5.25 apresentam-se os perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de K (3 % em metal), após reacção a diferentes temperaturas e arrefecimento em atmosfera inerte.

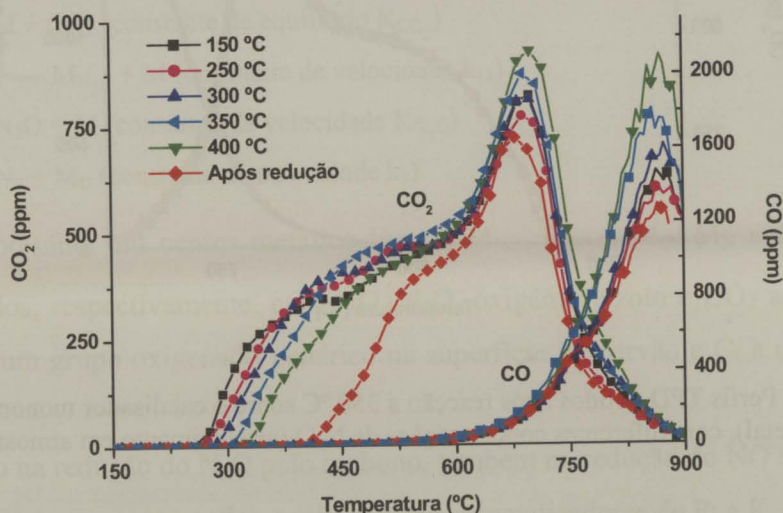


Figura 5.25 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico contendo 3 % de K, após reacção a diferentes temperaturas seguida de arrefecimento em atmosfera inerte.

Nos perfis de  $CO$  não se verificou uma variação significativa com a temperatura de reacção, enquanto que para o  $CO_2$  foi observado um aumento na quantidade libertada a baixas temperaturas com a diminuição da temperatura de reacção.

Através do estudo cinético verificou-se que a velocidade da reacção, sobre os catalisadores de K, é limitada pela velocidade de dessorção do  $CO_2$ . Quanto maior a temperatura de reacção, mais rápida é a dessorção do  $CO_2$ , e portanto menor a quantidade de  $CO_2$  posteriormente libertado durante o TPD.

Na Figura 5.26, apresentam-se os perfis TPD obtidos após reacção a 350 °C sobre o catalisador monometálico de K (3 % em metal), com diferentes concentrações de  $N_2O$ .

Independentemente da concentração de  $N_2O$  na alimentação, foram obtidos perfis TPD de  $CO$  e  $CO_2$  idênticos. No modelo cinético desenvolvido assumiu-se que, nas condições da reacção, os centros activos de  $K$  estão saturados com  $CO_2$  adsorvido. Nesta conformidade, a quantidade de  $CO_2$  posteriormente libertado durante o TPD depende apenas da temperatura de reacção e do teor de  $K$  no catalisador.

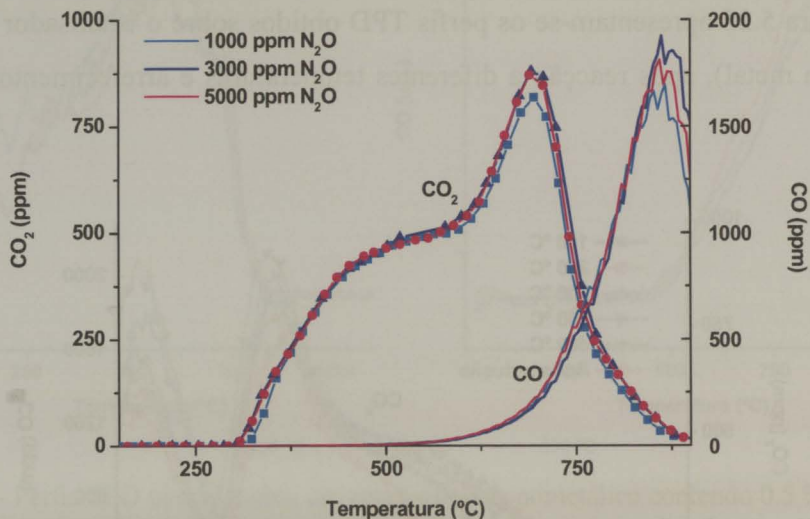
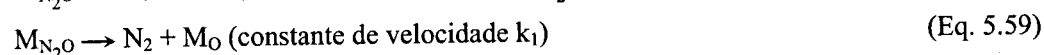
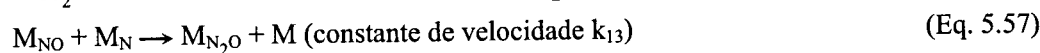
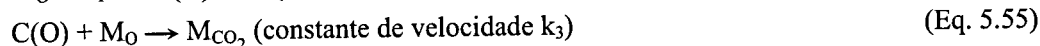
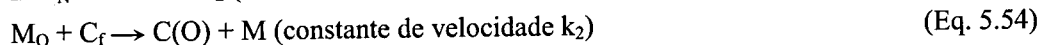
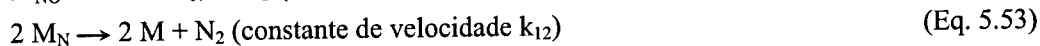
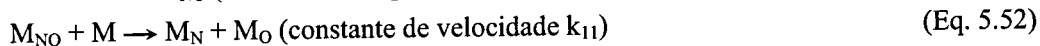
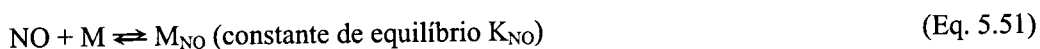


Figura 5.26 - Perfis TPD obtidos após reacção a 350 °C sobre o catalisador monometálico de  $K$  (3 % em metal), com diferentes concentrações de  $N_2O$  (arrefecimento em atmosfera inerte).

## 5.3.2. REDUÇÃO DE NO

## 5.3.2.1. Mecanismo

Com base nos mecanismos reportados para a decomposição e redução do NO [14, 18, 42, 43, 50], bem como para reacções de gasificação de carbono [146, 174-176, 209, 210], foi proposta a seguinte sequência de reacções elementares, para a redução do NO pelo carbono:



Em que M representa um centro metálico livre e  $\text{M}_{\text{NO}}$ ,  $\text{M}_{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\text{M}_{\text{O}}$ ,  $\text{M}_{\text{N}}$  e  $\text{M}_{\text{CO}_2}$  os centros activos ocupados, respectivamente, com NO,  $\text{N}_2\text{O}$ , oxigénio, azoto e  $\text{CO}_2$  adsorvidos. C(O) corresponde a um grupo oxigenado genérico na superfície do carvão e  $\text{C}_f$  a um centro activo de carbono.

Tal como na redução do  $\text{N}_2\text{O}$  pelo carbono, também na redução do NO se assumiu que a reacção segue um mecanismo redox análogo sobre os catalisadores de Pt e K.

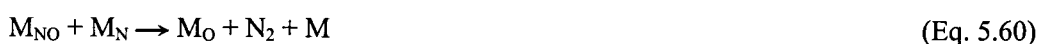
Numa primeira etapa, o NO é adsorvido na superfície do metal (Eq. 5.51) e depois dissociado a azoto e oxigénio, que permanecem adsorvidos (Eq. 5.52). O oxigénio adsorvido ( $\text{M}_{\text{O}}$ ), resultante da dissociação, é posteriormente removido da superfície do metal por reacção com o carbono (Eq. 5.54), dando origem à formação de grupos oxigenados, genericamente C(O), posteriormente decompostos com libertação de  $\text{CO}_2$  (Eq. 5.55 e 5.56). O azoto adsorvido, resultante da dissociação do NO, pode ligar-se a outro átomo de azoto adsorvido (Eq. 5.53) dando origem à formação de  $\text{N}_2$ , podendo ainda reagir com NO adsorvido, levando à produção de  $\text{N}_2\text{O}$  (Eq. 5.57). O  $\text{N}_2\text{O}$  eventualmente formado pode ainda ser reduzido (Eq. 5.59) segundo as etapas descritas na Secção 5.3.1.1. Uma fracção do  $\text{CO}_2$  e do  $\text{N}_2\text{O}$  produzidos permanece adsorvida nos centros activos (Eq. 5.56 e 5.58).

Sobre os catalisadores de Pt, é geralmente aceite que existe um equilíbrio de adsorção do NO no estado molecular a baixas temperatura; a dissociação apenas começa a ocorrer a temperaturas superiores a 125 °C [204].

Contrariamente à dissociação do N<sub>2</sub>O, a dissociação do NO é um processo que envolve a participação de dois centros activos (Eq. 5.52); desta forma, sob o ponto de vista da ocupação dos centros activos, a adsorção do NO como que compete com a sua posterior dissociação.

No mecanismo proposto assumiu-se que a dissociação do NO (Eq. 5.52) é completa; devido à rápida transferência do oxigénio adsorvido do metal para o suporte, foi desprezada uma eventual recombinação do oxigénio com o azoto adsorvido.

Zemlyanov *et al.* [214] analisaram a reacção entre o NO e átomos de azoto coadsorvidos na superfície de Pt(100) e verificaram que, nas condições experimentais consideradas, estas espécies apenas reagem levando à produção de N<sub>2</sub>O, sendo pouco provável a formação de N<sub>2</sub> a partir do NO e do azoto adsorvidos (Eq. 5.60).



Conclusões análogas foram deduzidas por Belton *et al.* [215] no estudo da reacção entre o azoto e o NO coadsorvidos na superfície de Rh (111).

Salas-Peregrin *et al.* [84] verificaram que, na presença de CO, a redução do NO sobre catalisadores de Pd suportados em carvão activado ocorre sem consumo de carbono. De forma análoga, Miura *et al.* [100] constataram que a alimentação simultânea de NO e CO permite manter o catalisador de Ni na forma activa Ni<sup>0</sup>, sem um consumo significativo de carbono. Nesta conformidade, é possível uma reacção paralela do NO com o CO, resultante da decomposição de grupos funcionais do carvão, como proposto por Mehandjiev *et al.* [91] na redução do NO, sobre catalisadores de Co suportados em carvão activado. Tendo em conta a elevada selectividade em CO<sub>2</sub> apresentada pelos catalisadores de Pt e K, foi no entanto desprezada uma eventual redução do NO pelo CO.

Tal como na redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono, não foi considerada a adsorção do N<sub>2</sub>, e a formação de CO que se verificou ser desprezável na gama de temperaturas estudada. Não foi também considerada a redução directa do NO pelo carbono, pois constatou-se ser desprezável a actividade do suporte a temperaturas inferiores a 400 °C.

Também na redução do NO as etapas de oxidação do suporte foram simplificadas, considerando a existência de uma quantidade infinita de carbono e que, enquanto este estiver em contacto com o metal, o oxigénio adsorvido resultante da dissociação é continuamente removido da superfície do metal, dando origem à posterior formação de CO<sub>2</sub>.

## 5.3.2.2. Lei de velocidade

Com base no mecanismo proposto, foi deduzida uma lei de velocidades genérica, para a redução do NO pelo carbono, sobre os catalisadores monometálicos de Pt e K. Em estado estacionário, não há acumulação de produtos e a velocidade das reacções, traduzidas pelas equações Eq. 5.52-5.55, Eq. 5.57 e 5.59 (respectivamente,  $v_{11}$ ,  $v_{12}$ ,  $v_3$ ,  $v_{13}$  e  $v_1$ ), pode ser calculada respectivamente através das expressões Eq. 5.61-5.66.

$$v_{11} = k_{11} \cdot [M_{NO}] \cdot [M] \quad (\text{Eq. 5.61})$$

$$v_{12} = k_{12} \cdot [M_N]^2 \quad (\text{Eq. 5.62})$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C_f] \cdot [M_O] \quad (\text{Eq. 5.63})$$

$$v_3 = k_3 \cdot [C(O)] \cdot [M_O] \quad (\text{Eq. 5.64})$$

$$v_{13} = k_{13} \cdot [M_{NO}] \cdot [M_N] \quad (\text{Eq. 5.65})$$

$$v_1 = k_1 \cdot [M_{N_2O}] \quad (\text{Eq. 5.66})$$

Considerando que o número total de centros activos ( $M_T$ ) se mantém constante, nas diferentes condições reaccionais, será verificada a seguinte relação:

$$[M_T] = [M] + [M_{NO}] + [M_{N_2O}] + [M_{CO_2}] + [M_O] + [M_N] \quad (\text{Eq. 5.67})$$

Assumindo que Eq. 5.51, Eq. 5.56 e 5.58 não são etapas controlantes, sendo portanto atingido o equilíbrio, é possível determinar  $[M_{NO}]$ ,  $[M_{N_2O}]$  e  $[M_{CO_2}]$ , respectivamente, através das Eq. 5.68-5.70, as quais traduzem a relação de equilíbrio de adsorção de NO, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> no metal.

$$K_{NO} = \frac{[M_{NO}]}{[NO] \cdot [M]} \quad (\text{Eq. 5.68})$$

$$K_{N_2O} = \frac{[M_{N_2O}]}{[N_2O] \cdot [M]} \quad (\text{Eq. 5.69})$$

$$K_{CO_2} = \frac{[M_{CO_2}]}{[CO_2] \cdot [M]} \quad (\text{Eq. 5.70})$$

No mecanismo proposto, considerou-se que o oxigénio adsorvido, resultante da dissociação, é continuamente removido da superfície do metal por reacção com o carbono; de forma análoga ao verificado na redução do N<sub>2</sub>O pelo carbono, foi assumida uma rápida transferência do oxigénio do metal para o suporte e portanto, na Eq. 5.67, poderá ser desprezado o termo referente ao oxigénio adsorvido:

$$[M] + [M_{NO}] + [M_{N_2O}] + [M_{CO_2}] + [M_O] + [M_N] \approx [M] + [M_{NO}] + [M_{N_2O}] + [M_{CO_2}] + [M_N] \quad (\text{Eq. 5.71})$$

Os catalisadores de Pt suportados em materiais de carbono apresentam uma maior actividade na decomposição de NO, devido à contínua transferência do oxigénio resultante da

dissociação para a matriz de carbono, evitando o efeito inibidor do oxigénio observado nos outros catalisadores [204].

Como a Pt é apenas activa para a dissociação dos gases na forma reduzida, a transferência de oxigénio do metal para o carbono (Eq. 5.54) terá que ser rápida, caso contrário seria observada uma certa desactivação no início dos ensaios isotérmicos, na sequência da oxidação do metal, tal como foi verificado no Capítulo 3 para os catalisadores de Cu, Co e Ni; pelo contrário, sobre os catalisadores de Pt, é observado um aumento gradual da actividade no início dos ensaios isotérmicos, até ser atingido um nível de conversão estacionário mais elevado (Capítulo 4). Este aumento inicial da actividade catalítica permite assim, em certa medida, validar a relação traduzida na Eq. 5.71.

A concentração de centros activos ocupados com azoto adsorvido ( $M_N$ ) pode ser calculada por balanço material. Em estado estacionário, a velocidade de formação de  $M_N$  através da reacção Eq. 5.52 é equivalente à correspondente velocidade de desaparecimento através das reacções Eq. 5.53 e 5.57.

$$v_{11} = 2 v_{12} + v_{13} \quad (\text{Eq. 5.72})$$

Substituindo em Eq. 5.72 as expressões de velocidades Eq. 5.61, 5.62 e 5.65, obtém-se:

$$k_{11} \cdot [M_{NO}] \cdot [M] = 2 \cdot k_{12} \cdot [M_N]^2 + k_{13} \cdot [M_{NO}] \cdot [M_N] \quad (\text{Eq. 5.73})$$

Resolvendo Eq. 5.73 em ordem a  $[M_N]$  obtém-se:

$$[M_N] = \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO] \cdot [M]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{Eq. 5.74})$$

Substituindo Eq. 5.74, Eq. 5.68-5.70 em Eq. 5.67 é então possível explicitar  $[M]/[M_T]$ , em função das concentrações dos gases e das constantes de equilíbrio e de velocidade:

$$\frac{[M]}{[M_T]} = 1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{N_2O} \cdot [N_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right) \quad (\text{Eq. 5.75})$$

Substituindo Eq. 5.75 em Eq. 5.61 obtém-se a Eq. 5.76 para o cálculo da velocidade da reacção ( $v$ ).

$$v = \frac{k_{11} \cdot K_{NO} \cdot [NO] \cdot [M_T]^2}{\left[ 1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{N_2O} \cdot [N_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right) \right]^2} \quad (\text{Eq. 5.76})$$

Nos ensaios reaccionais efectuados foi usado um reactor tubular com escoamento

pistão, a operar na forma integral; apesar da pequena altura do leito, devido à elevada actividade dos catalisadores, foram obtidos níveis de conversão demasiado elevados para o reactor poder ser considerado diferencial.

Considerando que não há variação da pressão e da temperatura entre a entrada e a saída do reactor, e que, tendo em conta a elevada diluição do NO, o caudal de gás é constante, o perfil de concentrações de NO ao longo do reactor pode ser traduzido pela Eq. 5.77:

$$\frac{V}{F_{\text{NO}}^0} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{v} \quad (\text{Eq. 5.77})$$

Em que:

V é o volume de catalisador;

x a conversão do NO;

v a velocidade da redução do NO;

$F_{\text{NO}}$  o caudal molar do NO;

$x_s$  conversão à saída do reactor.

O caudal molar do NO ( $F_{\text{NO}}$ ) pode ser calculado a partir do caudal volumétrico (Q), da conversão (x) e da concentração de NO na alimentação ( $[\text{NO}]_0$ ) (Eq. 5.78).

$$F_{\text{NO}} = Q \cdot [\text{NO}]_0 \cdot (1 - x) \quad (\text{Eq. 5.78})$$

Exprimindo as concentrações em função da conversão e substituindo a equação Eq. 5.78 e a expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.76) na equação de balanço material ao reactor (Eq. 5.77), obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{\frac{k_{11} \cdot K_{\text{NO}} \cdot (1-x) \cdot [M_T]^P}{\left\{ 1 + [\text{NO}]_0 \cdot (1-x) \cdot K_{\text{NO}} \left[ 1 + \frac{k_{13}}{k_{12}} \cdot \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{\text{NO}} \cdot [\text{NO}]_0 \cdot (1-x)} - \frac{1}{4}} \right) \right] + \frac{[\text{NO}]_0}{2} \cdot x \cdot \left[ K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot y_{\text{N}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} \cdot \left( 1 - \frac{y_{\text{N}_2\text{O}}}{2} \right) \right] \right\}^2}} \quad (\text{Eq. 5.79})$$

em que  $y_{\text{N}_2\text{O}}$  é o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$  definido como a fracção de NO reduzido, convertido a  $\text{N}_2\text{O}$  de acordo com:

$$y_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot \text{N}_2\text{O}}{[\text{NO}]_0 \cdot x} \quad (\text{Eq. 5.80})$$

### 5.3.2.3. Estudo cinético

#### *Testes preliminares*

Foram efectuados ensaios preliminares para estabelecer as condições experimentais apropriadas, de modo a avaliar os parâmetros cinéticos intrínsecos da redução do NO pelo carbono sobre os catalisadores de K e Pt.

*Limitações difusionais externas*

Por forma a averiguar a possível existência de limitações difusionais externas à transferência de massa, foram efectuados testes catalíticos alimentando diferentes caudais de gás e variando proporcionalmente o volume de catalisador, de modo a manter constante o tempo de contacto (V/Q) (quociente entre o volume de catalisador e o caudal volumétrico da alimentação). Na Figura 5.27 apresentam-se os perfis de conversão e de concentração de produtos ( $N_2$ ,  $N_2O$  e  $CO_2$ ), obtidos na redução de NO a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sobre um catalisador bimetálico contendo 5 % de K e 0.1 % de Pt (percentagens em massa).

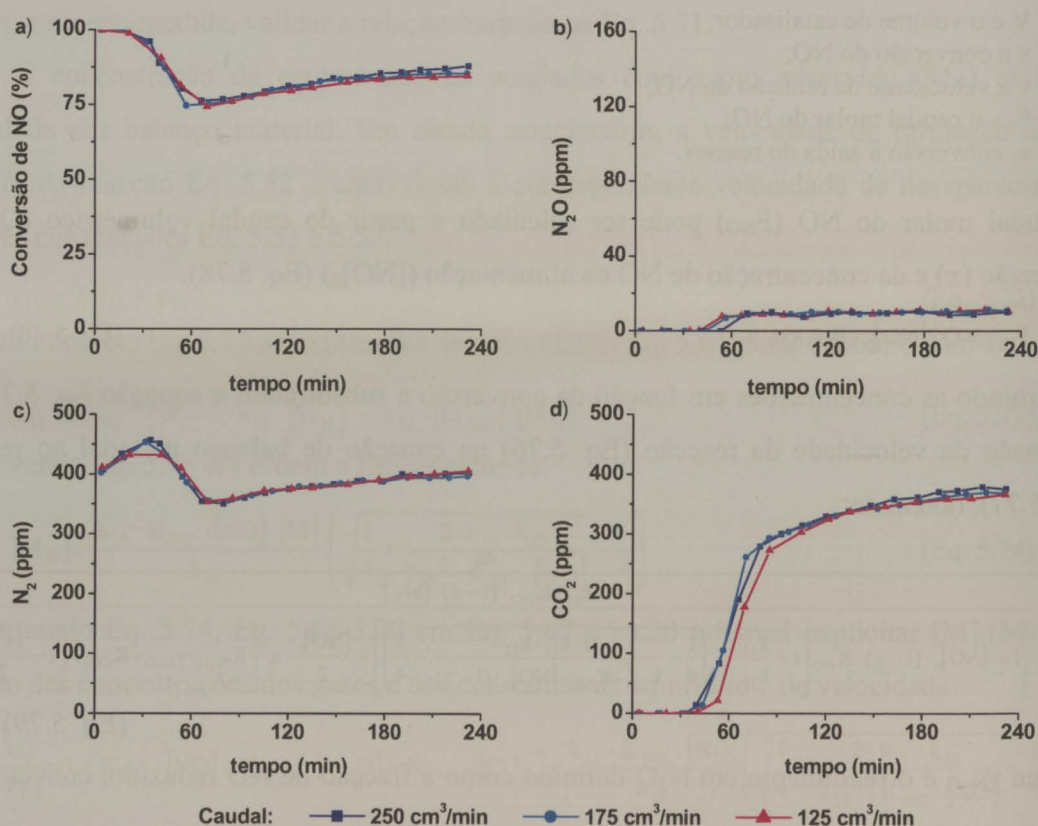


Figura 5.27 - Efeito do caudal de alimentação nos perfis isotérmicos ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) de redução de NO sobre o catalisador bimetálico 5 %K/0.1%Pt (velocidade espacial de  $15\ 000\text{ h}^{-1}$ ). a) conversão de NO; b) concentração de  $N_2O$ ; c) concentração de  $N_2$ ; d) concentração de  $CO_2$ .

Independentemente do caudal alimentado, foram obtidos perfis idênticos para os diferentes gases do sistema, concluindo-se assim serem desprezáveis as limitações difusionais externas à transferência de massa, nas condições experimentais consideradas.

De salientar que, sobre os catalisadores bimetálicos, são obtidas conversões mais elevadas, registando-se portanto maiores velocidades reaccionais que sobre os

correspondentes catalisadores monometálicos de igual teor em metal; desta forma, eventuais resistências à transferência de massa tornam-se mais facilmente notórias, no desempenho dos catalisadores bimetalicos.

### Limitações difusionais internas

Por forma a averiguar a eventual existência de limitações difusionais internas à transferência de massa, foi comparado o desempenho do catalisador 5%K/0.1%Pt na forma de pellets (0.8 e 4.7 mm, respectivamente, de diâmetro e comprimento médios) com o obtido sobre o mesmo catalisador moído, com um diâmetro médio de partícula na gama 0.1-0.425 mm. Estes ensaios foram realizados a 300 °C sobre 0.6 cm<sup>3</sup> de catalisador, alimentando simultaneamente NO+N<sub>2</sub>O a um caudal (150 mL<sub>PT</sub>/min a pressão e temperatura ambientes) suficiente para garantir a ausência de limitações difusionais externas. O efeito do tamanho da partícula de catalisador nos perfis dos gases pode ser analisado na Figura 5.28.

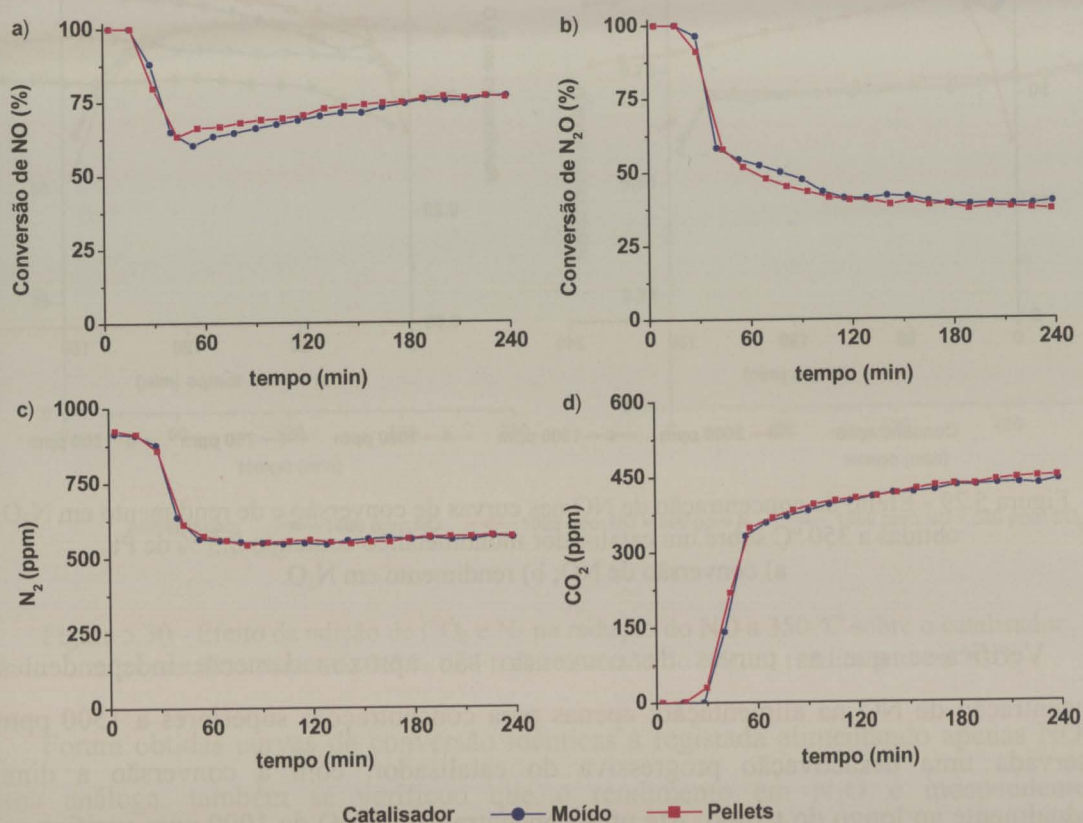


Figura 5.28 - Efeito do tamanho das partículas de catalisador na redução de NO+N<sub>2</sub>O a 300 °C sobre o catalisador 5%K/0.1%Pt. a) conversão de NO; b) conversão de N<sub>2</sub>O; c) concentração de N<sub>2</sub>; d) concentração de CO<sub>2</sub>.

Foram obtidos perfis idênticos, pelo que eventuais limitações internas à transferência de massa são desprezáveis.

*Catalisadores de Pt*

Para a Pt, o estudo cinético da redução do NO pelo carbono foi efectuado sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt (percentagem em massa).

*Efeito da concentração de NO*

Na Figura 5.29 apresentam-se as curvas de conversão obtidas a 350 °C alimentando diferentes concentrações de NO. Na mesma figura inclui-se ainda o rendimento em N<sub>2</sub>O, ie., a fracção de NO convertido a N<sub>2</sub>O.

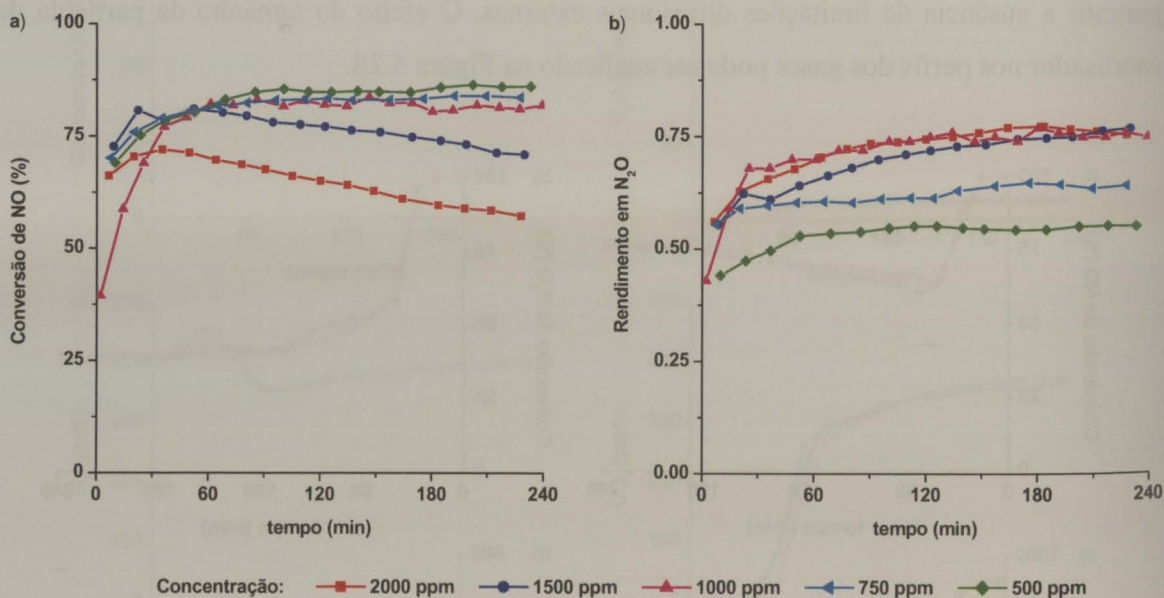


Figura 5.29 - Efeito da concentração de NO nas curvas de conversão e de rendimento em N<sub>2</sub>O, obtidas a 350 °C sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão de NO; b) rendimento em N<sub>2</sub>O.

Verifica-se que as curvas de conversão são aproximadamente independentes da concentração de NO na alimentação; apenas para concentrações superiores a 1500 ppm foi observada uma desactivação progressiva do catalisador, com a conversão a diminuir gradualmente ao longo do tempo. Até uma concentração de NO de 1000 ppm verifica-se que o rendimento em N<sub>2</sub>O aumenta com a concentração; para concentrações de NO superiores, o rendimento em N<sub>2</sub>O permaneceu constante, apesar da desactivação registada.

A independência da conversão em relação à concentração alimentada implica que a reacção é de primeira ordem.

Em geral, para a decomposição do NO é referida uma ordem de reacção unitária, ou ligeiramente inferior devido ao efeito inibidor do oxigénio [14, 42]. Como sobre os catalisadores suportados em carvão o oxigénio é continuamente removido da superfície do metal por reacção com o carbono, a redução do NO ocorre segundo um processo de primeira ordem.

#### *Efeito da concentração dos produtos da reacção*

Na Figura 5.30 apresentam-se as curvas de conversão obtidas adicionando CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> à alimentação contendo 1000 ppm de NO; na mesma figura, inclui-se ainda o correspondente rendimento em N<sub>2</sub>O.

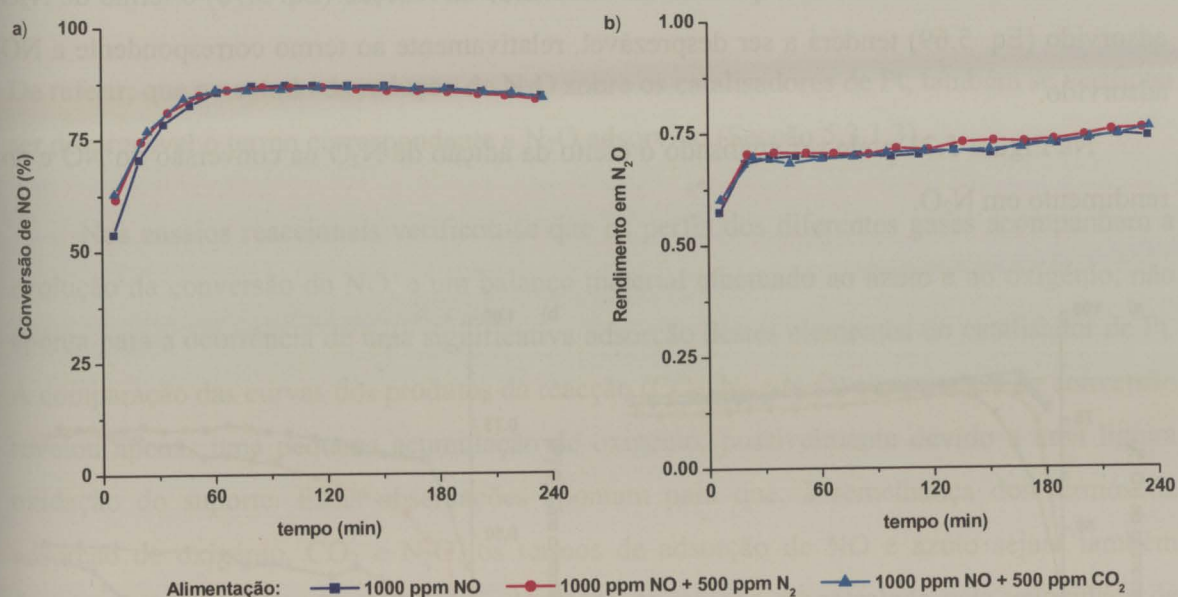


Figura 5.30 - Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão do NO; b) rendimento em N<sub>2</sub>O.

Foram obtidas curvas de conversão idênticas à registada alimentando apenas NO. De forma análoga, também se verificou que o rendimento em N<sub>2</sub>O é independente da concentração de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Desta forma, concluiu-se que a velocidade da reacção é independente da concentração de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e que portanto os correspondentes termos de adsorção são desprezáveis em relação aos restantes termos no denominador da Eq. 5.76:

$$1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{N_2O} \cdot [N_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]} - \frac{1}{4}} \right) \approx$$

$$\approx 1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{N_2O} \cdot [N_2O] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]} - \frac{1}{4}} \right)$$

(Eq. 5.81)

No estudo da redução de NO pelo CO na superfície de Pt(100), Eichler *et al.* [216] referiram que o CO<sub>2</sub> é fracamente adsorvido e que a dessorção do N<sub>2</sub> ocorre imediatamente após a dissociação de duas moléculas de NO.

Por meio de ensaios de reacção a temperatura programada verificou-se que, sobre os catalisadores de Pt, o NO é preferencialmente adsorvido em detrimento do N<sub>2</sub>O (Capítulo 4) e portanto, a redução do NO não é significativamente afectada pela adição de N<sub>2</sub>O à alimentação. Desta forma, na expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.76) o termo de N<sub>2</sub>O adsorvido (Eq. 5.69) tenderá a ser desprezável, relativamente ao termo correspondente a NO adsorvido.

Na Figura 5.31 pode ser analisado o efeito da adição de N<sub>2</sub>O na conversão do NO e no rendimento em N<sub>2</sub>O.

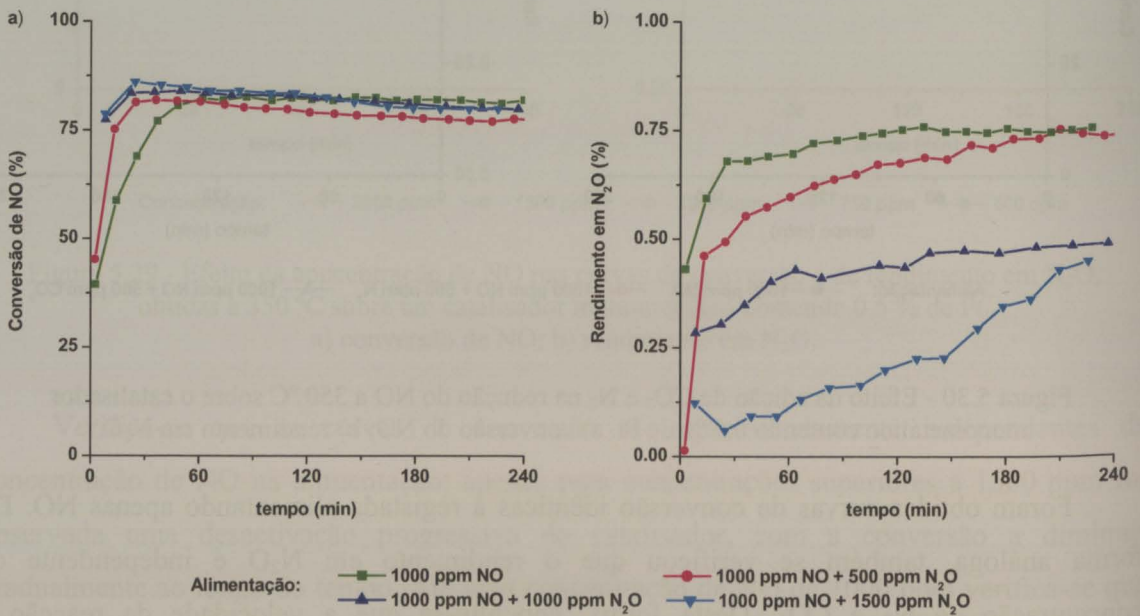


Figura 5.31 - Efeito da adição de N<sub>2</sub>O na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. a) conversão do NO; b) rendimento em N<sub>2</sub>O.

Também neste caso se verifica que a conversão do NO é essencialmente independente da concentração de N<sub>2</sub>O; por sua vez, o rendimento em N<sub>2</sub>O diminuiu com o aumento da concentração de N<sub>2</sub>O na alimentação. Como as conversões de NO e N<sub>2</sub>O são independentes da concentração de N<sub>2</sub>O na alimentação, a diminuição do rendimento em N<sub>2</sub>O deverá resultar duma redução da quantidade de N<sub>2</sub>O produzido segundo Eq. 5.57, na sequência dum decréscimo da fracção de centros activos ocupados com NO e azoto adsorvidos.

Como a velocidade de redução de NO é independente da concentração de N<sub>2</sub>O, confirma-se que o termo correspondente a N<sub>2</sub>O adsorvido é desprezável em relação aos restantes termos de adsorção, no denominador da Eq. 5.76.

Com base nos pressupostos apresentados, a Eq. 5.76 pode ser simplificada:

$$v = \frac{k_{11} \cdot K_{NO} \cdot [NO] \cdot [M_T]^2}{\left[ 1 + K_{NO} \cdot [NO] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]} - \frac{1}{4}} \right) \right]^2} \quad (\text{Eq. 5.82})$$

De referir, que no estudo da redução de N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de Pt, também se verificou ser desprezável o termo correspondente a N<sub>2</sub>O adsorvido (Secção 5.3.1.3).

Nos ensaios reaccionais verificou-se que os perfis dos diferentes gases acompanham a evolução da conversão do NO, e um balanço material efectuado ao azoto e ao oxigénio, não aponta para a ocorrência de uma significativa adsorção destes elementos no catalisador de Pt. A comparação das curvas dos produtos da reacção (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O) com a curva de conversão revelou apenas uma pequena acumulação de oxigénio, possivelmente devido a uma ligeira oxidação do suporte. Estas observações apontam para que, à semelhança dos termos de adsorção de oxigénio, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, os termos de adsorção de NO e azoto sejam também desprezáveis. Nesta conformidade, a velocidade da reacção é controlada pela velocidade de dissociação do NO, e portanto a velocidade das reacções Eq. 5.53-5.55 e Eq. 5.57 é bastante superior à da dissociação (Eq. 5.52) e, conseqüentemente, os termos referentes a azoto, oxigénio e NO adsorvidos são desprezáveis.

Em conformidade com o facto de ter sido desprezado o termo de azoto adsorvido, Eichler *et al.* [216] no estudo da redução de NO pelo CO sobre superfícies de Pt(100) referiram que a dessorção de N<sub>2</sub> ocorre imediatamente após a dissociação de duas moléculas de NO, devido à elevada mobilidade do azoto na superfície e à forte ligação intramolecular do N<sub>2</sub>.

Com base nos pressupostos descritos, a expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.76) para os catalisadores de Pt pode ser reescrita sob a forma:

$$v = k_{11} \cdot K_{NO} \cdot [NO] \cdot [M_T]^2 \quad (\text{Eq. 5.83})$$

Na Eq. 5.79, simplificando a expressão da velocidade da reacção (Eq. 5.83), obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{k_{11/Pt} \cdot K_{NO/Pt} \cdot [M_T]^2 \cdot (1-x)} \quad (\text{Eq. 5.84})$$

Integrando a Eq. 5.84, entre zero e a conversão à saída do reactor ( $x_s$ ), obtém-se:

$$\frac{V}{Q} = -\frac{1}{k_{11/Pt} \cdot K_{NO/Pt} \cdot [M_T]^2} \ln(1-x_s) \quad (\text{Eq. 5.85})$$

A expressão deduzida é portanto compatível com o facto de se ter verificado que a conversão obtida a uma dada temperatura é independente da concentração de NO alimentado, ou seja, tal como a redução do N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de Pt, também a redução do NO ocorre segundo um mecanismo de primeira ordem.

Em conformidade com as considerações assumidas, em ensaios TPD-NO efectuados sobre catalisadores de Pt, após reacção a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de NO, não foi observada uma significativa dessorção, quer de NO, quer de N<sub>2</sub>O ou N<sub>2</sub> (ver secção 5.3.1.5).

Na Figura 5.29, constatou-se que, para as concentrações de NO mais elevadas, o catalisador sofreu uma desactivação gradual. Esta perda de actividade resulta possivelmente de uma progressiva saturação dos centros activos com NO e azoto adsorvidos. Contrariamente à dissociação do N<sub>2</sub>O, a dissociação do NO requer a existência dum centro activo livre. Com o aumento da concentração de NO, a fracção de centros activos ocupados com NO adsorvido vai gradualmente aumentando, limitando a velocidade de combinação do azoto adsorvido e a dissociação do NO. A consequente diminuição do número de centros activos livres diminuiu a velocidade de dissociação do NO, contribuindo para o crescente aumento da fracção de centros activos ocupados com NO adsorvido. Nestas circunstâncias, a selectividade passou a ser independente da concentração de NO na fase gasosa e, apesar da desactivação registada ao longo do ensaio, foi obtido um rendimento em N<sub>2</sub>O constante, visto a proporção entre a fracção de centros activos ocupados com NO e azoto adsorvidos ter permanecido também constante.

*Efeito da temperatura*

Em ensaios de reacção a temperatura programada (Capítulo 4) foi observado um aumento da conversão do NO com o aumento de temperatura. Na Figura 5.32 apresentam-se as conversões obtidas, em função da temperatura de reacção em condições isotérmicas, sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt. Na mesma figura inclui-se ainda o correspondente rendimento em N<sub>2</sub>O.

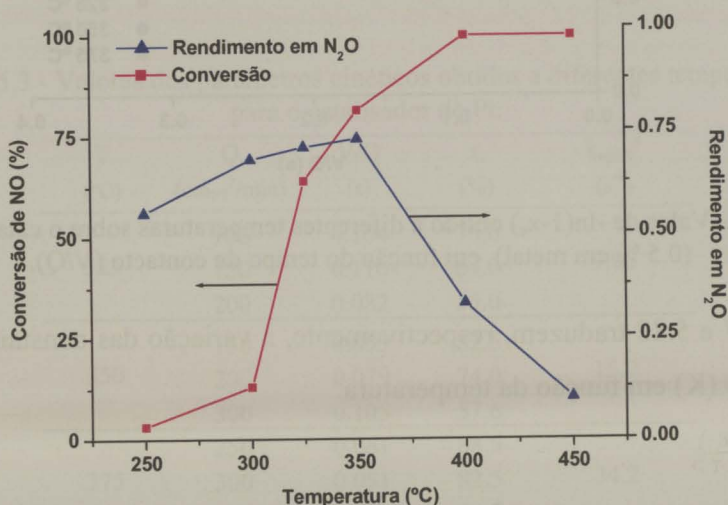


Figura 5.32 - Conversão de NO e rendimento em N<sub>2</sub>O obtidos a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt.

Tal como nos ensaios de reacção a temperatura programada, foi observado um aumento da actividade catalítica com o aumento da temperatura de reacção; no que respeita ao rendimento em N<sub>2</sub>O, foi registado um máximo à volta dos 350 °C. De notar que às temperaturas mais baixas, foi observada uma ligeira desactivação gradual.

Com base na Eq. 5.85, representando  $-\ln(1-x_s)$  em função do tempo de contacto (V/Q) obtém-se uma linha recta, e a partir do correspondente declive pode ser calculada uma constante de velocidade aparente ( $k_{ap/Pt}$ ) (Eq. 5.86).

$$k_{ap/Pt} = k_{11/Pt} \cdot K_{NO/Pt} \cdot [M_T]^2 \quad (\text{Eq. 5.86})$$

A diferentes temperaturas de reacção, foi variado o tempo de contacto (V/Q), de modo a determinar  $k_{ap/Pt}$  em função da temperatura. Na Figura 5.33 representa-se o valor de  $-\ln(1-x_s)$  obtido a diferentes temperaturas em função do tempo de contacto.

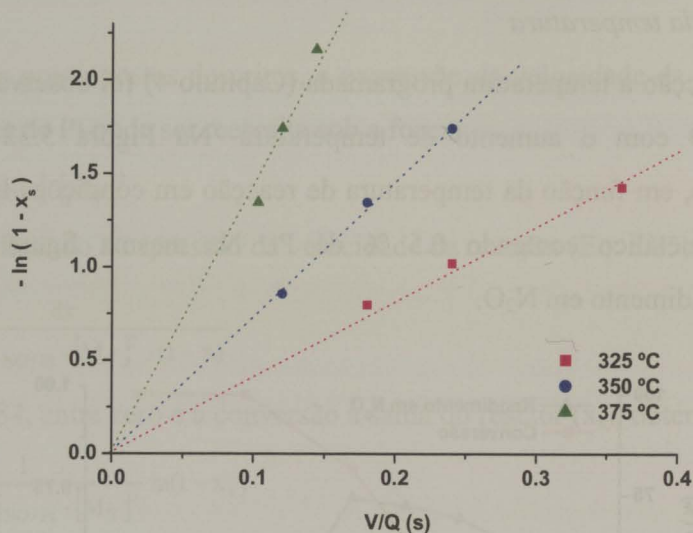


Figura 5.33 - Valor de  $-\ln(1-x_s)$  obtido a diferentes temperaturas sobre o catalisador de Pt (0.5 % em metal), em função do tempo de contacto (V/Q).

As Eq. 5.87 e 5.88 traduzem, respectivamente, a variação das constantes de velocidade (k) e de equilíbrio (K) em função da temperatura.

$$k = a \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \tag{Eq. 5.87}$$

$$K = A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) \tag{Eq. 5.88}$$

E é a energia de activação e  $-\Delta H$  o calor de adsorção.

Desta forma, representando  $\ln(k_{ap}/Pt)$  em função do inverso da temperatura, foi obtida uma linha recta (Figura 5.34); a partir da correspondente ordenada na origem foi calculado um

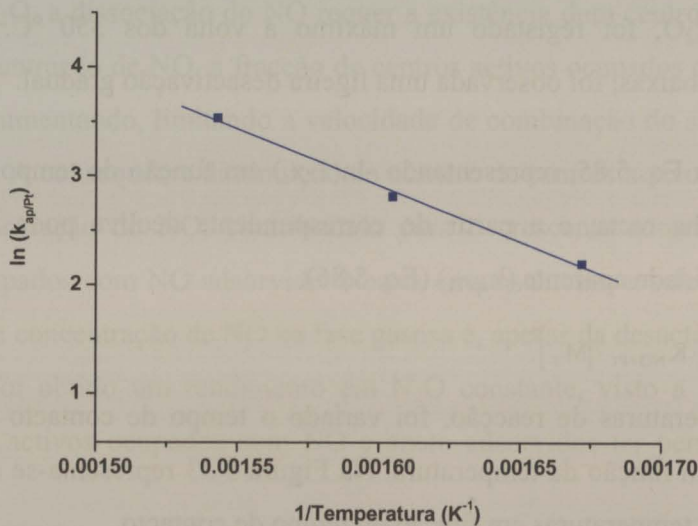


Figura 5.34 - Valor de  $\ln(k_{ap}/Pt)$  em função do inverso da temperatura de reacção.

factor pré-exponencial (a), e a partir do declive uma energia de activação aparente ( $E_{ap/Pt}$ ), correspondente a:

$$E_{ap/Pt} = E_{dis/Pt} + \Delta H_{NO/Pt} \quad (\text{Eq. 5.89})$$

$E_{dis/Pt}$  energia de activação da dissociação do NO sobre a Pt;  
 $-\Delta H_{NO/Pt}$  calor de adsorção do NO na Pt.

Na Tabela 5.3, apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas.

Tabela 5.3 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas, para o catalisador de Pt.

T (°C)	Q (cm <sub>Pt</sub> <sup>3</sup> /min)	V/Q (s)	x <sub>s</sub> (%)	k <sub>ap/Pt</sub> <sup>a</sup> (s <sup>-1</sup> )
325	100	0.164	76.0	9.00
	150	0.110	64.0	
	200	0.082	55.0	
350	150	0.053	82.5	16.7
	200	0.079	74.0	
	300	0.105	57.6	
375	250	0.061	88.5	34.2
	300	0.051	82.5	
	350	0.043	74.0	
$-E_{ap/Pt}/R^b$	$-1.03 \times 10^4$	$E_{ap/Pt}$ (kcal/mol)		20.5
ln a <sup>b'</sup>	19.4	$a_{ap/Pt}$ (s <sup>-1</sup> )		$2.81 \times 10^8$
		$a_{ap/Pt}' = a_{ap/Pt}/[M_T]^2$ (cm <sup>6</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-2</sup> )		$4.33 \times 10^{19}$
$[M_T]$ (mol <sub>Pt</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	$D_{Pt}^c$	y <sub>Pt</sub> (massa)	$\rho_{cat}$ (g/cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	$M_{Pt}$ (g/mol)
$2.55 \times 10^{-6}$	0.15	0.005	0.662	195.078

<sup>a</sup> Declive das rectas ajustadas aos pontos experimentais da Figura 5.33;

<sup>b</sup> Declive da recta ajustada na Figura 5.34. <sup>b'</sup> correspondente ordenada na origem;

<sup>c</sup> Resultado de dispersão obtido no Capítulo 4.

### Selectividade

No capítulo 5 foi analisada a selectividade dos catalisadores de Pt, tendo-se verificado que o rendimento em N<sub>2</sub>O diminui com o teor de Pt no catalisador e tende a aumentar com o aumento da concentração de NO. Para um catalisador contendo 0.5 % em metal, verificou-se que o rendimento em N<sub>2</sub>O apresenta um máximo à volta dos 350 °C.

Na Figura 5.35, apresenta-se o rendimento em N<sub>2</sub>O, obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto (V/Q).

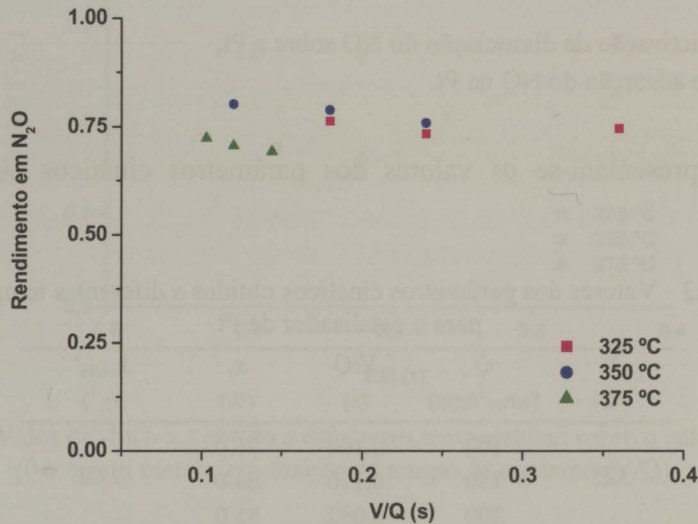


Figura 5.35 - Rendimento em N<sub>2</sub>O, obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto (V/Q).

Verifica-se que o rendimento em N<sub>2</sub>O é aproximadamente independente do tempo de contacto e que a 350 °C foi obtido um rendimento mais elevado que às restantes temperaturas.

Com base no mecanismo proposto e na expressão de velocidade deduzida (Eq. 5.83), o rendimento em N<sub>2</sub>O (y<sub>N<sub>2</sub>O</sub>) poderá ser calculado através da Eq. 5.90.

$$y_{N_2O} = \frac{2 \cdot (v_{13} - v_1)}{v_{11}} \tag{Eq. 5.90}$$

Substituindo Eq. 5.61, 5.65 e 5.66 em Eq. 5.90 obtém-se:

$$y_{N_2O} = 2 \cdot \beta \cdot [\text{NO}] \cdot \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2}{\alpha \cdot [\text{NO}]} - \frac{1}{4}} \right) - \frac{2 \cdot k_1 \cdot K_{N_2O} \cdot [N_2O]}{k_{11} \cdot K_{NO} \cdot [M_T] \cdot [\text{NO}]} \tag{Eq. 5.91}$$

em que

$$\beta = \frac{k_{13}^2 \cdot K_{NO}}{k_{11} \cdot k_{12}} \tag{Eq. 5.92}$$

Admitindo que, na presença de NO, o N<sub>2</sub>O não é significativamente reduzido, sendo então obtidas conversões de N<sub>2</sub>O negativas, a concentração de N<sub>2</sub>O pode ser calculada a partir da conversão e do rendimento em N<sub>2</sub>O:

$$[N_2O] = \frac{[\text{NO}]_0 \cdot x \cdot y}{2} + [N_2O]_0 \tag{Eq. 5.93}$$

em que  $[\text{NO}]_0$  e  $[\text{N}_2\text{O}]_0$  correspondem, respectivamente, às concentrações de NO e  $\text{N}_2\text{O}$  na alimentação.

Na Eq. 5.91, exprimindo a concentração de NO em função da conversão, e a de  $\text{N}_2\text{O}$  através da Eq. 5.93, obtém-se:

$$y_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot \beta \cdot [\text{NO}]_0 \cdot (1-x) \cdot \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2}{\alpha \cdot [\text{NO}]_0 \cdot (1-x)} - \frac{1}{4}} \right) - \frac{2 \cdot k_1 \cdot K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot [\text{N}_2\text{O}]_0}{k_{11} \cdot K_{\text{NO}} \cdot [\text{M}_T] \cdot [\text{NO}]_0 (1-x)}}{1 + \frac{k_1 \cdot K_{\text{N}_2\text{O}} \cdot x}{k_{11} \cdot K_{\text{NO}} \cdot [\text{M}_T] \cdot (1-x)}} \quad (\text{Eq. 5.94})$$

Na Eq. 5.94, se por um lado o valor de  $\beta$  (Eq. 5.92) aumenta com a temperatura, tendendo a aumentar o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$ , por sua vez a conversão, ao aumentar com a temperatura, tende a diminuir o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$ ; desta forma, o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$  apresenta um máximo.

O azoto resultante da dissociação do NO pode combinar-se com outro átomo de azoto adsorvido, formando  $\text{N}_2$ , ou pode reagir com NO adsorvido, levando à produção de  $\text{N}_2\text{O}$ . Desta forma, quanto maiores as quantidades de NO e azoto adsorvidos, maior a produção de  $\text{N}_2\text{O}$ . O aumento da temperatura diminui a quantidade de NO adsorvido; contudo, ao promover a dissociação do NO, tende a aumentar a quantidade de azoto adsorvido no catalisador. Desta forma, para concentrações de NO adsorvido superiores à concentração de azoto adsorvido, o aumento da temperatura tende a promover particularmente a formação de  $\text{N}_2\text{O}$ ; enquanto que para concentrações de NO mais baixas, o aumento da temperatura tende a promover a formação de  $\text{N}_2$  em detrimento da do  $\text{N}_2\text{O}$ . Por sua vez, a redução do  $\text{N}_2\text{O}$  também aumenta com a temperatura.

O aumento da concentração do NO induz um aumento das quantidades de NO e azoto adsorvidos, promovendo assim a formação de  $\text{N}_2\text{O}$ ; por outro lado, a redução do  $\text{N}_2\text{O}$  formado é inibida pela presença de NO, que compete para os mesmos centros activos. Desta forma, como se verifica na Eq. 5.94, apesar da conversão do NO ser independente da correspondente concentração, o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$  aumenta com a concentração do NO.

Como a conversão do NO aumenta com o teor de metal no catalisador, o rendimento em  $\text{N}_2\text{O}$  diminui.

Na Figura 5.31, em conformidade com a Eq. 5.94, verifica-se que a adição de N<sub>2</sub>O à alimentação de NO, embora não afecte a conversão do NO, diminui o rendimento em N<sub>2</sub>O, devido à redução da quantidade de N<sub>2</sub>O produzido.

A adição de O<sub>2</sub> à alimentação aumenta a quantidade de oxigénio adsorvido no catalisador, e o NO adsorvido passa a reagir preferencialmente com oxigénio, formando NO<sub>2</sub> e não N<sub>2</sub>O. Desta forma, embora o O<sub>2</sub> seja preferencialmente adsorvido em detrimento do N<sub>2</sub>O, inibindo assim a sua redução, a produção de N<sub>2</sub>O como subproduto da redução do NO deixa de ocorrer na presença de O<sub>2</sub>, como se verificou no Capítulo 4.

*Lei de velocidade*

Com bases nos resultados obtidos, foi estabelecida a seguinte lei de velocidade, para a redução do NO sobre o catalisador de Pt.

$$v = k'_{ap} \cdot [M_T]^2 \cdot [NO] \quad \text{mol}_{NO} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.95})$$

$$k'_{ap/Pt} = \frac{k_{ap/Pt}}{[M_T]^2} = 4.33 \times 10^{19} \cdot \exp\left(\frac{1.03 \times 10^4}{T}\right) \quad \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \quad (\text{Eq. 5.96})$$

$$M_T = \frac{y_{Pt} \cdot D_{Pt} \cdot \rho_{cat}}{195.078} \quad \text{mol}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.97})$$

y<sub>Pt</sub> fracção mássica de Pt no catalisador, D<sub>Pt</sub> a correspondente dispersão; ρ<sub>cat</sub> a massa volúmica do catalisador.

Na Figura 5.8 comparam-se as conversões experimentais com os valores calculados através

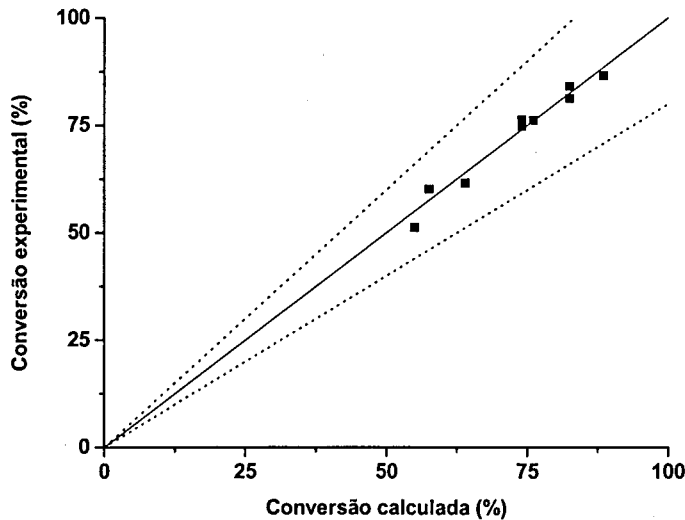


Figura 5.36 - Comparação entre as conversões experimentais e os valores calculados com base no modelo desenvolvido (Eq. 5.95-5.97). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de ± 20 %.

das Eq. 5.95-5.97. A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de  $\pm 20\%$ .

Verifica-se que o modelo representa relativamente bem o processo.

Para além da dedução dum modelo cinético, o estudo desenvolvido permitiu identificar os processos que limitam a actividade catalítica, avaliar o efeito da alteração das condições operatórias no desempenho do catalisador, e averiguar quais as espécies predominantes na superfície do catalisador, nas condições de reacção.

Amirnazmi *et al.* [217, 218] estudaram a cinética da decomposição do NO, e constataram que a reacção é de primeira ordem em relação ao NO e fortemente inibida pelo O<sub>2</sub>, devido à quimissorção competitiva deste gás nos centros activos; para a lei de velocidade da reacção propuseram uma expressão do tipo:

$$v = \frac{k \cdot \text{NO}}{1 + \lambda \cdot K \cdot \text{O}_2} \quad (\text{Eq. 5.98})$$

em que  $k$  e  $K$  são respectivamente constantes de velocidade e de equilíbrio de adsorção e  $\lambda$  um factor de conversão.

O efeito inibidor do oxigénio pode ser eliminado mediante a utilização de catalisadores suportados em materiais de carbono, nos quais o oxigénio adsorvido é continuamente removido por reacção com o carbono. Eliminando o termo referente ao oxigénio adsorvido na Eq. 5.98, obtém-se uma expressão com a forma da lei de velocidades proposta no presente trabalho para a redução do NO sobre os catalisadores de Pt.

Com base na Eq. 5.98, Amirnazmi *et al.* [217, 218] obtiveram uma energia de activação para a decomposição do NO sobre catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes dispersões em metal, (18.4 e 20.1 kcal/mol para dispersões de 39 e 3.7 %, respectivamente) bastante próxima do valor obtido no presente estudo para os catalisadores de Pt suportados em carvão activado.

Lim *et al.* [204, 219] estudaram a dessorção do N<sub>2</sub> formado por decomposição de NO sobre catalisadores de Pt suportados em carbono, e sugeriram um mecanismo análogo ao proposto, sem no entanto especificar as etapas envolvidas na formação do N<sub>2</sub>O. Na dedução do modelo cinético também assumiram que a velocidade da reacção é controlada pela dissociação do NO, tendo proposto a seguinte expressão:

$$v = \frac{k_{11} \cdot K_{\text{NO}} \cdot \text{NO}}{[1 + \sqrt{k_{11} \cdot K_{\text{NO}} / (2 \cdot k_{12})} \cdot \text{NO}]^2} \quad (\text{Eq. 5.99})$$

No presente trabalho verificou-se ser desprezável o termo referente a azoto adsorvido  $\sqrt{k_{11} \cdot K_{NO} / (2 \cdot k_{12})} \cdot NO^{\frac{1}{2}}$ , visto ter sido usada uma concentração de NO muito inferior.

Zawadzki *et al.* [101], também obtiveram uma energia de activação da mesma ordem de grandeza (54.7-32.8 kcal/mol), através de ensaios de redução de NO a temperatura programada sobre catalisadores de Pt suportados em materiais de carbono.

*Catalisadores de K*

Como referido, assumiu-se que a redução do NO pelo carbono segue um mecanismo redox análogo sobre a Pt e sobre o K, e portanto a velocidade da reacção sobre os catalisadores de K poderá ser igualmente traduzida pela Eq. 5.76.

O estudo cinético da redução do NO pelo carbono sobre o K foi efectuada sobre um catalisador monometálico contendo 5 % (percentagem em massa) de K.

*Efeito da concentração de NO*

Na Figura 5.37 apresentam-se as curvas de conversão obtidas a 350 °C, alimentando diferentes concentrações de NO.

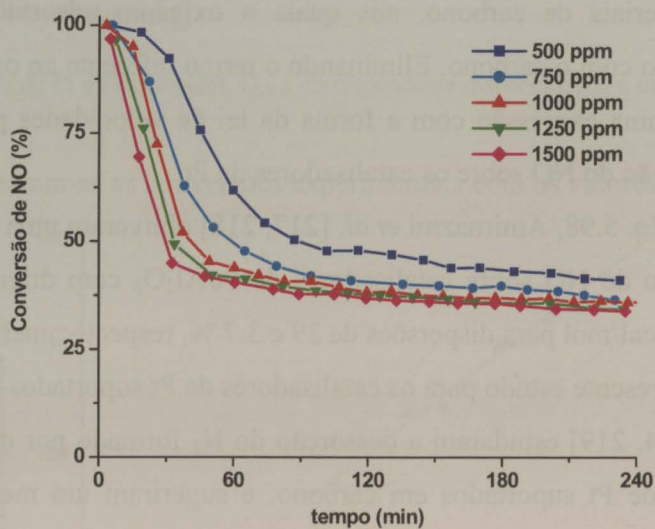


Figura 5.37 - Efeito da concentração de NO nas curvas de conversão obtidas a 350 °C sobre o catalisador de K contendo 5 % de metal.

<sup>†</sup> Desprezando a formação de N<sub>2</sub>O (v<sub>13</sub>) na equação de balanço material ao azoto adsorvido (M<sub>N</sub>) (Eq. 5.72) obtém-se  $\frac{M_N}{M} = \sqrt{k_{11} \cdot K_{NO} / (2 \cdot k_{12})} \cdot NO$ .

Contrariamente ao catalisador de Pt, sobre o catalisador de K não foi detectado  $N_2O$  no efluente do reactor, e a conversão do NO diminuiu com o aumento da concentração de NO na alimentação; desta forma, a redução do NO sobre o catalisador de K não ocorre segundo um processo de primeira ordem, como constatado sobre os catalisadores de Pt, e portanto os termos de adsorção no denominador da Eq. 5.76 não poderão ser desprezados.

Na Figura 5.37 observa-se uma elevada actividade inicial, seguida por uma desactivação acentuada até ser atingido um nível de conversão menor; quanto maior a concentração do NO na alimentação, menor o período inicial de elevada actividade. Um comportamento idêntico foi constatado por Illán-Gómez *et al.*, na redução de NO sobre catalisadores de K [76, 77, 98] e Ca [78] suportados em carvão activado.

#### Efeito da concentração dos produtos da reacção

Na Figura 5.38 comparam-se as curvas de conversão obtidas a 350 °C, alimentando NO, NO+CO<sub>2</sub> e NO+N<sub>2</sub>.

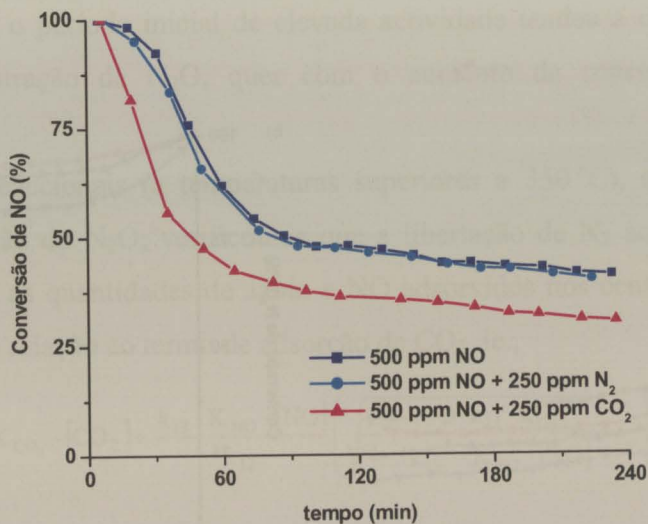


Figura 5.38 - Efeito da adição de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> na conversão de NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % em metal.

Verifica-se que a conversão do NO não foi afectada pela adição de N<sub>2</sub>, corroborando a hipótese de, no mecanismo da reacção, não ter sido considerada a adsorção de N<sub>2</sub>. Contrariamente à adição de N<sub>2</sub>, a adição de CO<sub>2</sub> induziu uma diminuição nos níveis de conversão do NO e na extensão do período inicial de elevada actividade. Desta forma,

conclui-se que o termo de adsorção de  $\text{CO}_2$ , no denominador da Eq. 5.76 não é desprezável, contrariamente ao observado no caso dos catalisadores de Pt.

De forma análoga ao constatado na redução de  $\text{N}_2\text{O}$  sobre os catalisadores de K (Secção 5.3.1.3), também na redução de NO a formação de  $\text{CO}_2$  inibe a actividade catalítica, pois ao ficar adsorvido nos centros activos diminui o número de centros disponíveis para a adsorção e posterior dissociação do NO.

Tal como para o catalisador de Pt, também para o catalisador de K se considerou que o oxigénio adsorvido ( $\text{M}_\text{O}$ ), resultante da dissociação do NO e do  $\text{N}_2\text{O}$ , é continuamente removido da superfície do metal por reacção com o carbono, e que a transferência do oxigénio do metal para o suporte é muito rápida. Desta forma, foi também desprezado o termo de adsorção de oxigénio no metal na Eq. 5.76.

O K é particularmente activo para a redução do  $\text{N}_2\text{O}$ ; assim, na redução do NO não é observada a produção de  $\text{N}_2\text{O}$  como subproduto da reacção; foi no entanto analisado o efeito da concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  na redução do NO. Na Figura 5.39 apresentam-se as curvas de conversão obtidas a 350 °C, adicionando diferentes concentrações de  $\text{N}_2\text{O}$  à alimentação de 1000 ppm de NO.

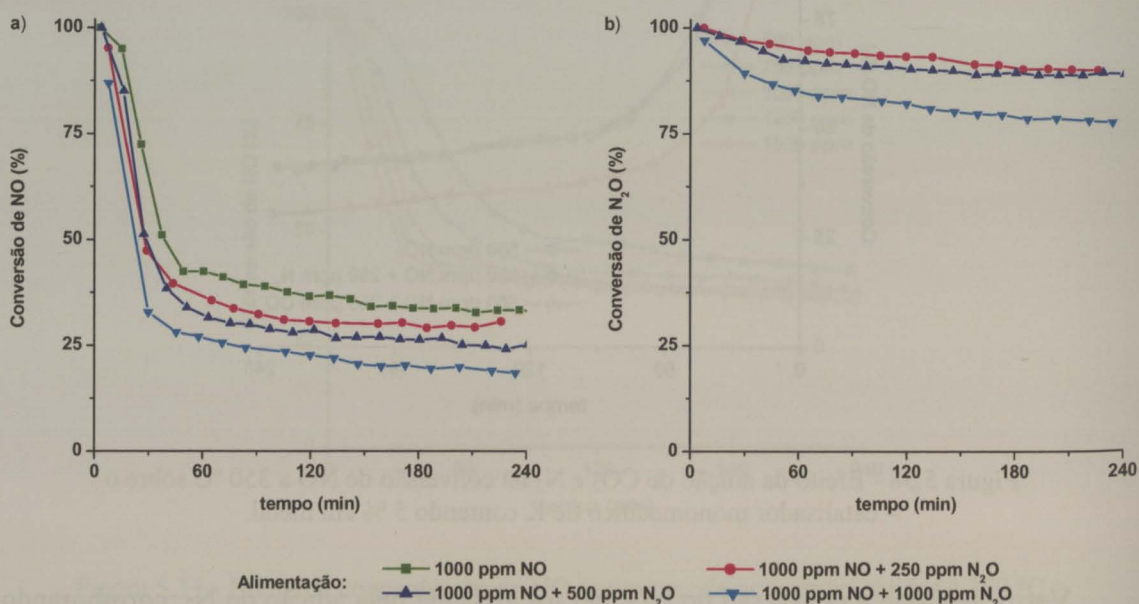


Figura 5.39 - Efeito da adição de  $\text{N}_2\text{O}$  na redução do NO a 350 °C sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % de metal. a) conversão de NO; b) conversão de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Verifica-se que a adição de N<sub>2</sub>O se repercutiu num decréscimo dos níveis de conversão, quer do NO, quer do N<sub>2</sub>O, sendo esta diminuição tanto maior quanto maior a concentração do N<sub>2</sub>O na alimentação.

No estudo da redução do N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de K, constatou-se ser desprezável o termo de adsorção de N<sub>2</sub>O, devido à sua rápida dissociação na superfície do metal, sendo a reacção limitada pela dessorção do CO<sub>2</sub> formado. Desta forma, também na redução do NO se poderá desprezar o termo referente a N<sub>2</sub>O adsorvido, ie.:

$$1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{N_2O} \cdot [N_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right) \approx$$

$$\approx 1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right)$$

(Eq. 5.100)

O decréscimo da conversão de NO e N<sub>2</sub>O com o aumento da concentração do N<sub>2</sub>O na alimentação resulta do aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> que permanece adsorvido nos centros activos, na sequência do aumento da concentração do CO<sub>2</sub>.

De referir que o período inicial de elevada actividade tendeu a diminuir, quer com o aumento da concentração de N<sub>2</sub>O, quer com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na alimentação.

Nos ensaios reaccionais (a temperaturas superiores a 350 °C), de forma análoga ao constatado na redução do N<sub>2</sub>O, verificou-se que a libertação de N<sub>2</sub> acompanha a curva de conversão, pelo que as quantidades de azoto e NO adsorvidos nos centros activos tendem a ser desprezáveis, em relação ao termo de adsorção de CO<sub>2</sub>, ie.,

$$1 + K_{NO} \cdot [NO] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + \frac{k_{13} \cdot K_{NO} \cdot [NO]}{k_{12}} \left( \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2 \cdot k_{11} \cdot k_{12}}{k_{13}^2 \cdot K_{NO} \cdot [NO]}} - \frac{1}{4} \right) \approx 1 + K_{CO_2} \cdot [CO_2]$$

(Eq. 5.101)

Na redução do N<sub>2</sub>O sobre os catalisadores de K constatou-se que, nas condições reaccionais consideradas, os centros activos estão saturados com CO<sub>2</sub> adsorvido; de forma análoga, na redução do NO assumiu-se que:

$$1 + K_{CO_2} \cdot [CO_2] \approx K_{CO_2} \cdot [CO_2]$$

(Eq. 5.102)

A acentuada desactivação inicial, observada em ensaios isotérmicos sobre os catalisadores de K, foi atribuída à saturação dos centros activos com CO<sub>2</sub> adsorvido, e não à acumulação do

oxigénio resultante da dissociação, como no caso dos catalisadores de Ni, Cu e Co (Capítulo 3).

Com base nos pressupostos descritos, foi estabelecida a seguinte expressão para o cálculo da velocidade de redução do NO sobre os catalisadores de K:

$$v = \frac{k_{11/K} \cdot K_{NO/K} \cdot [M_T]^2 \cdot [NO]}{[NO]_0^2 \cdot K_{CO_2}^2} \quad (\text{Eq. 5.103})$$

Substituindo a Eq. 5.103 na equação de balanço ao reactor pistão (Eq. 5.77), e exprimindo as concentrações em função da conversão, obtém-se a Eq. 5.104, após integração entre zero e a conversão à saída do reactor ( $x_s$ ):

$$\frac{V}{Q} = -\frac{[NO]_0^2 \cdot K_{CO_2}^2}{4 \cdot k_{11/K} \cdot K_{NO/K} \cdot [M_T]^2} \left[ \ln(1-x_s) + x_s + \frac{x_s^2}{2} \right] \quad (\text{Eq. 5.104})$$

Os dados da Figura 5.37 foram então ajustados à Eq. 5.104, tendo-se obtido uma relação linear entre o valor de  $-\ln(1-x_s) + x_s + x_s^2/2$  e o quadrado do inverso da concentração de NO na alimentação.

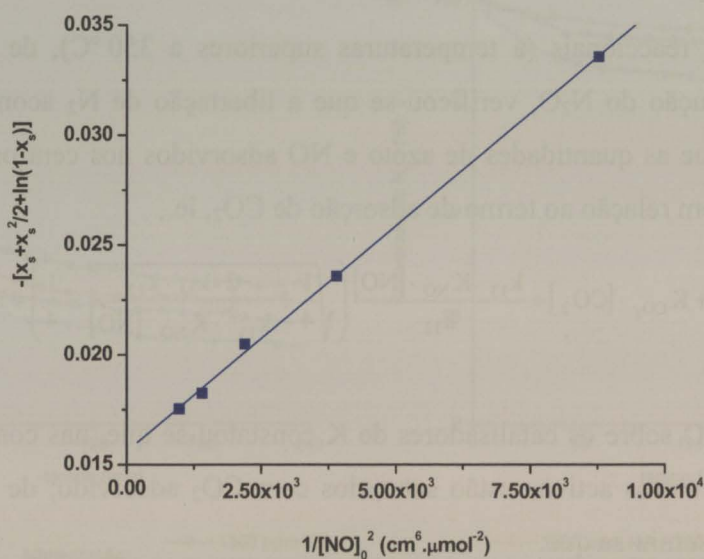


Figura 5.40 - Valor de  $-\ln(1-x_s) + x_s + x_s^2/2$ , a 350 °C, em função do inverso do quadrado da concentração de NO na alimentação (dados da Figura 5.37).

*Efeito da temperatura*

Na Figura 5.41 apresentam-se as curvas de conversão de NO obtidas a diferentes temperaturas.

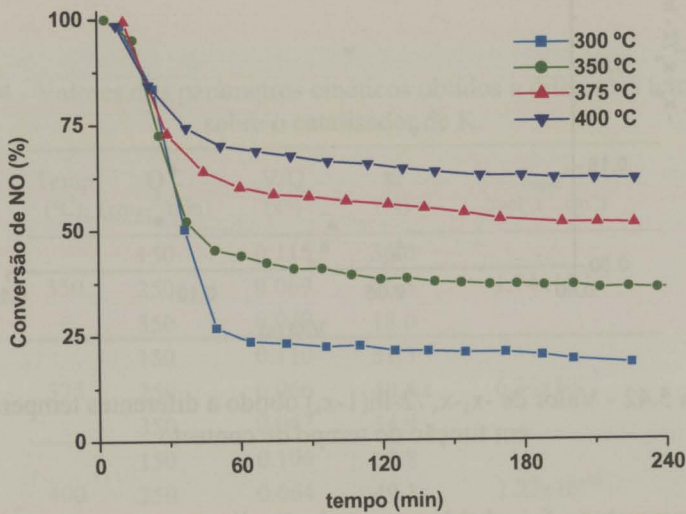


Figura 5.41 - Curvas de conversão de NO, obtidas a diferentes temperaturas, sobre o catalisador monometálico de K contendo 5 % de metal.

Com o aumento da temperatura de reacção foi observado um aumento da conversão e uma diminuição do período inicial de elevada actividade. A conversão aumentou com a temperatura, pois não só aumentou a velocidade de dissociação do NO (Eq. 5.61), como também tendeu a diminuir o termo de adsorção de  $\text{CO}_2$  no denominador da Eq. 5.103. Por outro lado, quanto maior a temperatura mais rápida é a acumulação de oxigénio no catalisador e portanto menor o período inicial de elevada actividade e o atraso na libertação de  $\text{CO}_2$ .

Foi então analisado o efeito do tempo de contacto ( $V/Q$ ) na conversão obtida a diferentes temperaturas, e a Eq. 5.104 foi ajustada aos pontos experimentais de forma a determinar o valor de  $k_{ap/K}$  (Eq. 5.105) em função da temperatura.

$$k_{ap/K} = \frac{k_{11} \cdot K_{NO} \cdot [M_T]^2}{K_{CO_2}^2} \quad (\text{Eq. 5.105})$$

Na Figura 5.42 apresenta-se o valor de  $-x_s - x_s^2/2 - \ln(1-x_s)$  em função do tempo de contacto ( $V/Q$ ), para diferentes temperaturas de reacção.

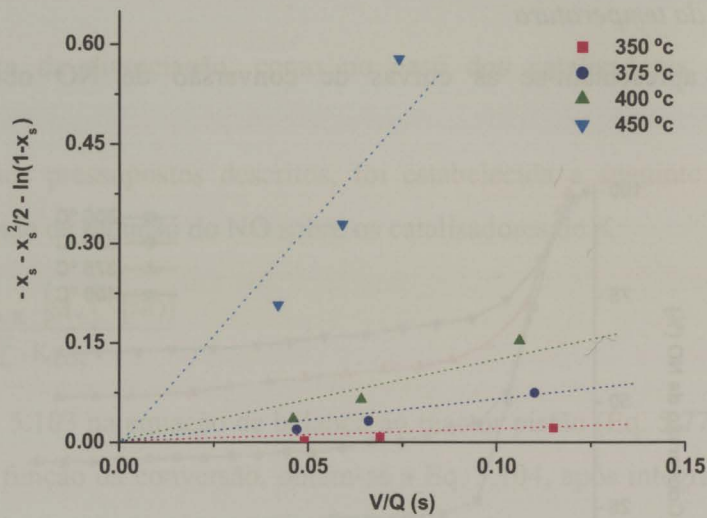


Figura 5.42 - Valor de  $-x_s - x_s^2/2 - \ln(1-x_s)$  obtido a diferentes temperaturas, em função do tempo de contacto.

Para cada temperatura foi obtida uma relação linear entre  $-x_s - x_s^2/2 - \ln(1-x_s)$  e  $V/Q$ ; a partir do correspondente declive foi determinado o valor de  $k_{ap/K}$ .

Por forma a calcular o valor da energia de activação aparente (Eq. 5.106), os valores de  $k_{ap/K}$  obtidos a diferentes temperaturas foram ajustados a uma expressão do tipo da equação Eq. 5.87.

$$E_{ap/K} = E_{dis/K} + \Delta H_{N_2O/K} - 2 \Delta H_{CO_2/K} \quad (\text{Eq. 5.106})$$

Na (Figura 5.43) representa-se  $\ln(k_{ap/K})$  em função do inverso da temperatura de reacção.

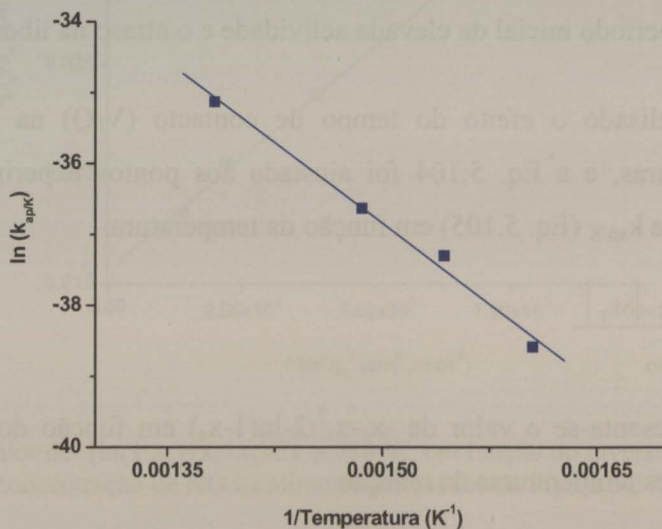


Figura 5.43 - Valor de  $\ln(k_{ap/K})$  em função do inverso da temperatura de reacção.

A partir do declive da linha recta ajustada foi então determinada uma energia de activação aparente.

Na Tabela 5.4 apresentam-se os valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas.

Tabela 5.4 - Valores dos parâmetros cinéticos obtidos a diferentes temperaturas sobre o catalisador de K.

Temp (°C)	Q (cm <sub>PT</sub> <sup>3</sup> /min)	V/Q (s <sup>-1</sup> )	x <sub>s</sub> (%)	k <sub>ap/k</sub> <sup>a</sup> (mol <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .cm <sup>-6</sup> )	
350	150	0.115	36.0	1.74x10 <sup>-17</sup>	
	250	0.069	26.5		
	350	0.049	18.0		
375	150	0.110	51.3	6.34x10 <sup>-17</sup>	
	250	0.066	40.5		
	350	0.047	34.9		
400	150	0.106	61.8	1.23x10 <sup>-16</sup>	
	250	0.064	49.3		
	350	0.046	41.6		
450	200	0.074	82.5	5.57x10 <sup>-16</sup>	
	250	0.059	73.8		
	350	0.042	66.5		
-E <sub>ap/K</sub> /R <sup>b</sup>	1.52x10 <sup>4</sup>	E <sub>ap/K</sub> (kcal/mol)		30.2	
lna <sup>b'</sup>	-14.0	a <sub>ap/K</sub> (mol <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .cm <sup>-6</sup> )		7.88x10 <sup>-7</sup>	
		a <sub>ap/K</sub> '=a <sub>ap/K</sub> /[M <sub>T</sub> ] <sup>2</sup> (s <sup>-1</sup> )		7.24x10 <sup>8</sup>	
[NO] <sub>0</sub> (mol/cm <sub>PT</sub> <sup>3</sup> )	[M <sub>T</sub> ] (mol <sub>PT</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	D <sub>K</sub> <sup>c</sup>	Y <sub>K</sub> (massa)	ρ <sub>cat</sub> (g/cm <sup>3</sup> <sub>cat</sub> )	M <sub>K</sub> (g/mol)
4.46x10 <sup>-8</sup> (1000 ppm)	3.72x10 <sup>-5</sup>	0.042	0.05	0.692	39.0983

<sup>a</sup> declive das linhas ajustadas na Figura 5.42;

<sup>b</sup> declive das linhas ajustadas na Figura 5.43; <sup>b'</sup> correspondente ordenada na origem;

<sup>c</sup> resultado de dispersão obtido no Capítulo 4.

### Lei de velocidade

Tendo em conta os resultados obtidos, foi então estabelecida a seguinte lei de velocidade, para a redução do NO sobre os catalisadores de K:

$$v = \frac{k'_{ap/K} \cdot [M_T]^2 \cdot [NO]}{[CO_2]^2} \text{ mol}_{NO} \cdot s^{-1} \cdot cm^{-3} \quad (\text{Eq. 5.107})$$

$$k_{ap/K} = \frac{k_{ap/K}}{[M_T]^2} = 3.44 \times 10^5 \cdot \exp\left(\frac{1.65 \times 10^4}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. 5.108})$$

$$[M_T] = \frac{y_K \cdot D_K \cdot \rho_{cat}}{39.0983} \text{ mol}_K \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 5.109})$$

$y_K$  fracção mássica de K no catalisador,  $D_K$  a correspondente dispersão;  $\rho_{cat}$  a massa volúmica do catalisador.

Na Figura 5.17 podem ser comparados os resultados experimentais com as conversões, calculadas através das Eq. 5.107-5.109; a tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de  $\pm 20\%$ . Verifica-se que o modelo representa relativamente bem o processo.

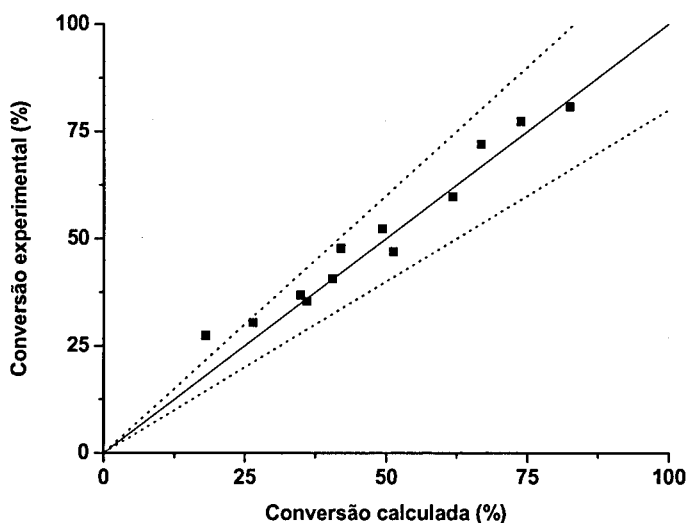


Figura 5.44 - Comparação entre as conversões experimentais e os valores calculados através do modelo cinético desenvolvido (Eq. 5.107-5.109). A tracejado representa-se uma linha correspondente a um erro relativo de  $\pm 20\%$ .

#### 5.3.2.4. Curvas de resposta transiente

Foram realizados ensaios de resposta transiente a variações em degrau na concentração de NO. As curvas obtidas foram analisadas de forma a verificar a adequação do mecanismo proposto.

Na Figura 5.45 comparam-se as curvas de resposta transiente obtidas sobre catalisadores mono e bimetalicos de Pt e/ou K, contendo 0.1 % de Pt e/ou 5 % de K (percentagens em massa); foram obtidas curvas significativamente diferentes sobre cada catalisador.

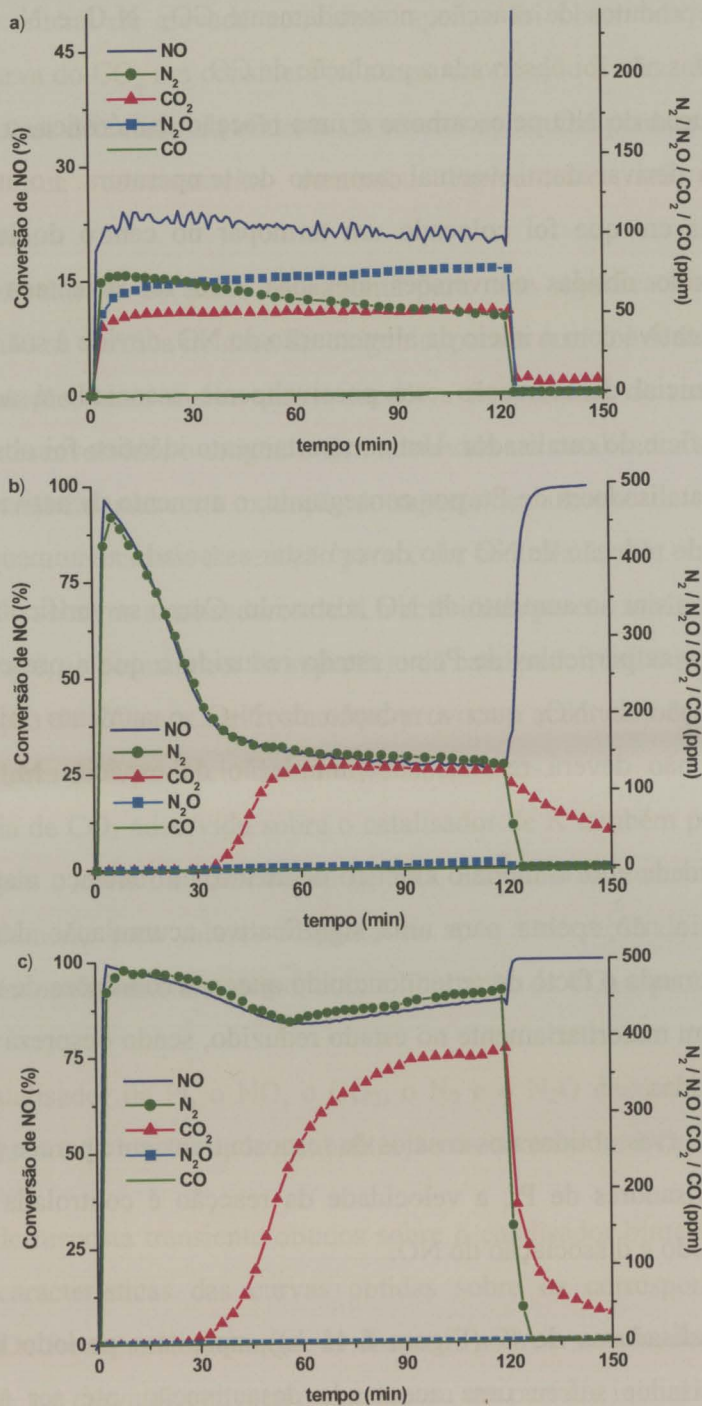


Figura 5.45 - Curvas de resposta transiente (conversão de NO e concentração de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) induzidas por variações em degrau na concentração de NO. a) catalisador contendo 0.1 % de Pt; b) catalisador contendo 5 % de K; c) catalisador bimetalico contendo 0.1 % de Pt e 5 % de K.

Sobre o catalisador de Pt (Figura 5.45 a)) parece existir um período de activação, em que a conversão aumenta gradualmente, sendo acompanhada por um aumento simultâneo da

concentração dos produtos de reacção, nomeadamente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Nas condições de reacção consideradas não foi observada a produção de  $\text{CO}$ .

Como a redução do  $\text{NO}$  pelo carbono é uma reacção exotérmica, o aumento inicial da actividade poderia derivar dum eventual aumento de temperatura. Foram então realizados ensaios reaccionais em que foi colocado um termopar no centro do leito de catalisador. Embora tenham sido obtidas conversões elevadas, não foi detectada uma variação de temperatura significativa com o início da alimentação do  $\text{NO}$ , devido à sua elevada diluição.

O período inicial de activação está possivelmente associado à acumulação de  $\text{NO}$  adsorvido na superfície do catalisador. Um comportamento idêntico foi observado na redução do  $\text{N}_2\text{O}$  sobre os catalisadores de  $\text{Pt}$ ; por conseguinte, o aumento da actividade observado no início dos ensaios de redução de  $\text{NO}$  não deverá estar associado ao aumento da concentração de espécies  $\text{M}_\text{N}$ , mas sim ao aumento do  $\text{NO}$  adsorvido. Como se verificou que a dissociação apenas ocorre sobre as partículas de  $\text{Pt}$  no estado reduzido e que a presença de  $\text{O}_2$  tende a inibir, quer a redução do  $\text{NO}$ , quer a redução do  $\text{N}_2\text{O}$ , o aumento inicial da actividade catalítica também não deverá resultar da acumulação de espécies  $\text{M}_\text{O}$  na superfície do catalisador.

Em conformidade com o modelo cinético deduzido, um balanço material efectuado ao azoto e ao oxigénio não aponta para uma significativa acumulação destes elementos no catalisador, corroborando o facto de se ter concluído que, nas condições de reacção, os centros activos se encontram maioritariamente no estado reduzido, sendo desprezável a concentração das espécies adsorvidas.

A forma das curvas obtidas nos ensaios de resposta transiente parece portanto confirmar que, sobre os catalisadores de  $\text{Pt}$ , a velocidade da reacção é controlada por uma reacção superficial envolvendo a dissociação do  $\text{NO}$ .

Sobre os catalisadores de  $\text{K}$  (Figura 5.45 b)), após um período inicial de elevada actividade, o catalisador sofreu uma acentuada desactivação, até ser atingido um nível pseudoestacionário de conversão mais baixo; não foi observada a produção de  $\text{N}_2\text{O}$ , e também não foi detectada a formação de  $\text{CO}$ , tal como sobre o catalisador de  $\text{Pt}$ .

Os perfis dos diferentes produtos da reacção ( $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ ) apresentam um padrão bastante distinto entre si. Contrariamente à curva do  $\text{CO}_2$ , o perfil de libertação de  $\text{N}_2$  acompanhou a curva de conversão.

No período inicial de elevada actividade apenas foi observada a libertação de  $N_2$ , apresentando a curva do  $CO_2$  um considerável atraso em relação à curva de conversão. O  $CO_2$  apenas começou a ser detectado no efluente do reactor após uma perda parcial da actividade; em seguida a sua concentração aumentou rapidamente até atingir um valor pseudo-estacionário.

Um balanço material ao azoto não aponta para uma significativa adsorção de NO e azoto; o mesmo não se verifica no caso do oxigénio, para o qual foi deduzida a ocorrência de uma certa acumulação, tanto maior quanto menor a temperatura de reacção. Com base no modelo cinético desenvolvido, o oxigénio fica adsorvido no catalisador sob a forma de  $CO_2$ , podendo ocorrer também uma certa oxidação do suporte de carbono.

Enquanto que a velocidade da reacção parece ser controlada pela dissociação do NO nos catalisadores de Pt, sobre os catalisadores de K a actividade parece ser limitada pela dessorção do  $CO_2$  formado que, ao permanecer na superfície do catalisador, inibe a actividade catalítica.

A acumulação de  $CO_2$  nos centros activos provoca a acentuada desactivação observada sobre os catalisadores de K no início dos ensaios isotérmicos.

A existência de  $CO_2$  adsorvido sobre o catalisador de K também pode ser inferida pela curva de  $CO_2$ , após o corte da alimentação de NO. Enquanto as concentrações de NO e  $N_2$  diminuíram rapidamente para valores desprezáveis após a alteração da alimentação, a curva de  $CO_2$  apresentou novamente um atraso, com a libertação de  $CO_2$  a prolongar-se por mais de 30 min.

Sobre o catalisador de Pt, o NO, o  $CO_2$ , o  $N_2$  e o  $N_2O$  deixaram rapidamente de ser detectados no efluente do reactor após a substituição da corrente de NO por He.

Os perfis de resposta transiente obtidos sobre o catalisador bimetálico (Figura 5.45 c)) apresentam as características das curvas obtidas sobre os correspondentes catalisadores monometálicos. De forma análoga ao que se observou sobre o catalisador de K, não ocorreu a formação de  $N_2O$ , e a curva de conversão apresentou um período inicial de elevada actividade durante o qual não foi detectado  $CO_2$ . Após este período inicial de elevada actividade foi igualmente registada uma certa desactivação, ainda que de menor intensidade que a verificada sobre o catalisador monometálico de K. Após o início da libertação do  $CO_2$ , passou-se a registar um ligeiro aumento gradual da conversão, semelhante ao verificado no início do ensaio sobre o catalisador monometálico de Pt.

A distribuição de produtos, obtida em ensaios de reacção a temperatura programada (Capítulo 4), também aponta para a existência de diferentes etapas controlantes na redução do NO sobre os catalisadores de Pt e K. Na Figura 5.46 compara-se a distribuição de produtos obtida sobre um catalisador monometálico de Pt e K, contendo respectivamente 0.1 % e 5 % de metal.

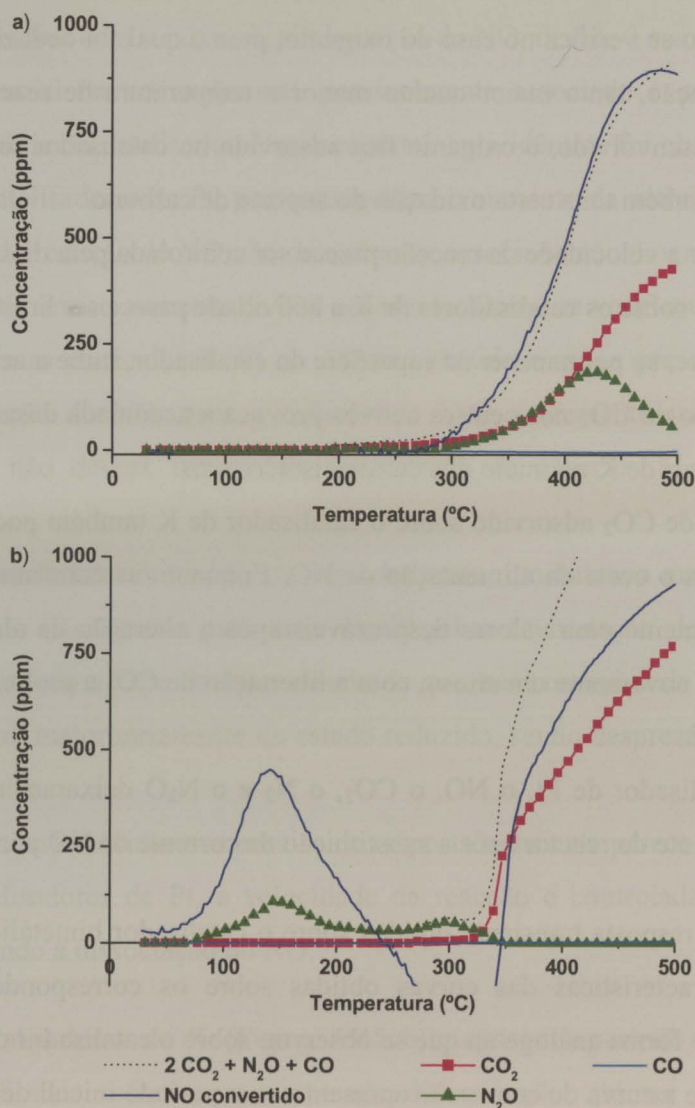


Figura 5.46 - Distribuição de produtos obtida nos ensaios de redução de NO a temperatura programada, sobre catalisadores monometálicos de Pt e K.  
a) catalisador de 0.1 % de Pt; b) catalisador de 5 % de K.

Os principais produtos da redução do NO pelo carbono são N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, embora seja observada a formação de N<sub>2</sub>O a baixas temperaturas (até 340 °C) sobre o catalisador de K, e a temperaturas mais elevadas (acima de 300 °C) sobre o catalisador de Pt. Durante os ensaios

não foi detectada a libertação de O<sub>2</sub>, e a formação de CO foi apenas registada a temperaturas elevadas e em quantidades reduzidas. Por conseguinte, o CO<sub>2</sub> é o principal produto oxigenado das reacções.

A dissociação do NO começou a ocorrer a cerca de 60 °C sobre o catalisador de K, sendo apenas acompanhada pela libertação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. Por sua vez, a formação de CO<sub>2</sub> foi apenas detectada a temperaturas superiores a 320 °C. Desta forma, entre 60 e 320 °C, a dissociação do NO foi acompanhada pela acumulação de oxigénio no catalisador. Illán-Gómez *et al.* [76, 77] e García-García *et al.* [98] também observaram um atraso na libertação de CO<sub>2</sub> durante a redução do NO pelo carbono sobre catalisadores de K.

Por forma a evidenciar o balanço ao oxigénio na Figura 5.46, foi representada uma linha correspondente ao somatório dos produtos contendo oxigénio: CO+N<sub>2</sub>O+2CO<sub>2</sub>. A concentração de CO<sub>2</sub> foi duplicada, tendo em conta a estequiometria da reacção. O equilíbrio estequiométrico para o oxigénio é então traduzido pela intersecção da linha de NO convertido, com a linha CO+N<sub>2</sub>O+2CO<sub>2</sub>.

Como a velocidade de reacção é controlada pela dissociação do NO nos catalisadores de Pt (Figura 5.46 a)), a curva dos produtos oxigenados acompanhou a curva de conversão, contrariamente ao observado sobre o catalisador de K (Figura 5.46 b)), cuja actividade se verificou ser limitada pela dessorção do CO<sub>2</sub>.

Sobre o catalisador de K (Figura 5.46 b)), entre ~ 250 e 350 °C, foi observada a formação de N<sub>2</sub>O e a dessorção de uma quantidade significativa de NO, sendo registadas no efluente do reactor concentrações de NO superiores à alimentada. Com base na dessorção do NO, infere-se que a baixas temperaturas, ocorre adicionalmente a adsorção de NO no catalisador, possivelmente sob a forma de nitratos e/ou nitritos, cuja decomposição térmica ocorre à volta dos 250-350 °C. De facto, vários trabalhos referem a formação de nitritos e nitratos sobre adsorventes de carvão activado impregnados com KOH [141, 167, 171].

No modelo cinético deduzido para a redução do NO sobre os catalisadores de K foi desprezado o termo de adsorção do NO, apesar dos ensaios de reacção a temperatura programada revelaram a ocorrência de uma considerável adsorção de NO. No entanto, na gama de temperaturas em que foi efectuado o estudo cinético da redução do NO sobre os catalisadores de K (350-450 °C), esta simplificação parece aceitável, tendo em conta a temperatura de decomposição térmica dos nitratos, e a gama de temperaturas em que foi observada a dessorção do NO nos ensaios de reacção a temperatura programada (250-345 °C).

Para além do bom ajuste dos pontos experimentais ao modelo cinético, os ensaios de resposta transiente sobre os catalisadores de K também não apontaram para uma significativa adsorção do NO nas condições de reacção consideradas.

Como constatado através dos ensaios de redução de NO a temperatura programada, sobre os catalisadores de K a dissociação do NO ocorre mesmo a baixas temperaturas, e portanto o correspondente termo de adsorção tende a ser desprezável; desde que existam centros activos livres, e a transferência de oxigénio do metal para o suporte seja rápida, o NO será preferencialmente dissociado, e não oxidado a nitritos e nitratos. Desta forma, o termo de adsorção de NO apenas se torna significativo a baixas temperaturas e na presença de elevadas concentrações de NO.

#### 5.3.2.5. Dessorção a temperatura programada

Na Figura 5.47 comparam-se os perfis TPD-NO obtidos após reacção a 350 °C sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt. Na mesma figura incluem-se ainda os correspondentes perfis obtidos sobre o suporte de carbono não impregnado.

Sobre o catalisador monometálico de Pt foi apenas detectada a libertação de uma quantidade residual de NO (inferior a 8 ppm) a temperaturas inferiores a 400 °C. Sobre os catalisadores contendo K foi observada a desorção de NO entre cerca de 220 e 380 °C; tendo em conta esta gama de temperaturas, a libertação de NO está possivelmente associada à decomposição térmica de nitratos e nitritos, pois nestes ensaios deixou-se arrefecer a amostra em contacto com a mistura reaccional contendo uma elevada concentração de NO (0.5 % em volume).

Comparando os perfis de NO obtidos sobre o catalisador monometálico de K e sobre o catalisador bimetalico verifica-se que, embora a dispersão do K na formulação bimetalica seja superior (Capítulo 4), sobre o catalisador monometálico foi registada a desorção de uma maior quantidade de NO; sobre o catalisador bimetalico foi ainda inferida a redução de uma importante fracção do NO adsorvido, sendo observada a libertação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Desta forma, conclui-se que a adição de Pt ao catalisador de K tende a diminuir a formação de nitratos sobre o K.

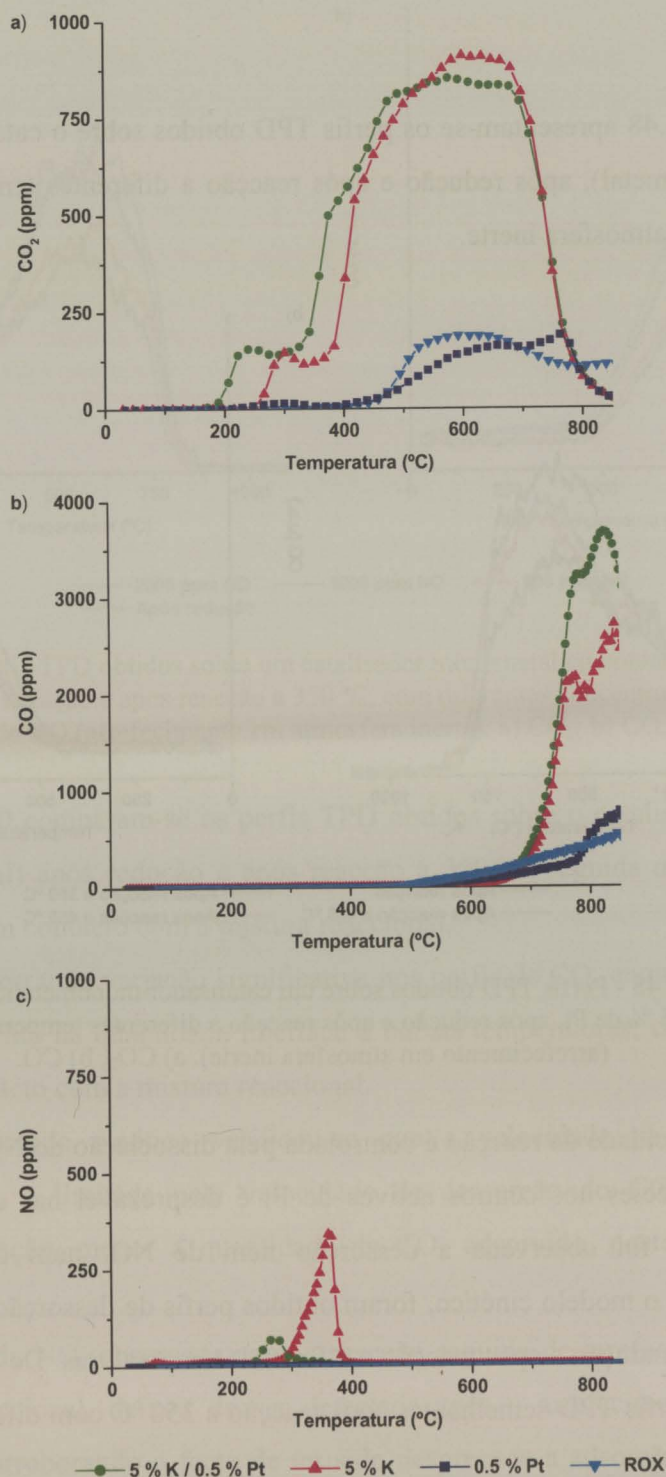


Figura 5.47 - Perfis TPD-NO obtidos sobre o suporte de carvão activado e sobre catalisadores mono e bimetalicos, contendo 5 % de K e/ou 0.5 % de Pt (arrefecimento em contacto com a mistura reaccional). a) CO<sub>2</sub>; b) CO; c) NO.

Comparativamente aos perfis TPD obtidos sobre o suporte não impregnado, para os catalisadores foi observado um aumento nos picos de CO e CO<sub>2</sub>, revelando a ocorrência de

um intensa oxidação do carvão, após a introdução dos metais e contacto com a mistura reaccional.

Na Figura 5.48 apresentam-se os perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de Pt (0.5 % em metal), após redução e após reacção a diferentes temperaturas, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte.

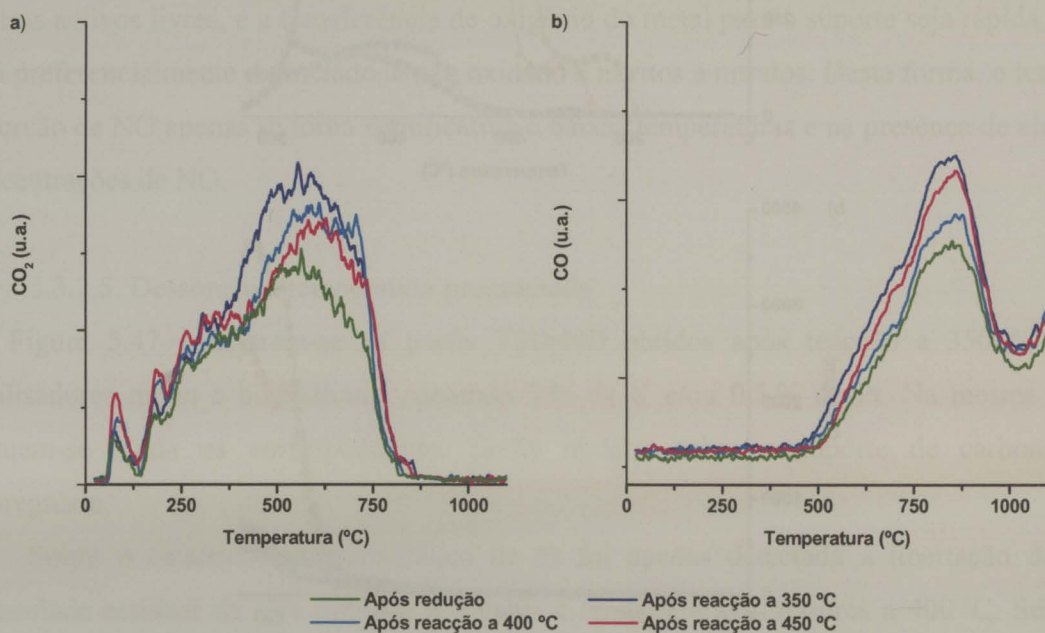


Figura 5.48 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt, após redução e após reacção a diferentes temperaturas (arrefecimento em atmosfera inerte). a)  $\text{CO}_2$ ; b) CO.

Como a velocidade da reacção é controlada pela dissociação do NO, e como a adsorção das diferentes espécies nos centros activos de Pt é desprezável nas condições de reacção consideradas, não foi observada a dessorção nem de NO, nem de  $\text{N}_2\text{O}$  ou  $\text{N}_2$ . Em conformidade com o modelo cinético, foram obtidos perfis de dessorção idênticos para o CO e para o  $\text{CO}_2$  após redução e após reacção a diferentes temperaturas. De forma análoga, foram também obtidos perfis TPD semelhantes após reacção a 350 °C com diferentes concentrações de NO (Figura 5.49).

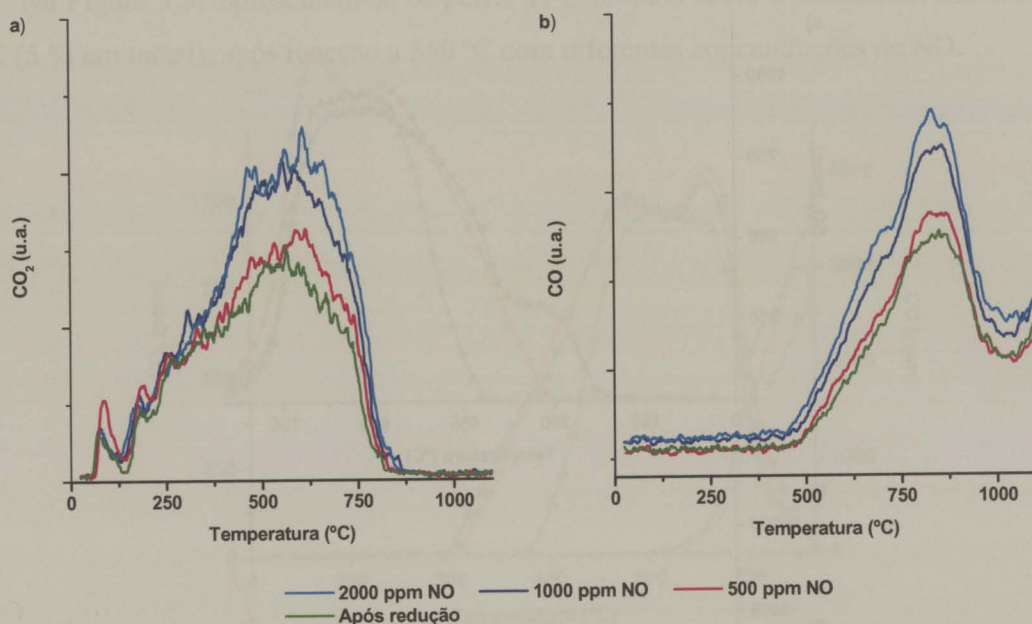


Figura 5.49 - Perfis TPD obtidos sobre um catalisador monometálico contendo 0.5 % de Pt, após redução e após reacção a 350 °C, com diferentes concentrações de NO (arrefecimento em atmosfera inerte). a) CO<sub>2</sub>; b) CO.

Na Figura 5.50 comparam-se os perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de K (5 % em metal) após redução e após reacção a 350 °C, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte e em contacto com a mistura reaccional.

Não se verificou uma variação significativa nos perfis de CO, enquanto para o CO<sub>2</sub> foi observado um aumento na quantidade libertada a baixas temperaturas, com a diminuição da temperatura de contacto com a mistura reaccional.

Através do estudo cinético verificou-se que a velocidade da reacção, sobre os catalisadores de K, é limitada pela velocidade de dessorção do CO<sub>2</sub>. Quanto maior a temperatura de reacção, menor a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido, posteriormente libertado durante o TPD.

A dessorção de NO, observada após a reacção seguida de arrefecimento em contacto com a mistura reaccional, deixou de ser detectada após o arrefecimento da amostra em atmosfera inerte, corroborando o facto de ter sido desprezada a adsorção do NO no modelo cinético proposto.

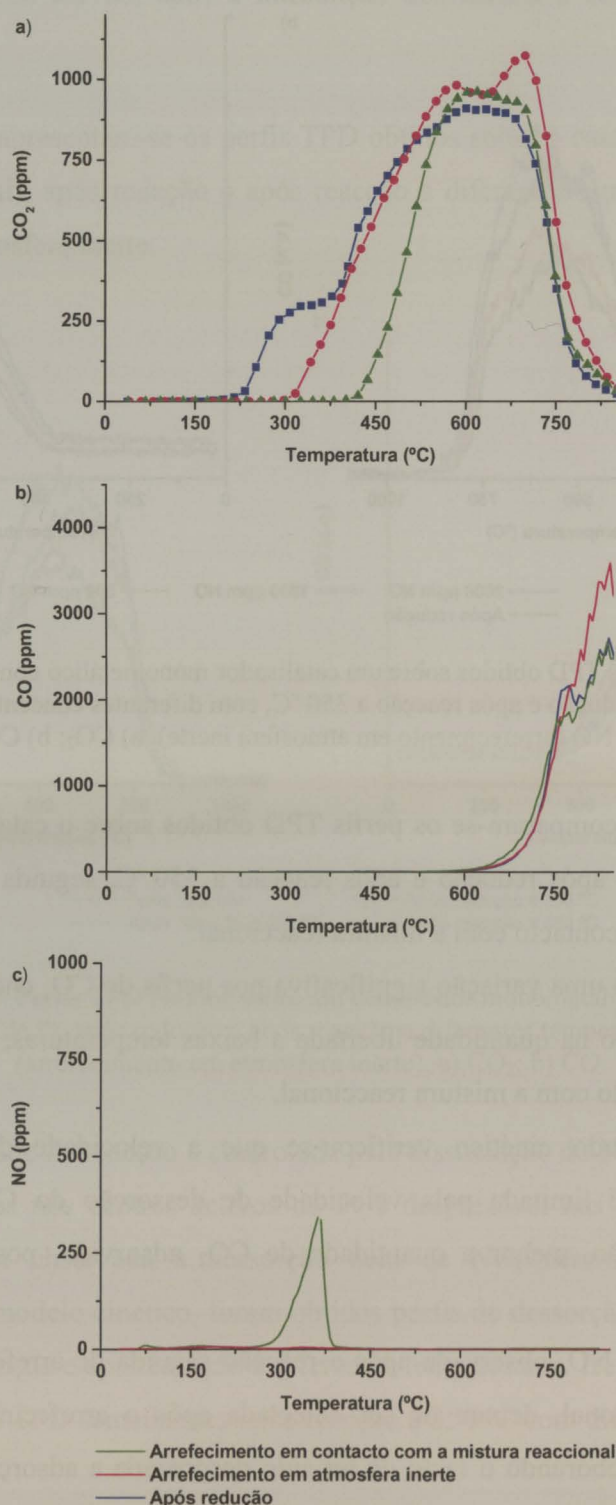


Figura 5.50 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico contendo 5 % de K após redução e após reacção a 350 °C, seguida de arrefecimento em atmosfera inerte e em contacto com a mistura reaccional. a) CO<sub>2</sub>; b) CO; c) NO.

Na Figura 5.51 apresentam-se os perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de K (5 % em metal), após reacção a 350 °C com diferentes concentrações de NO.

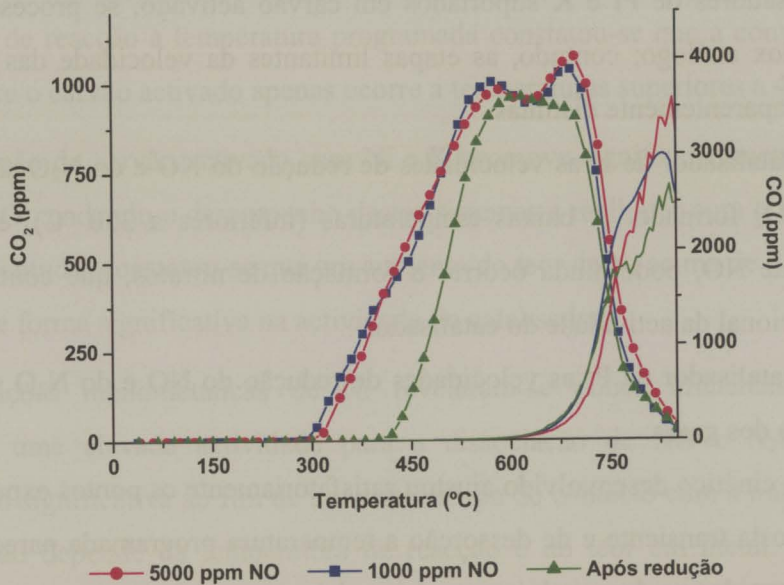


Figura 5.51 - Perfis TPD obtidos sobre o catalisador monometálico de K, contendo 5 % em metal, após reacção a 350 °C com diferentes concentrações de NO (arrefecimento em atmosfera inerte).

Em nenhum dos ensaios foi detectada a dessorção de NO ou N<sub>2</sub>. Independentemente da concentração de NO alimentada, foram obtidos perfis TPD de CO e CO<sub>2</sub> idênticos. No modelo cinético, assumiu-se que, nas condições da reacção, os centros activos de K estão saturados com CO<sub>2</sub> adsorvido. Nesta conformidade, a quantidade de CO<sub>2</sub> posteriormente libertado durante o TPD depende apenas da temperatura de reacção e do teor de K no catalisador.

#### 5.4. CONCLUSÕES

O estudo cinético e mecanístico desenvolvido aponta para que a redução do NO e do N<sub>2</sub>O, sobre os catalisadores de Pt e K suportados em carvão activado, se processe segundo um mecanismo redox análogo; contudo, as etapas limitantes da velocidade das reacções sobre cada metal são aparentemente distintas.

Sobre o catalisador de K as velocidades de redução do NO e do N<sub>2</sub>O são inibidas pela adsorção do CO<sub>2</sub> formado. A baixas temperaturas (inferiores a 350 °C), e para elevadas concentrações de NO, pode ainda ocorrer a formação de nitratos, que contribui para uma diminuição adicional da actividade do catalisador.

Sobre o catalisador de Pt as velocidades de redução do NO e do N<sub>2</sub>O são controladas pela dissociação dos gases.

O modelo cinético desenvolvido ajustou satisfatoriamente os pontos experimentais, e os ensaios de resposta transiente e de dessorção a temperatura programada parecem corroborar as hipóteses assumidas no desenvolvimento do modelo.

## CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

### 6.1. CONCLUSÕES GERAIS

- Em ensaios de reacção a temperatura programada constatou-se que a conversão do NO e do N<sub>2</sub>O sobre o carvão activado apenas ocorre a temperaturas superiores a 400 °C.
- A impregnação do carvão activado com Ni e K promove significativamente a redução do NO e do N<sub>2</sub>O, tendendo o desempenho destes sistemas a melhorar com o aumento do teor de metais; contudo, constatou-se que um aumento do teor de Ni acima de 5.5 % deixa de se repercutir de forma significativa na actividade do catalisador.
- As formulações monometálicas de Ni revelaram-se pouco eficientes, pois embora apresentem uma elevada actividade para a dissociação de NO e N<sub>2</sub>O, sofrem uma desactivação significativa ao fim de um certo tempo de contacto com a mistura reaccional, cuja extensão depende da temperatura de reacção e do teor em metal. A desactivação sofrida pelos catalisadores de Ni não parece estar associada ao consumo de carbono, mas sim ao estado de oxidação do catalisador. Após desactivação, a actividade catalítica pode ser recuperada efectuando uma segunda redução dos catalisadores. Concluiu-se que o Ni<sup>0</sup> é a forma activa para a dissociação do NO e do N<sub>2</sub>O, e que durante a reacção ocorre a sua oxidação.
- A adição de K ao Ni aumenta consideravelmente a estabilidade dos catalisadores. Este aumento de estabilidade está associado a uma menor acumulação de oxigénio no catalisador, decorrente do facto do K promover a transferência de oxigénio e a sua posterior libertação sob a forma de CO<sub>2</sub>.
- Com o catalisador bimetálico Ni/K foi observada uma sinergia, quer na redução de NO, quer na redução de N<sub>2</sub>O, bem como na redução simultânea dos dois gases. O estudo da redução dos catalisadores sugere que esta sinergia resulta do facto do K promover a redução do Ni, ajudando a mantê-lo na forma activa Ni<sup>0</sup> e aumentando a resistência do catalisador à desactivação por oxidação. Os resultados obtidos apontam também para uma maior dispersão das fases activas na formulação bimetálica.
- A optimização dos teores dos metais, em termos de actividade e estabilidade, conduziu a um catalisador contendo 7 % de Ni e 5 % de K. Apesar dos resultados promissores obtidos na conversão de N<sub>2</sub>O, esta formulação Ni/K não se revelou eficiente para a redução simultânea de NO e N<sub>2</sub>O: abaixo dos 400 °C não foi possível manter níveis de conversão

de NO elevados, embora o desempenho do sistema melhore com o aumento da temperatura.

- Em ensaios isotérmicos, os sistemas monometálicos (Mn, Cu, Ni, Co, Ca e K) e ainda algumas formulações bimetálicas (Ni/Cu e Ni/K) revelaram uma desactivação mais ou menos acentuada, ao fim de algum tempo de contacto com a mistura reaccional. A análise da distribuição de produtos obtida nos ensaios reaccionais e a caracterização dos catalisadores através de ensaios de TPD e de DSC evidenciaram que a actividade do Ni e do Co é limitada pela transferência do oxigénio, sendo a desactivação observada resultante da oxidação do catalisador. A fraca actividade apresentada pelo Cu, Ca e Mn deriva também da fraca capacidade destes metais para a dissociação do NO. Devido à elevada eficiência do K para a dissociação do NO e para a transferência de oxigénio, os catalisadores contendo K foram os que revelaram um melhor desempenho, em particular o sistema Ni/K.
- Com base nos ensaios de reacção a temperatura programada, foi proposto um mecanismo genérico, contemplando o ciclo redox dos catalisadores. A dissociação do NO e a redução do óxido resultante pelo carbono são factores determinantes no desempenho dos catalisadores, sendo a importância relativa de cada um função da temperatura de reacção.
- Os sistemas monometálicos de Pt e Pd, embora tenham apresentado uma elevada actividade na redução de NO, revelaram uma fraca selectividade em N<sub>2</sub>, particularmente o catalisador de Pd, sobre o qual foi observada a produção de uma elevada quantidade de N<sub>2</sub>O.
- Estudos efectuados sobre o catalisador de Pt mostraram que a redução do NO ocorre segundo um processo de primeira ordem, e que a conversão aumenta com a temperatura e com o teor de metal; por sua vez, a selectividade em N<sub>2</sub> tende a diminuir com a concentração de NO, registando-se um rendimento máximo em N<sub>2</sub>O à volta dos 350 °C. Verificou-se ainda que a adição de N<sub>2</sub>O não afecta a conversão do NO, tendendo mesmo a aumentar a selectividade em N<sub>2</sub>.
- O catalisador de Pt foi combinado com o sistema Ni/K otimizado para a redução de N<sub>2</sub>O. Com esta formulação trimetálica (7 % Ni, 5 % K e 0.5 % Pt) foram mantidos elevados níveis de conversão simultânea de NO e N<sub>2</sub>O a 350 °C. No entanto, estudos posteriores revelaram que o sistema K/Pt permite obter níveis de conversão análogos aos obtidos sobre o sistema trimetálico.

- Ensaio de longa duração (17 horas) permitiram confirmar a elevada actividade e estabilidade do sistema K/Pt a temperaturas relativamente baixas (350 °C).
- Comparando a actividade dos catalisadores mono e bimetálicos de K/Pt com o mesmo teor em cada metal, constatou-se a existência de um efeito sinérgico, registando-se sobre os catalisadores bimetálicos níveis de conversão consideravelmente superiores à soma das conversões obtidas sobre os correspondentes catalisadores monometálicos. Esta sinergia entre a Pt e o K foi amplamente estudada, tendo sido explicada com base em diferentes efeitos associados às propriedades geométricas e electrónicas do sistema, bem como à participação simultânea dos dois metais no mecanismo das reacções. Este efeito sinérgico foi observado quer na redução de NO, quer na redução de N<sub>2</sub>O, bem como na redução simultânea dos dois gases; embora ocorra a diferentes temperaturas e para diferentes teores de Pt e K, apenas se verifica quando os dois metais se encontram em contacto íntimo, como nos catalisadores bimetálicos.
- Foi optimizado o teor de Pt e K; com uma formulação bimetálica contendo 5 % de K e 0.1 % de Pt são mantidos níveis de conversão simultânea de NO+N<sub>2</sub>O superiores a 95 % a 350 °C.
- Foi ainda estudado o efeito da química superficial do suporte, no desempenho dos catalisadores de Pt e K, tendo-se constatado que esta variável tem uma pequena influência na actividade dos catalisadores de K.
- O estudo cinético e mecanístico sugere que a redução do NO e do N<sub>2</sub>O pelo carbono, sobre os catalisadores de Pt e K, se processa segundo um mecanismo redox análogo; contudo as etapas limitantes da velocidade das reacções sobre cada metal são aparentemente distintas.
- Desenvolveu-se um modelo cinético que descreve relativamente bem os resultados experimentais.

## 6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

O estudo efectuado poderia ser complementado com o recurso a técnicas espectroscópicas *in situ*, tais como FTIR, difracção de raios X, XPS entre outras, por forma a identificar e estimar a proporção das diferentes fases presentes nos catalisadores, bem como os intermediários envolvidos em diferentes condições reaccionais.

Podia ser desenvolvido um estudo comparativo das modificações introduzidas na química superficial do carvão por reacção do carbono com o NO e com o N<sub>2</sub>O.

Apesar da elevada actividade apresentada pelos catalisadores bimetálicos de Pt e K, é ainda importante avaliar o seu desempenho na presença de alguns contaminantes normalmente presentes nos gases de escape das unidades de combustão, nomeadamente vapor de água e SO<sub>2</sub>. A presença deste último gás poderá afectar particularmente a actividade registada sobre o K, devido à eventual formação de sulfatos, enquanto que a presença de água pode levar à sinterização das espécies activas.

Seria também interessante avaliar a actividade dos catalisadores e o correspondente consumo de carbono na presença de agentes redutores externos, como hidrocarbonetos, H<sub>2</sub> ou CO.

Numa fase mais avançada, e caso os resultados obtidos na presença de contaminantes continuem a ser promissores, poderia justificar-se o desenvolvimento de catalisadores estruturados, à base de monolitos ou fibras de carbono.

## BIBLIOGRAFIA

1. Noel de Nevers, *Air Pollution Control Engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill International Editions, (2000).
2. Gabriele Centi e Siglinda Perathoner, *Catalysis and Sustainable (green) Chemistry*, *Catal. Today* 77 (2003) 287.
3. James A. Cusumano, *New technology and the environment; Catalysis is the key to cost-effective environmentally compatible technologies*, *CHEMTECH* August (1992) 482.
4. J. N. Armor, *Catalytic solutions to reduce pollutants*, *Catal. Today* 38 (1997) 163.
5. John N. Armor, *Environmental catalysis*, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 221.
6. Philippe R. Courty e Alain Chauvel, *Catalysis, the turntable for a clean future*, *Catal. Today* 29 (1996) 3.
7. François Garin, *Environmental catalysis*, *Catal. Today* 89 (2004) 255.
8. Henry C. Perkins, *Air Pollution*, McGraw-Hill, Tokyo (1974).
9. Robert Jennings Heinsohn e Robert Lynn Kabel, *Sources and Control of Air Pollution*, Prentice Hall, (1999).
10. *Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, Environmental Protection Agency, Report n° AP-42, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. I: Stationary Point and Area Sources, 1998.
11. Akira Tomita, *Suppression of nitrogen oxides emission by carbonaceous reductants*, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 53.
12. Freek Kapteijn, José Rodriguez-Mirasol e Jacob A. Moulijn, *Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide*, *Appl. Catal. B: Environ.* 9 (1996) 25.
13. *Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides*, Environment Protection Agency, Report n° EPA-600/8-82-06, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1982.
14. V. I. Pârvulescu, P. Grange e B. Delmon, *Catalytic Removal of NO*, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
15. Kenneth Wark e Cecil F. Warner, *Air Pollution: Its Origins and control*, 2<sup>nd</sup> Edition, (1981).
16. J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley, New York (1986).
17. *Nitrogen oxides, NO<sub>x</sub>, Emissions to air per industrial activity*, European Environmental Agency, EU, 2001.
18. M. Wojciechowska e S. Lomnicki, *Nitrogen oxides removal by catalytic methods*, *Clean Products and Processes* 1 (1999) 237.
19. K. Mark Thomas, *The release of nitrogen oxides during char combustion*, *Fuel* 76 (1997) 457.
20. John B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, MacGraw-Hill Book Company, New York (1988).
21. *Indicator Fact Sheet Signals 2001 - Chapter Air Pollution, AP2 Emissions of NO<sub>x</sub>*, European Environment Agency, EU, 2001.
22. H. Bosch e F. Janssen, *Catalytic reduction of nitrogen oxides-a review on the fundamentals and technology*, *Catal. Today* 2 (1988) 369.

23. J. N. Armor, *Catalytic removal of nitrogen oxides: where are the opportunities?*, Catal. Today 26 (1995) 99.
24. Marcel Nicolet, *Etude des réactions chimiques de l'ozone dans la stratosphère*, Institut Royal Météorologique de Belgique, Bruxelles (1978).
25. Raymond Chang, *Química*, 5ª Edição, McGraw-Hill, (1994).
26. Yuejin Li e John Armor, *Simultaneous catalytic removal of nitric oxide and nitrous oxide*, Appl. Catal. B: Environ. 3 (1993) 55.
27. Mark H. Thiemens e William C. Troglor, *Nylon Production: An Unkonwn Source of Atmospheric Nitrous Oxide*, Science 251 (1991) 932.
28. B. Delmon, *How to reduce the greenhouse effect, and a few other questions concerning catalysis*, Appl. Catal. B: Environ. 1 (1992) 139.
29. Hermann W. Bange, *Global Change - It's not a gas*, Nature 408 (2000) 301.
30. J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Scoffel e J. A. Moulijn, *Formation an control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production Where do we stand today?*, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 117.
31. *Total EU emissions of nitrous oxide*, European Environment Agency, EU, 1998.
32. *Dinitrogenoxide (N<sub>2</sub>O), Emissions to air per industrial activity*, European Environment Agency, EU, 2001.
33. Noel W. Cant, Dennys E. Angove e Dean C. Chambers, *Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust stream over rhodium, platinum and palladium catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. 17 (1998) 63.
34. Gabriele Centi, Siglinda Perathoner e Francesco Vazzana, *Catalytic control of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases*, CHEMTECH (1999) 48.
35. M. Koebel, M. Elsener e G. Madia, *Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO<sub>2</sub> at low Temperatures*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 52.
36. G. Centi, G. Fornasari, C. Gobbi, M. Livi, F. Trifirò e A. Vaccari, *NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts based on hydrotalcite Effect of Cu in promoting resistance to deactivation*, Catal. Today 73 (2002) 287.
37. J. C. Frost e G. Smedler, *Control of NO<sub>x</sub> emissions in diesel powered light vehicles*, Catal. Today 26 (1995) 207.
38. *Climate change*, European Environment Agency, 1998.
39. EU Concil Directive 2001/81/CE of 23 October 2001.
40. *Ligação dos Mecanismos de Quioto ao Regime de Comércio de Licenças de Emissão da UE*, 2004.
41. V. I. Pârvulescu, M. A. Centeno, O. Dupont, R. Bârjega, R. Ganea, B. Delmon e P. Grange, *Effect of the support upon the behavior of Cu on NO decomposition exemplified on Cu-ZSM-5 containing Zr*, Catal. Today 54 (1999) 507.
42. François Garin, *Mechanism of NO<sub>x</sub> decomposition*, Applied Catalysis A:General 222 (2001) 183.
43. Masakazu Iwamoto, *Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen Progress in 1994*, Catal. Today 29 (1996) 29.
44. Masakazu Iwamoto, Masanori Nakamura, Hiromi Nagano, Shuichi Kagawa e Tetsuro Seiyama, *Evidences for the presence of extra frame-work oxygen species in particular metal-ion-exchanged Y zeolites*, J. Phys. Chem. 86 (1982) 153.

45. Hiromi Yamashita, Akira Tomita, Hajime Yamada, Takashi Kyotani e Ljubisa R. Radovic, *Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxide with Chars*, Energy Fuels 7 (1993) 85.
46. Hiromi Yamashita, Hajime Yamada e Akira Tomita, *Reaction of nitric oxide with metal-loaded carbon in the presence of oxygen*, Appl. Catal. 78 (1991) L1.
47. Takeshi Tabata, Mikako Kokitsu e Osamu Okada, *Study on patent literature of catalysts for a new NO<sub>x</sub> removal process*, Catal. Today 22 (1994) 147.
48. Masakazu Iwamoto e Hidenori Yahiro, *Novel catalytic decomposition and reduction of NO*, Catal. Today 22 (1994) 5.
49. C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos e A. Guerrero-Ruiz, *Removal of NO over carbon supported cooper catalysts: I Reactivity of NO with graphite and activated carbon*, Carbon 34 (1996) 339.
50. M. Shelef, *Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with N-Free Reductants*, Chem. Rev. 95 (1995) 209.
51. Pio Forzatti, *Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis*, Appl. Catal. A: General 222 (2001) 221.
52. James C. Schlatter e Kathleen C. Taylor, *Platinum and palladium addition to supported rhodium catalysts for automotive emission control*, J. Catal. 49 (1977) 42.
53. M. Shelef, K. Otto e H. Gandhi, *The oxidation of CO by O<sub>2</sub> and NO on supported chromium oxide and metal oxide catalysts*, J. Catal. 12 (1968) 361.
54. R. Burch e P. J. Millington, *Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons under Lean-burn Conditions Using Supported Platinum Group Metal Catalysts*, Catal. Today 26 (1995) 185.
55. A. P. Walker, *Mechanistic studies of the selective reduction of NO<sub>x</sub> over Cu/ZSM-5 and related systems*, Catal. Today 26 (1995) 107.
56. A. Fritz e V. Pitchon, *The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis*, Appl. Catal. B: Environ. 13 (1997) 1.
57. Michael D. Amiridis, Corina Mihut, Marek Maciejewski e Alfons Baiker, *The Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Pt- and Ir-based catalysts*, Top. Catal. 28 (2004) 141.
58. Roald Brosius e Johan A. Martens, *Reaction mechanisms of lean-burn hydrocarbon SCR over zeolite catalysts*, Top. Catal. 28 (2004) 119.
59. R. Burch, J. A. Sullivan e T. C. Watling, *Mechanistic considerations for the reduction of NO<sub>x</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under lean-burn conditions*, Catal. Today 42 (1998) 13.
60. R. Burch, P. Fornasiero e T. C. Watling, *Kinetics and Mechanism of the Reduction of NO by n-Octane over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Lean-Burn Conditions*, J. Catal. 176 (1998) 204.
61. R. Burch e T. C. Watling, *The effect of sulphur on the reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under lean-burn conditions*, Appl. Catal. B: Environ. 17 (1998) 131.
62. M. J. Illán-Gómez, S. Brandán, C. Salinas-Martínez de Lecea e A. Linares-Solano, *Improvements in NO<sub>x</sub> reduction by carbon using bimetallic catalysts*, Fuel 80 (2001) 2001.
63. Isao Mochida, Miki Ogaki, Hiroshi Fujitsu, Yoshinobu Komatsubara e Shiro Ida, *Reduction of nitric oxide with activated PAN fibres*, Fuel 64 (1985) 1054.

64. M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea e J. M. Calo, *NO Reduction by Activated Carbons. 1. The Role of Carbon Porosity and Surface Area*, Energy Fuels 7 (1993) 146.
65. Indrek Aarna e Eric M. Suuberg, *A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction*, Fuel 76 (1997) 475.
66. Y. H. Li, G. Q. Lu e V. Rudolph, *The kinetics of NO and N<sub>2</sub>O reduction over coal chars in fluidised-bed combustion*, Chem. Eng. Sci. 53 (1998) 1.
67. J. Zawadzki, M. Wisniewski e K. Skowronska, *Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and NO-O<sub>2</sub> on the surface of carbons*, Carbon 41 (2003) 235.
68. Hsisheng Teng, Eric M. Suuberg e Joseph M. Calo, *Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon: The NO-Carbon Gasification Reaction*, Energy Fuels 6 (1992) 398.
69. K. Kaneko, N. Fukuzaki e S. Ozeki, *The concentrated NO dimer in micropores above room temperature*, Journal of Chemical Physics 87 (1987) 776.
70. Avelina García-García, María José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *Potassium-containing briquetted coal for the reduction of NO*, Fuel 76 (1997) 499.
71. Avelina García-García, María José Illán-gómez, Angel Linares-Solano e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *Thermal treatment effect on NO reduction by potassium-containing coal-briquettes and coal-chars*, Fuel Process. Technol. 61 (1999) 289.
72. Avelina García-García, María José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO<sub>x</sub> Reduction by Potassium-Containing Coal Briquettes. Effect of Preparation Procedure and Potassium Content*, Energy Fuels 16 (2002) 569.
73. M. J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano e C. Salinas-Martínez de Lecea, *NO<sub>x</sub> reduction by carbon supporting potassium-bimetallic catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. 25 (2000) 11.
74. M. J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea e A. Linares-Solano, *Potassium-Containing Coal Chars as Catalysts for NO<sub>x</sub> Reduction in the Presence of Oxygen*, Energy Fuels 12 (1998) 1256.
75. M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano e C. Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbon. 6. Catalysis by Transition Metals*, Energy Fuels 9 (1995) 976.
76. M. José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano, Ljubisa R. Radovic e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbon. 2. Catalytic Effect of Potassium*, Energy Fuels 9 (1995) 97.
77. M. José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano, Ljubisa R. Radovic e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbons. 3. Influence of Catalyst Loading on the Catalytic Effect of Potassium*, Energy Fuels 9 (1995) 104.
78. M. José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano, Ljubisa R. Radovic e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbons. 4. Catalysis by Calcium*, Energy Fuels 9 (1995) 112.
79. M. José Illán-Gómez, Angel Linares-Solano, Ljubisa R. Radovic e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbon. 5. Catalytic Effect of Iron*, Energy Fuels 9 (1995) 540.
80. M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L. R. Radovic e C. Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalysed and Catalysed Reaction*, Energy Fuels 10 (1996) 158.

81. M. J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Pinero, A. García-García, A. Linares-Solano e C. Salinas-Martínez de Lecea, *Catalytic NO<sub>x</sub> reduction by carbon supporting metals*, Appl. Catal. B: Environ. 20 (1999) 267.
82. A. Bueno-López, C. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, C. McRae e C. E. Snape, *Low-cost potassium containing char briquettes for NO<sub>x</sub> reduction*, Energy Fuels 16 (2002) 997.
83. Agustín Bueno-López, Avelina García-García, José Antonio Caballero e A. Linares-Solano, *Influence of potassium loading at different reaction temperatures on the NO<sub>x</sub> reduction process by potassium-containing coal pellets*, Fuel 82 (2003) 267.
84. Miguel A. Salas-Peregrin, Michel Primet e Hélène Pralialud, *Nitric oxide reduction over carbon-supported palladium catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. 8 (1996) 79.
85. Sónia A. Carabineiro, F. Brás Fernandes, Joaquim S. Vital, Ana M. Ramos e Isabel F. Silva, *Uncatalyzed and catalyzed NO and N<sub>2</sub>O reaction using various catalysts and binary barium mixtures supported on activated carbon*, Catal. Today 54 (1999) 559.
86. Sónia A. Carabineiro, F. Brás Fernandes, Ana M. Ramos, Joaquim Vital e Isabel F. Silva, *Vanadium as a catalyst for NO, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reaction with activated carbon*, Catal. Today 57 (2000) 305.
87. Sónia A. Carabineiro, F. Brás Fernandes, Joaquim S. Vital, Ana M. Ramos e Isabel M. Fonseca, *NO conversion using binary vanadium mixtures supported on activated carbon*, Appl. Catal. B: Environ. 44 (2003) 227.
88. Z. H. Zhu, L. R. Radovic e G. Q. Lu, *Effects of acid treatments of carbon on N<sub>2</sub>O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts*, Carbon 38 (2000) 451.
89. Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, Shoujun Liu e hongxian Niu, *Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature*, Fuel 79 (2000) 651.
90. C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos e A. Guerrero-Ruiz, *Removal of NO over carbon supported cooper catalysts: II evaluation of catalytic properties under different reaction conditions*, Carbon 34 (1996) 1509.
91. D. Mehandjiev, M. Khristova e E. Bekyarova, *Conversion of NO on Co-impregnated active carbon catalysts*, Carbon 34 (1996) 757.
92. M. Khristova e D. Mehandjiev, *Conversion of NO on a Ni impregnated-active carbon catalyst in the presence of oxygen*, Carbon 36 (1998) 1379.
93. Freek Kapteijn e Jacob A. Moulijn, *Kinetics of the potassium carbonate-catalysed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon*, Fuel 62 (1983) 221.
94. D. W. McKee, *Chemistry of Carbon*, Ed. Marcel Dekker, New York (1981), 1.
95. Z. H. Zhu e G. Q. Lu, *Catalytic Conversion of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> over potassium catalyst supported on activated carbon*, J. Catal. 187 (1999) 262.
96. Zhinghua Zhu, G. Q. Max Lu, Yahui Zhuang e Dixin Shen, *A comparative Study of N<sub>2</sub>O Conversion to N<sub>2</sub> over Co/AC and Cu/AC Catalysts*, Energy Fuels 13 (1999) 763.
97. Z. H. Zhu, S. Wang, G. Q. Lu e D. K. Zhang, *The role of carbon surface chemistry in N<sub>2</sub>O conversion to N<sub>2</sub> over Ni catalysts supported on activated carbon*, Catal. Today 53 (1999) 669.
98. Avelina García-García, Servando chinchón-Yepes, Angel Linares-Solano e Concepción Salinas-Martínez de Lecea, *NO Reduction by Potassium-Containing Coal Briquettes Effect of Mineral Matter content and Coal Rank*, Energy Fuels 11 (1997) 292.

99. Toshio Okuhara e Ken-ichi Tanaka, *Adsorption and reduction of nitrogen monoxide by potassium-doped carbon*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 82 (1986) 3657.
100. K. Miura, H. Nakagawa, R. Kitaura e T. Satoh, *Low-temperature conversion of NO to N<sub>2</sub> by use of a novel Ni loaded porous carbon*, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1623.
101. J. Zawadzki e M. Wisniewski, *Adsorption and decomposition of NO on carbon and carbon-supported catalysts*, Carbon 40 (2002) 119.
102. Francisco Rodríguez-Reinoso, *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*, Carbon 36 (1998) 159.
103. Shin'ichi Matsumoto, *DeNO<sub>x</sub> catalyst for automotive lean-burn engine*, Catal. Today 29 (1996) 43.
104. J. Ma, N. M. Rodriguez, M. A. Vannice e R.T.K. Baker, *Nitrous oxide decomposition and reduction over copper catalysts supported on various types of carbonaceous materials*, Top. Catal. 10 (2000) 27.
105. Z. H. Zhu, G. Q. Lu e R. T. Yang, *New insights into alkali catalysed gasification reactions of carbon: comparison of N<sub>2</sub>O reduction with carbon over Na and K Catalysts*, J. Catal. 192 (2000) 77.
106. Tatsuji Yamashita e Albert Vannice, *N<sub>2</sub>O Decomposition over Manganese Oxides*, J. Catal. 161 (1996) 254.
107. Conor P. Byrne, Ralph T. Yang, Zhong Hua Zhu e G. Q. Lu, *Role of Oxygen in the Nitrous Oxide/Carbon Reaction*, Journal of Physics and Chemistry 106 (2002) 2592.
108. Y. Lu, A. Jahkola, I. Hippinen e J. Jalovaara, *The emissions and control of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in pressurized fluidized bed combustion*, Fuel 71 (1992) 693.
109. J. Pérez-Ramírez, J. M. García-Cortés, F. Kapteijn, M. J. Illán-Gómez, A. Ribeira, C. Salinas-Martínez de Lecea e J. A. Moulijn, *Dual-bed catalytic system for NO<sub>x</sub>-N<sub>2</sub>O removal: a practical application for lean-burn deNO<sub>x</sub> HC-SCR*, Appl. Catal. B: Environ. 25 (2000) 191.
110. E. Auer, A. Freund, J. Pietsch e T. Tacke, *Carbons as supports for industrial precious metal catalysts*, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 259.
111. T. Wigmans, *Fundamentals and Practical Implications of Activated Carbon Production by Partial Gasification of Carbonaceous Materials*, em *Carbon and Coal Gasification*, Ed. J.L. Figueiredo e J.A. Moulijn, Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands (1986), 559.
112. Takashi Kyotani, *Control of pore structure in carbon*, Carbon 38 (2000) 269.
113. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas e J. J. M. Órfão, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37 (1999) 1379.
114. H. Grajek, A. Swiatkowski, Z. Witkiewicz, M. Pkula e S. Biniak, *Changes in the Surface Chemistry and Adsorptive Properties of Active Carbon Previously Oxidised and Heat-treated at Various Temperatures. I. Physicochemical Properties of the Modified Carbon Surfaces*, Adsorption Science & Technology 19 (2001) 565.
115. H. F. Stoeckli, *Microporous carbons and their characterization: The present state of the art*, Carbon 28 (1990) 1.
116. R. P. Bansal, J. Donnet e H. F. Stoeckli, *Active carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
117. M. Campanati, G. Fornasari e A. Vaccari, *Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*, Catal. Today 77 (2003) 299.

118. Francesco Pinna, *Supported metal catalysts preparation*, Catal. Today 41 (1998) 129.
119. M. C. Román-Martínez, D. Caorla-Amorós, A. Linares-Solano e C. Salinas-Martínez de Lecea, *TPD and TPR Characterization of Carbonaceous Supports and Pt/C Catalysts*, Carbon 31 (1993) 895.
120. H. E. van Dam e H. van Bekkum, *Preparation of Platinum Activated Carbon*, J. Catal. 131 (1991) 335.
121. J. M. Solar, C. A. Leon y Leon, K. Osseo-Asare e L. R. Radovic, *On the importance of the electrokinetic properties of carbons for their use as catalyst supports*, Carbon 28 (1990) 369.
122. C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón e F. Carrasco-Marín, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*, Carbon 38 (2000) 1995.
123. M. A. Fraga, E. Jordão, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria e J. L. Figueiredo, *Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites*, J. Catal. 209 (2002) 355.
124. P. Vinke, M. Van der Eijk, M. Verbree e A. F. Voskamp, *Modification of the Surface of a Gas-activated Carbon and a Chemically Activated Carbon with Nitric Acid, Hypochlorite and Ammonia*, Carbon 32 (1994) 675.
125. M. V. Lopez-Ramon, F. Stoekli, C. Moeno-Castilla e F. Carrasco-Marin, *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*, Carbon 37 (1999) 1215.
126. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso e C. Salinas-Martínez de Lecea, *The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support on Platinum Dispersion in Pt-Carbon Catalysts*, J. Catal. 115 (1989) 98.
127. L. R. Radovic e F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon Materials in Catalysis*, Ed. P.A. Throver, Marcel Dekker, New York (1997), 243.
128. M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Yamashita e M. Anpo, *Metal-support Interaction in Pt/C Catalysts. Influence of the Support Surface Chemistry and the Metal Precursor*, Carbon 33 (1995) 3.
129. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro e F. Rodríguez-Reinoso, *Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support*, Appl. Catal. A: General 150 (1997) 165.
130. H. P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, Carbon 32 (1994) 759.
131. C. Leon y Leon e L. R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. E.P.A. Throver, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1994), 213.
132. C. Ishizaki e I. Marti, *Surface oxide structures on a commercial activated carbon*, Carbon 19 (1981) 409.
133. Eugene Papier, Eric Guyon e Noel Perol, *Contribution to the study of the surface groups on carbons-II: Spectroscopic methods*, Carbon 16 (1978) 133.
134. Yoshinobu Otake e Robert G. Jenkins, *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*, Carbon 31 (1993) 109.
135. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski e A. Swiatkowaki, *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen*, Carbon 35 (1997) 1799.

136. Paul E. Fanning e M. Albert Vannice, *A DRIFT study of the formation of surface groups on carbon by oxidation*, Carbon 31 (1993) 721.
137. H. P. Boehm, *Chemical Identification of Surface Groups*, em *Adv. Catal.*, Ed. D.D. Eley, H. Pines e P.B. Weisz, Academic Press, New York (1966), 179.
138. Joong S. Noh e James A. Schwarz, *Effect of HNO<sub>3</sub> treatment on the surface acidity of activated carbons*, Carbon 28 (1990) 675.
139. H. P. Boehm, E. Diehl e W. Heck, Proc. 2<sup>nd</sup> London Carbon & Graphite Conference, UK, 1965, p. 369.
140. Hanns-Peter Boehm, *Surface oxides on carbon*, High Temperature-High Pressures 22 (1990) 275.
141. Young-Whan Lee e Dae-Ki Choi, *Surface Chemical Characterization Using AES/SAM and ToF-SIMS on KOH-Impregnated Activated Carbon by Selective Adsorption of NO<sub>x</sub>*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3337.
142. Eugene Papirer, Eric Guyon e Noel Perol, *Contribution to the study of the surface groups on carbons - II*, Carbon 16 (1978) 133.
143. A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma e F. Rodríguez-Reinoso, *Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties*, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 247.
144. Eugene Papier, Joseph Dentzer, Sheng Li e J. B. Donnet, *Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses*, Carbon 29 (1991) 69.
145. J. L. Figueiredo, J. Rivera-Utrilla e M. A. Ferro-Garcia, *Gasification of Active Carbons of Different Texture Impregnated with Nickel, Cobalt and Iron*, Carbon 25 (1987) 703.
146. Toshimitsu Suzuki, Hiroyuki Ohme e Yoshihisa Watanabe, *A Mechanism of Sodium-Catalysed CO<sub>2</sub> Gasification of Carbon Investigation by Pulse and TPD Techniques*, Energy Fuels 6 (1992) 336.
147. Yasukatsu Tamai, Haruo Watanabe e Akira Tomita, *Catalytic gasification of carbon with steam, carbon dioxide and hydrogen*, Carbon 15 (1977) 103.
148. M. Arlindo A. Matos, Fernando J. M. A. Pereira e João M. P. Ventura, *Kinetics of NO reduction by anthracite char in a fluidized bed reactor*, Fuel 69 (1990) 1435.
149. Carl R. F. Lund, *Nickel catalyst deactivation in the steam-carbon reaction*, J. Catal. 95 (1985) 71.
150. Mark E. Vincett, John A. Tsamopoulos e Carl R. F. Lund, *Carbon gasification by group VIII metal catalysts*, J. Catal. 126 (1990) 279.
151. Douglas W. McKee, *Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in water vapor and hydrogen*, Carbon 12 (1974) 453.
152. Luís M. S. Silva, *Técnicas Termoanalíticas na Caracterização de Catalisadores*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 1999.
153. Isao Mochida, Seiki Kismori, Motohiro Hironaka, Shizuo Kawano, Yuji Matsumura e Masaaki Yoshikawa, *Oxidation of NO into NO<sub>2</sub> over Active Carbon Fibers*, Energy Fuels 8 (1994) 1341.
154. S. G. Chen e R. T. Yang, *Mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification of graphite by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O studied by electron microscopy*, J. Catal. 138 (1992) 12.

155. S. G. Chen e R. T. Yang, *The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups vs Clusters (Particles)*, J. Catal. 141 (1993) 102.
156. Freek Kapteijn, Gert Abbel e Jacob A. Moulijn, *CO<sub>2</sub> gasification of carbon catalysed by alkali metals: Reactivity and mechanism*, Fuel 63 (1984) 1036.
157. Ljubisa R. Radovic, Philip L. Walker e Robert G. Jenkins, *Catalytic coal gasification: use of calcium versus potassium*, Fuel 63 (1984) 1028.
158. Clifford L. Spiro, Douglas W. McKee, Philip G. Kosky e Edward J. Lamby, *Comparison of effects of adding Boudouard catalysts before and after coal charring*, Fuel 63 (1984) 133.
159. A. Dandekar e M. A. Vannice, *Decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O over copper catalysts*, Appl. Catal. B: Environ. 22 (1999) 179.
160. Luís M. S. Silva, José M. Órfão e José L. Figueiredo, *Formation of two metal phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts*, Appl. Catal. A: General 209 (2001) 145.
161. A. F. Carley, S. D. Jackson, J. N. O'Shea e M. W. Roberts, *Oxidation states at alkali-metal-doped Ni(110)-O surfaces*, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 274.
162. Shaobin Wang e G. Q. (Max) Lu, *Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalysts supported on activated carbon*, Carbon 36 (1998) 283.
163. Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Nicolas Bion e Hideaki Hamada, *Alkali metal-doped cobalt oxide catalysts for NO decomposition*, Appl. Catal. B: Environ. 46 (2003) 473.
164. F. Frusteri, F. Arena, G. Calogero, T. Torre e A. Parmaliana, *Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry-reforming of methane*, Catal. Commun. 2 (2001) 49.
165. Francesco Arena, Francesco Frusteri e Adolfo Parmaliana, *Alkali promotion of Ni/MgO catalysts*, Appl. Catal. A: General 187 (1999) 127.
166. Young-Whan Lee, Dae-Ki Choi e Jin-Won Park, *Characterization of NO<sub>x</sub> Adsorption and Surface Chemistry on Impregnated Activated Carbon*, Sep. Sci. Technol. 37 (2002) 937.
167. Young-Whan Lee, Dae-Ki Choi e Jin-Won Park, *Performance of fixed-bed KOH impregnated activated carbon adsorber for NO and NO<sub>2</sub> removal in the presence of oxygen*, Carbon 40 (2002) 1409.
168. J. Rodriguez-Mirasol, A. C. Ooms, J. R. Pels, F. Kapteijn e J. A. Moulijn, *NO and N<sub>2</sub>O decomposition over coal char at fluidized-bed combustion conditions*, Combust. Flame 99 (1994) 499.
169. Tetsuo Yamada, Akira Tomita, Yasukatsu Tamai e Tsuneyuki Homma, *Catalytic activity of physically-mixed nickel compounds on the CO<sub>2</sub> gasification of phenol-formaldehyde resin char*, Fuel 62 (1983) 246.
170. W. L. Holstein e M. Boudart, *Uncatalyzed and platinum-catalyzed gasification of carbon by water and carbon dioxide*, J. Catal. 75 (1982)
171. Young-Whan Lee, Jee-Won Park, Se-Jin Jun, Dae-Ki Choi e Jae-Eui Yie, *NO<sub>x</sub> adsorption-temperature programmed desorption and surface molecular ions distribution by activated carbon with chemical modification*, Carbon 42 (2004) 59.

172. Z.-M. Wang, N. Shindo, Y. Otake e K. Kaneko, *Enhancement of NO adsorption on pitch-based activated carbon fibers by dispersion of Cu-doped  $\alpha$ -FeOOH fine particles*, Carbon 32 (1994) 515.
173. Eugenio Guglielminotti, Flora Boccuzzi, Francesco Pinna e Giorgio Strukul, *The Effect of Potassium Addition on the Surface Chemical Structure and Activity of Supported Iron*, J. Catal. 167 (1997) 153.
174. Jacob A. Moulijn e Freek Kapteijn, *Towards a Unified Theory of Reaction of Carbon with Oxygen-Containing Molecules*, Carbon 33 (1995) 1155.
175. I. F. Silva, D. W. McKee e L. S. Loobo, *A Kinetic in Situ XRD Study of Carbon Reactions Catalyzed by Nickel, Cobalt, Molybdenum, and Their Mixtures*, J. Catal. 170 (1997) 54.
176. Sónia A. Carabineiro, Douglas W. McKee e Isabel F. Silva, *Uncatalysed and catalysed  $CO_2$  reaction using metal catalysts and binary vanadium mixtures supported on activated carbon*, Carbon 39 (2001) 451.
177. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-solano, C. Salinas-Martínez de Lecea e J. P. Joly, *Calcium-Carbon Interaction Study: Its Importance in the Carbon-Gas Reaction*, Carbon 29 (1991) 361.
178. J. M. García-Cortés, M. J. Illán-Gómez, A. Linares Solano e C. Salinas-Martínez de Lecea, *Low temperature selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $C_3H_6$  under lean-burn conditions on activated carbon-supported platinum*, Appl. Catal. B: Environ. 25 (2000) 39.
179. Ruiqiang Long e Ralph T. Yang, *Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen*, Catal. Lett. 52 (1998) 91.
180. Akira Obuchi, Isamu Kaneko, Junko Oi, Akihiko Ohi, Atsushi Ogata, Gratian R. Bamwenda e Satoshi Kushiyama, *A practical scale evaluation of catalysts for the selective reduction of  $NO_x$  with organic substances using a diesel exhaust*, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 37.
181. Gratian R. Bamwenda, Akira Obuchi, Atsushi Ogata, Junko Oi, Satoshi Kushiyama e Koichi Mizuno, *The role of the metal during  $NO_2$  reduction by  $C_3H_6$  over alumina and silica-supported catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chem. 126 (1997) 151.
182. A. Linares-Solano, M. Almela-Alarcón e C. Salinas-Martínez de Lecea,  *$CO_2$  Chemisorption to Characterize Calcium Catalysts in Carbon Gasification Reactions*, J. Catal. 125 (1990) 401.
183. V. Pitchon e A. Fritz, *The relation between surface state and reactivity in the De $NO_x$  mechanism on platinum-based catalysts*, J. Catal. 186 (1999) 64.
184. R. Burch, P. J. Millington e A. P. Walker, *Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen*, Appl. Catal. B: Environ. 4 (1994) 65.
185. H. -G. Lintz e L. Riekert, *The decomposition of nitrous oxide on polycrystalline platinum*, J. Catal. 88 (1984) 244.
186. R. Burch e T. C. Watling, *Adsorbate-assisted NO decomposition in NO reduction by  $C_3H_6$  over Pt/ $Al_2O_3$  catalysts under lean-burn conditions*, Catal. Lett. 37 (1996) 51.
187. A. Erhan Aksoylu, M. Madalena A. Freitas, M. Fernando Pereira e José L. Figueiredo, *The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts*, Carbon 39 (2001) 175.

188. U. Seip, I. C. Bassignana, J. Küppers e G. Ertl, *A TDS and HREELS study of CO adsorbed on a potassium promoted Fe(111) surface*, Surface Science 160 (1985) 400.
189. Philippe Chambrion, Hironori Orikasa, Takeshi Suzuki, Takassi Kyotani e Akira Tomita, *A study of the C-NO reaction by using isotopically labelled C and NO*, Fuel 76 (1997) 493.
190. Atsushi Satsuma, Hajime Maeshima, Kiyoshi Watanabe, Kenji Suzuki e Tadashi Hattori, *Effects of methane and oxygen on decomposition of nitrous oxide over metal oxide catalysts*, Catal. Today 63 (2000) 347.
191. Kobayashi, *Transient Response Method in Heterogeneous Catalysis*, Cat. Rev. Sci. Eng. 10 (1974) 139.
192. Y. Kong e C. Y. Cha, *NO<sub>x</sub> adsorption on char in presence of oxygen and moisture*, Carbon 34 (1996) 1027.
193. A. Erhan Aksoylu, M. Madalena Freitas e Jose L. Figueiredo, *Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon I. The effects of support modifications and impregnation strategy*, Appl. Catal. A: General 192 (2000) 29.
194. A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes e I. Rodríguez-Ramos, *Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts*, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 313.
195. J. Pasel, P. KaBner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, Roman Dziembaj e H. Papp, *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH<sub>3</sub>*, Appl. Catal. B: Environ. 18 (1998) 199.
196. G. C. Torres, E. L. Jablonski, G. T. Baronetti, A. A. Castro, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. D. Blanco, M. A. Peña Jiménez e J. L. G. Fierro, *Effect of the carbon pre-treatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts*, Appl. Catal. A: General 161 (1997) 213.
197. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro e F. Rodríguez-Reinoso, *Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks*, Langmuir 10 (1994) 750.
198. Zhiming Gao e Yue Wu, *Influences of acid treatments of active carbons on NO reduction over carbon-supported copper oxides*, React. Kinet. Catal. Lett. 59 (1996) 359.
199. Joong S. Noh e James A. Schwarz, *Relationship between metal ion adsorption and catalytic properties of carbon supported nickel catalysts*, J. Catal. 127 (1991) 22.
200. S. R. Miguel, O. A. Scelza, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós e A. Linares-Solano, *States of Pt in Pt/C catalyst precursors after impregnation, drying and reduction steps*, Appl. Catal. A: General 170 (1998) 93.
201. M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, C. Salinas-Martínez de Lecea e A. Linares-Solano, *Structure Sensitivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reaction Catalyzed by Pt/Carbon Catalysts*, Langmuir 12 (1996) 379.
202. Khalil Amine, Minoru Mizuhata, Keisuke Oguro e Hiroyasu Takenaka, *Catalytic activity of platinum after exchange with surface active functional groups of carbon blacks*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91 (1995) 4451.
203. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano e F. Rodríguez-Reinoso, *Heat-Treated Carbon-Blacks as Supports for Platinum Catalysts*, J. Catal. 154 (1995) 299.
204. K. J. Lim, D. G. Loffler e M. Boudart, *Nitrogen Desorption in the Reaction of Nitric Oxide on Carbon-Supported Platinum Catalysts*, J. Catal. 100 (1986) 158.

205. Concepción Salinas-Martínez de Lecea, Mariano Almela-Alarcón e Angel Linares-Solano, *Calcium-catalysed carbon gasification in CO<sub>2</sub> and steam*, Fuel 69 (1990) 21.
206. A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, J. P. Joly e H. Charcosset, *Nature and structure of calcium dispersed on carbon*, Energy Fuels 4 (1990) 467.
207. J. N. Armor, *Catalytic reduciotn of nitrogen oxides with methane in the presence of oxygen*, Catal. Today 26 (1995) 147.
208. Masayoshi Kobayashi, *Characterization of Transient Response Curves in Heterogeneous Catalysis - I*, Chem. Eng. Sci. 37 (1982) 393.
209. Toshimitsu Suzuki, Hiroyuki Ohme e Yoshihisa Watanabe, *Alkali Metal Catalyzed CO<sub>2</sub> Gasification of Carbon*, Energy Fuels 6 (1992) 343.
210. Ljubisa R. Radovic, Philip L. Walker e Robert G. Jenkins, *Importance of Catalyst Dispersion in the Gasification of Lignite Chars*, J. Catal. 82 (1983) 382.
211. G. F. Froment e K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, (1990).
212. G. I. Golodets, *The Decomposition of Oxygen-containing Compound with Liberation of O<sub>2</sub>* Stud. Surf. Sci. Cat. 15 (1983) 200.
213. C. G. Takoudis e L. D. Schmidt, *Kinetics of N<sub>2</sub>O Decomposition on Polycrystalline Platinum*, J. Catal. 80 (1983) 274.
214. D. Yu. Zemlyanov, M. Yu. Smirnov, V. V. Gorodetskii e E. I. Vovk, *Kinetic isotope effect in the reaction of NO<sub>ads</sub> and CO<sub>ads</sub> on the Pt(100) surface*, Catal. Lett. 46 (1997) 201.
215. David N. Belton, Craig L. DiMaggio, Steven J. Schmiege e K. Y. Simon Ng, *Reaction of Coadsorbed Nitric Oxide and Nitrogen Atoms on Rh(111)*, J. Catal. 157 (1995) 559.
216. A. Eichler e J. Hafner, *NO Reduction by CO on the Pt(100) Surface. A Density Functional Theory Study*, J. Catal. 204 (2001) 118.
217. A. Amirnazmi e M. Boudart, *Decomposition of nitric oxide on platinum*, J. Catal. 39 (1975) 383.
218. A. Amirnazmi, J. E. Benson e M. Boudart, *Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum*, J. Catal. 30 (1973) 55.
219. K. J. Lim e M. Boudart, *Nitrogen Desorption in the Reaction of Nitric Oxide on Carbon-Supported Platinum Catalysts*, J. Catal. 105 (1987) 263.
220. Francisco Rodríguez-Reinoso, Jose Miguel Martín-Martínez e Celia Prado-Burguete, *A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 515.

## ANEXO A - SUPORTES DE CARVÃO ACTIVADO

Os catalisadores foram preparados utilizando como suporte um carvão activado comercial. Na primeira série de catalisadores foi usado o carvão activado NORIT RX 3 Extra; nas restantes séries o carvão NORIT ROX 0.8, cujas propriedades se revelaram mais adequadas. Ambos os carvões são obtidos a partir da pirólise de turfa e activação com vapor de água, apresentando-se na forma de extrudidos cilíndricos, com diâmetro e comprimento médios de 2.9 e 4.5 mm, respectivamente, para o RX 3 Extra e 0.8 e 4.7 mm para o ROX 0.8.

Na Tabela A.1 apresentam-se as especificações fornecidas pelo fabricante para os carvões activados usados.

Tabela A.1 – Características fornecidas pelo fabricante para os carvões activados usados.

	ROX 3 Extra (Lote 970858)	ROX 0.8 (Lote A8863)
Humidade (%)	0.58	4.5
Densidade da partícula "bulk" (g.cm <sup>-3</sup> )	0.602	0.666
Porosidade do leito (cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> )	0.329	0.401
Volume total dos poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	1.217	-
Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1238	-
Teor de cinzas (%)	2.7	2.6
pH	6.5	8.3
Matéria inorgânica: Ca (%)	0.019	0.0340
Mg (%)	0.016	0.0170
Fe (%)	0.01	0.0280
Zn (%)	0.0018	0.0001
Cu (%)s	-	0.0003
Cloreto (%)	0.27	0.0001
Sulfatos (%)	0.35	0.1400
Fosfatos (%)	0.042	0.210

Os suportes de carvão utilizados na preparação dos catalisadores foram caracterizados intensivamente, apresentando-se em seguida os resultados obtidos.

### ANÁLISE IMEDIATA

Os ensaios de análise imediata foram realizados num sistema de termoanálise Mettler TA 4000. O método consistiu em aquecer cerca de 10 mg de amostra sob um caudal de 200 mL<sub>PT</sub><sup>1</sup>/min; primeiro, sob uma corrente de N<sub>2</sub>, a temperatura foi aumentada

<sup>1</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

de 25 a 110 °C a 25 °C/min, mantendo-se a temperatura de 110 °C durante 10 min; em seguida continuou-se a aquecer a amostra a 25 °C/min até 950 °C, seguindo-se um período isotérmico de 20 min a 950 °C; nos primeiros 6 min deste período isotérmico foi mantido o caudal de N<sub>2</sub>, depois do que a alimentação foi substituída por ar reconstituído.

A partir destes ensaios foram determinados os seguintes parâmetros: humidade (massa perdida até ao fim do patamar isotérmico a 110 °C), voláteis (massa perdida desde o final do patamar isotérmico a 110 °C e o início da alimentação de ar), carbono fixo (massa perdida durante a combustão do carvão em ar a 950 °C) e cinzas (massa remanescente no final do ensaio).

Na Tabela A.2 apresentam-se os resultados da análise imediata.

Tabela A.2 – Resultados da análise imediata dos suportes de carvão activado: humidade e percentagens em base seca de matéria volátil, carbono fixo e cinzas.

Carvão activado	Análise Imediata			
	Humidade (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)
RX 3 Extra	6.8	8.7	88.9	2.4
ROX 0.8	12.5	8.8	89.4	1.7

#### CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A caracterização textural dos materiais foi efectuada com base nas isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C, obtidas pelo método dinâmico, no analisador automático Coulter Ominisorp 100CX. Previamente à determinação das isotérmicas, as amostras foram desgasificadas a 350 °C, até um vácuo de 10<sup>-6</sup> torr.

O volume de microporos ( $V_{\text{micro}}$ ) e a área não microporosa ( $S_{\text{meso}}$ ) foram determinados pelo método-*t*, usando uma isotérmica padrão proposta por Reinoso para materiais de carbono [220].

A título de referência, foi calculada a área específica dos materiais por aplicação da equação de BET ( $A_{\text{BET}}$ ). Salienta-se que este método não é aplicável a materiais microporosos, tendo sido apenas utilizado como termo de comparação. Na Figura A.1 apresentam-se as isotérmicas obtidas para os suportes de carvão activado, e na Tabela A.3 indicam-se os resultados da análise textural.

Como se infere a partir das isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> (Figura A.1), o carvão

RX 3 Extra apresenta uma estrutura microporosa mais desenvolvida, enquanto que o ROX possui uma maior área de mesoporos (Tabela A.3).

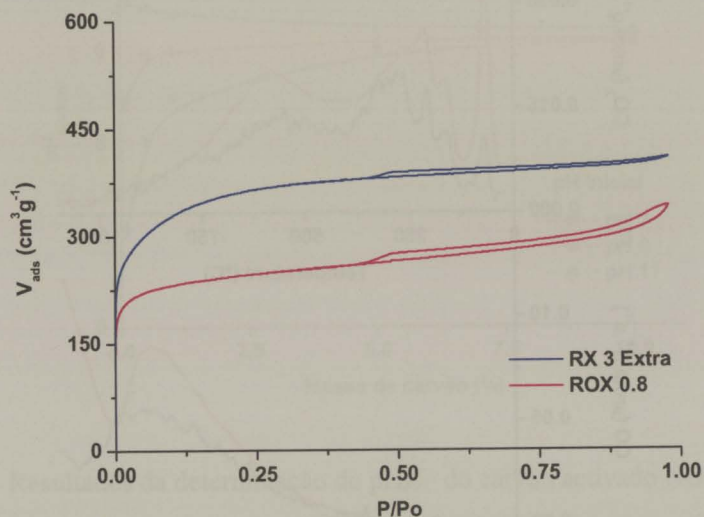


Figura A.1 – Isotérmicas de adsorção de azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tabela A.3 - Resultados da análise textural dos suportes de carvão activado.

Carvão activado	$A_{\text{meso}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
RX 3 Extra	45.4	0.564	1311
ROX 0.8	111	0.341	916

#### DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A caracterização química superficial consistiu na determinação dos perfis de libertação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  resultantes da decomposição dos grupos funcionais do carvão; estes ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD) foram realizados na instalação TPD/TPR com análise por espectrometria de massa (SPECTRAMASS). Uma amostra de 100 mg foi aquecida a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob um caudal de He de  $25\text{ mL}_{\text{PT}}/\text{min}$ . A libertação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  foi seguida através dos sinais de massa  $m/z=28$  e  $44$ , respectivamente. Na Figura A.2 apresentam-se os perfis de TPD obtidos sobre os suportes de carvão activado. As quantidades totais de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  libertadas foram calculadas, integrando as áreas dos picos de dessorção destes gases (Tabela A.4). Obteve-se uma maior razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (Tabela A.4) para o ROX 0.8.

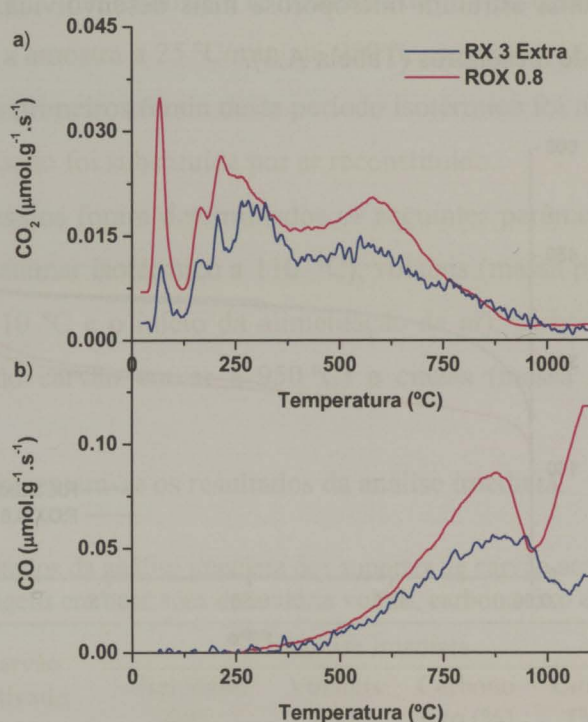


Figura A.2 – Perfis de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> a partir dos suportes de carvão activado. a) CO<sub>2</sub>; b) CO.

Tabela A.4 - Resultados dos ensaios de TPD.

Carvão activado	CO <sub>2</sub> (µmol/g)	CO (µmol/g)	CO/CO <sub>2</sub>
RX 3 Extra	106	269	2.5
ROX 0.8	122	491	4.0

#### PONTO DE CARGA ZERO

O pH para o qual a carga superficial do carvão é nula ( $pH_{PZC}$ ) foi determinado pelo método de titulação mássica [138]. Foram preparadas três soluções com um pH inicial de 3, 6 e 11, usando soluções de HNO<sub>3</sub> (0.1 M) e NaOH (0.1 M) e KNO<sub>3</sub> como electrólito. A 10 mL de solução de cada pH foram adicionadas diferentes quantidades de carvão, de forma a obter diferentes percentagens mássicas (0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 e 10 % em massa). As suspensões assim obtidas foram mantidas num agitador mecânico, durante 48 h, à temperatura ambiente. Findo este período, foi medido o pH de equilíbrio das soluções e determinado o  $pH_{PZC}$  a partir do valor de pH para o qual as linhas de pH de equilíbrio em função da percentagem de carvão tendem assintoticamente. Na Figura A.3 apresentam-se os resultados da determinação do  $pH_{PZC}$  do carvão activado NORIT ROX 0.8 ( $pH_{PZC} = 9.4$ ).

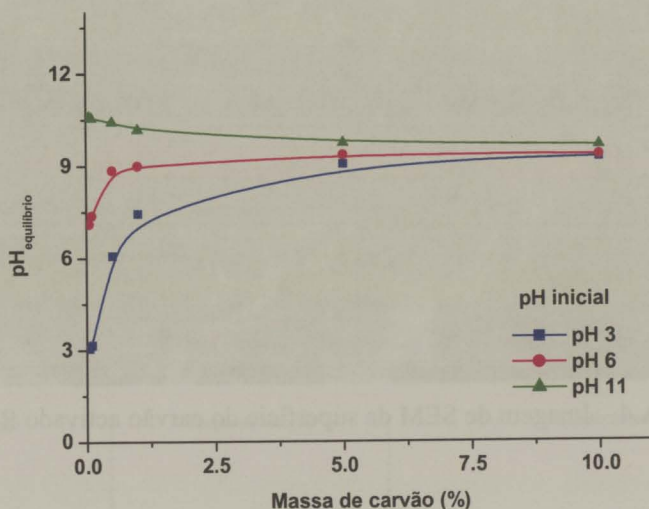


Figura A.3 - Resultados da determinação do  $pH_{PZC}$  do carvão ativado NORIT ROX 0.8.

#### ANÁLISE ELEMENTAR

Os ensaios de análise elementar foram realizados num analisador elementar CHNS-O Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108. Através destes ensaios foi determinado o teor de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio. Na Tabela A.5 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela A.5 – Resultados da análise elementar dos suportes de carvão ativado.

Carvão ativado	Análise Elementar (% mássica em base seca)				
	Carbono	Hidrogénio	Azoto	Enxofre	Oxigénio
RX 3 Extra	94.9	0.25	0.34	0.39	n.d.
ROX 0.8	92.9	0.44	0.45	0.89	2.7

#### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

A superfície do carvão ativado foi ainda analisada por microscopia electrónica de varrimento. Na Figura A.4 apresenta-se uma micrografia obtida para o carvão ativado ROX 0.8.



## ANEXO B - SISTEMA DE REACÇÃO E ANÁLISE

### INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Para a realização dos testes catalíticos foi construído um sistema de reacção dedicado, e desenvolvido o respectivo sistema de análise dos gases. Na Figura B.1 apresenta-se um esquema da montagem, que é constituída por três secções: secção de alimentação de gases, secção reaccional e secção de análise.

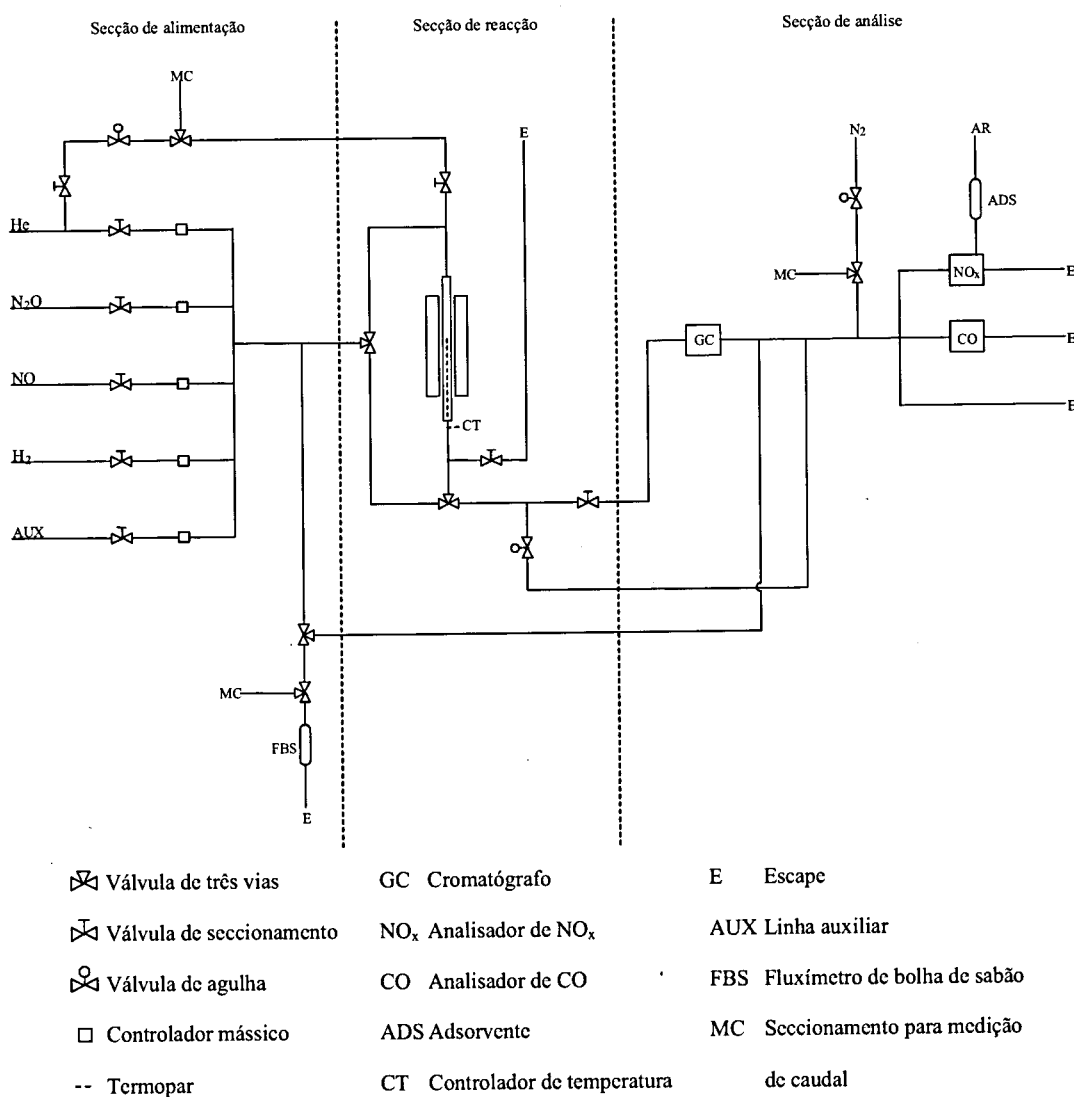


Figura B.1 – Esquema do sistema de reacção e análise de gases.

*Secção de alimentação:* A secção de alimentação é composta por cinco linhas: mistura NO/He (1 % de NO em He), N<sub>2</sub>O/He (5000 ppm de N<sub>2</sub>O em He), He, H<sub>2</sub> e uma linha adicional, usada na calibração ou na alimentação de um quarto gás ao reactor; o caudal em cada uma destas linhas é estabelecido através de controladores mássicos (Bronkhorst Hi-Tec).

Existe ainda uma linha de He, alimentada directamente ao reactor, por forma a manter a amostra em atmosfera inerte, quando a linha de alimentação principal está em *by-pass*.

Nas diferentes linhas existem pontos para a medição de caudais (MC); para os gases tóxicos e inflamáveis foi introduzido no sistema um fluxímetro de bolha de sabão (FBS).

*Secção reaccional:* A secção reaccional é constituída por um reactor tubular de leito fixo, colocado verticalmente no interior de um forno cilíndrico, equipado com um controlador PID (Eurotherm).

*Secção de análise:* A secção de análise compreende um cromatógrafo de fase gasosa (GC) e dois analisadores Thermo Environmental, módulos 42C e 48C, respectivamente para a análise de CO e NO<sub>x</sub>.

A gama de concentrações e caudais usados tornou necessário proceder a uma diluição da corrente efluente do reactor, a montante dos analisadores. Ao ozonizador do analisador de NO<sub>x</sub> é ainda alimentada uma corrente de ar comprimido, a qual passa previamente num adsorvente para a remoção de humidade (ADS).

Apenas uma fracção do efluente do reactor é alimentada à válvula de amostragem do GC; o correspondente caudal (35 mL<sub>PT</sub><sup>t</sup>/min), indirectamente controlado por uma válvula de agulha, foi estabelecido por forma a minimizar a perturbação do sistema, aquando da rotação da válvula.

## REACTOR

Na Figura B.2 apresenta-se um esquema do reactor tubular em pirex, usado nos ensaios reaccionais.

Em cada ensaio reaccional a amostra de catalisador é suportada em lã de vidro, sobre uma “cruz” de apoio existente na parte central do reactor (Figura B.2 c)). Na base do reactor (Figura B.2 d)) existe um septo através do qual é possível a introdução de um termopar, para a leitura da temperatura no centro do leito de catalisador. Previamente aos ensaios reaccionais, a

---

<sup>t</sup> PT: pressão e temperatura ambientes.

temperatura do forno foi calibrada, em função da temperatura no interior do reactor, junto ao local de colocação das amostras de catalisador.

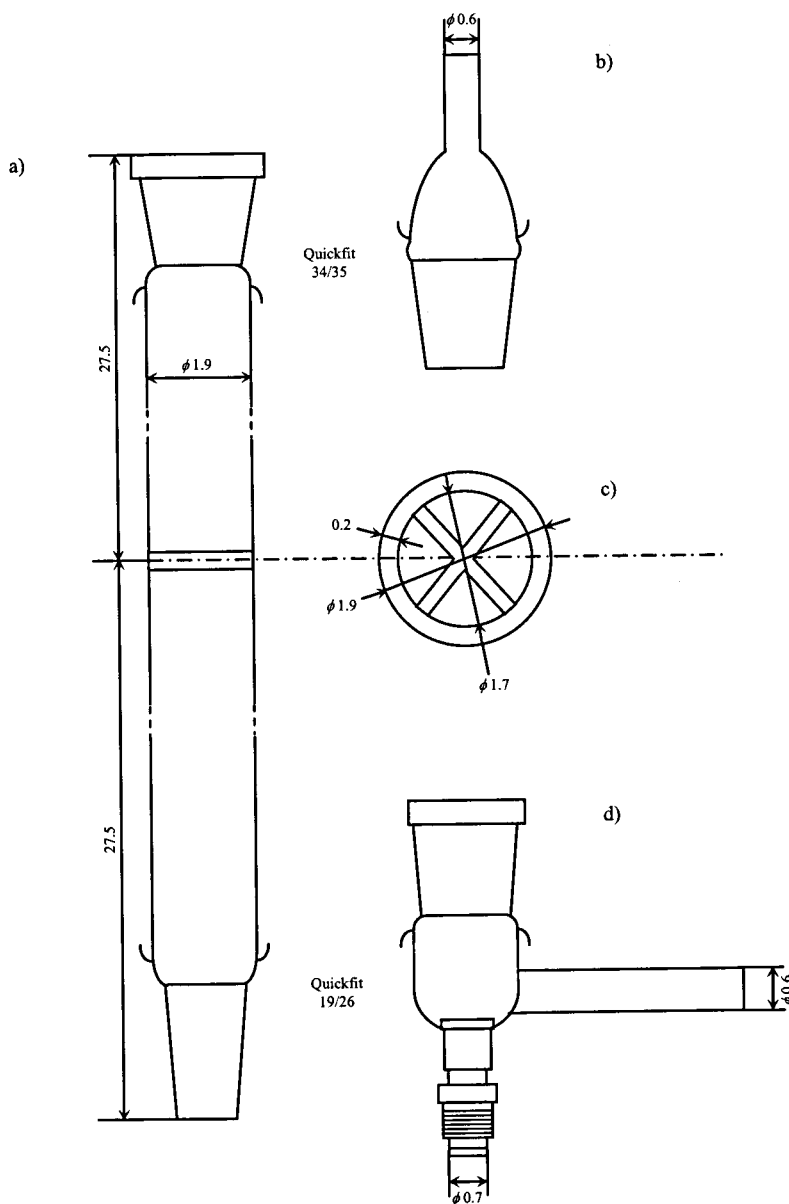


Figura B.2 – Esquema do reactor em pirex (dimensões em cm).

#### SISTEMA DE ANÁLISE

O cromatógrafo usado na análise dos gases está equipado com uma válvula de amostragem, um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010 Plot, Supelco) com diâmetro e comprimento de  $0.53$  mm e  $30$  m, respectivamente.

Na Tabela B.1 apresentam-se os parâmetros do programa usado na análise cromatográfica dos diferentes gases.

Nas Tabelas B.2 e B.3 apresentam-se os parâmetros usados na análise cromatográfica de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, e de N<sub>2</sub>, CO e NO, respectivamente.

Tabela B.1 – Parâmetros usados na análise cromatográfica dos diferentes gases.

Temperatura (°C)	Injector	110
	Detector	160
	Filamentos	205
Coluna	Programa de temperatura	35 °C durante 2.6 min; aquecimento a 50 °C/min até 125 °C; patamar isotérmico a 125 °C, 1.5 min.
	Programa de pressão	0.75 bar durante 2.6 min; aumento a 0.11 bar/min até 1.12 bar; 1.05 bar durante 1.5 min
Válvula de amostragem	Rotação aos 0 e 0.5 min	

Tabela B.2 - Parâmetros usados na análise cromatográfica de CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O.

Temperatura (°C)	Injector	110
	Detector	160
	Filamentos	205
Pressão (bar)	Coluna	125
	Coluna	1.05
Válvula de amostragem	Rotação aos 0 e 0.25 min	

Tabela B.3 - Parâmetros usado na análise cromatográfica de N<sub>2</sub>, CO e NO.

Temperatura (°C)	Injector	110
	Detector	160
	Filamentos	205
Pressão (bar)	Coluna	35
	Coluna	0.75
Válvula de amostragem	Rotação aos 0 e 0.5 min	

Em alguns ensaios, a análise do CO e do NO foi efectuada por infravermelho e luminescência química, respectivamente, através dos analisadores Thermo Environmental 42C e 48C.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Previamente a cada ensaio foi efectuada a calibração dos analisadores de CO e NO, com misturas de 400 ppm de CO em N<sub>2</sub> e 100 ppm de NO em He, respectivamente.

Por forma a minimizar eventuais erros na determinação da conversão de NO e N<sub>2</sub>O, no início e no final de cada ensaio reaccional foram realizados ensaios em branco, injectando no cromatógrafo a mistura reaccional alimentada, e determinando as áreas dos picos cromatográficos de cada reagente.

De uma forma geral, os catalisadores foram reduzidos *in situ* com 5 % de H<sub>2</sub> diluído em He (150 mL<sub>PT</sub>/min) previamente aos ensaios reaccionais, de acordo com o seguinte protocolo: aquecimento até 400 °C a 5 °C/min, seguindo-se um período isotérmico de 90 min a 400 °C; nos últimos 30 min do patamar isotérmico foi cortada a alimentação de H<sub>2</sub>, por forma a purgar o H<sub>2</sub> adsorvido fisicamente.

Após o pré-tratamento do catalisador, deixou-se arrefecer a amostra em He até à temperatura de reacção, dando-se então efectivamente início ao ensaio reaccional de quatro horas. Na Tabela B.4 indicam-se as condições de reacção *standard*, normalmente implementadas.

Tabela B.4 – Condições de reacção *standard* normalmente implementadas.

Caudal (mL <sub>PT</sub> /min)	150	Concentrações (ppm)	
Volume de catalisador (cm <sup>3</sup> )	0.6	NO	1000
Velocidade espacial GHSV (h <sup>-1</sup> )	15 000	N <sub>2</sub> O	500
Temperatura (°C)	250-450		



FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO BIBLIOTECA



0000078398