

Conversão de NO e N₂O usando misturas binárias de cobre suportadas em carvão activado

SÓNIA A. CARABINEIRO¹, JOAQUIM S. VITAL¹, ANA M. RAMOS¹, FRANCISCO B. FERNANDES², ISABEL F. FONSECA^{1*}

Resumo

Na sequência do trabalho iniciado pelo Prof. Doutor Sousa Lobo, a Doutora Isabel Fonseca prosseguiu a investigação na área da gaseificação catalítica de carvão tendo sob sua orientação, obtido o Mestrado em Química dos Processos Catalíticos e o doutoramento em Engenharia Química (1993).

Após ter concluído o doutoramento, realizou um *post doc.* em Pennsylvania State University (USA) no Departamento de Materiais e Engenharia, que lhe permitiu aprender técnicas de preparação e caracterização de carvão activado funcionalizado.

Os carvões activados possuem, na sua estrutura, átomos de oxigénio, azoto, hidrogénio, cloro, enxofre, etc., cuja origem pode estar associada ao precursor usado, ao método de activação ou podem ser introduzidos por pós-tratamento.

Os diversos tratamentos que se podem fazer ao carvão activado, permitem introduzir na superfície deste, grupos funcionais com oxigénio (ácidos carboxílicos, fenóis, quinonas, lactonas, etc.) ou com azoto (aminas, imidas, etc.). A quantidade e a natureza destes grupos funcionais depende das condições experimentais utilizadas.

Estes carvões funcionalizados, poderão ser usados como suportes de catalisadores, permitindo uma maior dispersão da fase activa ou simplesmente como catalisadores ou adsorventes.

Tendo em vista a aplicação destes materiais tão versáteis e baratos, o grupo de investigação composto pelo Doutor Joaquim Vital, Doutora Ana Maria Ramos e Doutora Isabel Fonseca, iniciou o estudo da utilização de carvões funcionalizados como catalisadores no estudo de reacções

em química fina e de polimerização de terpenos.

Recentemente, tem-se vindo a usar o carvão funcionalizado como suporte de catalisadores sob a forma de complexos imobilizados nos grupos funcionais, com o objectivo de evitar a sua lixiviação, em reacções de oxidação de terpenos em fase líquida.

A par destas áreas de investigação, estuda-se ainda a adsorção de compostos orgânicos e metais pesados de águas residuais, em carvões activados funcionalizados.

A utilização do carvão activado como suporte de catalisadores, permitiu fazer o estudo da conversão de NO, N₂O, CO₂ e SO₂ usando como catalisadores metais de transição e misturas binárias com metais alcalinos e alcalino-terrosos, de que é exemplo o trabalho apresentado.

Introdução

NO, e N₂O são gases poluentes, que causam enormes danos no meio ambiente, sendo hoje em dia a sua eliminação e conversão um assunto da maior prioridade [1].

Nos últimos anos a remoção de NO de gases de exaustão, tem-se tornado objecto de estudo de extrema importância,

tendo a redução catalítica de NO usando carvões como agentes redutores sido intensamente investigada [1-11].

A reacção C-NO depende significativamente da composição do catalisador e da natureza do carvão [8]. Os principais factores que influenciam a velocidade das reacções com o carvão são:

- a) concentração dos centros activos na superfície,
- b) cristalinidade e estrutura do carvão,
- c) difusão dos gases reagentes para os centros activos.

McKee estudou o efeito de metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, como catalisadores da gaseificação do

¹ Departamento de Química, REQUIMTE/CQFB, ² Departamento de Ciência dos Materiais, CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2829 -516 Caparica, Portugal

carvão com O_2 , CO_2 , H_2O e H_2 [12, 13], concluindo que processo catalítico envolve um ciclo de oxidação-redução. O estado de oxidação do metal determina o seu comportamento, e a capacidade do precursor ser reduzido pelo carvão a um estado de oxidação mais baixo é um factor importante [12, 13]. Igualmente, a capacidade do catalisador "molhar" e espalhar-se na superfície do carvão promove um maior contacto catalisador/carvão, aumentando a reactividade. [1, 2, 12–18].

Segundo Illán-Gomez *et al.* os metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição aumentam a quimissorção de NO e têm um papel importante no ciclo redox, promovendo a transferência de oxigénio da superfície do catalisador para a superfície do carvão, produzindo CO_2 e CO [6–8]. Este mecanismo é análogo ao que ocorre noutras reacções de gaseificação com carvão [12, 13].

Segundo Suuberg *et al.*, a temperaturas baixas, a quimissorção dissociativa de NO dá origem à formação de complexos C(O) e a decomposição destes complexos a temperaturas mais elevadas, conduz à formação de CO_2 e CO [11]. Recentemente Illán-Gomez *et al.* verificaram analisando os produtos de reacção, que a conversão de NO ocorre em três etapas distintas, consoante a temperatura [5–8]:

- i) Para temperaturas inferiores a $300^\circ C$, N_2 e N_2O são os únicos produtos da reacção. Não se observam produtos que contenham oxigénio, com a excepção do N_2O . O oxigénio proveniente da redução de NO é retido na superfície do catalisador/carvão. Esta etapa parece envolver uma quimissorção dissociativa irreversível de NO, havendo retenção de oxigénio e dessorção de compostos contendo azoto.
- ii) Para temperaturas superiores a $300^\circ C$, a concentração de N_2 continua a aumentar e observa-se o aparecimento de CO_2 , ao mesmo tempo que a velocidade de redução de NO aumenta. Quanto mais activo é o sistema catalítico, mais baixa é a temperatura em que se inicia a for-

mação de CO_2 . Pode observar-se um excesso de CO_2 em comparação com a quantidade de N_2 , podendo este facto estar relacionado com a retenção de oxigénio observada na primeira etapa.

- iii) Para temperaturas superiores a $500^\circ C$, a formação de N_2 torna-se constante e observando-se também produção de CO. A razão CO/CO_2 aumenta com a temperatura. Os grupos oxigenados presentes na superfície de carvão decompõem-se com o aumento da temperatura, podendo haver um excesso de CO em relação à quantidade de NO reduzida. Verifica-se ainda ausência de N_2O , havendo a quimissorção de NO nesta gama de temperaturas, apenas se forma N_2 (em contraste com o que se observa na primeira etapa em que a quimissorção dissociativa do NO origina como produtos da reacção N_2 e N_2O). Os centros activos que retêm e transferem o oxigénio para o carvão são diferentes, dependendo da natureza das espécies químicas envolvidas em cada caso [5–8].

Existem alguns estudos publicados para a reacção do N_2O com carvão [1, 4, 18, 19–22], todavia o seu número é ainda muito reduzido quando comparado com os estudos efectuados com NO. Para a reacção não catalítica, vários autores observaram que a velocidade de decomposição de N_2O em carvão activado é superior à velocidade de decomposição de NO [1, 4, 18, 19, 22]. Rodriguez-Mirasol *et al.* [4, 19] verificaram que os produtos obtidos são N_2 e CO_2 (com uma estequiometria de 2:1). O N_2O parece promover a formação de complexos C(O) à superfície, mais ou menos estáveis, que se decompõem, originando CO_2 e centros livres [1, 4, 19–21].

Para a reacção catalítica, o mecanismo de decomposição do N_2O não é alterado pela presença de catalisador. O papel do catalisador parece ser diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar a distribuição dos produtos gasosos [1, 20, 22, 23]. Este comportamento foi observado usando Ca e K suportados em carvão [19, 20, 22, 23]. O catalisador

quimissorve dissociativamente o N_2O aumentando o número de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, que se decompõem dando origem a CO_2 e a centros livres. A presença do catalisador parece favorecer a produção desses complexos de oxigénio à superfície, aumentando assim a decomposição de N_2O [1, 4, 18–24].

O objectivo deste trabalho é estudar o comportamento de misturas binárias contendo cobre, como catalisadores das reacções C-NO e C- N_2O .

Parte Experimental

Utilizou-se como suporte carvão activado comercial Charcoal Activated GR MERCK (com um tamanho de partículas de $30\ \mu m$, 1% de cinzas e 10% de humidade). A caracterização deste carvão por adsorção de N_2 a 77K revelou uma área específica (Langmuir) de $1289\ m^2/g$, um volume total de poros de $0.67\ cm^3/g$ e um volume de microporos de $0.22\ cm^3/g$. Este carvão foi impregnado por *incipient wetness* com soluções aquosas de acetato de Ba, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e V (4% em peso de metal). Também se prepararam misturas bimetálicas de 4% Cu com 4% de cada um dos outros metais. Realizaram-se estudos cinéticos isotérmicos a várias temperaturas, usando um sistema termogravimétrico cuja composição dos sistemas gasosos estudados é de 0.5% de NO, N_2O ou CO_2 diluído em Ar.

Os estudos de conversão a temperatura programada foram realizados num reactor de leito fixo, tendo acoplado um GC/MS *on line*, equipado com uma coluna do tipo GS-Molesieve ($30m \times 0.541mm$). As amostras foram aquecidas usando programação de temperatura ($2^\circ C/min$) até $950^\circ C$, numa mistura de composição 0.5% NO, N_2O ou CO_2 diluído em He. Usou-se um caudal de $3.3\ cm^3/s$ e as amostras foram previamente tratadas a $500^\circ C$, em He durante 30 minutos, de modo a haver decomposição do sal precursor.

As fases presentes em condições reacionais foram identificadas por difracção de raios X *in situ*. Usou-se um aparelho Rigaku D/max III C com uma fonte

de radiação do tipo a Cu (Ka) (50 kV, 30 mA), equipado com uma célula especial de alta temperatura. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições que os ensaios cinéticos.

Resultados e Discussão

Realizaram-se ensaios termogravimétricos a várias temperaturas com as misturas bimetalicas: Cu+Ba; Cu+Co; Cu+Fe, Cu+Mg; Cu+Mn; Cu+Ni; Cu+Pb; Cu+V e os respectivos sistemas monometálicos. Verificou-se que todas as misturas exibem maior actividade catalítica do que os sistemas monometálicos respectivos, e que o efeito não é apenas aditivo, sugerindo a existência de efeito sinérgico. No caso das misturas Cu+Ba e Cu+Mn, as velocidades de reacção aumentam entre 2 e 4 vezes, dependendo da temperatura e do gás usado.

Para as outras misturas, estes efeitos sinérgicos foram menos acentuados.

O aumento da actividade catalítica no caso das misturas bimetalicas, parece resultar de interacções cooperativas entre os componentes da mistura catalítica e os reagentes [1, 16].

A análise dos produtos de reacção (figura 1) permitiu detectar a formação de N_2O , N_2 , CO_2 e CO , juntamente com pequenas quantidades de NO não convertido.

Entre 300°C e 500°C foram detectados apenas CO_2 , N_2O e N_2 . Para temperaturas superiores a 500°C, forma-se algum CO , mas em pequenas quantidades. À medida que a concentração de CO_2 aumenta, maior é a conversão de NO . Analisando os produtos de reacção no caso da reacção não catalítica com NO (figura 2) observa-se um comportamento semelhante, mas neste caso a formação de CO_2 só é observada a temperaturas superiores a 500°C e por outro lado detectou-se maior quantidade de CO para temperaturas superiores a 550°C. Estes resultados sugerem que se dá a quimissorção dissociativa de NO e que o catalisador promove a formação de complexos $C(O)$. A decomposição destes complexos dá origem à formação de CO_2 e CO .

A figura 3 mostra a conversão de N_2O em função da temperatura programada, para as amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Cu, Ba e a mistura binária de Cu+Ba. O para a mistura de Cu+Ba. Comparando com a reacção não catalítica, a adição de catalisadores diminuiu substancialmente a temperatura de decomposição, obtendo-se conversões totais de N_2O . A figura 4 mostra a evolução dos produtos de reacção para a mesma mistura. A conversão de N_2O é praticamente completa a 350°C. Os produtos da reacção são N_2 e CO_2 , conforme verificado na literatura [1, 4, 18–20]. Observa-se apenas a formação de N_2 numa gama de temperaturas entre 100–200°C. A partir de 200°C detecta-se a formação de CO_2 , sendo observada estabilização de N_2 e CO_2 a 380°C. A partir dessa temperatura, a estequiometria dos produtos é aproximadamente 2:1, estando de acordo com o seguinte mecanismo [1, 4, 18–20]:



Após a estabilização dos produtos referidos, a partir de 750°C, detecta-se algum CO , tal como foi referido por Rodriguez-Mirasol *et al.* [4]. Este pode ser formado devido à reacção do CO com o carvão, de acordo com a reacção de inversa de Boudouard que é favorável a alta temperatura [1, 12].

Não se verifica alteração significativa na distribuição dos produtos com a temperatura, independentemente dos catalisadores utilizados. Tais resultados sugerem que o papel do catalisador é diminuir a temperatura de decomposição, sem mudar no entanto, a distribuição dos produtos. O mesmo foi observado por Rodriguez-Mirasol *et al.* usando outros catalisadores suportados em carvão [19, 20, 22, 23]. A decomposição de N_2O nos centros activos dos catalisadores parece dever-se à descentralização de carga do catalisador para os electrões não-ligantes do N_2O , desestabilizando a ligação N-O e provocando a quebra de ligação [1, 18, 23, 24]. Os catalisadores quimissorvem dissociativamente o N_2O e parecem favorecer a pro-

dução de complexos de oxigénio menos estáveis à superfície, dando origem a CO_2 e a centros activos livres, aumentando assim a decomposição de N_2O [1, 4, 18–24].

As fases activas também têm um papel importante na conversão dos gases [1, 5–8, 17, 18, 25]. A figuras 5 e 6 mostram os difractogramas de difracção de raios X para a amostra com Cu, obtida em N_2O , e a mistura binária de Cu+Mn, obtida em NO , a várias temperaturas. Verifica-se que na conversão de NO (figura 6), a 700°, os picos referentes ao CuO desaparecem, reaparecendo após o arrefecimento da amostra, sugerindo fusão desta fase. Comparando os difractogramas obtidos para os sistemas monometálicos e bimetalicos, não se verificou a existência de novas fases. Os picos mostram desvios para valores de 2θ mais baixos, à medida que a temperatura aumenta, revelando expansão da rede cristalina.

Os resultados de difracção de raios X obtidos *in situ*, mostraram que os sais precursores são decompostos e reduzidos a estados de oxidação mais baixos como CuO, Cu; Mn_3O_4 , MnO_2 . O efeito catalítico observado para a conversão pode ser explicado através de um mecanismo redox, em que as partículas dos óxidos são reduzidas pelo carvão, formando-se óxidos de estado de oxidação inferiores. A redução do óxido parece ser um factor que influencia a actividade catalítica do metal. Illán-Gomez *et al.* mostraram que existe uma relação entre a facilidade da oxidação-redução do catalisador (para estados de oxidação mais baixos) e a energia do óxido ou a energia livre da formação deste [7]. Estes autores observaram que nos ensaios realizados a temperatura programada, após quimissorção prévia do NO , não se formavam, a temperaturas baixas, nem N_2 nem N_2O . O catalisador era inactivo devido a estar oxidado, não havendo conversão de NO . Apenas após a formação de CO_2 , é que ocorre a conversão do NO , pois o CO_2 provém de grupos de oxigénio da superfície que se decompõem, deixando centros livres [7, 8].

Os resultados obtidos por difracção de raios X *in situ*, mostraram que após o

figura 1 Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de NO a temperatura programada, para mistura binária de Cu+Mn.

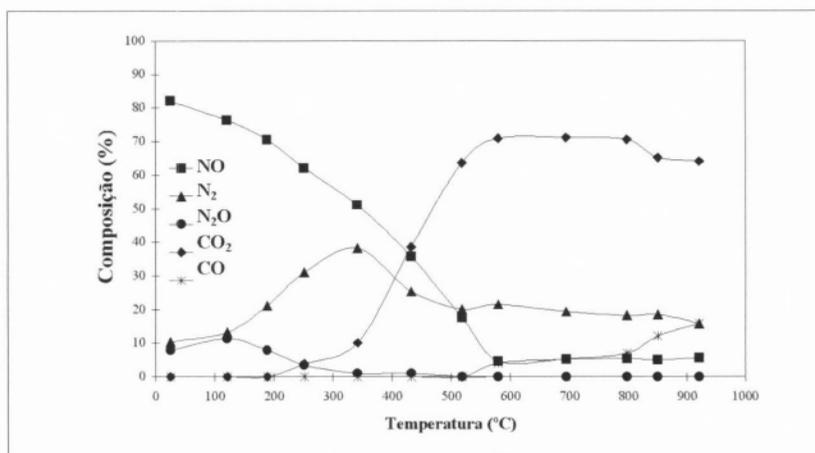


figura 2 Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de NO a temperatura programada, para a amostra de carvão sem catalisador.

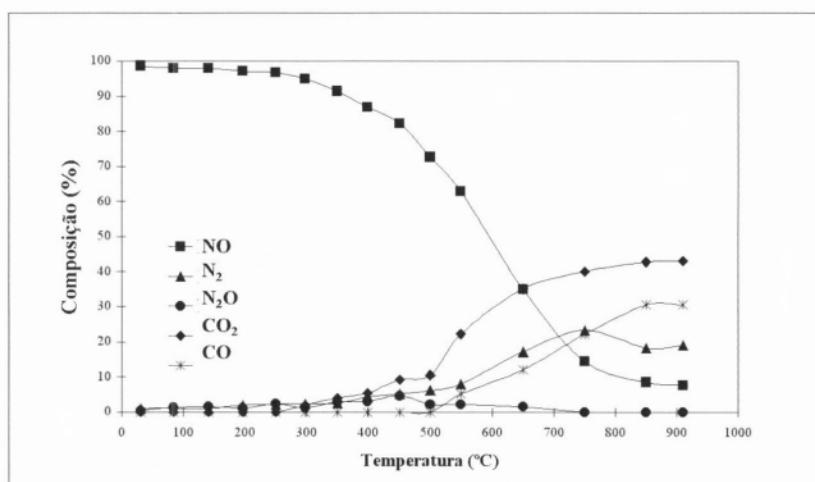
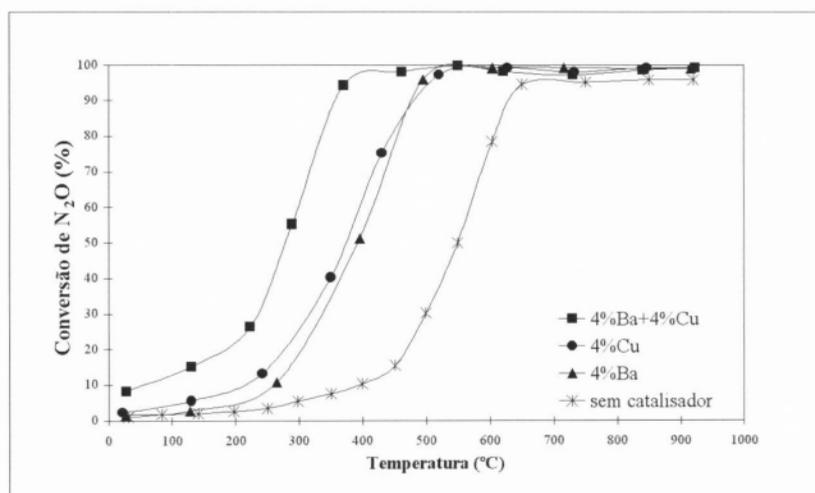


figura 3 Conversão de N₂O em função da temperatura programada, para as amostras de carvão sem catalisador e impregnadas com Cu, Ba e a mistura binária de Cu+Ba.



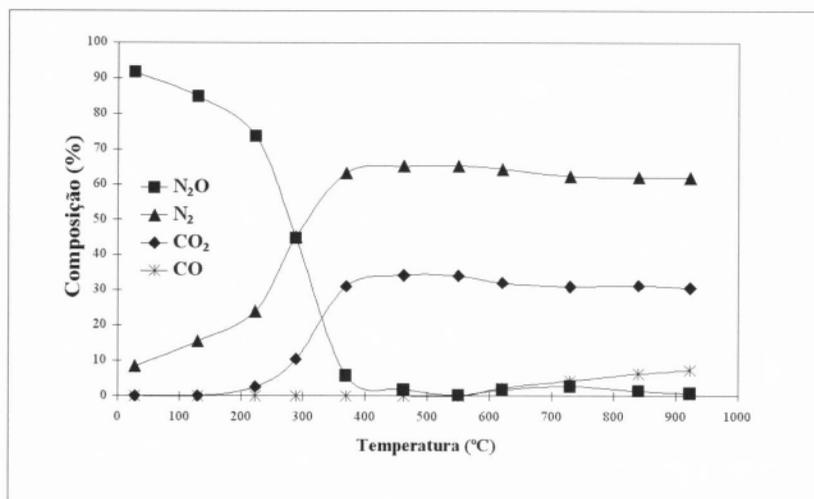


figura 4 Produtos de reacção obtidos na reacção de conversão de N₂O a temperatura programada, para mistura binária de Cu+Ba.

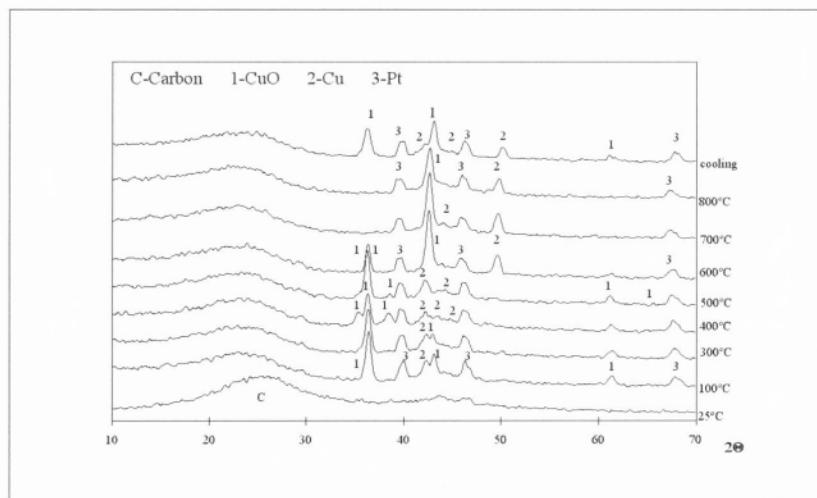


figura 5 Difractogramas de difracção de raios X in situ, em atmosfera de N₂O, para a amostra impregnada com Cu, a várias temperaturas.

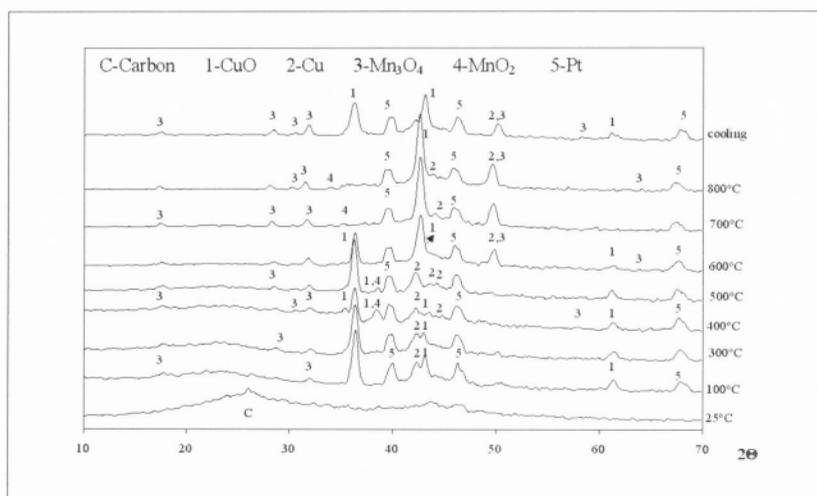


figura 6 Difractogramas de difracção de raios X in situ, em atmosfera de NO, para a mistura binária de Cu+Mn, a várias temperaturas.

pré-tratamento da amostra a 500°C em atmosfera inerte, os óxidos são reduzidos pelo carvão a estados de oxidação inferiores. Parece ser necessária a existência do catalisador na forma reduzida para haver conversão de NO e N₂O. A fusão dos catalisadores e o facto destes "molharem" a superfície do carvão, parece promover a actividade catalítica, pois aumenta a interacção catalisador/carvão [1, 2, 12, 13, 17, 18, 25]. Desta forma, à medida que a dispersão aumenta, os processos cíclicos ocorrem em mais centros activos da superfície do carvão, aumentando a velocidade de gaseificação. Os catalisadores mais activos parecem actuar como aceitadores de oxigénio, transferindo-o para a superfície do carvão recuperando o estado reduzido, segundo o mecanismo atrás descrito. Um comportamento semelhante foi observado por vários autores em várias atmosferas [1, 5-10, 17, 18, 25-29].

Conclusões

Este estudo mostrou que os resultados obtidos por termogravimetria juntamente com a difracção de raios X *in situ* são importantes para interpretar o mecanismo da reacção. Para que o catalisador seja activo é necessário que este seja reduzido pelo carvão e oxidado pela fase gasosa. A capacidade do catalisador quimissorver os gases, passando por um processo redox de transferência de oxigénio para os centros activos do carvão, parece explicar a actividade catalítica.

Agradecimentos

Sónia Carabineiro agradece a Fundação para a Ciência e Tecnologia pela Bolsa de Doutoramento BD 1275/95.

Referências Bibliográficas

- 1.S.A.C. Carabineiro, Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 2000.
- 2.R.T.K. Baker; C.R.F. Lund; J.J. Chludzinski Jr *J. Cat.* **1984**, 87, 255.
- 3.T. Okuhara; K.J. Tanaka *Chem. Soc. Faraday Trans* **1986**, 1, 2357.
- 4.J. Rodriguez-Mirasol; A.C. Ooms; J.R. Pels; F. Kapteijn; J.A. Moulijn *Combust. & Flame* **1994**, 99, 499.
- 5.M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic, C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* **1995**, 9, 97.
- 6.M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic, C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* **1995**, 9, 540.
- 7.M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* **1995**, 9, 976.
- 8.M.J. Illán-Gomez; A. Linares-Solano; L. Radovic; C. Salinas-Martinez de Lecea *Energy & Fuels* **1995**, 10, 158.
- 9.D. Mehandjiev; M. Khristova; E. Bekyarova *Carbon* **1996**, 34, 757.
- 10.C. Marquez-Alvarez; I. Rodrigues-Ramos; A. Guerrero-Ruiz *Carbon* **1996**, 34, 339.
- 11.I. Aarna; E.M. Suuberg *Fuel* **1997**, 76, 475.
- 12.D.W. McKee in *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker Ed.; New York, **1981**; Vol.16, 1-118.
- 13.D.W. McKee *Carbon* **1970**, 8, 623.
- 14.I.F. Silva; L.S. Lobo *J. Cat.* **1990**, 126, 489.
- 15.I.F. Silva; D.W. McKee; L.S. Lobo *J. Cat.* **1997**, 170, 54.
- 16.I.F. Silva; C. Palma; M. Klimkiewicz; S. Eser *Carbon* **1998**, 36, 861.
- 17.S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Cat. Today* **1999**, 54, 559.
- 18.S.A. Carabineiro; F.B. Fernandes; A.M. Ramos; J. Vital; I.F. Silva *Cat. Today* **2000**, 57, 305.
- 19.J. Rodriguez-Mirasol, J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn in Proc. 22nd Bi. Conf. Carbon, San Diego, CA, 1995, 620.
- 20.Z.H. Zhu, G.Q. Lu *J. Cat.* **1999**, 187, 262.
- 21.Z.H. Zhu, G.Q. Lu, Y. Zhuang, D. Shen *Energy & Fuels* **1999**, 13, 763.
- 22.Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu *Carbon* **2000**, 38, 451.
- 23.F. Kapteijn F, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn *Appl. Cat. B: Env.* **1996**, 9, 25.
- 24.A. Dandekar, M.A. Vannice *Appl. Cat. B: Env.* **1999**, 22, 179.
- 25.S.A. Carabineiro, D.W. McKee, I.F. Fonseca *Carbon* **2000**, 39, 451.
- 26.D.W. McKee *Fuel* **1980**, 59, 308.
- 27.D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, J.P. Joly *Carbon* **1991**, 29, 361.
- 28.R. Meijer, M. Weeda, F. Kapteijn, J. Moulijn *Carbon* **1991**, 29, 929.
- 29.A. Perez-Florindo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano *Carbon* **1993**, 31, 493.