

B01D 53/86 (2006.01) **B01D 71/02** (2006.01)
B01J 12/00 (2006.01) **B01J 19/24** (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01) **C01B 21/22** (2006.01)
C01B 21/26 (2006.01) **H01M 8/1231**
(2016.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2020.09.15**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2022.03.15**

(45) Data e BPI da concessão: **2022.09.15**
184/2022

(73) Titular(es):

UNIVERSIDADE DE AVEIRO
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE SANTIAGO 3810-
193 AVEIRO **PT**

(72) Inventor(es):

DUNCAN PAUL FAGG **PT**

(74) Mandatário:

JORGE MANUEL COSTEIRA DOS SANTOS FAUSTINO
RUA TOMÁS RIBEIRO, Nº 45 - 5º ESQ. 1050-225 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÓXIDO NITROSO E FORMAÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO EM SIMULTÂNEO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE ÓXIDO NITROSO E FORMAÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO, EM SIMULTÂNEO, COMPREENDENDO ALIMENTAR UMA CORRENTE GASOSA DE N₂O AO CATALISADOR DE REDUÇÃO DE UMA MEMBRANA, EM SIMULTÂNEO COM ALIMENTAÇÃO DE UMA CORRENTE GASOSA DE NH₃ AO CATALISADOR DE OXIDAÇÃO DA REFERIDA MEMBRANA, EM QUE AMBOS OS CATALISADORES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA MEMBRANA ESTÃO À MESMA TEMPERATURA DE REAÇÃO. ESTE É UM NOVO MÉTODO DE ABATIMENTO DE N₂O, O QUAL PODE SER REINTEGRADO EM INSTALAÇÕES DE ÁCIDO NÍTRICO PARA TRATAR N₂O ENQUANTO SE PRODUZ, DE UM MODO VANTAJOSO, NO, UM VALIOSO PRODUTO NA FORMAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO.

RESUMO

"MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÓXIDO NITROSO E FORMAÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO EM SIMULTÂNEO"

A presente invenção refere-se a um método para o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico, em simultâneo, compreendendo alimentar uma corrente gasosa de N_2O ao catalisador de redução de uma membrana, em simultâneo com alimentação de uma corrente gasosa de NH_3 ao catalisador de oxidação da referida membrana, em que ambos os catalisadores de oxidação e redução da membrana estão à mesma temperatura de reação. Este é um novo método de abatimento de N_2O , o qual pode ser reintegrado em instalações de ácido nítrico para tratar N_2O enquanto se produz, de um modo vantajoso, NO , um valioso produto na formação de ácido nítrico.

DESCRIÇÃO

"MÉTODO PARA TRATAMENTO DE ÓXIDO NITROSO E FORMAÇÃO DE ÓXIDO NÍTRICO EM SIMULTÂNEO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método para o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico, em simultâneo, respetivamente nos catalisadores de redução e oxidação de uma membrana, estando ambos os catalisadores de oxidação e redução da membrana à mesma temperatura de reação. Este é um novo método de abatimento de N_2O , o qual pode ser reintegrado em instalações de ácido nítrico para tratar N_2O enquanto se produz, de um modo vantajoso, NO , um valioso produto na formação de ácido nítrico.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A formação eletroquímica de óxido nítrico é um processo conhecido e tem sido abordado em diversos documentos da literatura, sendo particularmente o foco da seguinte literatura de patentes.

O pedido de patente Europeia EP 0023813 refere-se a um método e aparelho para formar óxido nítrico (NO) a partir de amónia. Um gás contendo amónia é colocado em contacto com um catalisador de oxidação depositado numa superfície de um eletrólito sólido enquanto um gás contendo oxigénio é colocado

em contacto com um segundo catalisador capaz de dissociar oxigénio gasoso em ião oxigénio depositado sobre uma segunda superfície do eletrólito sólido. O ião oxigénio é transportado através do eletrólito sólido para reagir com amónia para formar óxido nítrico sob produção simultânea de energia elétrica. Deste modo, o NO é formado pela oxidação eletroquímica de amónia (NH₃) através de uma membrana condutora de ião óxido.

O pedido de patente Internacional WO 2006041300 refere-se a um reator de membrana catalítico para a oxidação de NH₃ em NO durante o fabrico de ácido nítrico, onde o reator de membrana compreende uma membrana condutora mista eletrónica e iónica que é capaz de transportar oxigénio, compreendendo um óxido multi-componente tendo uma perovskite ou estrutura relacionada com perovskite representada pela fórmula $A_xA'_{x'}B_{0.5-z}$, em que A representa um elemento lantanídeo ou uma sua mistura, A' representa um metal alcalinoterroso ou uma sua mistura, B representa um metal de transição ou uma sua mistura, x e x' representam, cada, números de tal modo que $0 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq x' \leq 1,1$ e $0,9 \leq (x+x') \leq 1,1$, e z representa um número que torna a carga do composto neutra. A invenção refere-se também a um método para a oxidação de NH₃ em NO. O produto e método de acordo com a invenção levam a seletividades de NO até 98% e ausência de formação de N₂O durante a oxidação de NH₃ a temperatura elevada, dando origem a um processo altamente eficiente e intensificado para o fabrico de ácido nítrico.

Uma das desvantagens dos atuais processos de fabrico de ácido nítrico, não eletroquímicos, é a emissão de N₂O. Durante as últimas décadas, a concentração de óxido nitroso (N₂O) na atmosfera tem aumentado a uma taxa de 0,2-0,3% por ano, levando aos níveis atuais que são 18% maiores do que aqueles antes da

revolução industrial. Este é um fator de grande preocupação devido à grande contribuição do N_2O para o aquecimento global (com um impacto 298 vezes maior do que o CO_2), com impactos negativos graves na diminuição da camada de ozono e alteração climática.

O fabrico do ácido nítrico é a maior fonte única de emissões de N_2O antropogénicas com 125×10^6 t de equiv de CO_2 produzidas por ano. Para referência, por cada tonelada de HNO_3 produzida numa instalação de ácido nítrico típica, é produzido aproximadamente duas vezes esse número de toneladas de equiv de CO_2 de N_2O , destacando um sério impacto ambiental.

Os processos típicos para o abatimento de N_2O são aqueles de decomposição térmica ou catalítica. Não obstante, ambos estes métodos convertem o N_2O unicamente em calor e nos seus produtos de redução, nomeadamente aqueles de azoto e oxigénio. Para processos industriais típicos, os rendimentos de NO são geralmente 95-97%, com o restante sendo aproximadamente 1,5-2,5% de N_2O e 4-4,5% de N_2 . Estimou-se que um aumento no rendimento de NO de 1% numa instalação de ácido nítrico, corresponderia aproximadamente a um lucro adicional de ~500 k€ por ano. Assim, embora resolvam a questão ambiental, os processos típicos para o abatimento do subproduto de N_2O através da sua redução têm grandes impactos negativos no lucro.

Considerando o acima, existe ainda a necessidade de proporcionar um método que proporcione menos emissões de óxido nítrico, enquanto forma ainda os produtos de reação pretendidos do processo de fabrico de ácido nítrico.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Surpreendentemente, o problema mencionado acima foi resolvido pela presente invenção.

A presente invenção proporciona um método para o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico, em simultâneo, caracterizado por compreender alimentar uma corrente gasosa de N_2O ao catalisador de redução de uma membrana, em simultâneo com alimentação de uma corrente gasosa de NH_3 ao catalisador de oxidação da referida membrana, em que ambos os catalisadores de oxidação e redução da membrana estão à mesma temperatura de reação.

Numa forma de realização, o método da invenção compreende ainda um passo de pré-tratamento da membrana por fluxo de gases redutores no catalisador de oxidação. De um modo preferido, os gases redutores são seleccionados de hidrogénio e amónia.

Noutra forma de realização, o método da invenção compreende ainda um passo de aquecimento da membrana até à temperatura de reação antes de alimentar os catalisadores de oxidação e redução da membrana.

Numa forma de realização, a temperatura de reação do método da invenção varia entre 500-900 °C. Numa forma de realização preferida, a temperatura de reação do método da invenção varia entre 600-800 °C e numa forma de realização mais preferida, a temperatura de reação do método da invenção varia entre 650-750 °C.

Numa forma de realização da invenção, o catalisador de redução é constituído por um material de fórmula geral $(A_{1-x}A'_x)_a(B)_bO_c$, em que A representa um elemento de terra rara ou uma sua mistura, A' representa um metal alcalinoterroso ou uma sua mistura, B representa um metal de transição ou uma sua mistura, x, a e b representam números de tal modo que $0 \leq x \leq 1$, $0,6 \leq a \leq 1,4$, $0,6 \leq b \leq 1,4$, e c representa um número que torna a carga do composto neutra. De um modo preferido, o catalisador de redução é constituído por perovskite ou material à base de perovskite.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1A é uma representação esquemática de uma forma de realização do método da invenção numa célula de combustível tubular tendo uma membrana condutora de iões óxido pura: (1) representa um ânodo que oferece condutividade mista de eletrões e iões óxido e atividade catalítica para a reação de oxidação de NH_3 ; (2) representa um eletrólito condutor puro de iões óxido; (3) um cátodo que oferece condutividade mista de eletrões e iões óxido e atividade catalítica para a reação de redução de N_2O ; e (4) representa um material de interconexão eletronicamente condutor.

A Figura 1B é uma representação esquemática de várias células de combustível tubulares da Figura 1A ligadas por um material de interconexão eletronicamente condutor e assumindo assim uma configuração de pilha tubular.

A Figura 2 é uma representação esquemática de uma forma de realização do método da invenção numa configuração de célula de

combustível planar tendo uma membrana condutora pura de iões óxido.

A Figura 3 é uma representação esquemática de uma forma de realização do método da invenção numa membrana condutora mista tubular: (5) representa um material que oferece atividade catalítica para a reação de oxidação de NH_3 no lado do permeado; (6) representa uma membrana condutora mista de eletrões e iões óxido; e (7) representa um material no lado de alimentação que oferece condutividade mista de eletrões e iões óxido e atividade catalítica para a reação de redução de N_2O .

A Figura 4 representa uma comparação do potencial celular teórico obtido (A) com o método da invenção utilizando uma membrana de eletrólito condutora pura de iões óxido e (B), com o método conhecido da técnica anterior (documento EP 0023813).

A Figura 5 mostra os perfis de condutividade numa forma de realização preferida da invenção utilizando composições de ânodo de perovesquite $\text{La}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$.

As Figuras 6 e 7 mostram os perfis de condutividade numa forma de realização preferida da invenção utilizando composições de eletrocatalisador de cátodo de perovesquite $(\text{LaSr})(\text{Fe,Ti})\text{O}_{3-\delta}$.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O objetivo da presente invenção é um método para o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico, em simultâneo, compreendendo alimentar uma corrente gasosa de N_2O

ao catalisador de redução de uma membrana, em simultâneo com alimentação de uma corrente gasosa de NH_3 ao catalisador de oxidação da referida membrana, em que ambos os catalisadores de oxidação e redução da membrana estão à mesma temperatura de reação.

Surpreendentemente, o método da invenção realiza simultaneamente reações de oxidação e redução respetivamente envolvidas na formação de óxido nítrico e tratamento de óxido nitroso. Isto é devido à presença de uma membrana tendo catalisadores de oxidação e redução, estando ambos os catalisadores à mesma temperatura de reação, promovendo desse modo a conversão de N_2O em N_2 eletroquimicamente à mesma temperatura que o NH_3 oxida a NO , no lado inverso.

Considerando os métodos conhecidos para formar óxido nítrico e ácido nítrico, o especialista não esperaria que a utilização de uma única temperatura de reação para ambos os catalisadores de oxidação e redução de uma membrana proporcionasse um método viável, visto que cada reação de oxidação e redução tem requisitos específicos a serem cumpridos para que ocorra.

Além disso, o óxido nitroso, o qual é um gás poluente formado durante o processo de fabrico comum do ácido nítrico, como um produto secundário indesejado, é agora reintegrado pelo método da presente invenção devido à temperatura de reação viável de ambos os lados da membrana de catalisador. Assim, esta recuperação e reutilização do óxido nitroso no método da invenção reduz claramente (ou elimina mesmo) a sua emissão para a atmosfera como um gás nocivo. Deste modo, não era esperado que ocorresse com sucesso o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico em simultâneo.

Assim, o método da presente invenção permite que o outrora óxido nitroso químico ambientalmente prejudicial seja convertido eficaz e simultaneamente em óxido nítrico e azoto, sendo o primeiro benéfico para diversos processos químicos, tal como formação de ácido nítrico, enquanto o último pode ser libertado com segurança para a atmosfera.

Além do acima, o método da presente invenção remove ainda a necessidade de fornecer oxigénio molecular ao lado de redução da membrana. O método da invenção produz os iões óxido necessários no respetivo cátodo ou lado de alimentação da célula eletroquímica pela decomposição intrínseca de N_2O diretamente em iões óxido no cátodo devido à presença de um catalisador adequado no lado de redução.

Além disso, o método da invenção proporciona um potencial celular superior em comparação com métodos conhecidos da técnica anterior (Figura 4). Este aumenta a força motriz para migração de iões óxido, melhorando a sua eficiência. A invenção proporciona um novo método de abatimento de N_2O , o qual pode ser reintegrado em instalações de ácido nítrico para tratar N_2O enquanto se produz, de um modo vantajoso, NO , um produto valioso na formação de ácido nítrico.

O método da invenção compreende ainda um passo adicional que é um pré-tratamento da membrana por fluxo de gases redutores no catalisador de oxidação, sendo os gases redutores selecionados de hidrogénio e amónia, para ativar o catalisador de oxidação.

Além disso, o método pode compreender um passo de aquecimento da membrana até à temperatura de reação antes de alimentar os gases nos catalisadores de oxidação e redução da membrana, evitando perda destes precursores de reação.

Como já indicado, a temperatura de reação é um parâmetro crítico para realizar o método da invenção. A temperatura da reação varia entre 500-900 °C, de um modo preferido, 600-800 °C e, de um modo mais preferido, 650-750 °C.

O catalisador de redução utilizado no método da invenção deve ser constituído por um material que permite uma atividade catalítica elevada para a reação de redução de N_2O . O referido material é de fórmula geral $(A_{1-x}A'_x)_a(B)_bO_c$, em que A representa um elemento de terra rara ou uma sua mistura, A' representa um metal alcalinoterroso ou uma sua mistura, B representa um metal de transição ou uma sua mistura, x, a e b representam números de tal modo que $0 \leq x \leq 1$, $0,6 \leq a \leq 1,4$, $0,6 \leq b \leq 1,4$, e c representa um número que torna a carga do composto neutra. De um modo preferido, o catalisador de redução é constituído por perovskite ou material à base de perovskite, tal como eletrocatalisadores à base de $(La,Sr)(Fe,Ti)O_{3-\delta}$. Os eletrocatalisadores constituídos pelos referidos materiais contêm teores elevados de La e Fe, oferecendo desse modo elevada atividade catalítica e também elevada condutividade eletrónica e de iões óxido nas condições oxidantes do compartimento do cátodo para beneficiar a reação eletroquímica. O catalisador de redução utilizado no método da mesma invenção está concebido para converter N_2O em azoto, electroquimicamente, à mesma temperatura de reação que os catalisadores de oxidação de NH_3 no lado inverso.

Numa forma de realização, uma membrana tubular compreendendo um ânodo condutor misto de eletrões e iões óxido, tal como aquele de uma perovesquite ou material à base de perovesquite, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$, onde Ln é um elemento de terra rara, A é um metal alcalinoterroso e M é um metal de transição ou mistura de metais de transição, contendo preferencialmente Fe, é fabricada por extrusão em estado verde contendo um formador de poro.

A Figura 5 mostra um exemplo de seleção de composição de ânodo num sistema de perovesquite contendo $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$, em particular, potenciais composições de eletrocatalisador de ânodo de perovesquite $\text{La}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ onde é claramente observado que são obtidas condutividades superiores em materiais que contêm teores de La superiores nas condições redutoras do compartimento do ânodo (10^{-12} Pa). Em alternativa, numa forma de realização para melhor desempenho, o ânodo pode ser formado a partir de uma mistura compósita de um óxido cerâmico condutor de iões óxido ou um óxido cerâmico condutor misto de eletrões e iões óxido, onde a segunda fase do compósito é aquela da fase que oferece condutividade eletrónica elevada, tal como um metal ou mistura de metais, preferencialmente aqueles de Pt, Pd, Ni, Cu, ou Co, ou uma fase cerâmica que oferece condutividade eletrónica elevada em atmosferas redutoras. Neste tubo extrudido é formada uma camada fina de um eletrólito condutor de iões óxido, tal como zircónia estabilizada com ítria, por um processo adequado, tal como revestimento por imersão. Com o objetivo de reduzir as perdas de potencial de resistência óhmica, a espessura da camada do eletrólito deve ser minimizada, com espessuras inferiores a 20 μm sendo preferidas para temperaturas de trabalho alvo $<600^\circ\text{C}$. Uma camada adicional é depositada sobre o eletrólito para formar o cátodo, de um único material ou material compósito, o que oferece condutividade mista de

eletrões e iões óxido e atividade catalítica para redução de N_2O e que está concebida para ser cataliticamente ativa para a reação de redução de N_2O à mesma temperatura que a reação de oxidação de NH_3 no lado oposto da célula. Exemplos, tal como peroveskite ou material à base de peroveskite, tal como $Ln_{1-x}A_xMO_3$, ou LnM_2O_4 onde Ln é um elemento de terra rara, A é um metal alcalinoterroso e M é um metal de transição ou mistura de metais de transição, preferencialmente contendo Fe , Co , Cu ou Ni , ou materiais da estrutura espinela AB_2O_4 , onde A e B na estrutura espinela podem ser catiões divalentes, trivalentes, ou tetravalentes, de um modo preferido, contendo concentrações elevadas de elementos de transição, tal como Fe , Co , Cu ou Ni .

A Figura 6 mostra um exemplo de seleção de composição de cátodo num sistema de peroveskite contendo $(La,Sr)(Fe,Ti)O_{3-\delta}$, onde é claramente observado que são obtidas condutividades superiores em materiais que contêm teores inferiores de La e superiores de Fe nas condições oxidantes do compartimento do cátodo. Estas fases podem ser combinadas com fases condutoras de iões óxido, tal como zircónia estabilizada com ítria, para formar os requisitos globais do cátodo de condutividade mista de eletrões e iões óxido e atividade catalítica para redução de N_2O . A combinação de ânodo-eletrólito e cátodo forma uma unidade de elétrodo-membrana (MEA), uma unidade de repetição que pode ser combinada em série para produzir voltagem superior, e/ou em paralelo para permitir uma corrente superior onde cada unidade é separada por um material de interconexão eletronicamente condutor. A formação da MEA funcional pode ser formada por um passo de sinterização único, envolvendo a MEA completa, ou em dois passos, em primeiro lugar onde o ânodo e o eletrólito são sinterizados a uma temperatura elevada, de um modo preferido, na gama de $1300-1600\text{ }^{\circ}C$, seguido por um segundo passo de

sinterização a temperatura inferior, de um modo preferido, na gama de 1000-1300 °C, após deposição do cátodo. Na primeira opção, é benéfico adicionar um agente formador de poro ao cátodo antes da sua deposição. O NH_3 é passado no compartimento do ânodo e o N_2O é passado no compartimento do cátodo. O N_2O é reduzido no lado do cátodo produzindo azoto, assim, convertendo este gás outrora poluente no produto de azoto ambientalmente seguro, enquanto proporciona também iões óxido dissociados que são subsequentemente transportados através da membrana para o ânodo. No ânodo, estes iões óxido levam à oxidação de NH_3 gasoso em NO . Eletricidade e calor são simultaneamente proporcionados por esta forma de realização. As temperaturas de trabalho típicas desta forma de realização estarão na gama de 500-900 °C. Além disso, a informação termodinâmica proporcionada na Figura 4 realça que esta forma de realização proporciona um método que é espontâneo e que pode ser utilizado para gerar eletricidade.

Numa forma de realização adicional, é formado uma configuração de MEA planar compreendendo os mesmos materiais de ânodo, eletrólito e cátodo. Nesta forma de realização, a combinação de camadas de ânodo, eletrólito e cátodo planares forma uma unidade de elétrodo-membrana (MEA) planar, uma unidade de repetição que pode ser combinada em série para produzir voltagem superior, e/ou em paralelo para permitir uma corrente superior onde cada unidade é separada por um material de interconexão eletronicamente condutor. As fugas de gás entre cada camada são geridas utilizando vedantes cerâmicos ou de vidro. As condições de funcionamento desta célula planar são aquelas definidas para a configuração tubular anterior. Nesta forma de realização, é proporcionado, em simultâneo, a conversão de N_2O no produto útil NO , um precursor de processos industriais, tal como síntese de ácido nítrico, o ambientalmente inofensivo N_2

bem como a produção de calor e eletricidade. Além disso, a informação termodinâmica proporcionada na Figura 4 realça que esta forma de realização proporciona um método que é espontâneo e que pode ser utilizado para gerar eletricidade.

Numa forma de realização, uma membrana tubular compreendendo um material condutor misto de eletrões e iões óxido, tal como aquele de uma perovesquite ou material à base de perovesquite, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$, onde Ln é um elemento de terra rara, A é um metal alcalinoterroso e M é um metal de transição ou mistura de metais de transição, preferencialmente contendo Fe, é fabricada por extrusão em estado verde. Este tubo extrudido é densificado por sinterização a temperatura elevada, alta o suficiente para remover toda a porosidade aberta. No lado de alimentação deste tubo, é também proporcionado um eletrocatalisador adequado que está concebido para ser cataliticamente ativo para a reação de redução de N_2O à mesma temperatura que a reação de oxidação de NH_3 no lado oposto da célula. Exemplos de materiais catalisadores adequados são perovesquite ou materiais à base de perovesquite, tal como $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$, ou LnM_2O_4 onde Ln é um elemento de terra de rara, A é um metal alcalinoterroso e M é um metal de transição ou mistura de metais de transição, preferencialmente contendo Fe, Co, Cu ou Ni, ou materiais da estrutura espinela AB_2O_4 , onde A e B na estrutura espinela podem ser catiões divalentes, trivalentes, ou tetravalentes, de um modo preferido contendo concentrações elevadas de elementos de transição, tal como Fe, Co, Cu ou Ni. No lado do permeado, podem ser empregues catalisadores para promover a oxidação de NH_3 , tal como perovesquite ou material à base de perovesquite, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$, onde Ln é um elemento de terra rara, A é um metal alcalinoterroso e M é um metal de transição ou mistura de metais de transição, preferencialmente contendo Fe, ou uma mistura compósita de um

óxido de cerâmica condutor de iões óxido ou um óxido de cerâmica condutor misto de eletrões e iões óxido, onde a segunda fase do compósito oferece condutividade eletrónica elevada, tal como um metal ou mistura de metais que oferecem desempenho catalítico, preferencialmente aqueles de Pt, Pd, Ag, Ni, Cu, ou Co.

As Figuras 5, 6 e 7 mostram exemplos de seleção de composição num sistema de perovskite contendo $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ adaptado para funcionar à mesma temperatura para redução de N_2O e oxidação de NH_3 em simultâneo, de tal modo que estas reações proporcionam o tratamento de N_2O enquanto produzem NO , o qual é um produto valioso na formação de ácido nítrico. O NH_3 é passado no compartimento de permeado e o N_2O é passado no compartimento de alimentação. O N_2O é reduzido no lado de alimentação produzindo azoto, assim, convertendo este gás outrora poluente no produto de azoto ambientalmente seguro, enquanto também proporciona iões óxido dissociados que são subsequentemente transportados através do lado de permeado da membrana condutora mista. No lado do permeado, estes iões óxido levam à oxidação de NH_3 gasoso em NO . É proporcionado calor simultaneamente. As temperaturas de trabalho típicas desta forma de realização estarão na gama de 500-900 °C. Nesta forma de realização, o método proporciona, em simultâneo, a conversão de N_2O no produto útil NO , um precursor de processos industriais, tal como síntese de ácido nítrico, o ambientalmente inofensivo N_2 bem como a produção de calor.

Além disso, a Figura 4 realça que a referida forma de realização oferece um método que é espontâneo. A Figura 4 revela que o método da invenção proporciona conversão completa de N_2O em N_2 no cátodo e NH_3 em NO no ânodo, quando uma membrana de eletrólito condutora pura de iões óxido é utilizada, gerando

desse modo uma força motriz muito superior para migração de iões óxido. Pelo contrário, os métodos da técnica anterior descrevem a utilização de oxigénio ou de um gás contendo oxigénio no lado do cátodo (alimentação) (onde o oxigénio está presente, ao invés, na sua forma molecular) e onde não é realizada simultaneamente decomposição eletrocatalítica de N_2O . Esta figura demonstra que, além do abatimento do N_2O e produção de produto NO útil, é proporcionado um potencial celular superior pelo método da presente invenção, aumentando assim, de um modo vantajoso, a força motriz para migração de iões óxido, melhorando a eficiência do processo.

Numa forma de realização adicional, é formada uma célula eletroquímica planar compreendendo os mesmos materiais dos componentes. Nesta forma de realização, a combinação destes componentes forma uma unidade planar. As fugas de gás são geridas utilizando vedantes cerâmicos ou de vidro. As condições de funcionamento deste dispositivo planar são aquelas definidas para a configuração tubular anterior.

Numa forma de realização adicional, uma mistura de gases que contém NO e o produto secundário indesejado N_2O é passada ao longo do cátodo ou lado de alimentação dos dispositivos mencionados acima. Aqui, o método de redução desejado (aquele da redução de N_2O) é preferencialmente visado em relação àquele da redução de NO devido ao controlo da temperatura na gama de 500-700 °C e seleção do catalisador de redução. Nesta forma de realização esta seletividade para a redução de N_2O é intrinsecamente obtida beneficiando das cinéticas mais lentas da redução de NO em comparação com aquelas da redução de N_2O , de modo a diferenciar o composto que sofre preferencialmente redução. Nesta forma de realização, a invenção evita, deste

modo, a necessidade de pré-separação de N_2O do produto contendo NO da redução de NH_3 , uma característica altamente atrativa para a sua implementação por reintegração no processo do ácido nítrico. Isto é possível devido a uma temperatura de reação idêntica que é especificamente selecionada para selecionar, preferencialmente, a redução de N_2O em vez da redução de NO .

REIVINDICAÇÕES

1. Método para o tratamento de óxido nitroso e formação de óxido nítrico, em simultâneo, caracterizado por compreender alimentar uma corrente gasosa de N_2O ao catalisador de redução de uma membrana, em simultâneo com alimentação de uma corrente gasosa de NH_3 ao catalisador de oxidação da referida membrana, em que ambos os catalisadores de oxidação e redução da membrana estão à mesma temperatura de reação e em que o catalisador de redução é constituído por um material de fórmula geral $(A_{1-x}A'_x)_a(B)_bO_c$, em que A representa um elemento de terra rara ou uma sua mistura, A' representa um metal alcalinoterroso ou uma sua mistura, B representa um metal de transição ou uma sua mistura, x, a e b representam números de tal modo que $0 \leq x \leq 1$, $0,6 \leq a \leq 1,4$, $0,6 \leq b \leq 1,4$, e c representa um número que torna a carga do composto neutra.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender ainda um passo de pré-tratamento da membrana por fluxo de gases redutores no catalisador de oxidação.
3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por os gases redutores serem seleccionados de hidrogénio e amónia.
4. Método de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por compreender ainda um passo de aquecimento da membrana até à temperatura de reação antes de alimentar os catalisadores de oxidação e redução da membrana.

5. Método de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado por a temperatura de reação variar entre 500-900 °C.
6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a temperatura de reação variar entre 600-800 °C.
7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por a temperatura de reação variar entre 650-750 °C.
8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador de redução ser constituído por perovésquite ou material à base de perovésquite.

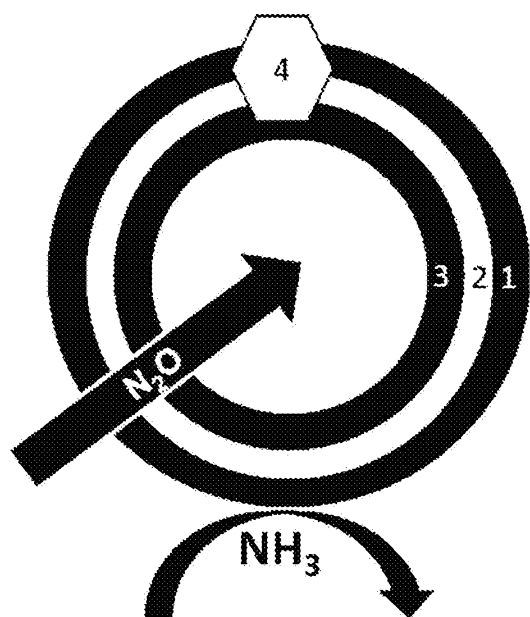


Figura 1A

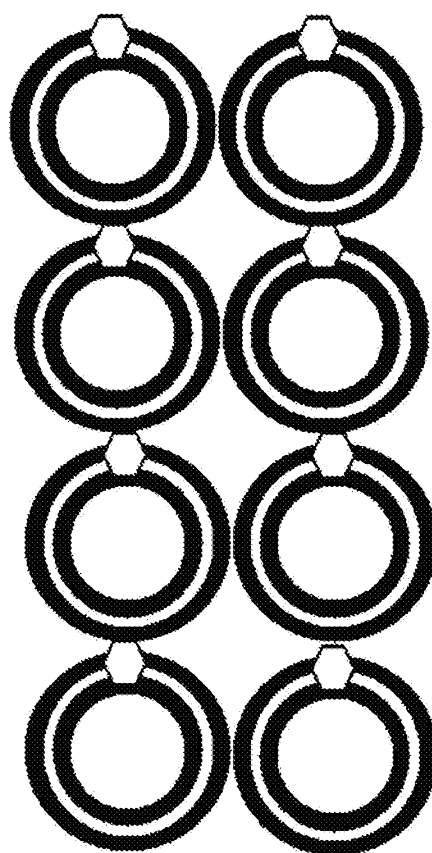


Figura 1B

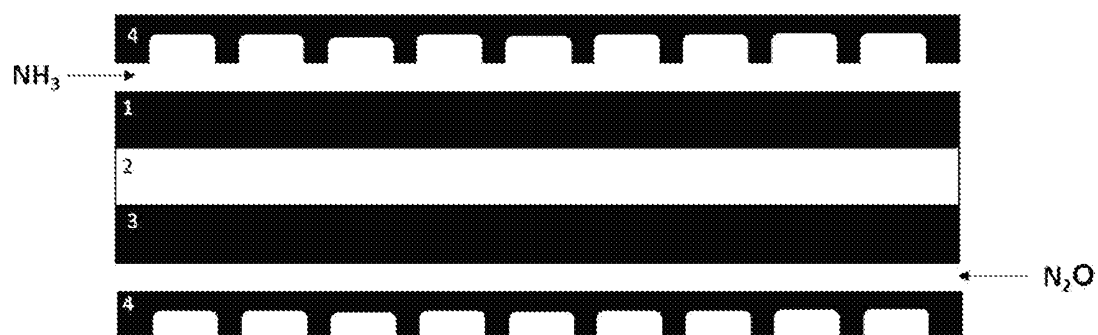


Figura 2

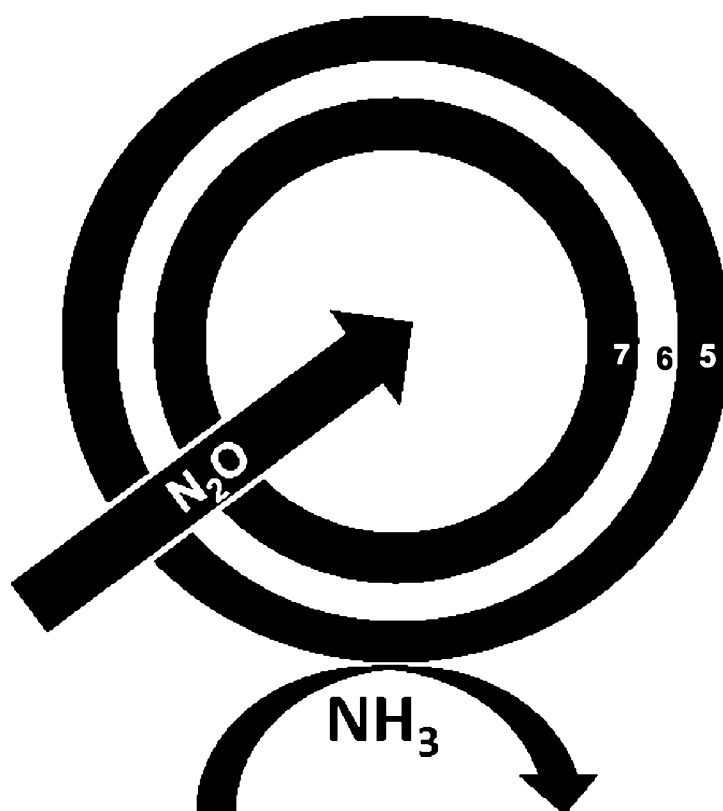


Figura 3

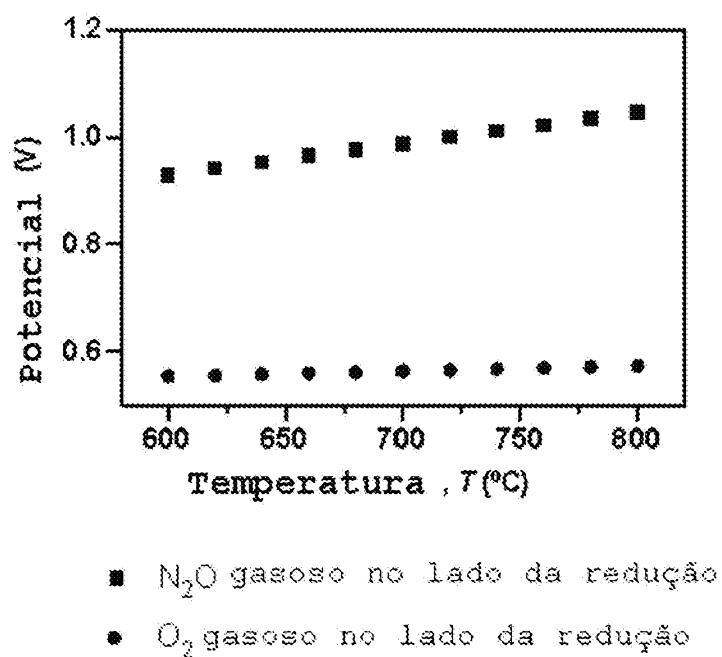


Figura 4

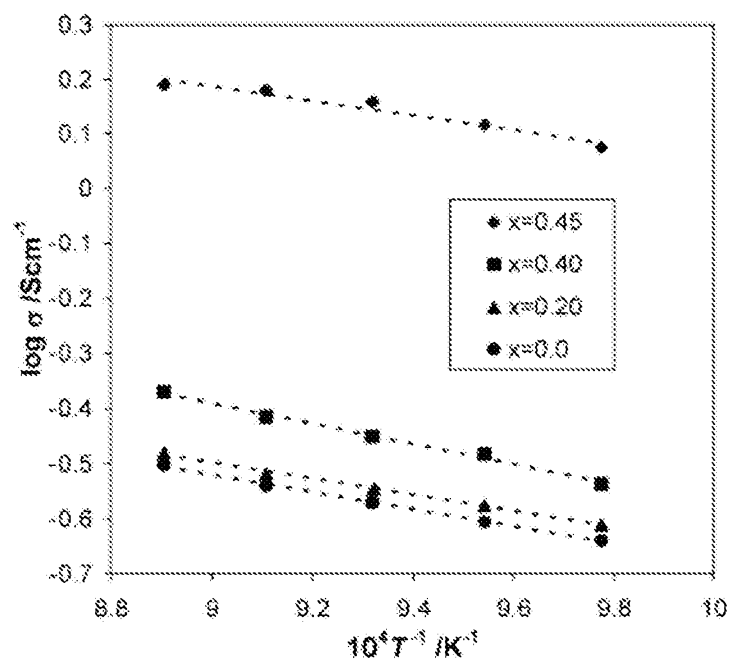


Figura 5

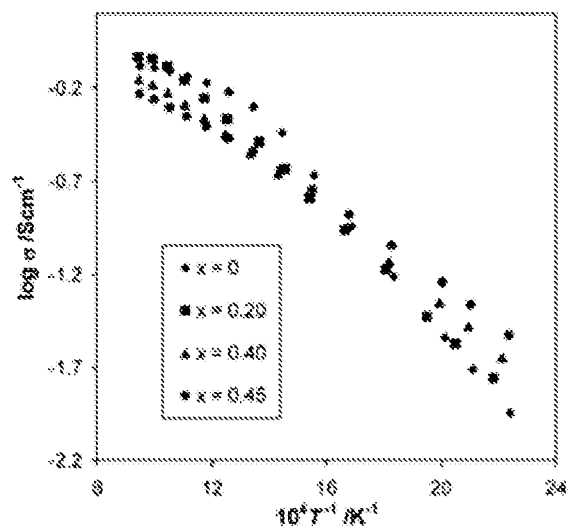


Figura 6

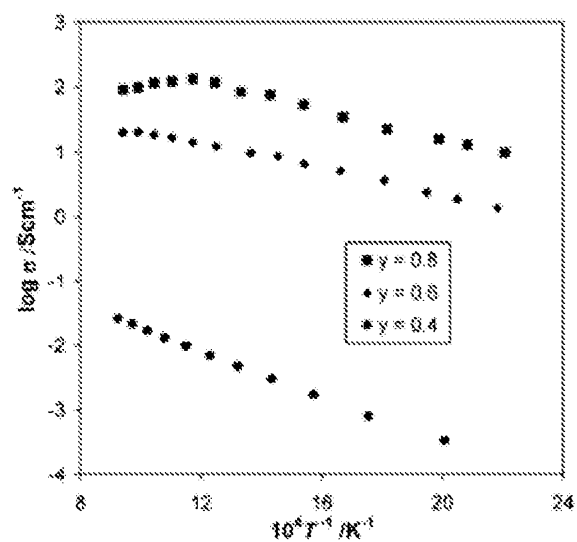


Figura 7