

Mitigação das emissões de CO₂ em FCC: regeneração do zeólito USY na presença de Lítio-Vanádio-Alumina

Filipa Paulo Franco

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Professora Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro (IST-UL)
Professor Doutor Marcelo Maciel Pereira (IQ-UFRJ)

Júri

Presidente: Professor Doutor Francisco Manuel da Silva Lemos

Orientadora: Professora Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro

Vogal: Professor Doutor Carlos Manuel Barros Henriques

Outubro de 2015

O trabalho foi desenvolvido na Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, em
colaboração com:



Documento redigido ao abrigo do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990.

“O impossível existe até que alguém duvide dele e prove o contrário.”

(Albert Einstein)

Agradecimentos

É com muita alegria que deixo aqui expresso o meu obrigado a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof.^a Filipa Ribeiro e ao Prof^o Marcelo Pereira por me terem dado a oportunidade de realizar este estágio científico, num ambiente diferente, e aprender tanto catálise e energia, com foco na realidade industrial.

Agradeço ainda:

Aos meus companheiros LACES, por toda a atenção, preocupação e amizade durante os sete meses de estadia. Obrigada por me acolherem tão bem, por toda a boa disposição e por me fazerem sentir sempre parte da vossa família. Um agradecimento especial à Alessandra Vieira, pelas infindáveis horas que passamos juntas a discutir ciência e a descobrir novos horizontes. À Joana Pinto por me ter recebido tão bem desde a primeira hora. Ao Nuno Batalha, Paula Almeida, Bianca Guatiguaba e Ubirajara Nascimento por estarem sempre lá a dar força e ânimo.

Aos meus amigos, por sempre me terem incentivado a arriscar mais e mais. Apesar da distância que nos separava e fusos horários, nunca me deixaram desanimar, à semelhança do que aconteceu ao longo de todo o percurso. Um agradecimento especial ao André Sancho, por ter surgido na minha vida e me acompanhar em todas as batalhas, dentro e fora da faculdade. À Mariana Silva e João Loios por toda a amizade e companheirismo diário. Às Ritas e Diogo por todo carinho e bons momentos que passados juntos.

Por fim, quero agradecer a minha incansável família e dedicar-lhe este trabalho. Pelo apoio incondicional que me deram e por todo o esforço ao longo destes cinco anos. Agradeço especialmente ao meu irmão, Tiago Franco, por me desafiar tanto, e aos meus pais, Lurdes e João, por estarem sempre lá.

Este trabalho encerra um ciclo mas tenho a certeza que poderem sempre contar com todos vocês nas etapas que se segue.

Obrigado a todos!!!

Resumo

A transformação de biomassa em combustíveis líquidos, utilizando a estrutura da refinaria de petróleo convencional é estrategicamente importante num período de transição para uma matriz energética mais sustentável. Uma das alternativas estudada é o co-processamento de bio-óleos no processo de FCC, associada à regeneração numa atmosfera rica em CO₂. As emissões de CO₂ são reduzidas e produz-se CO para outras aplicações sequencias.

Neste trabalho, o catalisador de Li-V/Al₂O₃ foi estudado como aditivo para a reacção reversa de Boudouard, na etapa de regeneração do HUSY desactivo. O coque resultou do *cracking* catalítico de 10% DX, derivado do bagaço de cana-de açúcar, em n-hexano. Em atmosfera de 10%CO₂/He, obteve-se um bom desempenho na oxidação até à proporção de 0,10 partes de Li-V/Al₂O₃ para 1 de HUSY, e foi demonstrado, através da comparação com coque de hidrocarbonetos, que o aditivo foi eficaz independentemente da natureza do coque suportado.

Finalmente, com o propósito de avaliar uma aplicação mais próxima da indústria para o Li-V/Al₂O₃, foi também estudada a possibilidade de reduzir simultaneamente as emissões de SO_x e CO₂. Ficou provado que a conversão de CO₂ diminuí ligeiramente na presença SO₂, mas a captura de SO₂, etapa do mecanismo de DeSO_x, não foi afectada pela introdução do CO₂ na corrente gasosa.

Palavras-chave: CO₂, Regenerador de FCC, Bio-coque, Reacção Reversa de Boudouard, Aditivo

Abstract

The transformation of biomass into liquid fuels using the standard oil refinery structure is strategically important in a transition period to a more sustainable energetic matrix. One of the alternatives is the co-process of bio-oil in the FCC process, which is associated with regeneration under a wealthy atmosphere in CO₂. CO₂ emissions are reduced and it produces CO for sequential uses.

In this work the catalyst Li-V/Al₂O₃ was studied as reverse-Boudouard reaction promoter, in the regeneration of the spent HUSY. The coke was resulted of catalytic cracking of 10% DX, derived from sugarcane bagasse, in n-hexane. At atmosphere of 10% CO₂/He, it was obtained a good performance for oxidation up to a ratio of 0.10 Li-V/Al₂O₃ to 1 HUSY part, and it was demonstrated, by comparasion with the hydrocarbon coke, that the additive was effectived regardless of the supporting coke.

Finally, in order to account for a more industrial purpose of Li-V/Al₂O₃, it was also studied the possibility to reduce simultaneously SO_x and CO₂ emissions. It was proved that the CO₂ conversion had decreased slightly in the SO₂ presence but SO₂ capture, DeSO_x mechanism, was unaffected when introducing CO₂ in the gas stream.

Keywords: Carbon dioxide, FCC regenerator, Bio-coke, Reverse-Boudouard Reaction, Additive.

ÍNDICE

1	Introdução	1
1.1	Objectivos	3
1.1.1	Objectivos específicos do co-processamento de um <i>bio-crude</i> em FCC	3
1.1.2	Objectivos específicos para a etapa de regeneração do catalisador de FCC	3
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Avaliação das Emissões de Dióxido de Carbono	5
2.2	Combustíveis Líquidos a partir de Biomassa de 2ª Geração	8
2.2.1	Principais Vias para Conversão da Biomassa Lignocelulósica	8
2.3	<i>Cracking</i> Catalítico em Leito Fluidizado (FCC)	11
2.3.1	Esquema do Processo de FCC	11
2.3.2	Descrição Simplificada do Funcionamento do Processo de FCC	12
2.3.3	Evolução da Composição do Catalisador de FCC	13
2.3.4	Desactivação do Catalisadores de FCC	15
2.4	Etapa de Regeneração No Processo de FCC	16
2.4.1	Formação de coque	16
2.4.2	Oxidação de coque	18
2.4.3	Aplicação da Reacção Reversa de Boudouard (RB) na etapa de regeneração do processo de FCC	19
2.4.4	Adsorção de CO ₂ pelo Catalisador	21
2.4.5	Redução das emissões de SO _x	23
3	Parte Experimental	25
3.1	Preparação dos Catalisadores	25
3.1.1	Precursor da Reacção Reversa de Boudouard	25
3.1.2	Zeólito – Fase Activa do Catalisador	25
3.2	Caracterização Físico-Química dos Catalisadores	26
3.2.1	Adsorção de Azoto	26
3.2.2	Adsorção de hexano (<i>Excess Surface Work</i> em n-hexano, ESW-C ₆)	26
3.2.3	Difracção de Raio-X	27
3.2.1	Análise Termogravimétrica	27

3.3	Reacção de <i>Cracking</i> Catalítico	28
3.3.1	Análise dos Produtos do <i>Cracking</i> Catalítico.....	28
3.4	Coqueamento dos Catalisadores.....	30
3.4.1	Desactivação do Precursor de Reacção Reversa de Boudouard	30
3.4.2	Desactivação da Fase Activa do Catalisador	30
3.5	Oxidação do Coque: Estudo da reacção RB	31
3.6	Testes de Redução de SOx	33
4	Resultados e Discussão	35
4.1	Caracterização Físico-Química dos Catalisadores	35
4.1.1	Propriedades texturais.....	35
4.1.2	Difracção de Raio-X	39
4.2	Testes de <i>Cracking</i> Catalítico em Leito Fixo.....	42
4.2.1	Sumário	44
4.3	Caracterização Físico-Química do Coque	45
4.4	Oxidação em CO ₂ a Temperatura Programada	48
	Regeneração do zeólito HUSY na presença de Li-V/Al ₂ O ₃	48
4.4.1	Oxidação da mistura mecânica Li-V/Al ₂ O ₃ :HUSY	49
4.4.2	Variação da Natureza do Coque Depositado no Catalisador	51
4.4.3	Modificação da Espécie de Lítio no Aditivo	52
4.4.4	Estudo da Razão Fase Activa/Aditivo	53
4.4.5	Estudo do mecanismo reaccional com coque marcado ¹³ C.....	55
4.5	Atmosfera de Carbono Marcado Isotopicamente	57
4.5.1	Variação da Atmosfera.....	57
4.5.2	Variação da Temperatura	59
4.5.3	Variação da Razão Fase Activa/Aditivo	61
4.5.4	Sumário	62
4.6	Testes de DeSOx.....	63
4.6.1	DeSOx em atmosfera SO ₂ /O ₂ /He.....	63
4.6.2	DeSOx em atmosfera SO ₂ /O ₂ /CO ₂ /He.....	64
4.6.3	Sumário	66
5	Conclusão	68

5.1	Sugestões Para Trabalho Futuro	69
6	Bibliografia	70
	Apêndice A - Preparação do Lítio-Vanádio-Alumina	B
	Apêndice B - Resultados do Ensaio de <i>Cracking</i> Catalítico em Leito Fixo	C
	Apêndice C - Reprodutibilidade do Ensaio ESW-C ₆	D
	Apêndice D – Preparação das Atmosferas de Carbono Marcado Isotopicamente	E

Lista de Figuras

Figura 1.1 Integração da produção de combustíveis líquidos com o resgate de CO ₂ para regeneração do catalisador de FCC desactivado.	2
Figura 2.1 Emissões antropogénicas globais de CO ₂ , contribuinte maioritário do GEE, no período de 1750-2011 [1].	5
Figura 2.2 Distribuição mássica das emissões antropogénicas de GEE, e respectivas margens de erros, para o ano de 2010 [1].	6
Figura 2.3 Emissões de GEE (sem LULUCF) e compromissos para o período 2008-2012, em Portugal [22].	7
Figura 2.4 Representação esquemática da estrutura de células vegetais da cana-de-açúcar, com destaque para os principais componentes da parede celular.	9
Figura 2.5 Estrutura do composto modelo 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX). ..	10
Figura 2.6 Esquematisação do processo de FCC convencional: A) Secção Reaccional e B) Secção de Fraccionamento.	11
Figura 2.7 Principais etapas da evolução da composição do catalisador de FCC ao longo do tempo e respectiva conversão média e percentagem mássica de coque formado.	13
Figura 2.8 Composição de um catalisador de FCC padrão actual.	14
Figura 2.9 Perfil típico para TPO de um coque FCC convencional [41].	18
Figura 2.10 (A) Aplicação de catalisadores multifuncionais suportados em alumina em DeSOx (B) Comparação do desempenho de K-AlO ₃ (\circ) e K-V/Al ₂ O ₃ (Δ) na simulação de DeSOx por alterações de massa, através de análise termogravimétrica [49].	23
Figura 3.1 Esquematisação da unidade de <i>cracking</i> catalítico em leito fixo.	28
Figura 3.2 Representação simplificada da unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrómetro de massas.	31
Figura 3.3 Sistema de termobalança de alta precisão acoplado a detector de massa em linha para aplicação de ensaios de DeSOx nas condições de FCC.	33
Figura 4.1 Curva da análise termogravimétrica para a adsorção de n-hexano sob Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY.	35
Figura 4.2 Gráfico EXW (J) <i>versus</i> número de moles adsorvidos nas diferentes temperaturas em Kelvins.	36
Figura 4.3 Difractogramas do catalisador Li-V/Al ₂ O ₃ , preparado com cloreto de lítio, com e sem coque de DX e do catalisador Li-V/Al ₂ O ₃ (N), preparado com nitrato de lítio.	39
Figura 4.4 Difractogramas do zeólito HUSY com e sem deposição do coque de DX.	39
Figura 4.5 Identificação dos compostos líquidos obtidos no ensaio de <i>cracking</i> catalítico em leito fixo, com 10% DX em n-hexano, por comparação com um padrão (hexadecano).	44
Figura 4.6 Curvas TG e DTG: Li-V/Al ₂ O ₃ coqueado com DX (1 ^a); Li-V/Al ₂ O ₃ coqueado com VGO (2 ^a); HUSY coqueado com DX (3 ^a), HUSY com coque marcado no ¹³ C (4 ^a).	46
Figura 4.7 Perfil de formação de CO (28) e CO ₂ (44) em atmosfera de He puro com rampa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ . T _{máx} representa a temperatura máxima a que CO e CO ₂ são formados.	47

Figura 4.8 Perfil de formação de CO em atmosfera de 10%CO ₂ /He com aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ por reacção reversa de Bourdourd (RB), com mistura física do zeólito HUSY e do catalisador Li-V/Al ₂ O ₃ coqueados com DX nos perfis intermédios.....	49
Figura 4.9 Comparação dos perfis de formação de CO em atmosfera de 10%CO ₂ /He com aquecimento de 10°C.min ⁻¹ por reacção RB, para Li-V/Al ₂ O ₃ coqueado com DX e VGO e misturas físicas dos anteriores com HUSY ^{DX}	51
Figura 4.10 Perfil de formação de CO em atmosfera de 10%CO ₂ /He com aquecimento de 10°C.min ⁻¹ por reacção reversa de Bourdourd (RB), com mistura física da zeólito HUSY e do catalisador Li-V/Al ₂ O ₃ coqueados nos perfis intermédios.	52
Figura 4.11 Perfil de formação de CO por reacção reversa de Boudouard em atmosfera de 10%CO ₂ /He com rampa de aquecimento de 10°C.min-1. y Li-V/Al ₂ O ₃ : y HUSY representa a proporção mássica de mistura mecânica de y partes de Li-V/Al ₂ O ₃ para y de HUSY (em todos os casos a massa de HUSY utilizada foi constante, +/- 50mg) coqueados com DX.....	53
Figura 4.12 Perfis de formação de ¹² CO, ¹³ CO, ¹³ CO ₂ em atmosfera de 10%CO ₂ /He com rampa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e atmosfera de 10% ¹² CO ₂ /He. Na reacção foi utilizada uma mistura mecânica de Li-V/Al ₂ O ₃ como coque de DX e HUSY com ¹³ Coque (frutose marcada em ¹³ C).	55
Figura 4.13 Perfis de ¹² CO, ¹³ CO, ¹² CO ₂ e ¹³ CO ₂ da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY (mistura mecânica 1:1) com ¹³ CO ₂ (1,9%)/ He (A), ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ He (B) e ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ SO ₂ (0,2%)/ He (C), respectivamente. (D) representa a conversão de ¹³ CO ₂ em função do tempo.	57
Figura 4.14 (D), (E) e (F) representam a conversão de ¹³ CO ₂ em função do tempo em atmosferas de ¹³ CO ₂ (1,9%)/ He (D), ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ He (E) e ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ SO ₂ (0,2%)/ He (F), resultantes da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY (mistura mecânica 1:1) e temperatura variável de 680°C a 720°C...59	59
Figura 4.15 (G), (H) e (I) representam a conversão de ¹³ CO ₂ em função do tempo em atmosferas de ¹³ CO ₂ (1,9%)/ He (G), ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ He (H) e ¹³ CO ₂ (1,9%)/ O ₂ (0,8%)/ SO ₂ (0,2%)/ He (I), resultantes da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY em proporções variáveis de 1:1, 0,20:1 e 0,05:1.....	61
Figura 4.16 Curva TG da amostra Li-V/Al ₂ O ₃ em atmosfera de SO ₂ /O ₂ /He.	63
Figura 4.17 Curva TG da amostra Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} , com coque resultante do <i>cracking</i> catalítico de 10%DX em n-hexano, na atmosfera de SO ₂ /O ₂ /He.	64
Figura 4.18 Curva TG da amostra Li-V/Al ₂ O ₃ , em atmosfera de SO ₂ /O ₂ /CO ₂ /He.	65
Figura 4.19. Curva TG da amostra Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} , com coque resultante do <i>cracking</i> catalítico de 10%DX em n-hexano, em atmosfera de SO ₂ /O ₂ /CO ₂ /He.	65

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Principais rotas de conversão da biomassa de segunda geração a combustíveis	9
Tabela 2.2 Listagem dos principais produtos obtido na coluna de fracionamento do processo de FCC, por ordem crescente de ponto de ebulição, e respectivo rendimento mássico.	12
Tabela 2.3 Principais aditivos estudados para o processo de FCC - função, acção e composição.	15
Tabela 2.4 Problemas e causas para a desactivação do catalisador de FCC.	16
Tabela 2.5 Características do coque formado as reacções de baixa e alta temperatura em zeólitos.....	17
Tabela 2.6 Equilíbrio da reacção reversa de Boudouard a diferentes temperaturas.	21
Tabela 2.7 Temperatura de formação de CO e CO ₂ correspondente a cada grupo funcional da superfície de carbono [44].	21
Tabela 3.1 Condições de análise nos testes de redução de SO _x com e sem coque suportado em alumina modificada com lítio e vanádio.	34
Tabela 4.1 Resultados calculados para o volume de microporos para as amostras estudadas.	37
Tabela 4.2 Resultados do ensaio de adsorção de azoto nos catalisadores alumina pura, Al ₂ O ₃ , Li-V/Al ₂ O ₃ e Li-V/Al ₂ O ₃ ^(N)	38
Tabela 4.3 Rendimento mássico de um dos ensaios de <i>cracking</i> catalítico de 10% DX em n-hexano realizado sob Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY.....	42
Tabela 4.4 Identificação dos compostos gasosos obtidos no ensaio de <i>cracking</i> catalítico em leito fixo, com 10%DX em n-hexano, e respectiva quantificação relativa.	43
Tabela 4.5 Quantidade de coque identificada por análise termogravimétrica nos materias Li-V/Al ₂ O ₃ e HUSY com coque do <i>cracking</i> catalítico da carga de 10%DX/n-hexano, assim como do Li-V/Al ₂ O ₃ com coque de carga comum (VGO) e HUSY com coque marcado no carbono 13.	45
Tabela 4.6 Temperatura máxima e inicial de formação de CO e percentagem de coque residual final por reacção reversa de Boudouard com mistura mecânica de Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} e USY ^{DX}	54
Tabela 4.7 Conversão média e razão CO/CO ₂ médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, temperatura fixa de 720°C e na proporção de 1 fase activa: 1 aditivo.	58
Pela análise dos perfis, observou-se que na temperatura de 800 °C, as variações na conversão média são menos acentuadas, resultados que fica reforçado na Tabela 4.8	59
Tabela 4.9 Conversão média e razão CO/CO ₂ médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, na proporção de 1 fase activa: 1 aditivo, às temperaturas de 680, 720, 760 e 800 °C.....	60
Tabela 4.10 Conversão média e razão CO/CO ₂ médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, a 720 °C e proporções de aditivo:zeólito de 0,05:1, 0,20:1 e 1:1.	62
Tabela 4.11 Resultados das análises de termogravimetria dos testes de DeSO _x , para o catalisador Li-V/Al ₂ O ₃ com e sem coque de DX suportado na superfície.	66

Tabela **B.0.1** Rendimento mássico de um dos ensaios de cracking catalítico de 10% DX em n-hexano para Li-V/Al₂O₃ e HUSY. C

Tabela **B.0.2** Identificação dos compostos gasosos obtidos no ensaio de cracking catalítico em leito fixo, com 10%DX em n-hexano, e respectiva quantificação relativa. C

Tabela **C.0.1** Número de moles de n-hexano e respectivo volume de microporos correspondente a cada uma das temperaturas mínima. D

Lista de Abreviaturas

BET- Equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de um sólido
(*Brunauer, Emmett e Teller, 1938*)

BJH- Método matemático para cálculo da distribuição de tamanho de poros (*Barret, Joyner e Halenda, 1951*)

DX- 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose

DRX- Difração de raios-X.

FCC- Cracking catalítico em leito fluidizado

GEE- gases de efeito estufa

GLP- Gases liquefeitos de petróleo

Li- Lítio

RB- Reacção Reversa de Boudouard

SAR- Razão sílica/alumina

TG- Termogravimetria

TPH- Hidrogenação a temperatura programada

TPO- Oxidação a temperatura programada

HUSY- Zeólito Y ultraestabilizado

V- Vanádio

VGO- Gasóleo de Vácuo

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações da comunidade científica do século XXI está relacionada com a poluição atmosférica e o declínio das reservas petrolíferas mundiais. O quinto relatório de avaliação divulgado pelo Painel Intergovernamental para as Mudanças Climáticas (IPCC) de Novembro de 2014 reforça a ideia de que as actividades humanas foram responsáveis pelo aquecimento global de 1970-2010 [1]. Tal deve-se sobretudo às elevadas emissões de gases de efeito de estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono (CO_2), no período pós-revolução industrial, por queima de combustíveis fósseis para o sistema de transportes e geração de energia [2]. Menos de 0,1% do CO_2 produzido por meios antropogénicos é reciclado. Atendendo aos elevados custos associados à recuperação do CO_2 da atmosfera, a sustentabilidade ambiental só pode ser alcançada melhorando simultaneamente a quantidade de bio-recursos na matriz energética [3, 4] e estabilizando os níveis de emissões junto das fontes geradoras [1].

Ao longo dos anos, a unidade de *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC) tem sido responsável por cerca de 15-30% do total de emissões de dióxido de carbono na refinaria [5]. A integração da produção de biocombustíveis nas refinarias de petróleo é essencial numa fase de transição entre os combustíveis fósseis e os renováveis, a qual beneficiaria de uma estrutura tecnológica já bem estabelecida. Uma das alternativas que tem sido proposta é o processamento de bio-óleos, proveniente do *upgrading* da biomassa de segunda geração ou lignocelulósica, em conjunto com as cargas convencionais do processo de FCC, produzindo um combustível mais verde [6-9].

Com o objectivo de controlar as emissões de CO_2 têm ainda sido desenvolvidos vários estudos para modificação da composição da corrente de gás oxidante utilizada na etapa de regeneração do catalisador de FCC [6, 10]. Uma das propostas sugere a introdução de CO_2 , promovendo a reacção reversa de Boudouard (RB), combinando a captura de CO_2 com a produção de monóxido de carbono, CO, molécula base com várias utilizações sequenciais possíveis, como a produção de hidrogénio [11], metanol [12], dimetiléter [13] e hidrocarbonetos [14]. Publicações recentes demonstram que a alumina modificada por elementos do grupo I/II e vanádio pode ser regenerada em condições comuns ao processo de FCC na presença de uma atmosfera de CO_2/O_2 , em duas etapas separadas por parede diatérmica [6, 15-17]. A primeira etapa, com elevada concentração de CO_2 , favorece a reacção entre o CO_2 e o coque (reacção reversa de Boudouard), formando espécies de coque oxidado e grandes quantidades de CO. Na outra etapa, que opera com elevadas concentrações de O_2 , promove-se a reacção entre as espécies oxidadas e o oxigénio, produzindo CO_2 e a energia necessária à primeira fase.

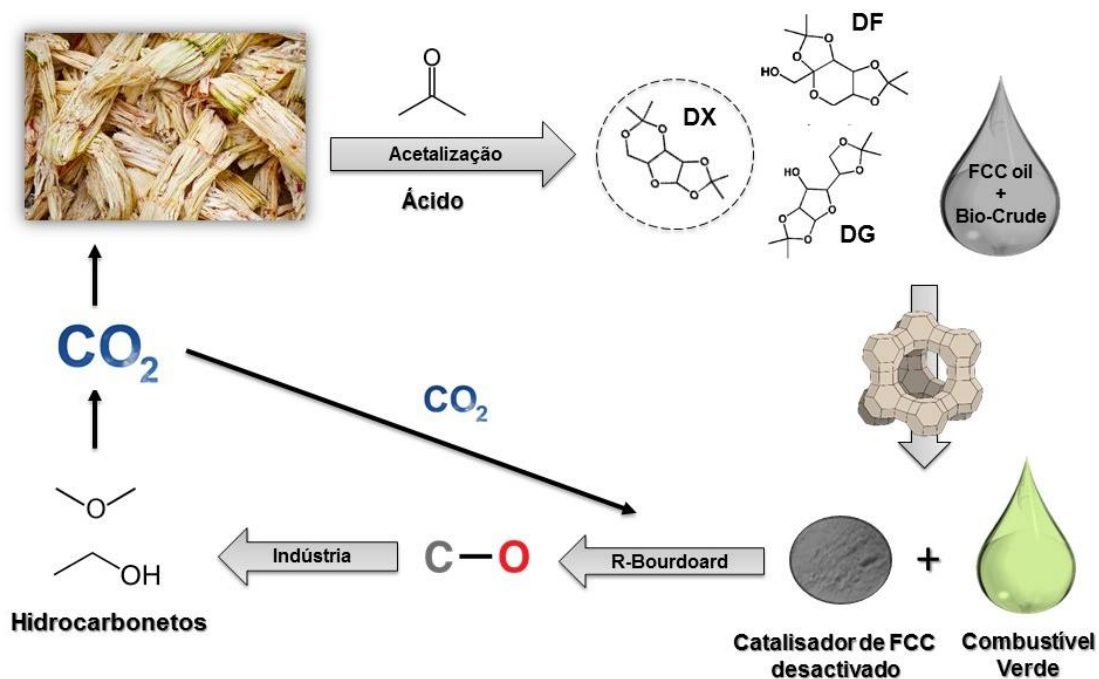


Figura 1.1 Integração da produção de combustíveis líquidos com o resgate de CO₂ para regeneração do catalisador de FCC desactivado.

A

Figura 1.1 demonstra, de forma clara, a ciclicidade existente entre o consumo do dióxido de carbono pelas plantas, bio-matriz energética, e a emissão deste poluente pelas indústrias químicas consequentes. A biomassa lignocelulósica pode ser convertida num *bio-crude* estável nas condições do processo de FCC, por hidrólise ácida combinada com acetalização, com a possibilidade de ser co-processado com o gasóleo de vácuo (VGO). Na etapa de reacção produz-se um combustível mais verde e CO, o último em resultado da correspondente regeneração do catalisador de FCC desactivado na presença de CO₂ reciclado e de aditivos (ex: lítio-vanádio-alumina, Li-V/Al₂O₃), que favorecem a reacção reversa de Boudouard [16, 17]. A restante fracção do CO₂ é compensada pela fotossíntese, equilibrando as emissões totais do processo.

1.1 OBJECTIVOS

Esta dissertação de mestrado insere-se numa linha completa de pesquisa, desenvolvido no Laboratório de Catálise e Energia Sustentável (LACES) no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ-UFRJ). Pretende-se introduzir a biomassa de segunda geração com carga de alimentação numa refinaria de petróleo convencional, aliada a uma redução das emissões de gases de efeito de estufa como CO₂ e SO_x.

Neste sentido, o objectivo principal deste trabalho de pesquisa era a validação do Lítio-Vanádio-Alumina como aditivo para a etapa de regeneração do catalisador desactivado pelo co-processamento de um *bio-crude* no processo de FCC, na presença de CO₂. Paralelamente, e sob um ponto de vista industrial pretendia-se avaliar a possibilidade de o catalisador ser compatível com os mecanismos de dessulfurização (DeSO_x), que ocorrem no decurso da regeneração do catalisador de FCC.

1.1.1 Objectivos específicos do co-processamento de um *bio-crude* em FCC

- Promoção da reacção de *cracking* catalítico de uma carga de 1,2:3,5-di-O-isopropilidene- α -D-xilofuranose (DX) em n-hexano, sob o zeólito HUSY e o catalisador Li-V/Al₂O₃.
- Avaliar qualitativamente as diferenças entre as composições de líquido e gás formados.
- Caracterização do bio-coque resultante do *cracking* catalítico.

1.1.2 Objectivos específicos para a etapa de regeneração do catalisador de FCC

- Estudar a regeneração do zeólito HUSY com bio-coque suportado sob uma atmosfera rica de 10%CO₂/He, na presença do catalisador de Li-V/Al₂O₃.
- Verificar qual as alterações existente na etapa de oxidação devido a modificações do tipo de coque depositado nos materiais.
- Testar a reacção utilizando diferentes proporções entre o coque suportado no zeólito, coque-HUSY, e o que está suportado no aditivo, coque-Li-V/Al₂O₃, em atmosfera CO₂/He.
- Estabelecer de uma proposta mecanística para a reacção RB da mistura, através do estudo da reacção entre um coque suportado no Li-V/Al₂O₃ e um coque marcado (¹³C) suportado no HUSY;
- Realização de testes catalíticos sob atmosferas de carbono marcado isotopicamente, para distinguir os produtos da reacção RB (CO₂/He e CO₂/O₂/He) e análise da influência do enxofre no processo (CO₂/O₂/SO₂/He);
- Avaliar a possibilidade de o Li-V/Al₂O₃ funcionar como aditivo para DeSO_x na presença de CO₂.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para contextualização e enquadramento do tema em estudo, apresenta-se agora o estado da arte. O primeiro tópico abordado é a problemática das emissões de CO₂, nomeadamente identificação das principais fontes poluidoras e estratégias traçadas pela comunidade científica para reduzir a sua concentração na atmosfera. Seguidamente, introduz-se o processo de *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC), destacando-se a etapa de regeneração do catalisador desactivado, como fonte emissora. Paralelamente, apresenta-se a reacção reversa de Boudouard (RB), como proposta para a melhoria desta problemática ambiental. Num último nível, o foco é dado à integração da biomassa nas refinarias de petróleo, mais especificamente, há possibilidade de co-processamento com as cargas convencionais.

2.1 AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO

As alterações climáticas representam um dos maiores desafios actuais e uma forte ameaça a um desenvolvimento sustentável, conduzindo a uma série de impactos nefastos na sociedade e economia global. O aumento da população mundial e a contínua ambição pelo crescimento económico das sociedades actuais, sobretudo após a revolução industrial, estão fortemente ancorados à utilização de combustíveis fósseis para a geração de energia e utilização no sector dos transportes, sendo que o dióxido de carbono surge como contribuinte maioritário. As consequências de tais comportamentos serão insustentáveis para as próximas gerações se não houver uma alteração drástica no panorama energético que comece de imediato [18-20].

Diariamente são emitidas quantidades absurdas de gases poluentes que provocam o aquecimento global, destacando-se o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e os gases fluorados. De acordo com o IPCC de Novembro de 2014, as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e processos industriais contribuíram para cerca de 78% do total das emissões antropogénicas de GEE do período 1970-2010, seguindo-se o desmatamento dos solos [1].

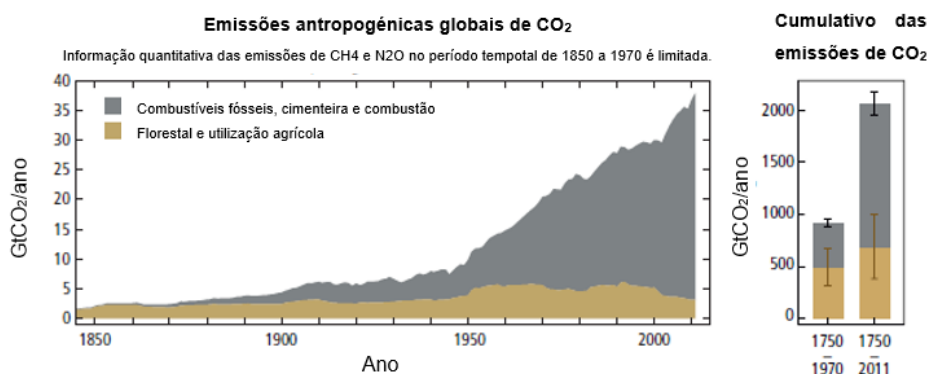


Figura 2.1 Emissões antropogénicas globais de CO₂, contribuinte maioritário do GEE, no período de 1750-2011 [1].

O mesmo trabalho menciona ainda que as emissões antropogénicas de GEE totalizaram $49 \pm 4,5$ GtCO₂eq/ano em 2010, seguindo a distribuição indicada na Figura 2.1. Nos anos seguintes os níveis permaneceram estáveis em resultado da implementação de políticas de sustentabilidade ambiental.

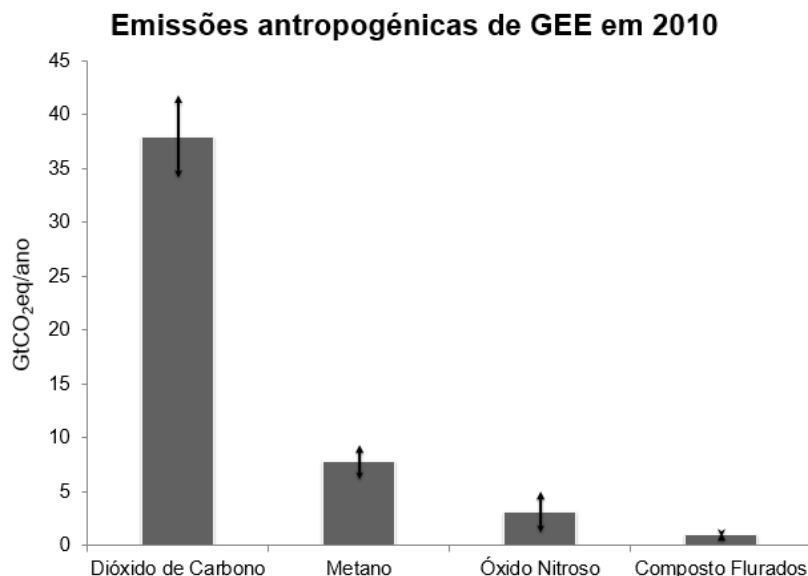


Figura 2.2 Distribuição mássica das emissões antropogénicas de GEE, e respectivas margens de erros, para o ano de 2010 [1].

De facto, só uma política de uso eficiente da energia e um forte investimento em soluções tecnológicas que promovam a mitigação das emissões nos processos industriais poderá dar uma resposta economicamente viável às problemáticas ambientais. No contexto das alterações climáticas, mitigação corresponde a intervenções humanas para permitirem reduzir as concentrações de GEE junto das suas fontes.

Caso Português

Na Europa dos 27, em 2012, existiam mais de 10000 instalações indústrias a contribuir com as emissões de GEE [21]. As áreas actuação eram, por ordem crescente de emissão, o sector da energia, refinação de petróleo, cimenteira, metalúrgica e papelaria.

Como resposta às exigências estabelecidas pelo Protocolo de Quioto, acordo ambiental assinado por um grande número de países que estabelece metas de redução das emissões de GEE até 2050, a União Europeia estabeleceu algumas metas para médio prazo (ETS – *Emissions Trading Scheme*). Baseada numa economia de “baixo/zero carbono”, impôs uma redução de 40% nas emissões até 2030, em relação aos níveis de 1990, e de menos 80% para 2050.

Um estudo da Agência Portuguesa do Ambiente de 2013 [22], em 2011, o valor nacional de emissões dos GEE, excluindo o sector florestal e alterações de uso do solo (LULUCF), era de 70 MtCO₂, 14,8% acima dos níveis de 1990 e abaixo da meta para o cumprimento do Protocolo de

Quioto para o período 2008-2012, de 27% em relação ao ano base. Em Portugal, entre 1990 e 2011, as emissões destes cresceu a um ritmo médio de 0,7% ao ano, sendo que após o aumento expressivo registado na década de 90, os valores estagnaram no início do milénio. Esta evolução foi um espelho do comportamento da economia portuguesa, ainda assim nos últimos anos já se vem a observar uma dissociação entre o PIB (produto interno bruto) e as emissões de GEE.

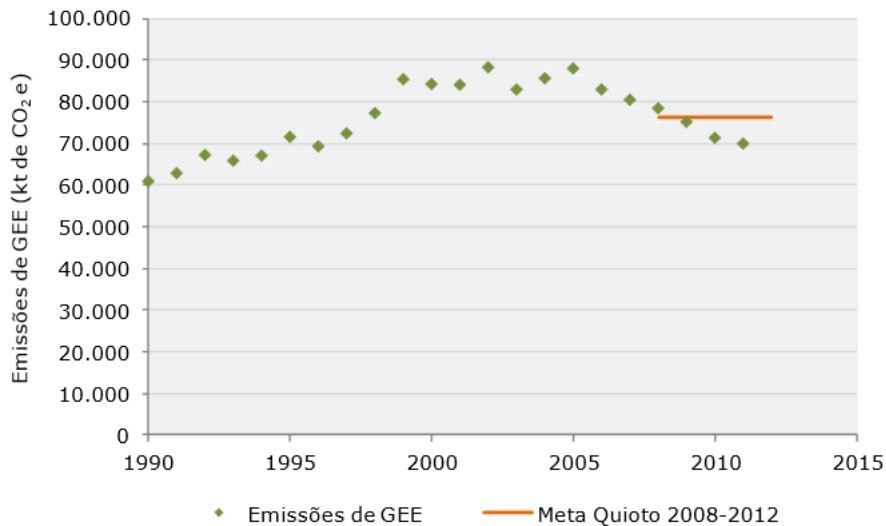


Figura 2.3 Emissões de GEE (sem LULUCF) e compromissos para o período 2008-2012, em Portugal [22].

O aumento do consumo de energia de fontes primárias associado a uma melhoria da eficiência energética, sobretudo eólica, e redução do consumo energético no período de crise económica, após 2008, foram apontadas como os principais contribuintes para esta estabilização das emissões. O abrandamento da atividade industrial nacional e a mais recente de recessão da económica influenciaram consideravelmente a evolução das emissões de GEE que vem sendo registada. Em 2011, o CO₂ foi o contribuinte, representando 73,6% [22].

A análise das emissões de CO₂ na refinaria de Sines, focada na produção de combustíveis líquidos em Portugal, indica que 18% das emissões são provenientes do processo de FCC, sendo apenas precedido pela destilação atmosférica (20%) e caldeiras de produção de vapor (34%), o que está de acordo com a tendência registada nas refinarias de petróleo mundiais [23].

2.2 COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS A PARTIR DE BIOMASSA DE 2ª GERAÇÃO

Esta previsto que o crescimento da produção de petróleo e gás não será suficiente para dar resposta à procura projectada para as próximas décadas. O declínio das reservas petrolíferas e forte conhecimento actual sobre os problemas ambientais que advêm da queima de combustíveis fósseis têm impulsionado a pesquisa por novas fontes sustentáveis para a produção de combustíveis [24]. Uma solução parcial para esta problemática pode ser a introdução de biomassa de segunda geração na estrutura convencional da refinaria de petróleo, o que minimizaria as barreiras existentes a uma mudança tão drástica na matriz energética.

No quadro da produção de biocombustíveis verifica-se que, em termos industriais, as principais motores são os combustíveis de primeira geração, ou seja, o biodiesel obtido por transterificação do óleo vegetal [25] e bioetanol produzido por fermentação da cana-de-açúcar [26]. O sucesso ambiental destes processos, depende do equilíbrio das emissões de CO₂, entre a realização de fotossíntese e o que é libertado pelos sistemas de transportes associados ao processo.

No Brasil, a introdução de bioetanol em todos os combustíveis líquidos comuns é obrigatória, existindo inclusive legislação que determina a percentagem mínima [21, 27]. De acordo com um estudo da *Embrapa Agrobiologia*, esta é uma das melhores alternativas para reduzir a emissão de gases poluentes, porque a queima de bioetanol reduz 70% das emissões de CO₂ para a atmosfera em relação à gasolina comum [28, 29].

Devido à limitação de disponibilidade de matéria-prima, por competição directa com a indústria alimentar, tem sido estudada a possibilidade de utilizar a biomassa lignocelulósica ou de segunda geração (resíduos agro industriais, bagaço de cana-de-açúcar entre outros), a qual tem de ser convertida em bio-óleos e posteriormente em combustíveis líquidos [30, 31].

2.2.1 Principais Vias para Conversão da Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta por estrutura duras e fibrosas, maioritariamente polissacarídeos unidos por ligações covalentes e pontes de hidrogénio. Os principais componentes são a celulose (40-60%) e hemicelulose (20-40%), intercalados com lignina (macromolécula constituída por alcoóis aromáticos) [32]. Em quantidades vestigiais, e dependendo da origem do vegetal, podem existir ácidos gordos, fenóis, compostos azotados, cinzas e sais minerais (cálcio, potássio, magnésio) [22].

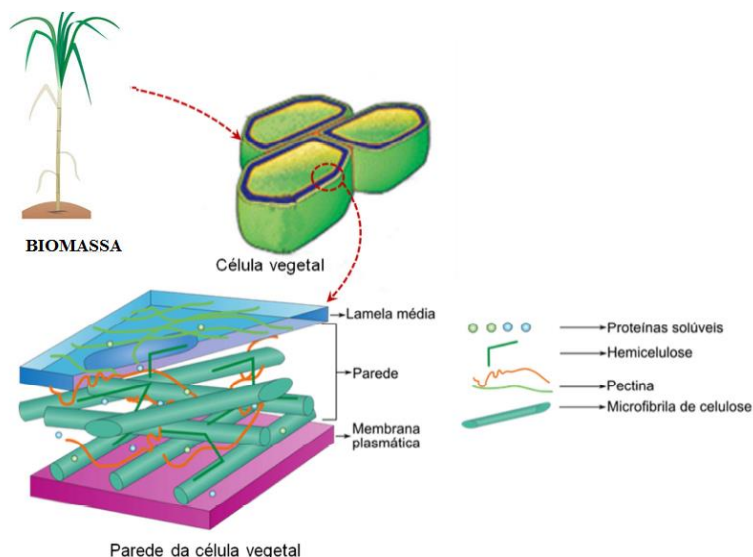


Figura 2.4 Representação esquemática da estrutura de células vegetais da cana-de-açúcar, com destaque para os principais componentes da parede celular.

Os principais mecanismos de conversão da biomassa de segunda geração em bio-óleos estudados são bioquímicos (fermentação), químicos (hidrólise) e termoquímicos (pirólise, gaseificação ou combustão) [3, 33-35].

Tabela 2.1 Principais rotas de conversão da biomassa de segunda geração a combustíveis

Processo Primário	Produtos Primários	Processos Secundários	Produtos Secundários
Gaseificação	Gás de síntese (CO + H ₂)	<i>Fischer-Tropsch</i>	Alcanos
Pirólise	Ácidos, álcoois, fenóis e aromáticos	Hidrotratamento em condições severas aliada a melhoramento catalítico (cracking em zeólitos).	Aromáticos
Pirólise catalítica	Ácidos, álcoois, fenóis e aromáticos, mas a quantidade de oxigênio decresce ligeiramente.	Melhoramento catalítico e hidrotratamento (NiMo e CoMo).	Aromáticos
Hidrólise	Lignina e açúcares	Fermentação ou processo em fase aquosa.	Etanol ou alcanos/aromáticos

Recentemente foi publicado um processo de conversão de biomassa lignocelulósica a um *bio-crude* mais estável termicamente e solúvel em hidrocarbonetos (compostos apolares), por um mecanismo que combinava a hidrólise ácida com acetalização. Facilita-se, deste modo, o co-processamento desta carga com as que convencionalmente utilizadas no processo de FCC [7, 31]. Um dos produtos maioritário da conversão, e utilizado como molécula modelo ao longo deste trabalho, é um diacetal, o 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX). Trata-se de um composto aromático de cinco carbonos, cujo ponto de fusão é 46 °C e o de ebulição é igual a 272 °C.

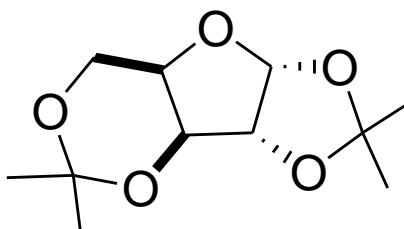


Figura 2.5 Estrutura do composto modelo 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX).

2.3 CRACKING CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO (FCC)

2.3.1 Esquema do Processo de FCC

O *cracking* catalítico em leito fluidizado é um processo químico de transformação de frações pesadas de petróleo em moléculas leves e de maior valor comercial. Foi desenvolvido na época da Segunda Guerra Mundial com o objectivo de aumentar a produção de combustível de aviação. Implementado pela primeira vez em 1942. O processo desempenha um papel importante na indústria de refinação de petróleo, sobretudo nos países que pretendem maximizar a produção de gasolina e olefinas C_3/C_4 [36].

A unidade é composta por duas secções principais (Figura 2.6):

- Catalítica: Engloba a zonas reacional e de regeneração, e cujo os equipamentos principais são o *riser*, ciclones e regenerador;
- Fraccionamento: Separação dos produtos do *cracking* catalítico por pontos de ebulição.

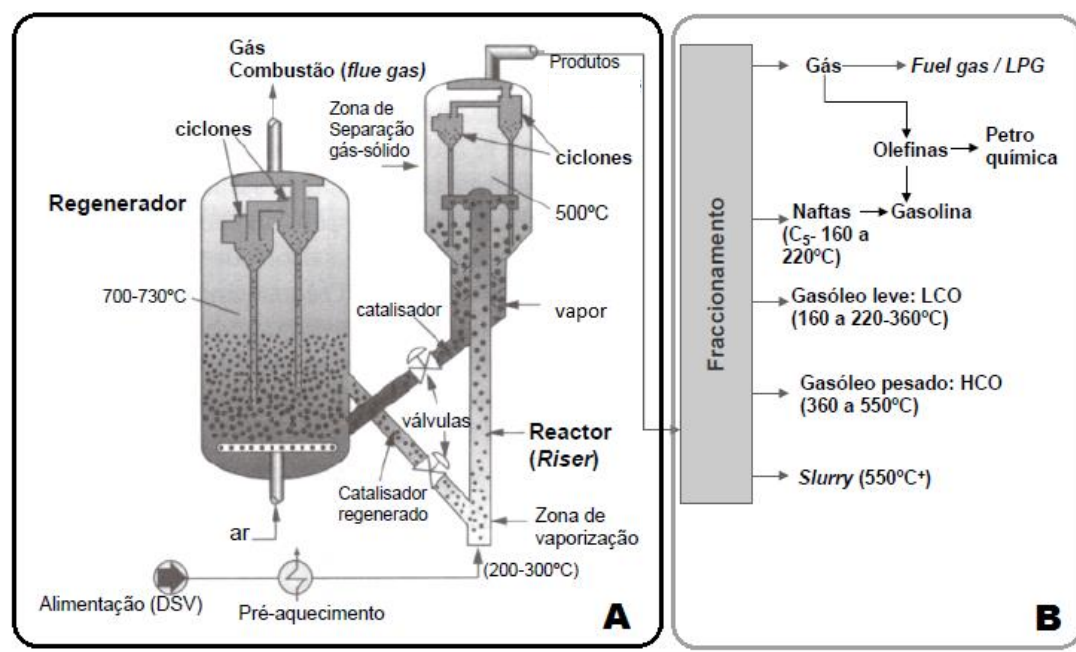


Figura 2.6 Esquemática do processo de FCC convencional: A) Secção Reaccional e B) Secção de Fraccionamento.

A alimentação típica do processo de FCC são os destilados de vácuo (VGO - *vacuum gas oil*), a uma temperatura média de 380 a 550 °C. A tendência actual é promover a introdução de cargas alternativas como os destilados ou resíduos atmosféricos (RAT a 380 – 410 °C), destilados do “*coking*” e “*visbreaking*” ou proceder ao co-processamento de bio-óleos com carga convencional [8].

Os principais produtos separados na coluna de fraccionamento, e respectivo rendimento mássico, são resumidos na Tabela 2.2. Fica desta forma evidenciada a importância do processo numa refinaria focada na produção de gasolina, dada a quantidade de naftas produzida.

Tabela 2.2 Listagem dos principais produtos obtido na coluna de fracionamento do processo de FCC, por ordem crescente de ponto de ebulição, e respectivo rendimento mássico.

Produtos Craqueados	Rendimento mássico (%m/m)
Gás Combustível (incluindo H ₂ S)	3 - 5
GPL (C ₃ , C ₃ ⁼ , C ₄ , C ₄ ⁼)	7 - 20
Nafta	30 - 60
Gasóleo (LCO – <i>light cycle oil</i>)	10 - 20
Fuel Pesado (HCO – <i>heavy cycle oil</i>) + <i>Slurry</i>	10 - 15
Coque	3 - 8

2.3.2 Descrição Simplificada do Funcionamento do Processo de FCC

A carga é introduzida na base do *riser*, sendo atomizada com vapor, e contacta de imediato com as partículas de catalisador que chegam do regenerador a mais de 700 °C, o que culmina numa temperatura da mistura por volta dos 550-570 °C. Sujeita a esta temperatura e pressão baixa (0,2 MPa), a mistura ascende ao topo do *riser* em cerca de 3 segundos, período em que ocorrem as reacções principais do processo de *cracking* catalítico das longas cadeias de hidrocarbonetos, por isomerização e cisão β , em fracções mais leves. Devido à sua endotermicidade, a temperatura máxima é de 500-520 °C. Na segunda parte, o catalisador é separado dos produtos do *cracking* por ciclones, instalados na extremidade do *riser* que conduzem as partículas até à zona de *stripping*, evitando a ocorrência de reacções secundárias indesejáveis.

Embora o tempo de contacto entre catalisador e carga seja curto, este acaba por ser desactivado devido à deposição de coque [37] e contaminação de metais oriundos do VGO, como o Níquel (Ni) e Vanádio (V) [38]. Ao ser enviado para o *stripper*, ele sofre uma rectificação com vapor sobreaquecido (~150 °C) o que elimina uma grande parte dos hidrocarbonetos pesados incrustados por desorção, melhorando a eficiência do último passo.

No regenerador, que é continuamente alimentado e opera a temperatura da ordem dos 700°C, 2-3% de coque não volátil restante é queimado até um teor máximo <0,1% massa de C originando uma corrente de gases de combustão (CO₂, CO por combustão incompleta, SO_x e NO_x) [36]. O catalisador regenerado é de novo transferido para o *riser*, iniciando-se um novo ciclo reaccional, processo que se repete centenas de vezes.

Muito embora existam ciclones na unidade de FCC, a perda de partículas mais finas é inevitável e diariamente o valor pode ascender a aproximadamente 0,5-1 % do inventário existente. A carga catalítica média em circulação é intitulada por *e-cat* (catalisador de equilíbrio) e a reposição de catalisador fresco, mais activo, é feita no *stripping* e regenerador a fim de se evitar a produção excessiva de gases de combustão e coque.

2.3.3 Evolução da Composição do Catalisador de FCC

O desenvolvimento dos catalisadores de FCC sempre acompanhou a evolução do próprio processo. Um dado conhecido desde a sua implementação na refinaria de petróleo é que o *cracking* de ligações entre átomos de carbono (C-C) ocorre na presença de catalisadores ácidos. As principais etapas evolutivas são apresentadas na Figura 2.7.

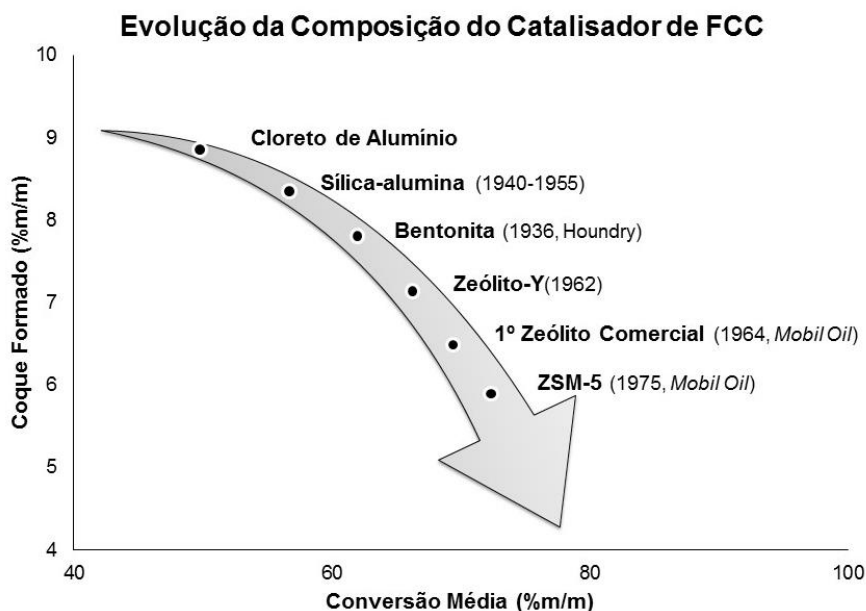


Figura 2.7 Principais etapas da evolução da composição do catalisador de FCC ao longo do tempo e respectiva conversão média e percentagem mássica de coque formado.

O primeiro catalisador ácido testado foi o cloreto de alumínio. A utilização foi descontinuada por ser difícil de manipular, causar corrosão nos equipamentos e exigir um tratamento de resíduo complicado. Na década de 1940, apareceram os catalisadores de sílica-alumina que são mais tarde melhorados ao serem conjugados com catalisadores de argila natural. *Houdry* foi pioneiro ao servir-se de bentonita activada por um ácido como catalisador para o *cracking* catalítico. O avanço mais significativo para o processo de FCC surge, em 1962, quando o zeólito-Y foi incorporado nas estruturas de sílica-alumina. Este apresenta acidez de *Bronsted* (doador de prótons) e acidez de Lewis (aceitador de electrões).

Depois de alguns testes experimentais, constatou-se que estes catalisadores com zeólitos como elemento base possuíam todas as propriedades requeridas pelo processo: elevada actividade e selectividade, tamanho de poro indicado, alta estabilidade térmica, resistência ao atrito e baixo custo de fabricação. Os primeiros zeólitos comerciais foram introduzidos em 1964, pela *Mobil Oil Company*, e ainda hoje são utilizados.

Na área dos aditivos, o zeólito ZSM-5 é o mais comercializado e funciona como um peneiro molecular por conta da sua estrutura tridimensional. O objectivo é aumentarm índice de octano da gasolina produzida, RON, e o rendimento em propilideno.

2.3.3.1 Estrutura dos Catalisadores Comerciais de FCC

Os catalisadores comerciais para o processo de FCC são constituídos por três frações fundamentais: zeólitos (componente ácido que pode ser REY, HUSY ou a combinação REUSY), matriz (fase activa e fase inactiva) e aditivo (dispersos na matriz ou acrescentados sob o formato de partículas macroscópicas para melhorar o desempenho da unidade).

Os zeólitos sintéticos tem sido largamente estudado e foi desenvolvido um método de estabilização constituindo o denominado HUSY (“zeólito ultraestável Y”). Por permuta iónica com uma solução de amónia, os Na^+ são substituídos por H^+ aumentando a acidez dos centros ácido. Posteriormente, sujeitos a condições de hidrotremicidade até uma temperatura de 800°C , prove-se a desaluminação parcial da estrutura (alumínio fora da rede) e o aparecimento de mesoporosidade. Desta forma, melhora-se a difusividade das moléculas mais densas para os poros e portanto, o *cracking* catalítico juntos dos centros ácidos.

A matriz tem uma parte activa, constituída por sílica-alumina mesoporosa de baixa acidez ou alumina, que controla a circulação de macromoléculas até ao zeólito e promove o seu pré-*cracking*. A parte inactiva, com elementos ligantes que mantêm a coesão entre os diversos elementos e diluentes (argila natural - caulinite), tem a função de aumentar a resistência ao atrito e estabilizar a temperatura.

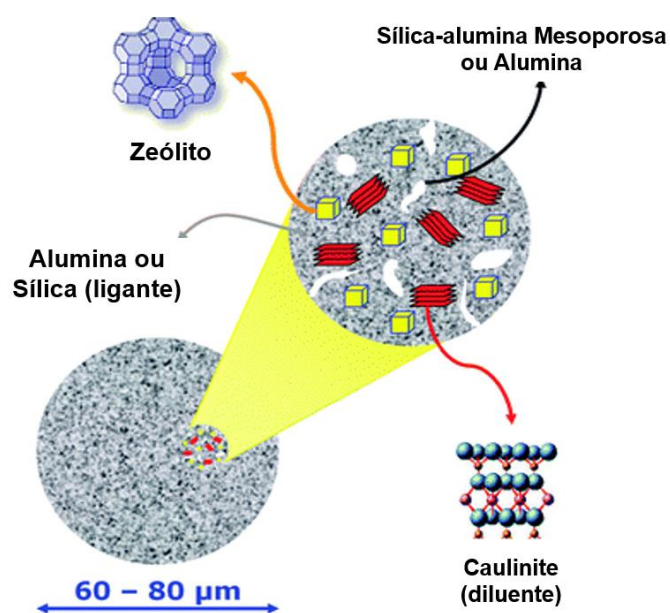


Figura 2.8 Composição de um catalisador de FCC padrão actual.

Ao catalisador padrão do processo de FCC podem-se também acrescentar outros elementos, como o ZSM-5, para promover uma melhoria nos produtos obtidos ou outros catalisadores que permitam reduzir a emissão de GEE. Como a quantidade utilizada é muito inferior à carga catalítica de base, estes são normalmente apelidados de “aditivos”. Na **Tabela 2.3** apresenta-se uma pequena revisão bibliográfica das pesquisas desenvolvidas nesta área [39].

Tabela 2.3 Principais aditivos estudados para o processo de FCC - função, acção e composição.

Função	Acção	Composição
Eliminação de Metais: Níquel e Vanádio.	-	Óxidos básicos: MgO e CaO.
Melhorar o índice de octano da gasolina.	<i>Cracking</i> das cadeias mais curtas resultantes da primeira etapa (peneiro molecular).	ZSM-5
Redução de SOx.	Transformar o SO ₂ em H ₂ S, o qual é depois enviado para a Unidade de Claus.	Suporte Al ₂ O ₃ ou MgO-Al ₂ O com impregnação de terras raras, metais do grupo I e II e elementos de transição.
Promotores de combustão convencionais.	Transformar C e CO em CO ₂ no regenerado.	Período 4: Cr ₂ O ₃ , CuO, NiO, Fe ₂ O ₃ , MnO, e CuCr ₂ O ₄ Metais de transição: Pt, Ir, Os, Pd, Rh e Ru.
Redução de NOx.	Minimizar as emissões de NOx.	Metais de transição: Pt, Pd modificada, Ru, Rh e Ir.

2.3.4 Desactivação do Catalisadores de FCC

A desactivação de catalisadores é um fenómeno complexo, que pode ser definido como a perda de actividade e/ou selectividade catalítica ao longo do tempo. Os custos inerentes à substituição destes elementos dos processos industriais geram despesas de milhões de euros, valor que depende consideravelmente do tempo de vida útil de cada um deles. As escalas temporais são bastantes diversificadas, por exemplo, o catalisador de FCC demora apenas alguns segundos a desactivar-se enquanto, por exemplo, o catalisador de ferro utilizado na síntese de amoníaco pode durar 5-10 anos.

Os três mecanismos mais comuns para o fenómeno de desactivação do catalisador de FCC são descritos na Tabela 2.4 [40].

Tabela 2.4 Problemas e causas para a desactivação do catalisador de FCC.

Mecanismos de Desactivação	Problema/Causa	Consequência
Incrustação	Bloqueio dos poros pequenos existentes na estrutura do zeólito com coque e C-compostos.	Rápida perda de actividade.
Envenenamento	Deposição de Ni e V metálicos e compostos azotados nos sítios ácidos.	Redução de actividade e modificação da selectividade reaccional.
Sinterização	Desaluminação e destruição da estrutura cristalina do zeólito na regeneração a altas temperaturas.	Perda de área superficial e volume de poro.

2.4 ETAPA DE REGENERAÇÃO NO PROCESSO DE FCC

As constantes preocupações com as problemáticas ambientais, fortemente impulsionadas pela existência de legislações cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial para o processamento de frações de petróleo mais pesadas, ricas em compostos sulfurados e azotados, têm motivado a comunidade científica no sentido de eliminar ou diminuir a emissão destes poluentes na etapa de regeneração das unidades de FCC. Os catalisadores podem ser regenerados promovendo reacções de oxidação, utilizando O₂, H₂O ou CO₂.

2.4.1 Formação de coque

O processo de formação do coque é complexo e envolve numerosas etapas sucessivas, onde os produtos formados sofrem rearranjos. Por reacções de condensação intermoleculares dos reagentes e/ou dos produtos e reacções de condensação intramoleculares, que correspondem aos fenómenos de ciclização, os compostos atingem configurações mais estáveis.

A temperatura de reacção afecta significativamente a composição dos depósitos carbonáceos formados. A altas temperaturas (> 500 °C), onde se enquadra a temperatura de reacção do processo de FCC, os componentes são sobretudo poliaromáticos, o que indica que a formação de um primeiro ciclo aromático é essencial nas reacções de formação de coque. A baixa temperatura (< 200 °C), os depósitos carbonáceos formados dependem fortemente da natureza dos reagentes não sendo poliaromáticos [40].

Na Tabela 2.5 sintetizam-se as principais características dos compostos carbonáceos consoante a temperatura de reacção [40].

Tabela 2.5 Características do coque formado as reacções de baixa e alta temperatura em zeólitos.

Características	Coque de baixa temperatura	Coque de alta temperatura
Composição	Muito dependente do tipo de reagente.	Muito dependente da estrutura dos poros do zeólito.
Localização	Interior dos microporos do zeólito.	Interior dos microporos do zeólito.
Reacções envolvidas	Essencialmente reacções de condensação a um “coque reversível”, para além de um número limitado de etapas de estabilização: rearranjo e transferência de hidrogénio.	Reacções de condensação e muitas etapas de estabilização: transferência de hidrogénio e acoplamento desidrogenativo (catalisadores ácidos) e desidrogenação (catalisadores bifuncionais).
Causa da retenção	<u>Macro e médio-poros do zeólito:</u> essencialmente baixa volatilidade e confinamento. <u>Micro-poros do zeólito:</u> obstrução devido ao arranjo molecular.	Obstrução devido ao arranjo molecular.

Os compostos carbonáceos (coque) diferem em função da composição química da carga alimentada e propriedades texturais dos catalisadores. Parâmetros como a distribuição dos centros ácidos, temperatura do processo, tipo de carga e tempo de reacção devem ser tidos em consideração. A existência de metais provenientes da carga que são contaminantes de catalisadores é igualmente importante, sendo os mais comuns o níquel, vanádio e ferro. O níquel catalisa reacções de desidrogenação, aumentando os rendimentos de coque e gás em detrimento da produção de gasolina e o vanádio, quando depositado no zeólito, provoca a degradação da estrutura, diminuindo a actividade catalítica.

A actividade do zeólito USY está directamente relacionada com a presença e acessibilidade dos centros ácidos. No processo de FCC, a formação inicial de coque dá-se no interior dos poros da zeólito, provocando muito rapidamente a sua obstrução e, conseqüentemente, a desactivação do catalisador. Embora estudar o bio-coque depositado no zeólito não seja o objectivo central deste trabalho, exploraram-se algumas características sob a óptica de activação com CO₂, mais especificamente uma pesquisa dos seus grupos funcionais, aos quais o processo oxidativo é sensível, assim como a regeneração.

2.4.2 Oxidação de coque

Os catalisadores de FCC podem ser regenerados através de reacções de oxidação, usando oxidantes como O₂, H₂O ou CO₂, habitualmente denominado por combustão do coque depositado sobre o catalisador durante o processo de conversão.

A localização e natureza do coque depositado no zeólito influenciam a cinética coque-oxigénio, pelo que são parâmetros fundamentais na etapa de regeneração. Os compostos carbonáceos podem ser caracterizados através de técnicas de temperatura programada, em relação à sua reactividade com hidrogénio (TPH) e oxigénio (TPO), sendo a última mais interessante porque a gaseificação das formas menos reactivas do carbono, como a grafite, ocorre a temperaturas mais baixas. Estas técnicas permitem estimar a quantidade total de coque, razão mássica H/C e localização destes compostos no catalisador.

Bayraktar et al. realizaram um trabalho de caracterização do coque de FCC pela técnica de TPO e concluíram que o perfil podia ser decomposto em quatro picos [41].

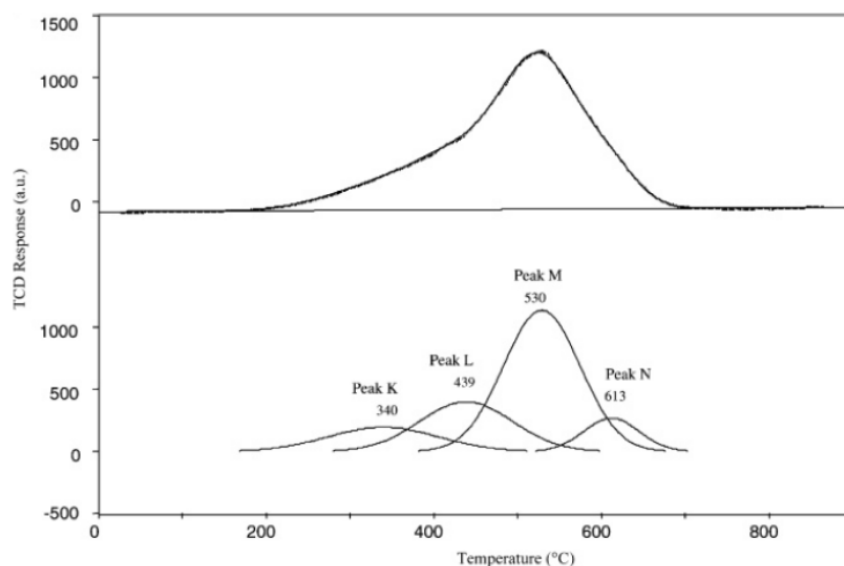


Figura 2.9 Perfil típico para TPO de um coque FCC convencional [41].

A cada um deles foram associados diferentes tipos de reacção de formação de coque, sendo que a área estava directamente relacionada com a concentração destes.

1. Desorção de hidrocarbonetos (340 °C);
2. Reacção com metais contaminantes, como o níquel e vanádio (439 °C);
3. Reacção ácida de *cracking* catalítico (530 °C);
4. Coque grafitico (613 °C).

Com o objectivo de estabelecer uma proposta de modelo cinético para o mecanismo de reacção entre o coque depositado e oxigénio, *Chao'en et al.* publicaram estudos detalhados de TPO para os catalisadores de FCC. Os materiais coqueados com 1-hexeno, ciclohexano, 1-octeno e nas

condições de operação comercial foram avaliados para várias pressões de oxigénio, tendo sido medidos os produtos CO, CO₂ e H₂O [42].



No mecanismo anterior considera-se que as formações de CO e CO₂ ocorrem a partir de óxidos intermédios dissociados e não dissociados na superfície. Resumidamente, a reacção de combustão do coque leva à formação de um intermediário, $C^*(O_2)$, que pode originar CO₂ ou CO. As equações 2 e 3 referem-se a duas alternativas para a formação da molécula de CO, enquanto, as equações 4 e 5 são propostas mecanísticas para a obtenção de CO₂ a partir dos produtos intermédios das anteriores. Note-se que C^* é um sítio livre de carbono, $C^*(O_2)$ é um complexo de dioxigénio superficial e $C^*(O)$ refere-se a espécies oxidadas estáveis existentes na superfície.

Em relação à variação da pressão parcial de O₂ sobre estas reacções, os autores sugerem uma cinética, em relação ao O₂, de ordem 0 para a formação de CO e de 0,75 para a formação de CO₂. Pode-se assim pensar que a reacção de formação da molécula de CO é independente da concentração de O₂ e que a sua concentração decresce ligeiramente com a concentração de CO₂, talvez por as reacção competirem ligeiramente entre si, sendo o passo limitante a adsorção reversível de O₂ nos microporos do catalisador.

2.4.3 Aplicação da Reacção Reversa de Boudouard (RB) na etapa de regeneração do processo de FCC

Nos processos de FCC convencionais, os parâmetros que mais afectam o desempenho da etapa de regeneração são a taxa de aquecimento durante a combustão do coque, tempo e fluido utilizado. Regra geral, utiliza-se com gás oxidante uma corrente de ar atmosférico pré-aquecido. O uso de oxigénio puro, conduziria a uma temperatura de tal forma elevada que poderia levar à sinterização dos metais ou mesmo causar um aumento não controlável da temperatura do equipamento, visto que a reacção de combustão seria altamente exotérmica. Pode portanto concluir-se que o azoto, N₂, funciona como estabilizador térmico do processo de regeneração.

Nos últimos anos tem sido estudada a possibilidade de dividir a operação de regeneração do processo de FCC em duas etapas, utilizando uma corrente de CO₂/O₂, onde o oxigénio (O₂) provém da separação prévia do ar. A primeira etapa opera sob uma atmosfera rica em CO₂, e são formadas espécies de coque-oxidado. A segunda etapa dá-se na presença de uma elevada concentração de O₂, promove-se a reacção entre as espécies de coque oxidado e o oxigénio, a qual fornece energia ao outro compartimento através da parede diatérmica que as separa. Produz-se também uma corrente rica em CO₂ que será depois reciclada ao processo, combatendo dessa forma as emissões deste gás poluente [6].

A utilização exclusiva de CO₂, em termos técnicos, é complicada por não permitir a queima total do coque e necessitar de uma fonte de energia externa. No entanto, é de referir que um trabalho desenvolvido por Luciana Santos, em que foi estudada a reacção entre CO₂ e um catalisador de FCC desactivado, na presença de oxigénio, mostrou que a reacção é significativamente influenciada pelos grupos funcionais do próprio coque, e não tanto pela reacção O₂-coque. O máximo de formação de CO foi registado entre os 898-960 °C, num aquecimento contatante de 10°C.min⁻¹ até 1000°C [5].

2.4.3.1 Gaseificação com CO₂

As reacções de gaseificação de compostos carbonáceos tem recebido especial atenção na literatura como percurso reaccional para a conversão de biomassa. Uma das alternativas estudadas é a reacção com CO₂, chamada de reacção reversa de Boudouard (RB), que é endotérmica, com uma entalpia de 170 KJ.mol⁻¹ à temperatura de 25 °C [43].



As reacções parciais entre o coque depositado e o CO₂ são:



A reacção gás/carbono é fortemente influenciada pelo tipo de complexos formados na superfície activa do catalisador. A temperatura da reacção entre o C e O₂ é, geralmente, superior a 400 °C e para as reacções C + CO₂, como a reacção RB, ou C + H₂O é acima de 700 °C [5]. O equilíbrio entre a formação de CO e CO₂ com a temperatura é apresentado na tabela abaixo, a qual deixa evidente que à temperatura do regenerador (700-750 °C) a formação de CO é favorecida, ao invém do processo convencional.

Tabela 2.6 Equilíbrio da reacção reversa de Boudouard a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	CO (%v/v)	CO ₂ (%v/v)
450	2	98
750	76	24
1050	99,6	0,4

2.4.4 Adsorção de CO₂ pelo Catalisador

A identificação e quantificação dos grupos funcionais existentes no coque superficial, e por conseguinte do coque depositado no zeólito, pode ser correlacionada com a capacidade adsorção de CO₂ pelo catalisador, mecanismo físico que facilita o acesso do gás oxidante aos poros existentes.

Um trabalho recente de *M. Almarri* menciona o papel dos grupos funcionais que contêm oxigénio na adsorção de compostos azotados em adsorventes carbonáceos (madeira, coque, carvão, etc...) [44]. Tipicamente estas superfícies contêm grupos tão diferentes como ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas e fenóis, que contribuem para a acidificação da superfície, e ácidos carbonilos e quinonas, que contribuem para a basicidade. Na Tabela 2.7 apresentam-se as temperaturas correspondentes máximo do pico de formação de CO e CO₂ para cada um dos grupos funcionais, obtidas por aquecimento térmico em atmosfera inerte (TPD). De referir que, a decomposição do anidrido carboxílico forma uma molécula de CO e outra CO₂ e a quinona produz duas moléculas de CO e outra de CO₂.

Tabela 2.7 Temperatura de formação de CO e CO₂ correspondente a cada grupo funcional da superfície de carbono [44].

Grupo funcional	T _{pico} CO (°C)	T _{pico} CO ₂ (°C)
Ácidos carboxílicos	-	220-300
Anidridos carboxílicos	-	350-450
Lactonas	-	500-700
Anidridos	350-450	-
Fenóis	600-700	-
Carbonilos	700-770	-
Quinonas	> 800	-

Consoante a natureza do coque depositado no catalisador de FCC a ser regenerado, o pico de formação de CO na presença de CO₂ será registado a uma temperatura diferente. Um trabalho de *Somorjai et al.*, sobre a reactividade e cinética do CO e CO₂ sob uma superfície de grafite, ajuda a entender as faixas de temperaturas registadas para cada grupo funcional [45]. Numa primeira etapa,

foi efetuada a adsorção da molécula de CO à temperatura ambiente e constatou-se uma Desorção em vários picos (dependendo a respectiva temperatura de Desorção), sendo ainda formado algum CO₂. Na segunda etapa, deu-se a adsorção de ¹³CO₂ à temperatura ambiente seguida de reacção que levou à formação de ¹²CO, que também desorveram a diferentes temperaturas, sendo os picos registados a 725, 925 e 1025 °C. O autor sugere que a formação de CO a temperaturas mais baixas, após a adsorção de CO, está relacionada com existência de ligação do tipo carbonilo (=C=O). O CO, formado a alta temperatura, após adsorção de CO ou CO₂, deve-se à desorção de grupos quinona mais estáveis, porque a desorção destas espécies envolve a quebra de duas ligações carbono-carbono da rede, o que exige maior quantidade de energia.

2.4.4.1 Lítio-Vanádio- Alumina como promotor da RB

Um promotor para a reacção RB deve facilitar a adsorção de CO₂ na superfície do carbono e promover consideravelmente a sua activação. Quanto mais fortes for a interacção superfície do catalisador/gás oxidante mais baixa será a temperatura de reacção.

A reacção entre o CO₂ e o coque promovida por sais alcalinos tem sido referida em várias publicações, como forma de melhor a adsorção de CO₂, devido à relação ácido/base que se estabelece [15, 16]. Os metais do grupo I e II mostraram ser interessantes para aplicação da reacção RB, tal é a sua capacidade de formar óxidos estáveis na superfície do catalisador [17]. Quanto mais básico for o óxido melhor a capacidade de adsorver a molécula de CO₂ e mais baixa é a temperatura do pico de formação de CO. A basicidade depende da carga do ião metálico e do respectivo raio iónico: quanto menor a razão carga/raio iónico do metal, mais iónico é o seu comportamento e maior a sua basicidade.

A adição de um segundo metal ao catalisador pretende facilitar a activação de CO₂. Os sistemas de óxidos mistos (Mg-V-O) têm recebido especial atenção nos últimos anos por demonstrarem boa actividade catalítica nas reacções de desidrogenação oxidativa de propano e butano para obtenção de C₃ e olefinas, numa faixa de temperaturas de 500-550 °C [46, 47]. Os estudos mostram ainda que a relação entre os óxidos de magnésio e óxidos de vanádio dependem da temperatura de calcinação, da razão Mg/V, e da interacção com o suporte, o qual deve ser bastante ácido mas não pode ser um zeólito por ser desactivado pelo metal. Mostrou-se ainda que algumas das fases cristalinas facilitam mobilidade do átomo de oxigénio, tipicamente aquelas que apresentam unidades isoladas de VO, o que é importante para a inserção de oxigénio na cadeia de hidrocarbonetos [48].

Concluindo, a existência de sítios básicos na superfície do suporte, complexos de óxidos alcalinos/óxidos de vanádio sob alumina, podem aumentar as interacções entre os intermediários da reacção RB (compostos oxigenados) e a superfície do catalisador, facilitando dessa forma o processo de queima do coque. O movimento constante dos complexos metálicos na superfície do suporte do aditivo, promove as interacções CO₂/base, neste trabalho Li-V, na proximidade do coque.

Seleccionou-se o catalisador lítio-vanádio-alumina para estudar a aplicação recção reversa de Boudouard na etapa de regeneração do zeólito HUSY desactivado pela deposição de bio-coque, tendo em conta a boa sinergia regista entre os metais.

2.4.5 Redução das emissões de SOx

O FCC é um dos principais processos responsáveis pela emissão de enxofre na refinaria. Catalisadores multifuncionais adequados às reações DeSOx, à base de alumina modificada por elementos do grupo I e II foram estudados sob as condições operacionais de FCC, por *Rafael Santos et al* [49]. Os testes de DeSOx realizados mostraram que o vanádio actua nas duas principais etapas do processo: oxidação de sulfato de enxofre (SO₂) a SO₃ e na redução a sulfeto de hidrogénio (H₂S) e água (H₂O), como esquematizado no artigo publicado. Ainda no mesmo estudo ficou provado que a mistura física dos catalisadores K/Al₂O₃ e V/Al₂O₃ conduz a piores resultados na etapa de absorção de SO₃ do que o catalisador Potássio-Vanádio-Alumina (K-V/Al₂O₃). A taxa de formação de H₂S aumentou para os complexos Li-V<Na-V<K-V. Ficou mais uma vez provada a localização química do vanádio junto de metais alcalinos, como já se mencionou acontecer para a reacção coque-CO₂.

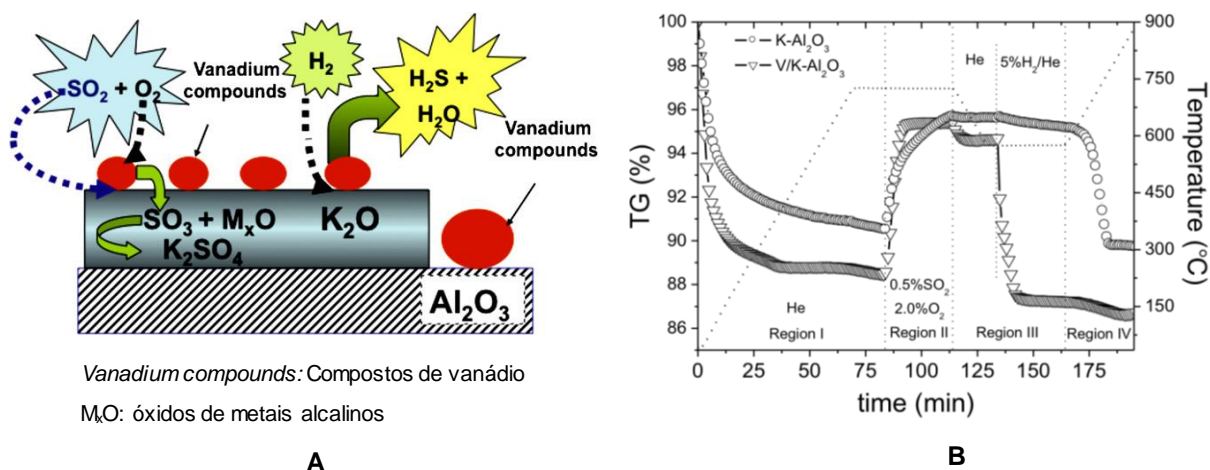


Figura 2.10 (A) Aplicação de catalisadores multifuncionais suportados em alumina em DeSOx (B) Comparação do desempenho de K-Al₂O₃ (°) e K-V/Al₂O₃ (Δ) na simulação de DeSOx por alterações de massa, através de análise termogravimétrica [49].

Tendo em conta os resultados referenciados para Li-V/Al₂O₃ para a redução das emissões de compostos sulfatados, na última parte do presente trabalho de pesquisa, decidiu-se averiguar qual a influência que pode ter a introdução de CO₂ e coque no processo de DeSOx. Paralelamente, averiguou-se se a introdução de SO₂ na reacção reversa de Boudouard conduz a algum efeito significativo na taxa de conversão de CO₂ a CO, condição que é mais próxima da realidade industrial.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

3.1.1 Precursor da Reacção Reversa de Boudouard

A alumina (Al_2O_3), utilizada como suporte na preparação do aditivo, foi obtida por calcinação de boemita durante 20 h a 800 °C em ar atmosférico. A boemita fornecida pelo laboratório Ibrasilero *CENPES*, cujo o correspondente padrão de difracção era JCPDS 74-1985.

O lítio foi impregnado a seco no suporte de alumina, utilizando uma solução do precursor, o cloreto de lítio (LiCl , 99%*m/m*, *VE TEC*). A quantidade de LiCl adicionada na impregnação foi determinada em função da percentagem mássica de Li desejada, mais especificamente 5%. Após a impregnação, a amostra foi seca durante por um período de 12h em estufa, à temperatura de 120 °C, de modo a evaporar a totalidade do solvente, água destilada. Posteriormente, a amostra foi calcinada numa mufla mufla durante 10h a uma temperatura de 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Nos ensaios da secção 4.4.3, relativos à proposta de modificação da fonte de Li a fim de aumentar a quantidade de metal fixado no suporte, utilizou-se nitrato de lítio (LiNO_3). O sal foi produzido em laboratório através da reacção ácido-base entre hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, mín 98%*m/m*, *VE TEC*) e ácido nítrico (HNO_3 , 65%*m/m*, *VE TEC*).

A adição do vanádio foi realizada pelo método de impregnação húmida. Foi utilizada uma solução aquosa do respectivo sal precursor, acetilacetato de vanadila, VAA ($\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, 95%*m/m*, *Aldrich*), com uma concentração de 25 mL de solução por grama de catalisador. As amostras foram colocadas em contacto com a solução de VAA num gobelé com recurso a agitação magnética, numa placa de aquecimento a uma temperatura branda para evaporação do solvente, água desionizada. Por fim, efectuou-se a secagem a 120 °C durante um período de aproximadamente 12 horas, seguindo-se a de calcinação da amostra a 600 °C por 3 h (5 °C.min⁻¹). A preparação do catalisador foi realizada de modo a obter uma proporção mássica de 1% de vanádio.

3.1.2 Zeólito – Fase Activa do Catalisador

O zeólito Y ultraestabilizado, Na-USY, foi cedido pela empresa *Petróleo Brasileiro S.A.* Trata-se de um zeólito de elevada razão sílica/alumina, SAR igual a 13, com volume de microporos e área específica de 0,24 cm³.g⁻¹ e 605 m².g⁻¹, respectivamente. Em laboratório, o zeólito foi sujeito a quatro permutas iónicas utilizando uma solução de 2 M de nitrato de amónia (NH_4NO_3), 200 mL por 10 g de zeólito, a 80 °C, e mantidas sob refluxo e agitação durante 1h. Seguindo-se uma calcinação até 500 °C durante 4h, sob fluxo de ar atmosférico. Utilizou-se nitrato de amónia por forma a aumentar os centros ácidos protónicos, HUSY, por substituição de Na^+ por H^+ , sendo que no final o teor de sódio era praticamente nulo.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

A caracterização físico-química dos catalisadores utilizaram-se as seguintes técnicas:

- Adsorção física de azoto (N_2) e de hexano (C_6), para caracterização estrutural das amostras nomeadamente área superficial específica, volume e diâmetro de poros;
- Difracção de raio-X, para avaliação da estrutura cristalina dos materiais;
- Análise termogravimétrica, para determinar a quantidade de coque.

3.2.1 Adsorção de Azoto

A adsorção física de azoto, N_2 , refere-se ao fenómeno que ocorre quando moléculas de gás aderem na superfície de um sólido a uma pressão inferior à pressão de vapor, P_v . Este método é principalmente usado na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como a área específica e distribuição de tamanho de poros. Os poros podem ser classificados segundo a *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (IUPAC) em microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm).

Esta técnica foi realizada no equipamento *ASAP 2020* da *Micromeritics*. A execução desta técnica envolveu uma etapa de desgaseificação a uma temperatura de 220 °C durante 4 h. A análise foi efectuada utilizando azoto líquido. As isotérmicas obtidas foram tratadas de acordo com o método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), para obtenção da área específica, e pelo método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH), a fim de se estimar o volume e distribuição do diâmetro médio dos poros (micro e mesoporos).

3.2.2 Adsorção de hexano (*Excess Surface Work* em n-hexano, ESW- C_6)

A caracterização textural dos materiais estudados foi também realizada por adsorção física de hexano pelo material, para determinação da sua microporosidade. Esta metodologia baseia-se na aplicação de ensaios de termogravimetria para avaliação de materiais porosos, seguindo o conceito ESW (Φ). A técnica produz resultados rapidamente (2 h) e para materiais comerciais os valores têm sido equivalentes aos obtidos pela adsorção de azoto.

A função Φ simboliza o trabalho realizado pela superfície do sólido para condensar o gás sobre a mesma. Trata-se de uma variação do potencial químico, a qual ocorre quando as moléculas gasosas são adsorvidas na superfície do sólido.

$$\Phi = n_{C_6\text{ ads}} \cdot \Delta\mu \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde $n_{C_6\text{ ads}}$ é o número de moles de n-hexano adsorvidas, obtida através da curva de TG e $\Delta\mu$, o potencial químico, dado pela relação de Antoine expressão equação 3.2.

$$\Phi = n_{C6\text{ ads}} \cdot RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Como a técnica é aplicada a pressão de entrada constante (P_0), a função Φ é directamente proporcional à quantidade de n-hexano adsorvido. Ao mínimo da função corresponde o máximo de adsorção de n-hexano, e portanto ao total preenchimento do volume de poros.

As amostras foram colocadas num cadinho de porcelana de 85 μL no analisador térmico *Iris TG 209 F1* da *Netzsch*. Inicialmente, efectuou-se o pré-tratamento que permitiu diminuir o teor de água adsorvido no material, submetendo o cadinho a um fluxo inerte (N_2 , 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por um período de 30 min e à temperatura de 600°C. Após o tratamento, e sob a mesma atmosfera envolvente, a amostra é arrefecida até 160 °C, onde permanece 5 min. Em seguida a amostra é arrefecida a uma taxa de 4 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ até 40 °C. Durante essa etapa o n-hexano é arrastado, na temperatura de 5,4 °C, pelo N_2 (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para o interior do TG. O número de moles de n-hexano adsorvido a cada temperatura permitiu estabelecer uma relação com o volume de microporos da amostra.

3.2.3 Difracção de Raio-X

A técnica de difracção de raios-X pelo método de póis permite identificar a estrutura e fases cristalinas dos materiais. Neste trabalho, o objectivo passava por averiguar a existência de modificações no perfil de cristalinidade dos catalisadores após as reacções de *cracking* catalítico e consequente deposição de coque na superfície. Nesta técnica, um feixe de raios-X incide sobre a amostra e este interage com a matéria porque produz oscilações nas cargas que a compõem, originando o fenómeno de difracção. Ao oscilar, a carga produz radiação, que é encaminhada em todas as direcções, sem que exista perda de energia por parte dos electrões do átomo (dispersão). A direcção que a radiação de raio-X toma é influenciada pela distribuição dos electrões no material em análise.

Para avaliação do perfil de cristalinidade, utilizou-se a difracção de raios-X pelo método de póis, usando um difractómetro *Rigaku Ultima IV* com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15406$ nm), voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os perfis foram recolhidos na região do ângulo 2θ entre 5 ° e 80 °, usando um passo de 0,02 ° e uma velocidade de 10 ° $\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2.1 Análise Termogravimétrica

Para a quantificação do coque depositado nos catalisadores, recorreu-se a análises termogravimétricas, executadas no equipamento *TG Netzsch-iris*. As amostras foram aquecidas em azoto (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), dos 35 aos 250 °C a uma velocidade de 10 °C $\cdot\text{min}^{-1}$, e mantidas em tais condições por 30 min, para minimização do teor de água adsorvida no catalisador. Na segunda etapa, o gás de arraste utilizado foi ar sintético e a temperatura subiu até aos 700 °C, ficando constante por mais 30 min para se queimar dos compostos orgânicos. Por perda de massa a partir dos 250 °C,

estimou-se a percentagem de coque existente no catalisador, tendo por base a premissa de que a sua massa é equivalente à dos compostos orgânico.

3.3 REACÇÃO DE *CRACKING* CATALÍTICO

Os ensaios de *cracking* catalítico foram realizados numa unidade de leito fixo, esquematizada na Figura 3.1, a 500 °C, pressão atmosférica e sob um fluxo de azoto ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A massa de catalisador utilizada foi fixada em 500 mg sendo pré-aquecido sob o mesmo fluxo gasoso até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A 500 °C ocorre a reacção de *cracking* catalítico durante 15 min, e para tal alimentou-se $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura de DX em *n*-hexano (sintetizado no laboratório [31]) à temperatura ambiente [50].

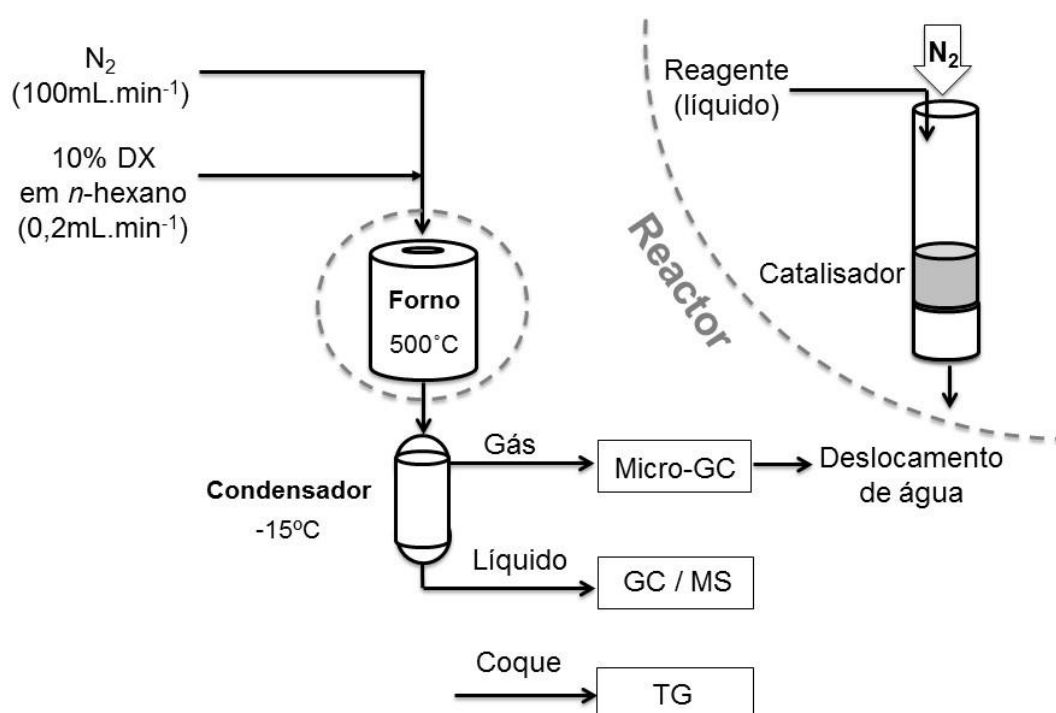


Figura 3.1 Esquematização da unidade de *cracking* catalítico em leito fixo.

3.3.1 Análise dos Produtos do *Cracking* Catalítico

Os produtos gasosos (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , e hidrocarbonetos até C_4) foram recolhido no topo do reactor e analisados em linha utilizando um *Agilent Technologies MicroGC 490*. A quantidade de gás produzido durante a reacção foi estimada pela diferença de água deslocada durante a reacção pelo caudal de azoto puro. A composição do gás formado foi estimada utilizando a média de 5 injeções efectuadas durante o tempo da reacção.

A fracção líquida foi obtida por condensação (-15°C), com recurso a um condensador colocado logo após a saída do reactor, pelo que a massa de líquido é calculada pela diferença de

peso do conjunto condensador/colector de líquido antes e após a reacção. Para análise qualitativa do tipo de produtos que compõe o líquido utilizou-se um cromatógrafo líquido (*Agilent Technologies 7890A*) acoplado com um detector de espectro de massa (*Agilent Technologies 5975C*), ao quais se juntou o DX não convertido. Por injeção de substâncias padrão identificou-se a que família de compostos à qual pertenciam os principais picos identificados no cromatógrafo.

A fase sólida é composta pelo leito catalítico que no final da reacção apresenta uma tonalidade escura devido à deposição do coque de DX. A quantidade de coque foi determinada por análise termogravimétrica.

3.4 COQUEAMENTO DOS CATALISADORES

Para facilitar a designação de um catalisador coqueado, de agora em diante, neste trabalho associa-se ao nome do suporte, a respectiva sigla do tipo de coque em índice: Li-V/Al₂O₃^{DX}, Li-V/Al₂O₃^{VGO} e HUSY^{DX}.

3.4.1 Desactivação do Precursor de Reacção Reversa de Boudouard

Este trabalho envolveu dois tipos de coque suportados no aditivo, Li-V/Al₂O₃. O primeiro veio da reacção de *cracking* catalítico da mistura de DX em n-hexano, obtido segundo o procedimento descrito anteriormente na secção 3.3. O segundo pretendeu simular uma carga de FCC convencional, neste caso proveniente do gásóleo de vácuo (VGO) e seguiu o protocolo em seguida.

3.4.1.1 Coque de Gasóleo de Vácuo (VGO)

No laboratório, foi realizada a impregnação de mistura de VGO (99 %m/m, VETEC) em n-hexano, com uma proporção de de 1 parte de mistura de VGO por cada 2 de alumina modificada. O n-hexano adicionado foi o mínimo requerido à dissolução de uma fracção petrolífera tão densa e viscosa, e utilizou-se um banho de ultrassom (1510 Branson) de forma a facilitar o seu manuseamento. A adição do preparado à amostra ocorreu a uma temperatura baixa e a agitação moderada, e a evaporação de n-hexano foi completada numa estufa a 120 °C, por um período de 12 h. Por último, o coqueamento das amostras foi realizado por aquecimento constante a 530 °C durante 15 min, em fluxo de azoto (60 mL.min⁻¹) [15, 17].

3.4.2 Desactivação da Fase Activa do Catalisador

Dois tipos de coque foram depositados no zeólito para posterior estudo de desempenho catalítico na etapa de regeneração. Utilizou um coque marcado em todos os carbonos, apenas para estudo do mecanismo de queima do coque. Nos restantes ensaios, os materiais estudados continham um bio-coque, resultante do *cracking* catalítico de DX em n-hexano.

3.4.2.1 Coque de ¹³C₆-Frutose

Foi utilizada uma frutose marcada em todos os carbonos para produzir um coque marcado (¹³C₆-frutose, 99%, Omicron Biochemicals Inc.) suportado o zeólito HUSY. Para tal, misturou-se mecanicamente o suporte e a frutose marcada numa proporção mássica de 2 para 1. Em seguida, a mistura foi aquecida a 500 °C durante 15 min sob um fluxo de azoto (100 mL.min⁻¹), simulando condições operacionais semelhantes às da etapa de reacção do processo de FCC.

3.5 OXIDAÇÃO DO COQUE: ESTUDO DA REACÇÃO RB

Os catalisadores preparados foram submetidos, separadamente e em várias proporções de mistura mecânica, a dois procedimentos experimentais numa unidade de oxidação acoplada ao registo de massas [51], de acordo com a Figura 3.2. Em todos os casos, os gases formados foram monitorizados na linha por espectrometria de massas utilizando um modelo PPT430 do MKS.

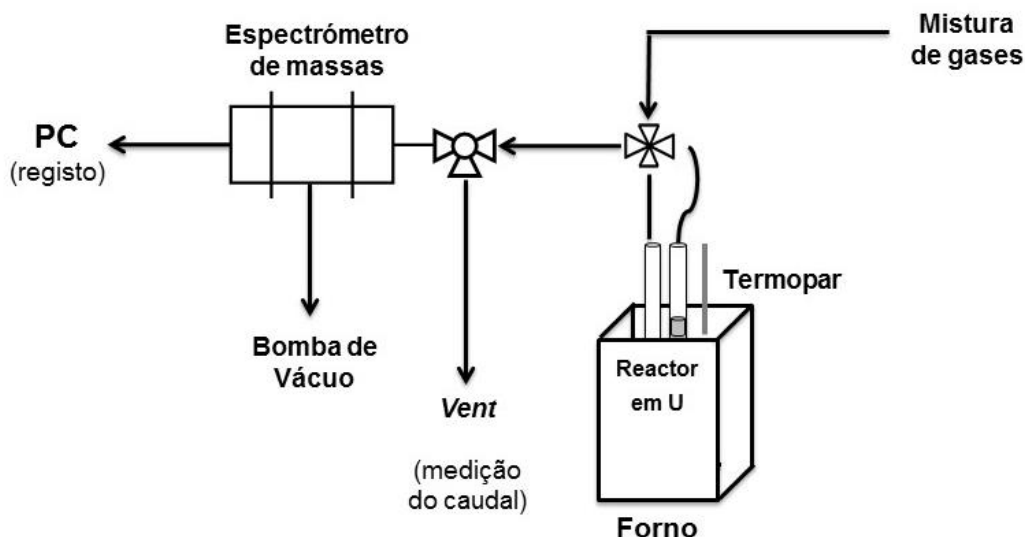


Figura 3.2 Representação simplificada da unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrómetro de massas.

Procedimento 1: *Teste de aquecimento a taxa constante de T_{amb} até 1000°C.*

O reactor de quartzo em U foi carregado com o catalisador e aquecido desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob um caudal contínuo de gás de 60 mL.min⁻¹. Utilizaram-se atmosferas de He puro para identificação dos grupos funcionais e de 10%CO₂ em He para estudo da reacção RB. A massa de catalisador foi de 50 mg nos testes com apenas um catalisador, enquanto nos testes que envolviam mistura mecânica de zeólito/aditivo foi fixada a massa do zeólito em 50 mg, pelo que a quantidade do aditivo adicionada foi calculada em função da proporção estabelecida.

Procedimento 2: *Teste de aquecimento contínuo a T_{fixa} e atmosfera marcada isotopicamente.*

No terceiro procedimento experimental, os catalisadores usados foram aquecidos de T_{amb} até às temperaturas de reacção (680, 720, 760, 800 °C), sob hélio (60 mL.min⁻¹), e mantidos nestas condições até que os perfis de espectro de massa estabilizassem. Quando o perfil registado no espectrómetro de massas estabilizou, durante 5 min, o caudal foi alterado para as atmosferas (30mL.min⁻¹): ¹³CO₂ (1,9%) em He; ¹³CO₂ (1,9%)/ O₂ (0,8%) em He e ¹³CO₂ (1,9%) O₂ (0,8%)/ SO₂ (0,2%) em He. As massas de catalisador utilizadas na reacção de oxidação corresponderam às explicitadas no procedimento 1.

Atmosferas marcadas isotopicamente no carbono

Para se obter a corrente de CO₂ marcado isotopicamente procedeu-se a uma decomposição prévia do carbonato de sódio (Na₂¹³CO₃, 99 %p.a., *Cambridge Isotope Laboratories, Inc*). No reactor de quartzo em forma de U, introduziram-se 500 mg de Na₂¹³CO₃, misturado mecanicamente com um inerte. Neste caso escolheu-se como inerte a alumina (2 g), com o objectivo era adsorver o óxido de sódio formado aquando da decomposição do sal, evitando a sua migração/deposição nas paredes do reactor.



O reactor foi acoplado a uma unidade semelhante à Figura 3.2, que agora numa das saídas da válvula de 3 vias (após o reactor) tem um cilindro de gases, ao invés do espectrómetro de massas. Num segundo passo, purgou-se o cilindro com uma atmosfera inerte para arraste de gases vestigiais existentes, com auxílio de uma bomba de vácuo. Sob um caudal baixo de He elevou-se a temperatura do forno, que camisa o reactor, até 1000 °C à velocidade de 10 °C.min⁻¹, sendo que a decomposição iniciou-se após os 600 °C. Obteve-se assim uma corrente de ¹³CO₂, armazenada no cilindro, sendo o restante volume completando consoante a composição de atmosfera marcada desejada. Para tal recorreu-se a He puro e a duas misturas de gases pré-fabricadas com as seguintes percentagens relativas: O₂ (5%)/ He e O₂ (5%)/ SO₂ (2%) /He. As percentagens apresentadas são volumétricas.

3.6 TESTES DE REDUÇÃO DE SO_x

Os testes de redução das emissões de SO_x (DeSO_x) foram realizados em condições operacionais semelhantes às aplicadas no processo de FCC, cujo procedimento foi dividido em 4 etapas. Para os testes utilizou-se um sistema termogravimétrico da *Netzsch (STA-449F1 Juptermodel)*, equipado com uma termobalança de alta precisão que media as variações na massa em função do tempo (TG), acoplada a um detector de massa em linha para identificar as espécies gasosas (MS) [49].



Figura 3.3 Sistema de termobalança de alta precisão acoplado a detector de massa em linha para aplicação de ensaios de DeSO_x nas condições de FCC.

Nos testes de DeSO_x foram utilizados 10mg de amostra nas condições explícitas na Tabela 3.1. Note-se que, foram estabelecidos 2 testes base (sendo cada um deles realizado com e sem coque suportado no aditivo, para avaliação o efeito deste no processo):

- DeSO_x na presença de O₂ (1,4%)/ SO₂(0,35%)/ He (A-branco e B-coqueada);
- DeSO_x na presença de O₂ (1,4%)/ SO₂(0,35)/ CO₂ (1,3%)/ He (C-branco e D-coqueada), para ver a influência do CO₂.

Tabela 3.1 Condições de análise nos testes de redução de SO_x com e sem coque suportado em alumina modificada com lítio e vanádio.

	Condição	Atmosfera (mL.min⁻¹)
1	<u>Pré-tratamento da amostra</u> (50-725°C a 10°C/min)	He (35)
2	<u>Captura de SO₂ e oxidação a MxSO₄</u> (isoterma a 725°C por 45min)	<i>DeSO_x na presença de O₂/SO₂ (A e B)</i> SO ₂ /O ₂ (80) + He (35) <i>DeSO_x na presença de O₂/CO₂/SO₂ (C e D)</i> SO ₂ /O ₂ (80) + CO ₂ (15) + He (20)*
3	<u>Arrefecimento intermédio</u> (725°C-575°C a 10°C.min ⁻¹)	He (35)
4	<u>Redução de SO₄ a H₂S</u> (isotérmica a 575°C por 45min)	H ₂ 15% (45) + He(35)
5	<u>Eliminação total do H₂S</u> (530°C-1000°C a 10°C.min ⁻¹)	H ₂ 15% (45) + He(35)

* Para manter a concentração volumétrica de SO₂ constante (0,35%v/v).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CATALISADORES

4.1.1 Propriedades texturais

Para determinar as principais propriedades texturais dos catalisadores puros utilizaram-se duas técnicas de adsorção de gases na superfície, azoto e hexano. As técnicas foram aplicadas a: suporte do aditivo, Al_2O_3 ; após a impregnação metálica, $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$; zeólito ultraestabilizado base, Na-USY e após a permuta iônica, HUSY.

4.1.1.1 Adsorção de *n*-hexano

A adsorção de *n*-hexano foi especialmente importante para a caracterização textural dos zeólitos, por avaliar a microporosidade. Foi também analisada uma amostra de ZSM-5 como padrão, por ser um suporte que tem mostrado um bom factor de resposta a este tipo de testes. No caso da alumina contabilizou-se a fracção microporoso do material, e posteriormente, por adsorção de azoto, diferenciou-se o volume de micro e mesoporos. Os resultados dos ensaios de termogravimetria obtidos para a adsorção de *n*-hexano, para os catalisadores base do estudo da etapa de regeneração, são apresentados na Figura 4.1.

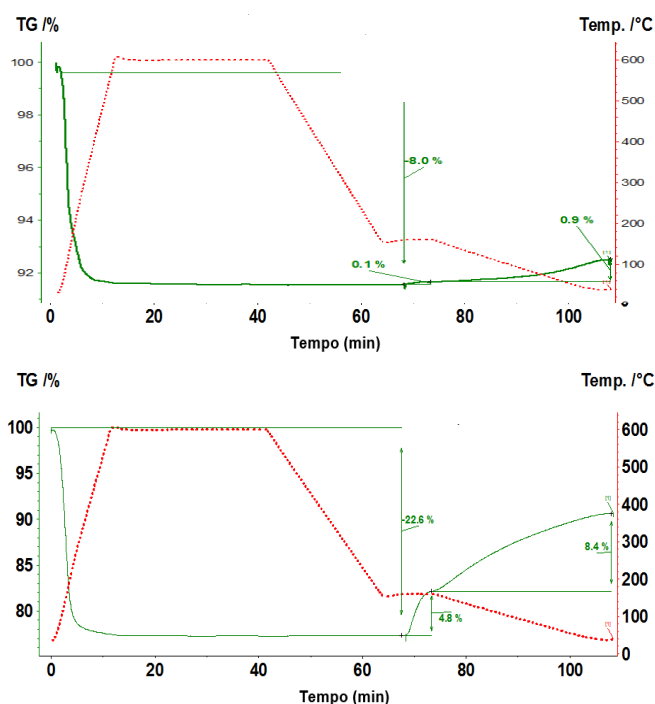


Figura 4.1 Curva da análise termogravimetrica para a adsorção de *n*-hexano sob $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e HUSY.

Análise dos Resultados

O número de moles de n-hexano adsorvidos (η_{ads}) por grama de amostra em base seca foi determinado a partir da massa de n-hexano adsorvida em cada T (K) na faixa de 160 a 40 °C. A pressão parcial de saturação p_s de hexano em cada T(K) foi calculada por aplicação da relação de Antoine:

$$P(T) = 10^{\left[\frac{a-b}{T+c}\right]} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde $a=6,91$, $b=1192$ e $c= -46,15$.

A partir das pressões calculadas para cada uma das temperaturas analisada (em Kelvins), calculou-se o ESW, ou também chamado Φ , aplicando a equação 4.2.

$$ESW(J) = \eta_{ads} RT \ln\left(\frac{P_a}{P_s(T)}\right) \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Construiu-se um gráfico de ESW(J) em função do número de moles de n-hexano adsorvido na gama de temperaturas, para cada uma das amostras, obtendo-se uma parábola de mínimo.

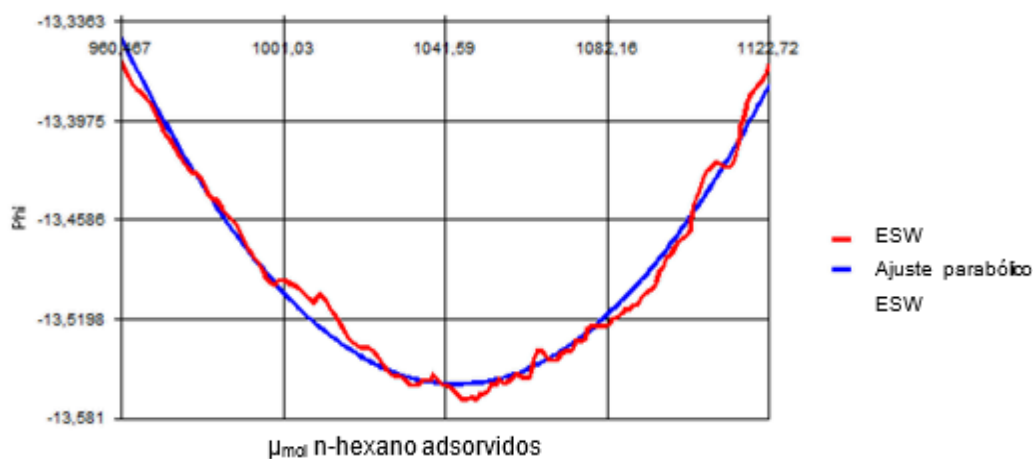


Figura 4.2 Gráfico EXW (J) versus número de moles adsorvidos nas diferentes temperaturas em Kelvins.

A partir dessa parábola obtém-se o mínimo da função ($ESW_{mínimo}$), o número de moles de n-hexano adsorvidos ($\eta_{ads.min}$) e a temperatura mínima a que ocorre (T_{min}).

O $\eta_{ads.min}$ adsorvido foi usado para o cálculo do volume de poros ($V_{microporos}$) aplicando-se:

$$V(microporos) = \frac{\eta_{ads,min} \times MM_{n-hexano}}{\rho} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Onde $\eta_{ads.min}$, número de moles de hexano adsorvido na temperatura de $ESW_{mínimo}$, $MM_{n-hexano}$, massa molar do n-hexano igual a 86 e ρ , a massa específica do hexano à temperatura correspondente ao $ESW_{mínimo}$.

A massa específica de n-hexano foi calculada pela Equação de *Rackett*.

$$V(T_{min}) = \frac{RT_c}{P_c} Zra^{[1+(1-T_{min}/T_c)]^{2/7}} \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Onde $T_c = 507,5\text{K}$, $P_c = 30,1\text{bar}$ e $Zra = 0,2635$ e sabendo que,

$$\rho = \frac{MM_{n\text{-hexano}}}{V(T)} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

Na Figura 4.1 observou-se que as amostras preparadas a partir de alumina adsorvem entre 0,6 e 0,9% de n-hexano, dos 160 até aos 40 °C. Os zeólitos exibem uma variação de 5 a 8%, na gama de temperatura correspondente. Como a quantidade de hexano adsorvido variou com a natureza do material, as correspondentes propriedades texturais apresentaram diferenças significativas.

Tabela 4.1 Resultados calculados para o volume de microporos para as amostras estudadas.

	$\mu\text{moles n-hexano}$ adsorvidos no ESW _{mínimo}	T _{mínima} (K)	V _{microporos} (cm ³ .g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	60	431	0,012
Li/Al ₂ O ₃ ^(C)	79	431	0,013
Li/Al ₂ O ₃ ^(N)	80	431	0,014
Li-V/Al ₂ O ₃ ^(C)	75	433	0,013
Li-V/Al ₂ O ₃ ^(N)	83	433	0,014
Na-USY	1424	400	0,22
HUSY	1407	389	0,21
ZSM-5	1115	389	0,17

Pela Tabela 4.1 verificou-se que todas as amostras à base de alumina apresentam volume de microporos muito pequeno: vinte vezes menor que os zeólitos HUSY e dez vezes menor que o ZSM-5. Tal era expectável porque este tipo de materiais, normalmente, segue um perfil de mesoporosidade. Ficou ainda provada a existência quase exclusiva de microporos no zeólito HUSY, por comparação com o volume de poro fornecido pela *PETROBRAS*, 0,22 cm³.g⁻¹.

4.1.1.2 Adsorção de Azoto

Realizaram-se análises de adsorção de azoto para avaliar as características texturais, dos materiais mesoporosos. O tratamento dos resultados pelos métodos de BET e BJH, é amplamente utilizada para matérias desta natureza, e permitiu calcular a área específica (S_{BET}), volume (V_P) e diâmetro de poros (d_P), cujos resultados são apresentados em seguida.

Tabela 4.2 Resultados do ensaio de adsorção de azoto nos catalisadores alumina pura, Al_2O_3 , $Li-V/Al_2O_3$ e $Li-V/Al_2O_3^{(N)}$.

	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_P ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_P (Å)
Al_2O_3	127	0,43	118
Li/Al_2O_3	48	0,23	174
$Li-V/Al_2O_3$	54	0,24	153
$Li-V/Al_2O_3^{(N)}$	54	0,25	201

Por comparações dos valores anteriores com os dados da Tabela 4.1, pôde-se obter uma indicação do grau de mesoporosidade das amostras pela diferença entre os valores. O primeiro aspecto a ressaltar foi um aumento substancial do volume de poros. Se o volume de microporos registado pela técnica anterior era de $0,012-0,014 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$, por diferença verifica-se que o volume de mesoporos é cerca de vinte vezes acima.

Os derivados da alumina nomeadamente, o $Li-V/Al_2O_3$ e o respectivo intermediário, exibiram uma distribuição média de poros inferior ao suporte. A presença de outras fases cristalinas, que advém do sal precursor, provavelmente promovem um bloqueio parcial dos poros, conduzindo a uma redução de volume e diâmetro de poros [17]. Comparando as amostras $Li-V/Al_2O_3^{(C)}$ e $Li-V/Al_2O_3^{(N)}$ pode constatar-se que o volume de microporos apresentou uma variação de apenas $0,01 \text{ cm}^3 \cdot g^{-1}$, pelo que em termos estruturais não existem grandes diferenças, entre amostra impregnadas a partir de sais variados.

4.1.2 Difrakção de Raio-X

Por análise do difractograma da alumina utilizada como suporte, verificou-se que a fase dominante era δ - Al_2O_3 (JPCDS 46-1131), já que os picos mais intensos corresponderam a respectivo perfil. O tratamento térmico a que foi previamente sujeito, calcinação a 1000 °C, não provocou modificações substanciais na sua estrutura. O difractograma da fase δ - Al_2O_3 serviu ainda como referência para a comparação dos perfis obtidos após os ensaios de *cracking* catalítico e correspondente deposição de coque na superfície, para avaliar possíveis alterações existente na estrutura cristalina.

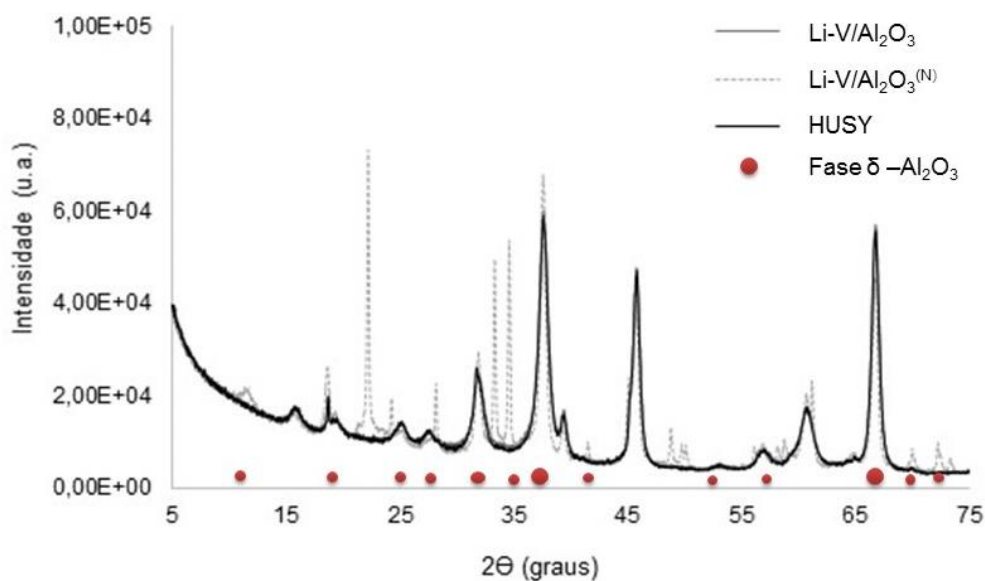


Figura 4.3 Difractogramas do catalisador Li-V/Al₂O₃, preparado com cloreto de lítio, com e sem coque de DX e do catalisador Li-V/Al₂O₃ (N), preparado com nitrato de lítio.

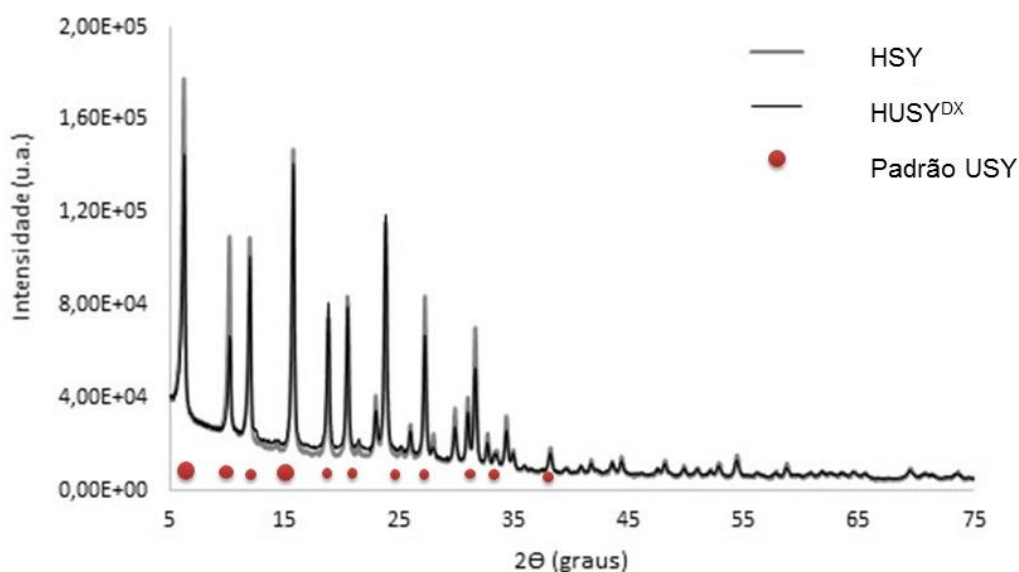


Figura 4.4 Difractogramas do zeólito HUSY com e sem deposição do coque de DX.

A análise estrutural dos catalisadores por DRX, após a impregnação metálica e consequente calcinação do aditivo, não registou qualquer mudança de fase. Ocorreu no entanto perda de cristalinidade após os ensaios de *cracking* catalítico (Figura 4.3 e Figura 4.4), provocada pela deposição de coque de DX no catalisador.

Na Figura 4.3 foram observados picos característicos de derivados do nitrato de lítio, o que afectou o seu desempenho na etapa da regeneração. Quando se compara o ângulo correspondente a cada pico do $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ com $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ e USY^{DX} com HUSY, observa-se que a fase permanece inalterada no entanto a intensidade diminui 2% e 1%, respectivamente, devido à presença de coque na superfície.

4.2 TESTES DE *CRACKING* CATALÍTICO EM LEITO FIXO

Aplicando um teste modelo para o *cracking* catalítico de um carga de 10%DX em n-hexano, sob HUSY e Li-V/Al₂O₃, pretendeu-se simular a etapa de reacção em leito fixo. Neste sentido, utilizaram-se 500mg em cada reacção com a duração de 15 min, sendo os ensaios realizados separadamente, como foi já descrito na secção 3.3. De forma a mostrar a reprodutibilidade da técnica experimental, apresentaram-se os resultados de outro teste de *cracking* catalítico no apêndice C.

Tabela 4.3 Rendimento mássico de um dos ensaios de *cracking* catalítico de 10% DX em n-hexano realizado sob Li-V/Al₂O₃ e HUSY.

	Li-V/Al ₂ O ₃ (g), 15min reacção	HUSY (g), 15min reacção
Catalisador	0,502	0,500
DX injectado	1,81	1,83
Fase gasosa	0,159	0,179
Fase líquida	1,59	1,27
Fase sólida	0,029	0,089

O rendimento mássico, apresentado na Tabela 4.3, mostrou que a fracção mássica de produtos sólidos obtido no ensaio com Li-V/Al₂O₃ foi três vezes inferior ao valor do ensaio com HUSY. Tais resultados indicam uma maior deposição de coque sob a fase activa, o que foi mais tarde comprovado pelos ensaios de análise termogravimétrica.

Apesar de o rendimento mássico da fase líquida e gasosa dos produtos obtidos não apresentar diferenças substanciais, era esperado que o tipo de compostos formado exibisse variações consideráveis.

Análise dos Produtos Formados

Na Tabela 4.4 apresentam-se as percentagens relativas dos principais compostos gasosos formados. Na presença de Li-V/Al₂O₃, a quantidade de CO₂ e H₂ produzido aumentou substancialmente, quarente e três e seis vezes superior em termo molares, quando comparado com o HUSY. No caso do HUSY verificou-se que os compostos C₃ e o CH₄ foram preferencialmente formados

Tabela 4.4 Identificação dos compostos gasosos obtidos no ensaio de *cracking* catalítico em leito fixo, com 10%DX em n-hexano, e respectiva quantificação relativa.

	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{UX} (%mol)	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{UX} (%m/m)	HUSY ^{UX} (%mol)	HUSY ^{UX} (%m/m)
Hidrogénio	13	1	2	0
Metano	24	13	16	7
Monóxido de Carbono	8	8	5	4
Dióxido de Carbono	<u>43</u>	<u>63</u>	1	2
Eteno	3	3	4	3
Etano	2	2	2	2
Propeno	6	8	19	20
Propano	1	2	<u>36</u>	<u>41</u>
Butano, Buteno e Pentanos	0*	0*	14	21

*Outros hidrocarbonetos de massa superior não foram especificados.

Os resultados obtidos para a caracterização da fase líquida eram de especial interesse, tendo em conta que o objectivo principal do processamento deste composto modelo do *bio-crude* no processo de FCC, a produção de combustíveis líquidos. Por cromatografia líquida separaram-se os principais componentes desta fase (acetona, benzeno, tolueno, xileno, aromáticos com 8, 9 e 10 átomos de carbonos, DX e hexadecano, utilizado como padrão interno no teste modelo para que se possa realizar a quantificação das espécies).

Na Figura 4.5 procedeu-se à comparação directa do tipo de produtos e intensidade obtidos sob cada um dos catalisadores. Os resultados indicam que o *cracking* de 10%DX em n-hexano em Li-V/Al₂O₃ dão origem apenas a uma reduzida percentagem de compostos aromáticos passíveis de ser incluídos em combustíveis líquidos, visto que apenas os picos da acetona (proveniente da reacção reversa à forma do DX) e do hexadecano (padrão interno em que se dilui-o a amostra) têm uma intensidade considerável. Os restantes são sobretudo compostos oxigenados. No caso do zeólito HUSY, constata-se que foram produzidos compostos com interesse para a indústria petroquímica (BTX- benzeno, tolueno e xileno) e aromáticos de 8-10 carbonos que podem ser incluídos na gasolina.

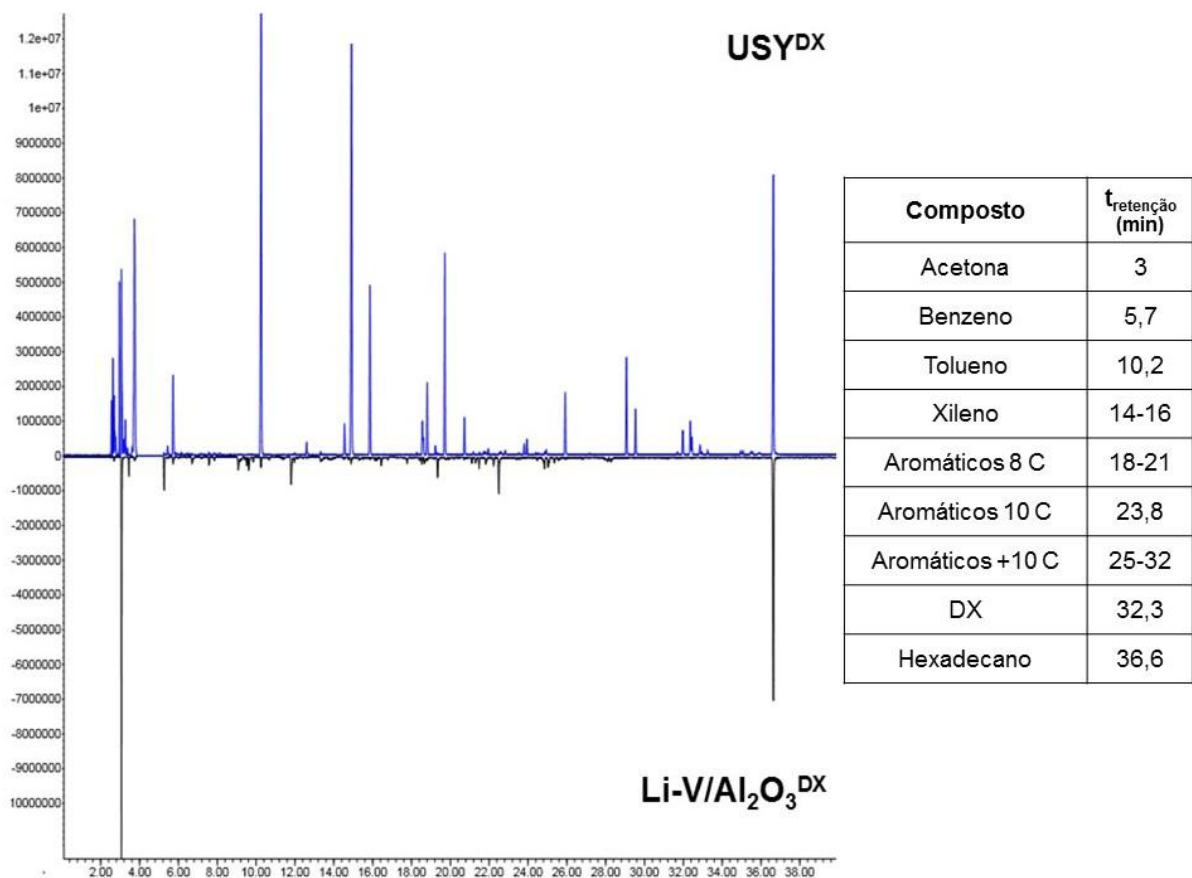


Figura 4.5 Identificação dos compostos líquidos obtidos no ensaio de *cracking* catalítico em leito fixo, com 10%DX em n-hexano, por comparação com um padrão (hexadecano).

4.2.1 Sumário

Perante tais resultados, prevê-se que a alumina modificada com metais alcalinos e vanádio pode vir a ser utilizada processo de gaseificação e que o zeólito, HUSY, mostra um bom desempenho para o *cracking* catalítico deste tipo de derivados da biomassa de segunda geração a combustíveis líquidos [50]. Tendo em conta que o objectivo principal passa por introduzir $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ no processo de FCC para melhorar a regeneração do zeólito HUSY na presença de CO_2 , a quantidade de aditivo utilizada deve ser ponderada. Sob uma carga catalítica com todos os componentes habituais acrescido do $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$, a conversão total irá com certeza diminuir.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COQUE

A caracterização da fase sólida obtida a partir do ensaio de *cracking* catalítico de 10% DX em n-hexano é apresentada numa secção independente. Um bom conhecimento dos produtos depositados sob os catalisadores (Li-V/Al₂O₃ e HUSY) é importante para uma correcta interpretação dos resultados dos ensaios de oxidação do coque.

Análise Termogravimétrica

Utilizou-se a análise termogravimétrica para quantificar o coque suportado em quatro materiais, Li-V/Al₂O₃ e HUSY sujeitas ao *cracking* catalítico do *bio-crude*, Li-V/Al₂O₃ coqueado com VGO (comparação com uma carga da refinaria convencional) e HUSY coqueada com frutose marcada (para um estudo mecanístico). As massas perdidas até aos 250 °C dizem sobretudo respeito à água adsorvida nas amostras enquanto que acima desta temperatura, e utilizando uma atmosfera inerte, corresponde a fracções orgânicas (compostos do coque). A massa final diz respeito à parte inorgânica do processo, ou seja, os suportes.

Como seria de esperar, a Figura 4.6 mostra que diferentes cargas de alimentação e suportes conduziram a diferentes quantidades de coque depositado sobre a superfície do catalisador. Para as amostras resultantes do *cracking* catalítico de 10%DX em n-hexano obteve-se 5,8% e 18,1%, respectivamente Li-V/Al₂O₃ e HUSY, enquanto que para Li-V/Al₂O₃ coqueado com VGO a 500 °C foi de 4,0%. Para os testes com coque marcado utilizou-se uma HUSY com coque de frutose marcada no ¹³C, com 14,7%. A microporosidade associada aos zeólitos leva a um maior bloqueio dos poros, consequentemente maior percentagem de coque, logo uma desactivação do catalisador mais efectiva.

Tabela 4.5 Quantidade de coque identificada por análise termogravimétrica nos materiais Li-V/Al₂O₃ e HUSY com coque do *cracking* catalítico da carga de 10%DX/n-hexano, assim como do Li-V/Al₂O₃ com coque de carga comum (VGO) e HUSY com coque marcado no carbono 13.

Percentagem de perda mássica acima dos 250°C	
Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX}	5,8
Li-V/Al ₂ O ₃ ^{VGO}	4,0
HUSY ^{DX}	18,1
HUSY ^{C*}	14,7

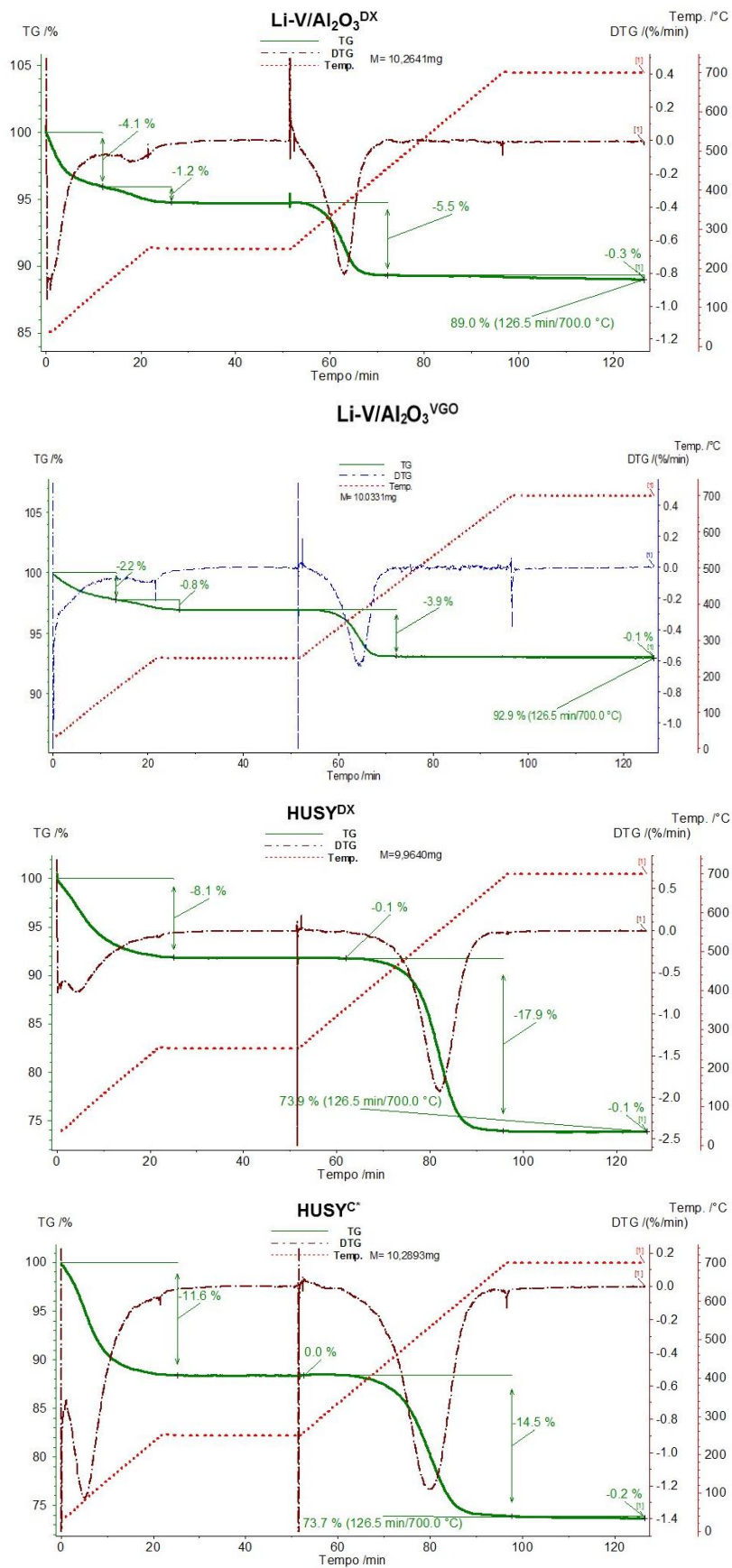


Figura 4.6 Curvas TG e DTG: Li-V/Al₂O₃ coqueado com DX (1^a); Li-V/Al₂O₃ coqueado com VGO (2^a); HUSY coqueado com DX (3^a), HUSY com coque marcado no ¹³C (4^a).

Grupos funcionais do bio-coque

Para caracterizar o coque proveniente do *cracking* catalítico da mistura de DX em n-hexano, representativo dos hidrocarbonetos da carga de FCC comum, efectuou-se um aquecimento em atmosfera inerte (hélio) que permitiu distinguir os grupos funcionais.

O tipo de funcionalidade presente no coque foi analisada por perfis de CO e CO₂ observados sob um caudal de hélio e estão presentes na Figura 4.7. Os resultados do perfil de CO₂ para a alumina modificada, Li-V/Al₂O₃, o ácido carboxílico, lactonas e quinonas estão presentes no coque produzido. Outra característica importante é que o tipo de catalisador afecta ligeiramente o tipo de funcionalidade do coque e a intensidade dos picos. *Kelemen et al* demonstraram que a activação de CO₂ sobre superfícies de carbono vítreo era mais difícil de ocorrer quando existem espécies oxigenadas estão presentes sobre a superfície, como aquelas que foram mencionadas para o coque de DX [52]. Supõe-se, a reacção RB deve ser mais afectada pelo tipo de catalisador utilizado do propriamente pelas diferenças existentes entre o coque depositado sobre o mesmo.

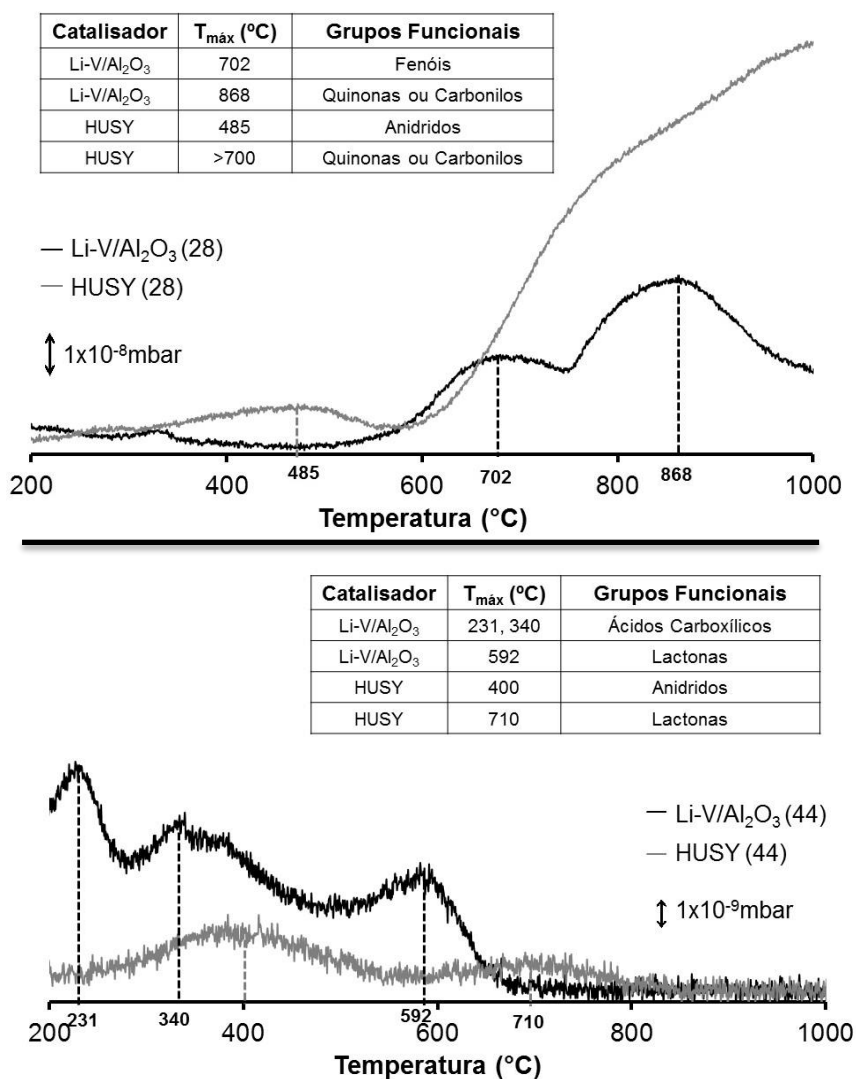


Figura 4.7 Perfil de formação de CO (28) e CO₂ (44) em atmosfera de He puro com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. T_{máx} representa a temperatura máxima a que CO e CO₂ são formados.

4.4 OXIDAÇÃO EM CO₂ A TEMPERATURA PROGRAMADA

Um estudo preliminar sobre a etapa de regeneração do zeólito HUSY coqueado com 10% DX em n-hexano, na presença de Li-V/Al₂O₃, permitiu determinar a faixa de temperaturas a que ocorre a reacção reversa de Boudouard (RB) e a temperatura máxima de formação de CO (T_{máx}). Para tal realizou-se um estudo do perfil de CO sob uma rampa de aquecimento constante (10 °C.min⁻¹), em atmosfera de CO₂, para os catalisadores simples e misturas mecânicas dos dois. A intensidade do pico de CO dos perfis variou por diversas razões, diferentes quantidades de coque depositado na superfície das amostras e variação na massa total em estudo e, com menor importância, devido a pequenas variações na pressão interna do espectrómetro de massa.

Inicialmente, a discussão foi centrada no estudo do efeito da presença de uma alumina modificada com lítio e vanádio, que funciona como promotora da reacção RB, na regeneração do zeólito HUSY desactivado. Seguidamente, averiguou-se quais as implicações induzidas pela divergência da natureza do coque nos ensaios e da presença de compostos com enxofre.

Regeneração do zeólito HUSY na presença de Li-V/Al₂O₃

Em trabalhos anteriores ficou provada a elevada eficiência do catalisador Li-V/Al₂O₃ (e no geral dos catalisadores com este tipo de estrutura mas com outros metais alcalinos) para a promoção da reacção RB [17]. A impregnação de lítio e vanádio sob um catalisador real FCC não pode efectuada uma vez que, o segundo metal é veneno para o catalisador. Nesta secção, pretende-se demonstrar a sua utilidade enquanto aditivo para a reacção RB, pelo seguinte conjunto de experiências:

- Mistura física de zeólito desactiva e aditivo com e sem coque para avaliação do perfil de oxidação na presença de CO₂;
- Variação na natureza do coque depositado sobre o aditivo para compreender os efeitos resultantes da existência de um maior número de grupos funcionais;
- Modificação do sal precursor de lítio para compreender se influencia a queima do coque;
- Estudo da proporção aditivo/fase ativa na etapa de regeneração em atmosfera de CO₂.
- Testes com deposição de coque marcado sob o zeólito para análise do mecanismo reaccional do coque-CO₂;
- Testes de atmosferas isotopicamente marcadas (carbono 13) para determinação da conversão média de CO₂ em CO, na presença de O₂ e O₂/SO₂.

4.4.1 Oxidação da mistura mecânica Li-V/Al₂O₃:HUSY

Numa primeira experiência, a regeneração de uma mistura física de HUSY desactivado pela deposição de coque de DX (USY^{DX}) e Li-V/Al₂O₃^{DX} (desactivada) e num segundo experimento activa, Li-V/Al₂O₃, na proporção de 1:1 foi comparada com os catalisadores simples. A Figura 4.8 mostra os perfis de CO obtidos para as amostras, assinalando-se na tabela anexada as respectivas temperaturas inicial e máxima de formação de CO.

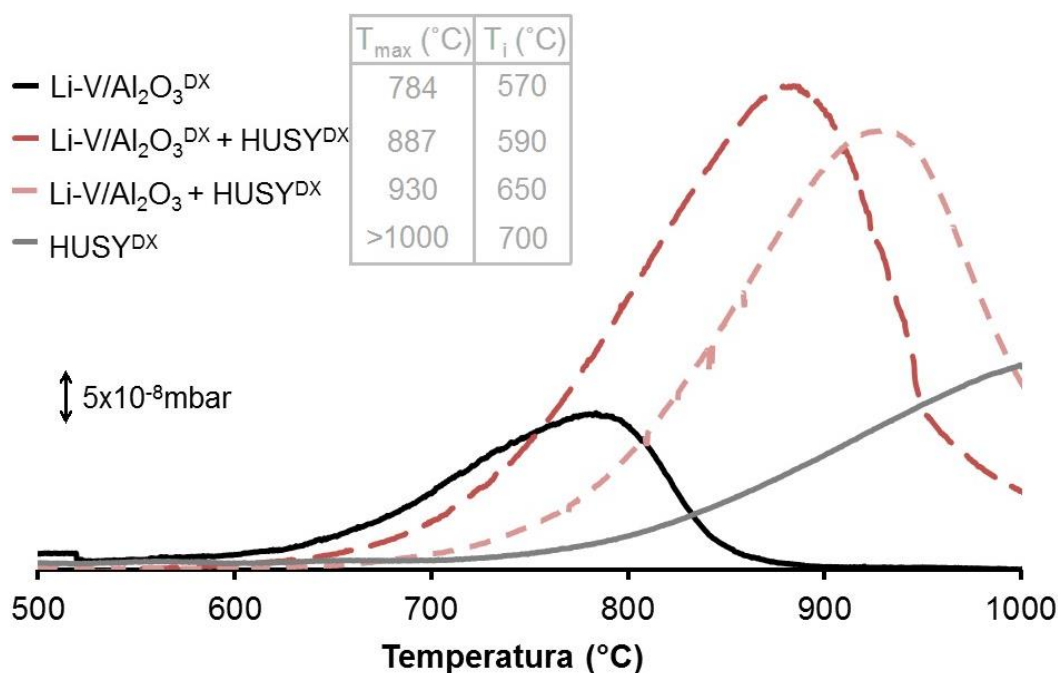


Figura 4.8 Perfil de formação de CO em atmosfera de 10%CO₂/He com aquecimento de 10 °C.min⁻¹ por reacção reversa de Bourdour (RB), com mistura física do zeólito HUSY e do catalisador Li-V/Al₂O₃ coqueados com DX nos perfis intermédios.

Analisando os perfis traçados, verificou-se que o pico de intensidade correspondente ao Li-V/Al₂O₃ é menor que o do HUSY. A quantidade de CO formada diferiu entre as amostras e foi correspondente há percentagem de coque depositado sob os materiais, 5,8 e 18,1 respectivamente. A promoção da reacção RB foi pouco eficaz na presença única de USY^{DX}, onde pico máximo de formação de CO nem foi sequer atingido na temperatura máxima, 1000°C. Por outro lado, verificou-se que o Li-V/Al₂O₃^{DX}, iniciou-se aos 570°C, temperatura bem próxima dos resultados atingidos noutra trabalho para o mesmo material com coque de VGO [17], o que sugere logo a partida que a natureza do coque não prejudica muito o mecanismo.

Os perfis intermédios são referentes às misturas mecânicas de fase activa (HUSY) e aditivo executadas mecanicamente. O primeiro ponto a assinalar foi um aumento da intensidade dos picos de CO, devido à duplicação da massa total da amostra. O deslocamento da gama de temperaturas de formação de CO para valores inferiores é outro dos parâmetros a registar. O perfil do Li-V/Al₂O₃ desactivado tem um máximo aos 887 °C, e no caso do Li-V/Al₂O₃ puro (sem coque de DX na sua superfície), este deslocou-se para os 930 °C.

Os resultados indicaram que a reacção RB sob o coque depositado sob a HUSY é consideravelmente melhorada na presença de Li-V/Al₂O₃. O facto de a queima do coque na HUSY estar a acontecer a mais baixa temperatura é indicativo de um fornecimento de oxigénio, ao coque despositado na sua superfície facilitando a formação de CO.

O teste indicou ainda que é importante de existir coque depositado sob os catalisadores para melhorar a activação da reacção RB. A ligeira diminuição do pico de formação de CO observada entre as misturas com coque sob aditivo, USY^{DX} + Li-V/Al₂O₃^{DX}, e a USY^{DX} + Li-V/Al₂O₃, deve estar relacionada com uma maior proximidade entre o complexo metálico Li-V aditivo e os compostos carbonáceos sob os materiais, o qual facilita a reacção entre o coque e o CO₂.

4.4.2 Variação da Natureza do Coque Depositado no Catalisador

Um parâmetro a ter em consideração é o tipo de coque que esta a ser oxidado, o qual é afectado tanto pelo tipo de carga que é alimentada ao processo de FCC como pelo catalisador em que se encontra suportado. A capacidade de o $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ promover a reacção RB foi estudada para dois tipos de coque, proveniente respectivamente do *cracking* catalítico do composto modelo 1,2:3,5-di-O-isopropilideno- α -D-xilofuranose (DX) e do gasóleo de vácuo (VGO).

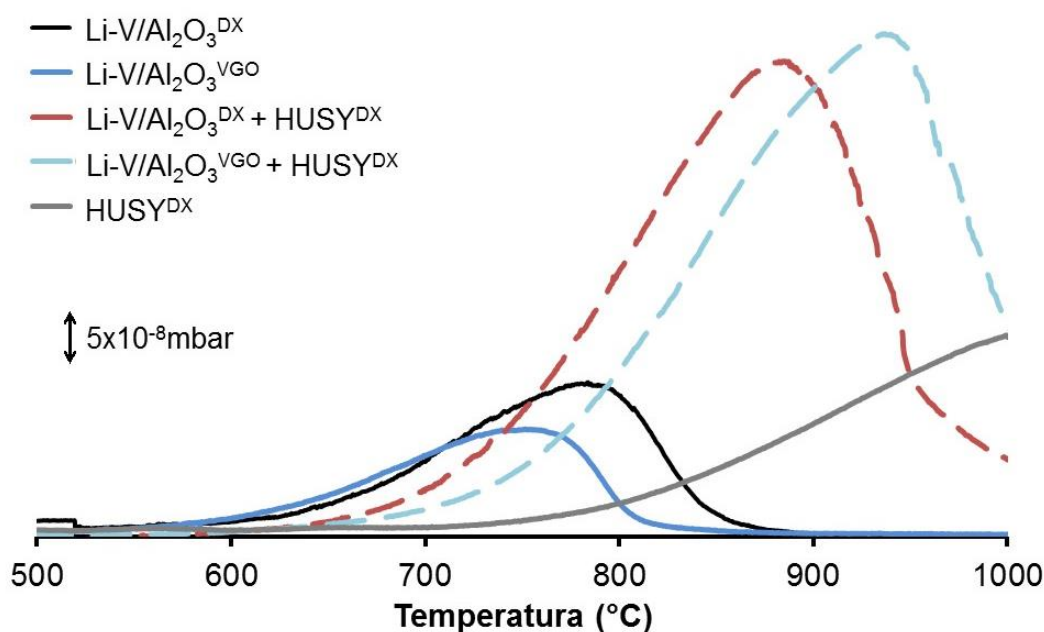


Figura 4.9 Comparação dos perfis de formação de CO em atmosfera de 10% CO_2/He com aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por reacção RB, para $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ coqueado com DX e VGO e misturas físicas dos anteriores com HUSY^{DX} .

A Figura 4.9 mostra que $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ promoveu a reacção RB, independentemente do tipo de coque que sobre si tiver depositado. É de registar que o perfil de CO de $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ teve um incremento da $T_{\text{máx}}$ em relação ao $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3^{\text{VGO}}$, respectivamente 784°C e 778°C [17], possivelmente devido há existência de mais compostos oxigenados no primeiro. No que diz respeito à mistura física dos materiais, os perfis inverteram esta tendência mas tal que pode estar relacionado com interacção entre diferentes grupos funcionais, que pode dificultar a mobilidade de oxigénio na superfície (atrasando ligeiramente a saída de CO).

4.4.3 Modificação da Espécie de Lítio no Aditivo

Os trabalhos anteriores que envolviam alumina modificada por espécies do grupo dos metais alcalinos, em especial lítio, mostraram que a percentagem mássica deste metal na superfície do suporte após a calcinação é bastante inferior à esperada [16, 17]. Para que se possa utilizar este aditivo no processo convencional, deve-se proceder a um rigoroso estudo da sua estabilidade porque não podem existir vestígios metálicos a circular pelos resíduos. Embora não seja objectivo deste trabalho, realizaram-se alguns ensaios preliminares com impregnação do metal na alumina via nitrato de lítio (N).

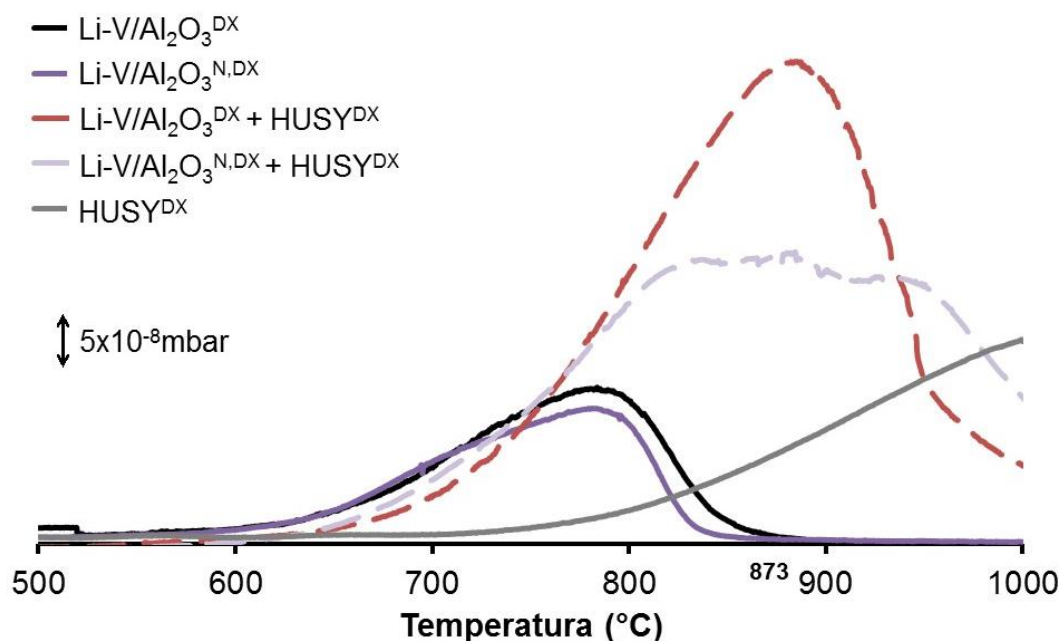


Figura 4.10 Perfil de formação de CO em atmosfera de 10%CO₂/He com aquecimento de 10°C.min⁻¹ por reacção reversa de Bourdour (RB), com mistura física da zeólito HUSY e do catalisador Li-V/Al₂O₃ coqueados nos perfis intermédios.

Pela análise da Figura 4.10, verificou-se que o comportamento do Li-V/Al₂O₃^{N,DX} (com grupo nitrato) é equiparável ao Li-V/Al₂O₃^{DX} e que portanto a reacção reversa de Boudouard não é afectada pelo anião do sal precursor, à semelhança do que se já tinha provado em relação à natureza do coque depositado. Concluiu-se portanto que, o importante neste mecanismo são as interacções do tipo ácido-base, entre CO₂ e um catalisador de forte carácter básico (Li-Al₂O₃). A mistura mecânica entre o zeólito e o aditivo, embora seja semelhante no início, denota-se uma falha comportamental dos 800 °C aos 950 °C, onde o perfil volta a seguir a tendência já registada na secção anterior. Possivelmente esta falha foi provocada pela decomposição de outras fases cristalinas derivadas no nitrato, as quais já tinham sido registadas por difracção de raio-X na Figura 4.3.

4.4.4 Estudo da Razão Fase Activa/Aditivo

A proporção entre o zeólito e o aditivo é uma variável muito importante, pelo que foi efectuado um estudo mais exaustivo, mantendo a massa de USY^{DX} constante. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.11.

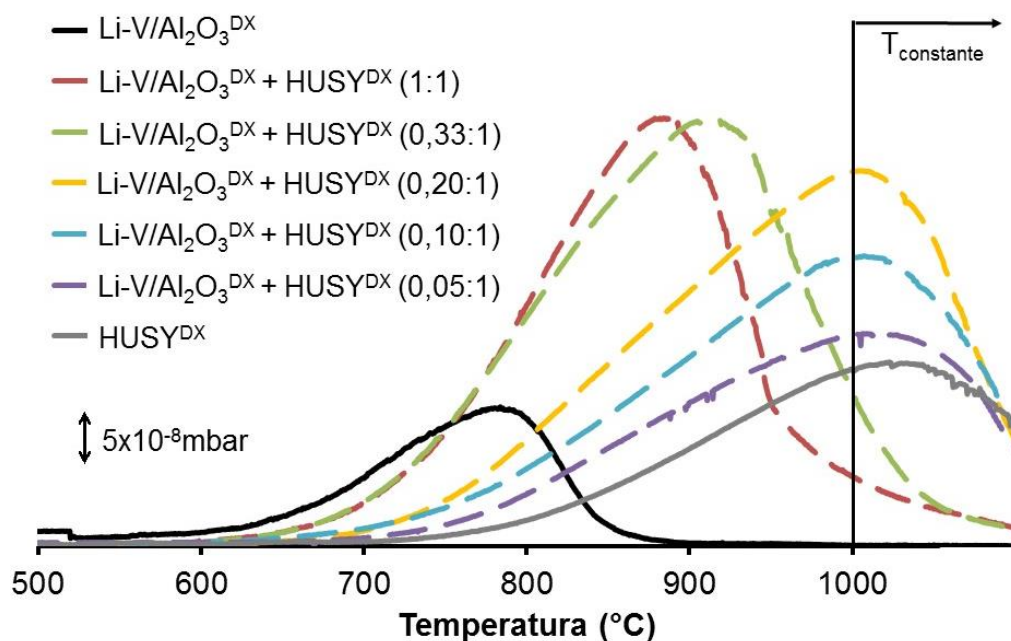


Figura 4.11 Perfil de formação de CO por reacção reversa de Boudouard em atmosfera de 10% CO_2/He com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. y $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$: y HUSY representa a proporção mássica de mistura mecânica de y partes de $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para y de HUSY (em todos os casos a massa de HUSY utilizada foi constante, +/- 50mg) coqueados com DX.

Por comparação do perfil de CO do HUSY^{DX} e as várias misturas mecânicas do zeólito/aditivo, constatou-se sempre uma diminuição da temperatura, mais acentuada para as proporções de 1:1 e 0,33:1. O efeito do promotor da reacção RB vai diminuindo com a redução da quantidade de aditivo, sendo que para 0,05 $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ para 1 HUSY^{DX} o perfil já se aproxima bastante da HUSY^{DX} . Tal pode ser explicável, como tinha sido anteriormente proposto, pelo aumento de Li-V nas proximidades do coque de DX depositado na superfície dos dois catalisadores, o que facilita a mobilidade das espécies oxidadas, formando de seguida o CO ao encontrarem CO_2 [16].

Realizou-se ainda o TG, de todas as amostras finais dos testes catalíticos, para quantificar o coque residual nas amostras. Seguindo o resultado anterior, a percentagem de coque residual aumentou à medida que a quantidade de $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ adicionado reduziu, com os valores a aproximarem-se do resultado obtido para o HUSY^{DX} .

Tabela 4.6 Temperatura máxima e inicial de formação de CO e percentagem de coque residual final por reacção reversa de Boudouard com mistura mecânica de Li-V/Al₂O₃^{DX} e HUSY^{DX}.

	T _{max} ^a (°C)	T _i ^b (°C)	Coque _{final} (%)
Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX}	784	570	vestígios ^c (6,4 ^d)
1 Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} : 1 HUSY ^{DX}	879	647	vestígios ^c
0,33 Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} : 1 HUSY ^{DX}	913	647	vestígios ^c
0,20 Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} : 1 HUSY ^{DX}	>1000	688	vestígios ^c
0,10 Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} : 1 HUSY ^{DX}	>1000	655	vestígios ^c
0,05 Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} : 1 HUSY ^{DX}	>1000	682	0,8
HUSY ^{DX}	>1000	706	1 (19,1 ^d)

^a temperatura a que o máximo de formação de CO foi observado.

^b temperatura a que o CO começa a ser formado.

^c < 0.1%.

^d Percentagem de coque inicial.

4.4.5 Estudo do mecanismo reaccional com coque marcado ^{13}C

Numa segunda experiência, estudou-se a reacção entre o coque suportado nos catalisadores e o gás oxidante, o CO_2 , de forma a comprovar o mecanismo de queima já sugerido. Para tal, utilizou-se um coque marcado no carbono 13 (por meio de uma frutose marcada em todos os seus carbonos) suportado no zeólito HUSY, ao invém do que se optinha do *cracking* catalítico do composto modelo (DX). Para o mesmo procedimento experimental da primeira experiência e utilizando uma mistura mecânica na proporção de 1:1 chegou-se a:

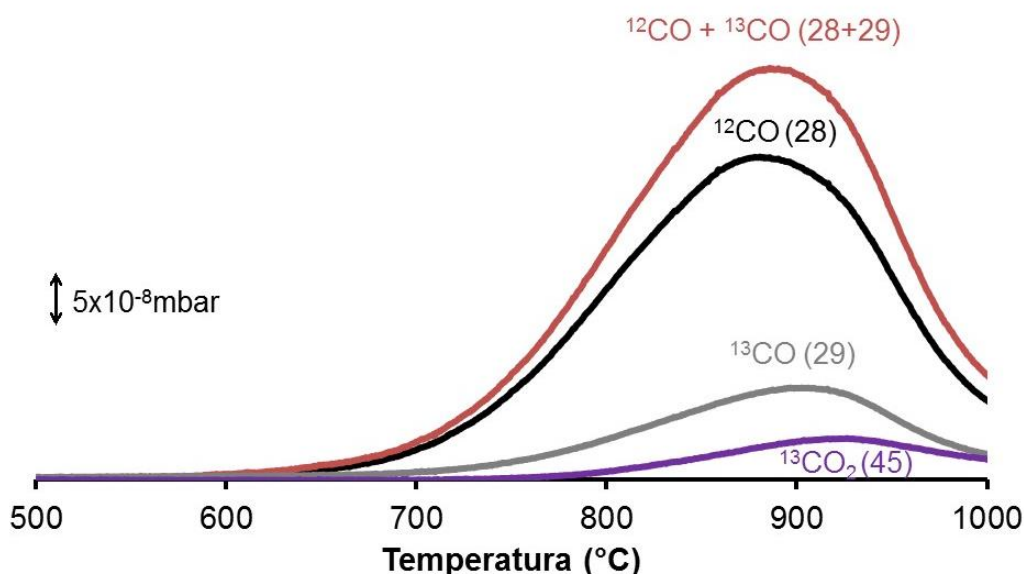
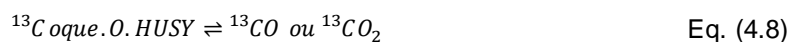
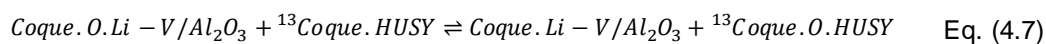
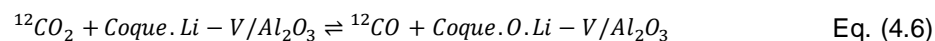


Figura 4.12 Perfis de formação de ^{12}CO , ^{13}CO , $^{13}\text{CO}_2$ em atmosfera de 10% CO_2/He com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de 10% $^{12}\text{CO}_2/\text{He}$. Na reacção foi utilizada uma mistura mecânica de $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como coque de DX e HUSY com $^{13}\text{Coque}$ (frutose marcada em ^{13}C).

A Figura 4.12, mostra os picos de formação de ^{12}CO , 28, correspondente à reacção entre o coque de DX suportado em $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o CO_2 , a massa 29, que é proveniente da reacção equivalente com o coque da frutose depositado na HUSY, e por último, a 45 que diz respeito à formação de $^{13}\text{CO}_2$ na segunda etapa da reacção reversa de Boudouard sob HUSY. A formação de CO_2 na mesma etapa mas sob o aditivo não é passível de ser quantificada porque a massa seria igual à atmosfera alimentada.

Os resultados indicam que a formação de CO , correspondente à regeneração do zeólito HUSY com coque marcado, USY^{C^*} , começa a uma temperatura mais baixa do que no passado USY^{DX} , sendo o pico atingido aos 890 °C (quando a Figura 4.8 constatava que a 1000 °C a temperatura máxima ainda não tinha sido alcançada para coque de DX). A formação de ^{13}CO , só pode advir da HUSY coqueada, e a sua saída começa a ser registada mais tarde que o ^{12}CO (proveniente do $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$), o que confirma a mobilidade do oxigénio entre coque superficial dos dois catalisadores.

A proposta mecanística sugerida em seguida foi obtida por cruzamento dos resultados obtidos nas secções 4.4.1 e 4.4.5.



O $^{12}\text{CO}_2$ deve reagir primeiro com o $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ produzindo $^{12}\text{Coque-O}$ e ^{12}CO na superfície do aditivo, daí que aos 649 °C ocorra o início da formação de CO (28). O coque oxidado, que também é um produto da reacção RB, pode transferir o seu átomo de oxigénio para o coque suportado na HUSY que por sua vez liberta uma molécula de ^{13}CO ou $^{13}\text{CO}_2$, com massas de 29 e 45, registadas a temperaturas superiores. Como base nos resultados obtidos, ficou igualmente provado que a selectividade do ^{13}CO é superior ao $^{13}\text{CO}_2$, dada a intensidade relativa entre os respectivos picos.

4.5 ATMOSFERA DE CARBONO MARCADO ISOTOPICAMENTE

O promotor da reacção reversa de Boudouard, foi estudado sob fluxo contínuo de várias misturas ($^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{He}$, $^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{O}_2(0,8\%) / \text{He}$ e $^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{O}_2(0,8\%) / \text{SO}_2(0,2\%) / \text{He}$), diferentes temperaturas compatíveis com o processo de FCC (680 °C , 720 °C, 760 °C e 800 °C) e proporções em relação ao zeólito coqueado (1:1, 0,20:1 e 0,05:1), avaliando cada parâmetro individualmente (restantes constantes).

Os ensaios, separaram os perfis de formação de CO, resultante da reacção reversa de Boudouard (^{13}CO) e o provém da decomposição do coque DX (^{12}CO). Desta forma, pôde-se quantificar a conversão média de CO_2 em CO por RB, subtraindo a fragmentação de $^{13}\text{CO}_2$ (8%, valor recorrente em equipamentos de espectrometria de massas), para as diferentes situações.

4.5.1 Variação da Atmosfera

A Figura 4.13 mostra os perfis de ^{12}CO , ^{13}CO , $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$, obtidos para os primeiros 5 min de reacção para uma mistura de Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$ e USY^{DX} (proporção de 1:1) à temperatura de 720 °C, modificando a atmosfera para avaliar o impacto da presença de oxigénio e dióxido de enxofre na etapa de regeneração.

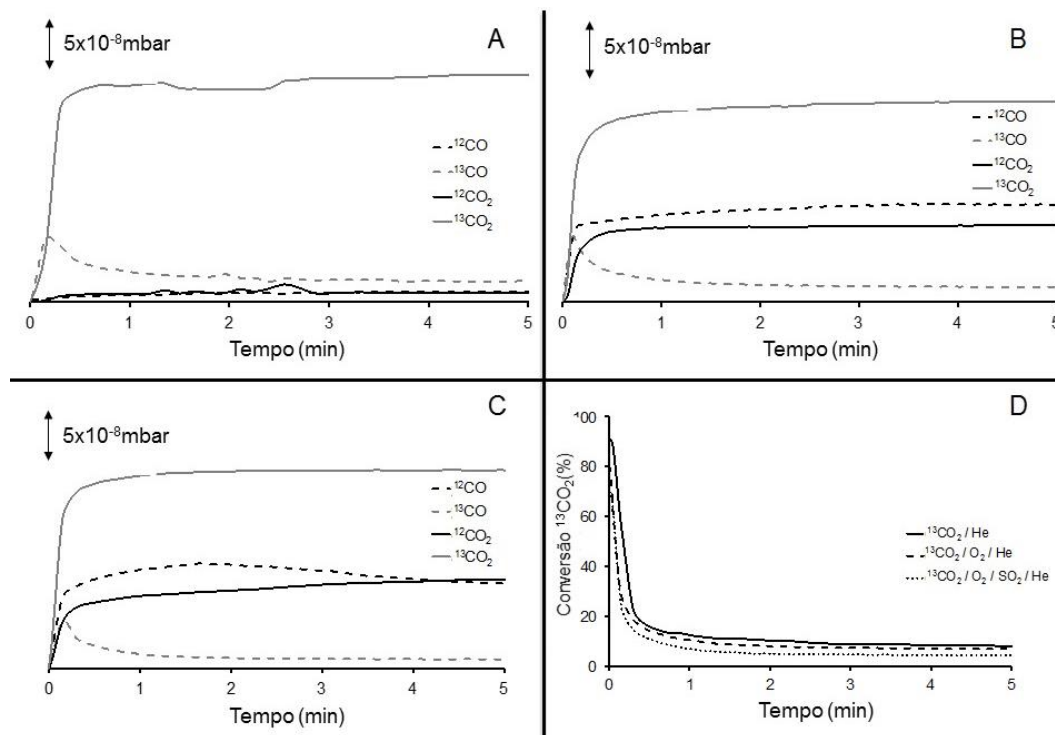


Figura 4.13 Perfis de ^{12}CO , ^{13}CO , $^{12}\text{CO}_2$ e $^{13}\text{CO}_2$ da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/ Al_2O_3 e HUSY (mistura mecânica 1:1) com $^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{He}$ (A), $^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{O}_2(0,8\%) / \text{He}$ (B) e $^{13}\text{CO}_2(1,9\%) / \text{O}_2(0,8\%) / \text{SO}_2(0,2\%) / \text{He}$ (C), respectivamente. (D) representa a conversão de $^{13}\text{CO}_2$ em função do tempo.

Pelos perfis anterior, constatou-se que para todas as atmosferas estudadas (nas quais se foram adicionando gases oxidantes), a formação de ^{13}CO atinge o seu máximo num curto espaço de tempo de operação (TOS) e cai de forma repentina, ficando praticamente inalterada no restante período. Comparando as quantidades relativas de ^{13}CO entre as diferentes atmosferas, verifica-se que a introdução de oxigénio (O_2) afecta ligeiramente a conversão média, e o mesmo volta a suceder dizer depois de se introduzir dióxido de sulfato (SO_2).

Na presença de oxigénio, $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) / O_2 (0,8%) / He, a conversão de $^{13}\text{CO}_2$ foi 7% (3 pontos percentuais a baixo da atmosfera sem oxigénio), o que está de acordo com a literatura. Sabe-se que a actividade do oxigénio enquanto agente oxidante é 100 vezes superior ao CO_2 , pode-se então concluir que a acção deste não afecta significativamente a reacção reversa de Boudouard. Para o catalisadores do tipo Li-V/ Al_2O_3 já tinha sido inclusive provado que a reacção é praticamente de ordem zero em relação à pressão parcial de oxigénio.

Observando o perfil obtido para a atmosfera de $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) / O_2 (0,8%) / SO_2 (0,2%) / He, constatou-se que a conversão média ainda é mais baixa, 6%, comparativamente com a analisada em primeiro lugar. É no entanto de salvaguardar que a razão de CO_2/SO_2 , igual a 9,5, é bastante superior aos valores esperados para o processo de regeneração em estudo, de aproximadamente 30, pelo que se pode afirmar que nesse caso a conversão média seria menos afectada na presença de SO_2 , algo que é reforçado pelos resultados na tabela abaixo. O dióxido de enxofre, representativo dos compostos SO_x , é proveniente do crude processado em refinaria variando consoante a sua origem.

É um facto que a diferença observada na presença de SO_2 foi de apenas 1%, que não parece ser muito mas é um resultado que conjuga bem com a variação do sal precursor de lítio. Ou seja, quando existe SO_2 o lítio vai formar sulfato de lítio. Apesar de isto modificar um pouco a reatividade do CO_2 não cancela a reacção, pelo que fica provado mais uma vez que a vizinhança química nas proximidades do metal lítio não tem grande impacto na reactividade.

Tabela 4.7 Conversão média e razão CO/CO_2 médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, temperatura fixa de 720°C e na proporção de 1 fase activa: 1 aditivo.

Atmosferas Marcadas	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$:HUSY ^{DX}	Conversão Média (%)	CO/ CO_2
$^{13}\text{CO}_2/\text{He}$	720	1:1	11,4	1,4
$^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$	720	1:1	10,6	2,3
$^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{He}$	720	1:1	9,8	1,4

4.5.2 Variação da Temperatura

Pelos testes de desempenho catalítico com rampa de aquecimento, incluídos na secção 4.4, já se tinha constatado que a formação de CO varia com a temperatura. Um dos parâmetros a avaliar no presente estudo, era a influência da temperatura na reacção reversa de Boudouard, realizando o testes por um período de 5 min a 680, 720, 760 e 800 °C (temperatura constante em cada um dos ensaios).

Os gráficos (D), (E), (F) da Figura 4.14, mostram que conversão média $^{13}\text{CO}_2$ aumenta com o intervalo de temperaturas, para todas as atmosferas analisadas

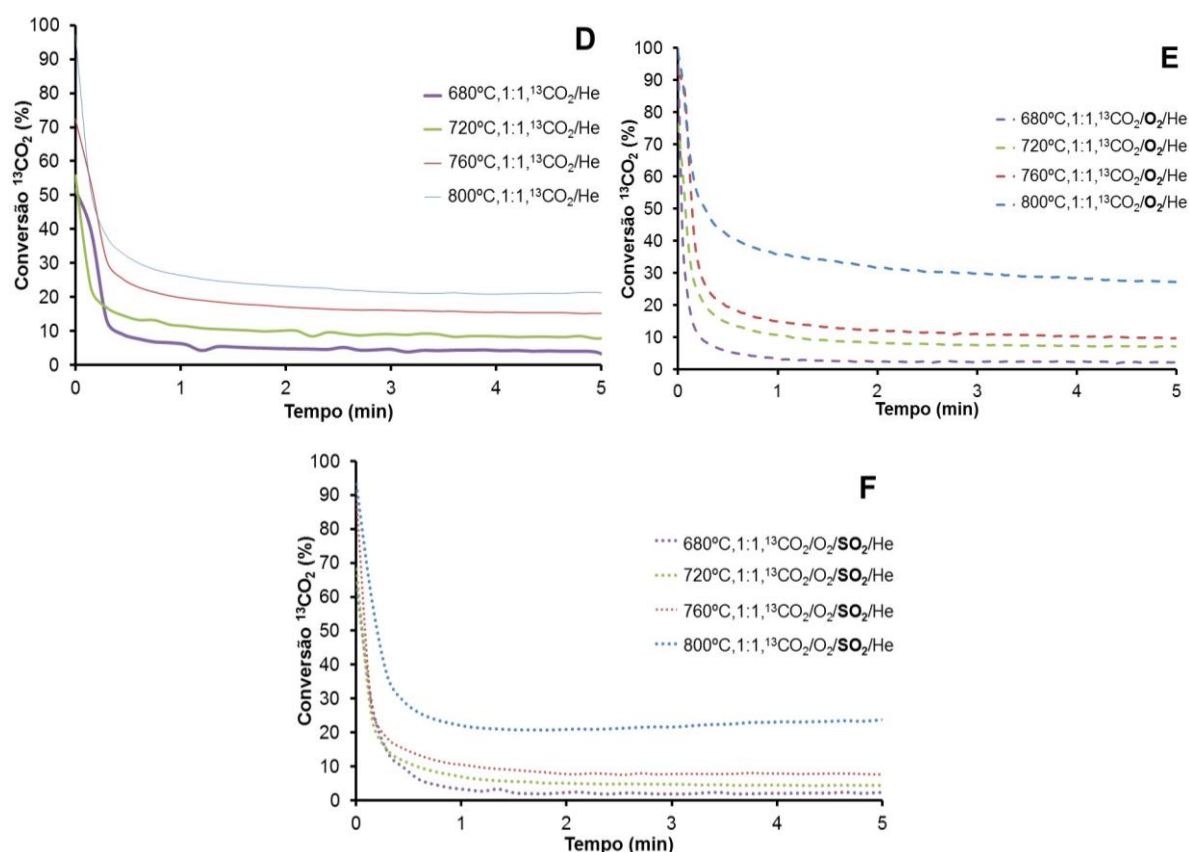


Figura 4.14 (D), (E) e (F) representam a conversão de $^{13}\text{CO}_2$ em função do tempo em atmosferas de $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ He (D), $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ O_2 (0,8%)/ He (E) e $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ O_2 (0,8%)/ SO_2 (0,2%)/ He (F), resultantes da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/ Al_2O_3 e HUSY (mistura mecânica 1:1) e temperatura variável de 680°C a 720°C.

Pela análise dos perfis, observou-se que na temperatura de 800 °C, as variações na conversão média são menos acentuadas, resultados que fica reforçado na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.9 Conversão média e razão CO/CO₂ médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, na proporção de 1 fase activa: 1 aditivo, às temperaturas de 680, 720, 760 e 800 °C.

Atmosferas Marcadas	Temperatura (°C)	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} :HUSY ^{DX}	Conversão Média (%)	CO/CO ₂
¹³ CO ₂ /He	680	1:1	7,1	1,1
	720	1.1	11,4	1,4
	760	1:1	20,3	1,8
	800	1:1	26,6	3,2
¹³ CO ₂ /O ₂ /He	680	1:1	4,2	1,1
	720	1.1	10,6	2,3
	760	1:1	15,0*	1,9*
	800	1:1	28,4	4,2
¹³ CO ₂ /O ₂ /SO ₂ /He	680	1:1	3,9	2,5
	720	1.1	9,8	1,4
	760	1:1	11,2	1,8
	800	1:1	26,1	1,1

* Valor só justificável pela entrada de ar no sistema.

4.5.3 Variação da Razão Fase Activa/Aditivo

Fixando a temperatura em 720 °C, para cada uma das atmosferas em estudo, variou-se a razão aditivo/fase activa como já se havia feito nos testes de oxidação com rampa de aquecimento.

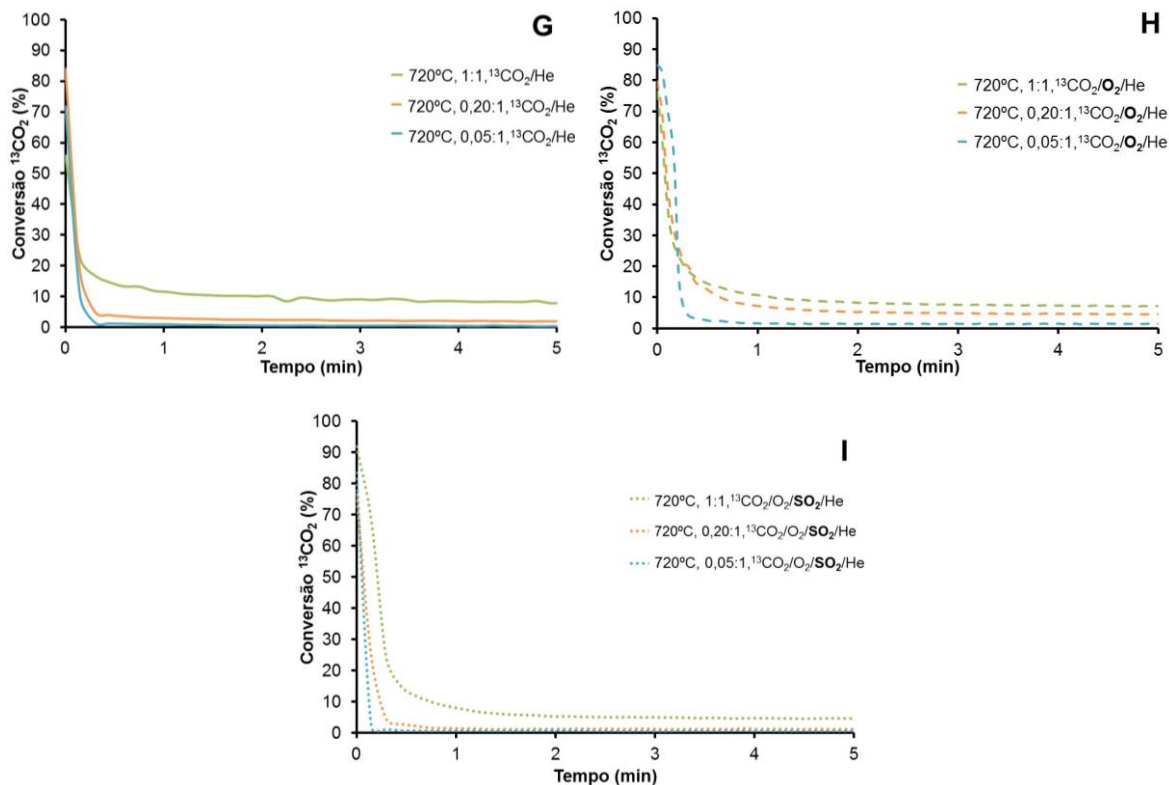


Figura 4.15 (G), (H) e (I) representam a conversão de $^{13}\text{CO}_2$ em função do tempo em atmosferas de $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ He (G), $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ O_2 (0,8%)/ He (H) e $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ O_2 (0,8%)/ SO_2 (0,2%)/ He (I), resultantes da reacção reversa de Boudouard com coque de DX depositado na superfície de Li-V/ Al_2O_3 e HUSY em proporções variáveis de 1:1, 0,20:1 e 0,05:1.

Como se pode observar na Figura 4.15, e pela **Tabela 4.7**, a conversão de $^{13}\text{CO}_2$ decresce com a diminuição da proporção. O efeito para 0,05 Li-V/ Al_2O_3 : 1 HUSY foi significativamente afectado. Prevê-se que a razão óptima deve ser por volta dos 0,10 Li-V/ Al_2O_3 : 1 HUSY, valor intermédio nos ensaios realizados e o qual confirma os resultados obtidos na secção 4.4.4.

Tabela 4.10 Conversão média e razão CO/CO₂ médias correspondentes aos ensaios em atmosferas isotopicamente marcadas, a 720 °C e proporções de aditivo:zeólito de 0,05:1, 0,20:1 e 1:1.

Atmosferas Marcadas	Temperatura (°C)	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX} :HUSY ^{DX}	Conversão Média (%)	CO/CO ₂
¹³ CO ₂ /He	720	1.1	11,4	1,4
	720	0,20:1	4,3	1,5
	720	0,05:1	2,0	1,7
¹³ CO ₂ /O ₂ /He	720	1.1	10,6	2,3
	720	0,20:1	5,1	3,9
	720	0,05:1	4,6	4,2
¹³ CO ₂ /O ₂ /SO ₂ /He	720	1.1	9,8	1,4
	720	0,20:1	3,3	2,2
	720	0,05:1	1,4	3,6

4.5.4 Sumário

Pelos testes em atmosferas marcadas isotopicamente ficou provado que o catalisador Li-V/Al₂O₃ é eficiente para promover a reacção de RB, melhorando a regeneração do zeólito HUSY desactivado. Pelos resultados anteriores verificou-se que a introdução de oxigénio aumenta a conversão média ¹³CO₂ e a quantidade de CO formado em relação ao CO₂. Além disso, verificou-se que o aditivo estudado é eficiente até uma proporção entre os 0,20 e os 0,05 partes para 1 de HUSY, mas quanto maior for a quantidade de aditivo obviamente melhor será a reacção a RB, o que confirma os resultados obtidos anteriormente. Obviamente, em termos de um processo regular de FCC maior quantidade de aditivo implica mais gastos o que pode enfraquecer esta alternativa, mas o cenário deve ser equacionado. A indústria da refinação do petróleo num futuro próximo deve ser confrontada com o aumento na quantidade de coque depositado no catalisador devido ao processamento de matérias-primas de menor qualidade inferior e possível introdução de alimentações não convencionais, como bio-óleos. Nesse caso, a utilização de um aditivo à base de alumina deve ser equacionada porque para além de promover o cracking de moléculas grandes no *riser* (mesoporos), pode também promover a reacção RB na etapa de regeneração.

Outro factor avaliado foi a influência de compostos com enxofre (existentes na alimentação comum do processo) na promoção da reacção RB. Verificou-se que a conversão é afectada mas, a razão CO₂/SO₂ utilizada é superior ao processo real. Seria então de esperar que o efeito da presença de SO₂ fosse menos sentido para uma proporção de gases superior ao introduzido na mistura marcada nos teste realizados.

4.6 TESTES DE DESOX

Foi anteriormente mostrado que o mesmo tipo de aditivo pode ser adequadamente utilizado para a redução de enxofre na etapa de regeneração do processo de FCC. Sabendo-se que o SO_2 reduz ligeiramente o desempenho do catalisador na promoção da reacção RB, é pertinente estudar o efeito contrário. Realizou-se portanto testes de remoção de SO_x na presença de CO_2 , sob alumina modificada com e sem coque. O objectivo final passa por avaliar o Lítio-Vanádio-Alumina como um multiaditivo para o processo de FCC que fosse promover a reacção RB e remoção de SO_x ao mesmo tempo.

4.6.1 DeSOx em atmosfera $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$

Nas Figura 4.16 e Figura 4.17 apresenta-se a curva resultante do ensaio de termogravimetria, numa atmosfera padrão de $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$, para o aditivo em estudo puro e coqueado, respectivamente. Como se pode constatar o perfil pode ser dividido em quatro secções principais:

1. Perda de massa por pre-aquecimento em hélio durante 30 min;
2. Ganho de massa por captura de SO_2 a 725 °C;
3. Perda de massa na etapa de transição entre temperaturas (estabilização em hélio);
4. Perda de massa na redução a H_2S .

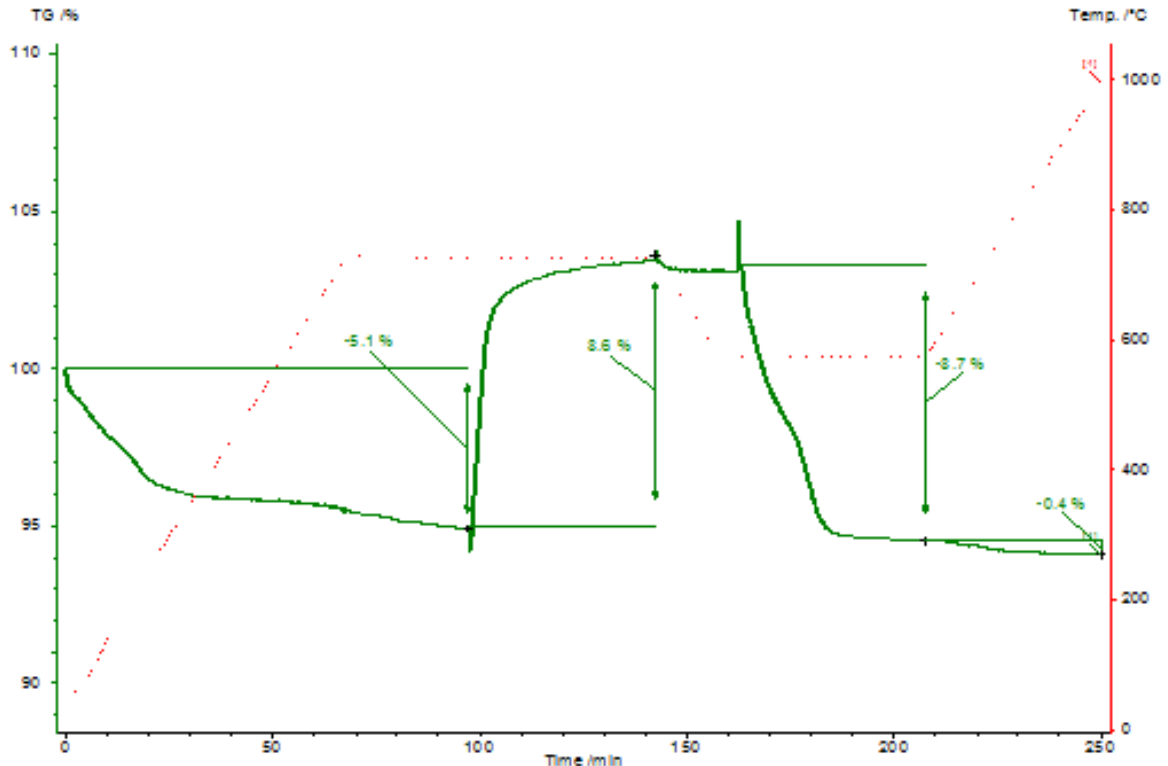


Figura 4.16 Curva TG da amostra Li-V/ Al_2O_3 em atmosfera de $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$.

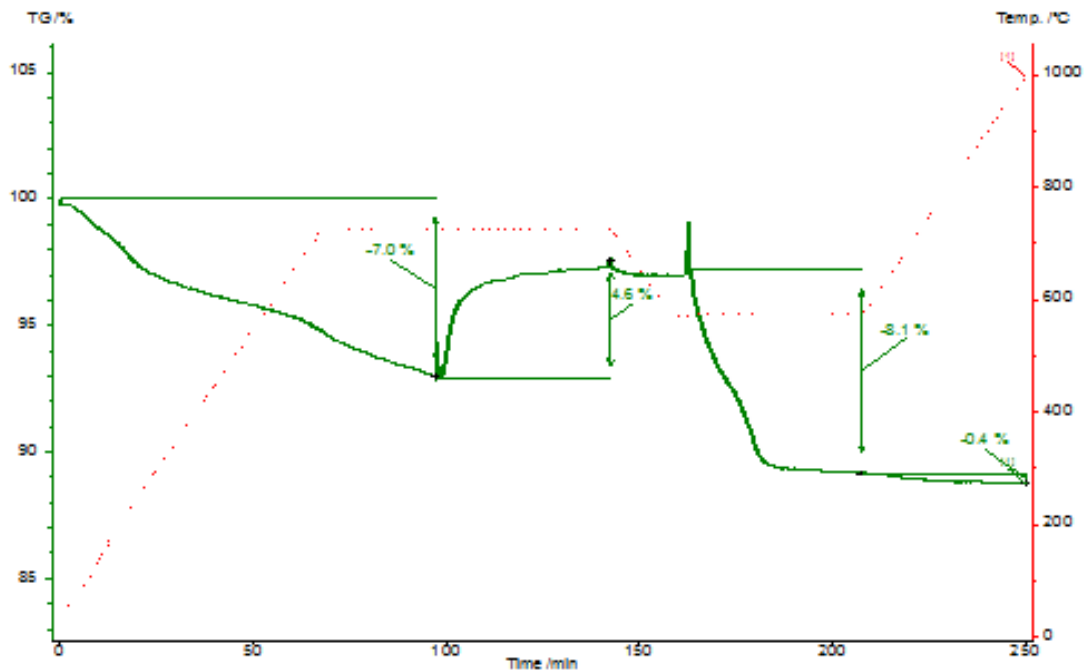


Figura 4.17 Curva TG da amostra $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3^{\text{DX}}$, com coque resultante do *cracking* catalítico de 10%DX em n-hexano, na atmosfera de $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$.

É de assinalar é que a presença de compostos carbonáceos na superfície do catalisador afectou a etapa de captura de SO_2 , no entanto ter algum cuidado na comparação directa das variações de massa. Analisando a primeira fracção do perfil, verificou-se que a amostra coqueada não estabiliza na etapa de pré-tratamento em hélio. Aliado a este facto, constatou-se na Figura 4.17, a perda de massa a 575 °C, etapa de captura, foi maior do que o ganho de massa na etapa intermédia. Tal pode ser explicado pelo material orgânico não ser eliminado na totalidade na primeira etapa do ensaio.

4.6.2 DeSOx em atmosfera $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{He}$

Para avaliar qual o efeito induzido na dessulfuração de enxofre na presença de CO_2 , efectuou-se um ensaio correspondente aos anteriores, mas desta feita em atmosfera de $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{He}$, preservando a quantidade de SO_2 constante para minimizar o número de variáveis em estudo.

Por análise dos perfis das Figura 4.18 e Figura 4.19, observou-se que a inclusão de CO_2 na etapa de captura de SO_2 aumenta a percentagem de massa. Note-se no entanto que, a comparação das amostras com coque deve ser analisada cm cuidado porque deve ocorrer efeito cumulativo da perda de massa por captura de SO_2 e pela ocorrência da reacção reversa de Boudouard. A amostra $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$ sem coque serviu para comparação apenas do efeito da modificação da atmosfera, não existindo alterações significativas a registar.

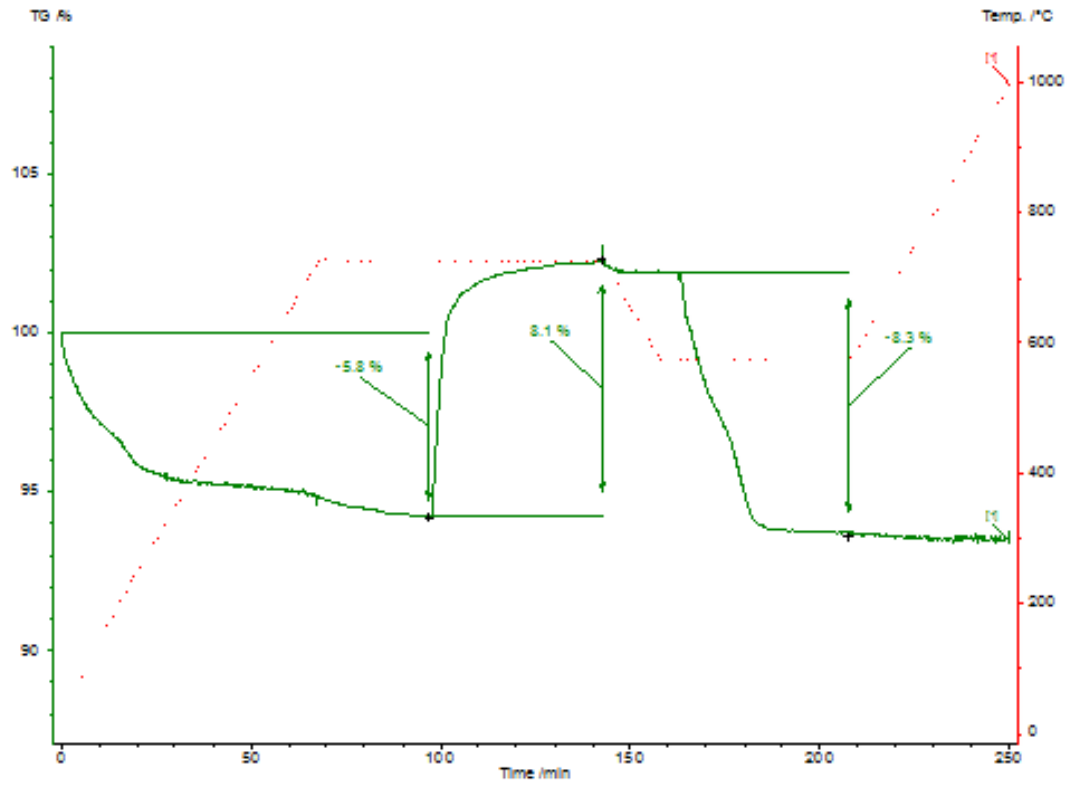


Figura 4.18 Curva TG da amostra Li-V/Al₂O₃, em atmosfera de SO₂/O₂/CO₂/He.

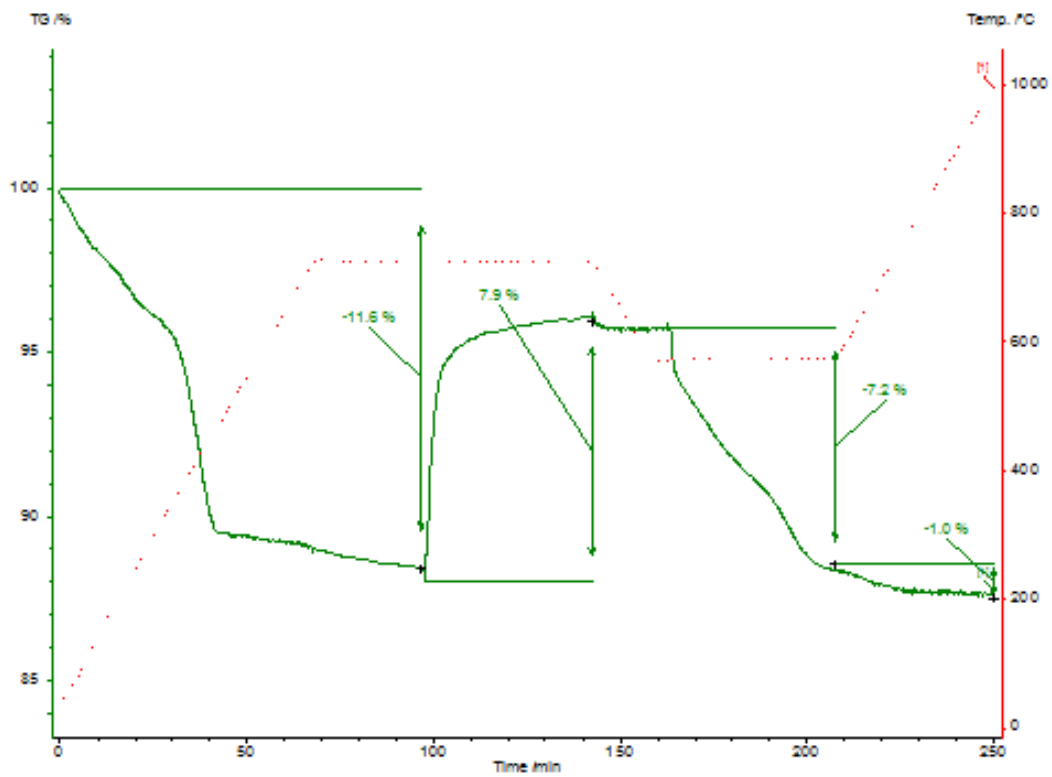


Figura 4.19. Curva TG da amostra Li-V/Al₂O₃^{DX}, com coque resultante do *cracking* catalítico de 10%DX em n-hexano, em atmosfera de SO₂/O₂/CO₂/He.

4.6.3 Sumário

Tendo como valores de referência a atmosfera só de hélio, calculou-se a perda de massa existente nas etapas de pré-tratamento, captura de SO₂ e arrefecimento intermédio e ainda o ganho de massa na redução de H₂S. Tal como esperava, a deposição de coque na superfície do catalisador reduz consideravelmente a etapa de captura de SO₂, a qual que ocorre no regenerador. No que diz respeito à presença de CO₂, pela Tabela 4.11, observa-se que não há alteração de valores, pelo que concluiu-se que a introdução deste gás no regenerador não prejudica o mecanismo de DeSO_x.

Tabela 4.11 Resultados das análises de termogravimetria dos testes de DeSO_x, para o catalisador Li-V/Al₂O₃ com e sem coque de DX suportado na superfície.

Material Testado	Atmosferas Marcadas	Perda de massa no pré-tratamento (%m/m)	Ganho de massa na captura de SO ₂ (%m/m)	Perda de massa no arrefecimento intermédio (%m/m)	Perda de massa na redução a H ₂ S (%m/m)
Li-V/Al ₂ O ₃	SO ₂ /O ₂ /He	-5,1	8,6	-8,7	-0,4
	SO ₂ /O ₂ /CO ₂ /He	-5,8	8,1	-8,3	0
Li-V/Al ₂ O ₃ ^{DX}	SO ₂ /O ₂ /He	-7,0	4,6	-8,1	-0,4
	SO ₂ /O ₂ /CO ₂ /He	-11,6	7,9	-7,2	-1,0

5 CONCLUSÃO

Em trabalhos anteriores tinha sido feita uma proposta de alteração à unidade de FCC com o objectivo de reduzir as emissões de CO₂. Se por um lado foram desenvolvidas estratégias de introdução de cargas não convencionais neste processo, existiam também sugestões de recentes para efectuar o passo de regeneração condições auto-térmicas que favorecia a reacção reversa de Boudouard, controlando a pressão parcial de O₂ e CO₂. Neste trabalho estudou-se um catalisador de alumina modificada, Li-V/Al₂O₃, como aditivo para a regeneração de um zeólito, HUSY, desactivado pela deposição de um coque resultante do *cracking* catalítico de 10%DX em n-hexano (mistura de hidrocarboneto com um derivado do bagaço da cana-de-açúcar). Simultaneamente, averiguou-se a possibilidade de o mesmo aditivo poder ser, adequadamente, utilizado para a redução de enxofre.

Na primeira parte deste trabalho começou-se por estudar a reacção de *cracking* catalítico da carga de alimentação selecionada sob cada um dos elementos catalíticos, HUSY e Li-V/Al₂O₃. Pelos resultados do balanço de massa global concluiu-se que o tipo de produtos líquidos formados é adequado à produção de combustíveis líquidos, nomeadamente gasolina. No entanto, a quantidade de coque depositado sob esta fase activa, 19%, era superior aos processos convencionais (~6%). Quanto aos resultados do ensaio na presença de uma alumina modificada com metal alcalino e vanádio, não foram formados compostos aromáticos na fase líquida e a quantidade de gás produzida aumentou. Conclui-se então que a utilização de Li-V/Al₂O₃ com aditivo no processo de FCC vai reduzir a conversão média das fracções pesadas alimentadas em aromáticos e aumentar a produção de gases de combustão.

Numa segunda etapa do estudo, a mais densa delas, avaliou-se o desempenho do Li-V/Al₂O₃ como aditivo para a regeneração do zeólito HUSY desactivado, por promoção da reacção RB. Pelos resultados obtidos começou-se por verificar que a presença da alumina modificada melhora a oxidação dos compostos em atmosfera de CO₂, reduzindo-se a temperatura máxima de formação de CO em cerca de 100 °C na proporção de 1:1, porque à uma maior proximidade entre o metal que activa o gás oxidante e o coque. Seguidamente, observou-se que a reacção RB parece não ser afectada pela natureza química tanto dos grupos funcionais do coque como pela vizinhança do lítio, o que reforça a importância deste promotor em relação aos outros que lhe são semelhantes. Por último, efectuando um estudo sobre a razão aditivo: fase activa, constatou-se que este aditivo funciona até uma a dez partes de catalisador, mas quanto maior for a sua quantidade melhor é o desempenho da reacção RB.

Para um estudo mecanístico mais detalhado, utilizou-se um coque marcado no carbono 13 com a finalidade de diferenciar o tipo de produtos formados e determinação da conversão média do ¹³CO₂. A reacção RB é forma CO e espécies oxigenadas no coque, como grande mobilidade na superfície, que continuam a reagir com o CO₂ e formam ainda mais CO e CO₂, sequencialmente. O oxigénio das espécies intermédias desloca-se portanto entre o coque suportado entre o entre o Li-V/Al₂O₃ e o HUSY, por isso que melhora a regeneração do zeólito desactivado.

Na terceira etapa, tendo em conta uma aplicação mais industrial do processo, analisou-se o efeito da introdução de O_2 e SO_2 para a reacção RB, através de testes isotopicamente marcados ($^{13}CO_2$). Pelos resultados obtidos parece que a reacção de oxidação da mistura aditivo:fase activa não é largamente melhorada pela introdução de O_2 , mas que uma variação de temperatura de 720 para 800 °C aumenta consideravelmente a conversão média de $^{13}CO_2$. Quanto ao SO_2 , concluiu-se que a existência de compostos sulfurados no coque afecta só um pouco o desempenho da reacção RB.

Por último, pelos testes de DeSOx observou-se que a redução de SOx não é influenciada pela existência de CO_2 . A existência de coque prejudica o desempenho do aditivo, sobretudo no passo de captura de SO_2 .

Neste trabalho concluiu-se que o lítio-vanádio-alumina é um catalisador com potencialidade para ser introduzido no processo de FCC com um multiaditivo que reduz, simultaneamente, as emissões de CO_2 e SOx para qualquer tipo de carga de alimentação.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Apresentam-se de seguida algumas sugestões de tópicos que podem ser estudados para dar uma continuação ao trabalho desenvolvido:

- Efectuar os testes de *cracking* catalítico de 10%DX em n-hexano sob a mistura mecânica de zeólito e aditivo em várias proporções e também com catalisador comercial de FCC para análise do tipo e quantidade de produtos formado.
- Executar de testes catalíticos sob diferentes composições da atmosfera CO_2/O_2 para compreensão do efeito do O_2 na reacção RB para a mistura aditivo:zeólito.
- Alterar a percentagem volumétrica de SO_2 introduzido nos estudos sob atmosferas marcadas isotopicamente para valores mais próximos da quantidade relativa de compostos sulfurados existentes nos diferentes tipos de cargas de alimentação do FCC.
- Realizar testes de DeSOx na presença de diferentes proporções de SO_2/CO_2 para verificar a quase inexistência de efeitos do CO_2 na etapa de captura de SO_2 .
- Estudar o mecanismo de DeSOx na presença de alumina coqueada em atmosfera de SO_2/CO_2 para melhor entendimento e diferenciação das reacções de redução de SOx e oxidação do coque.

6 BIBLIOGRAFIA

1. R.K. Pachauri, et al., *Climate Change 2014: Synthesis Report*, IPCC, Geneva.
2. Levine, M.D., L. Price, and N. Martin, *Mitigation options for carbon dioxide emissions from buildings: A global analysis*. Energy Policy, 1996. **24**(10-11): p. 937-949.
3. Huber, G.W., S. Iborra, and A. Corma, *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Chemical Reviews, 2007: p. 1-51.
4. Serrano-Ruiz, J.C. and J.A. Dumesic, *Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels* Energy & Environmental Science, 2011. **4**(1): p. 83-99.
5. Santos, L.T.d., et al., *Mechanistic insights of CO₂-coke reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2008. **336**(1-2): p. 40-47.
6. Pereira, M.M. and L. Benoit, *Carbon dioxide, chemical valorization, and mitigation in the refinery*, in *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for remediation and environmental concerns*, S.L. Suib, Editor 2013, Elsevier. p. 535-562.
7. Batalha, N., et al., *Gasoline from Biomass through Refinery-Friendly Carbohydrate-Based Bio-Oil Produced by Ketalization*. CHEMSUSCHEM, 2014. **7**: p. 1627–1636.
8. Graça, I., et al., *Bio-oils and FCC feedstocks co-processing: Impact of phenolic molecules on FCC hydrocarbons transformation over MFI*. Fuel, 2011. **90**(2): p. 467-476.
9. Yanik, S., P. O'Connor, and R. Bartek, *Co-processing solid biomass in a conventional petroleum refining process unit*, in *PCT2010*.
10. O'Connor, P., *Catalytic Cracking: The Future of an Evolving Process*, in *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, M.L. Occelli, Editor 2007, Elsevier B.V. p. 227-250.
11. Ratnasamy, C. and J.P. Wagner, *Water Gas Shift Catalysis*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2009. **51**(3): p. 325-440.
12. Chinchin, G.C., et al., *Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants*. Applied Catalysis, 1987. **30**(2): p. 333-338.
13. Stiefel, M., et al., *Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(8): p. 1466-1474.
14. Martinez, A., et al., *A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **249**(2): p. 162-173.

15. da Silva, T.C., et al., *Vanadium and alumina modified with groups I and II elements for CO₂ and coke reaction under fluid catalytic cracking process*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **164**: p. 225-233.
16. da Silva, T.C., et al., *Vanadium–potassium–alumina catalyst: A way of promoting CO₂ and coke reaction in the presence of O₂ during the FCC catalyst regeneration*. Catalysis Communications, 2014. **51**: p. 42-45.
17. Pereira, S., *Estudo de promotores para a reacção reversa de Boudouard sob condições da etapa de regeneração do processo de FCC*, DEQ2015, Instituto Superior Técnico - Universidade de Lisboa: Lisboa.
18. Viola, F.M., S.L.D. Paiva, and M.A. Savi, *Analysis of the global warming dynamics from temperature time series*. Ecological Modelling, 2010. **221**(16): p. 1964-1978.
19. Caldeira, K., A.K. Jain, and M.I. Hoffert, *Climate sensitivity uncertainty and the need for energy without CO₂ emission*. Science, 2003. **299**(5615): p. 2052-2054.
20. Alessio, A., *Global warming and human activity: A model for studying the potential instability of the carbon dioxide/temperature feedback mechanism*. Ecological Modelling, 2007. **203**(3-4): p. 243-256.
21. Pagano, M., et al., *Refinery H₂ & CO₂ management: key players in the imminent GHG compliance*, in *Hydrocarbon Processing: International Refining Conference 2012*, Technip.
22. Dias, A.M., et al., *Relatório do Estado do Ambiente 2013*, 2013, Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. p. 204.
23. Vieira, R.J.M., *Avaliação das emissões de dióxido de carbono numa refinaria: o caso de estudo da refinaria de Sines*, 2011, FCT.
24. Demirbas, M.F., M. Balat, and H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(7).
25. Bulushev, D.A. and J.R.H. Ross, *Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review*. Catalysis Today, 2011. **171**(1): p. 1-13.
26. Gray, K.A., L. Zhao, and M. Emptage, *Bioethanol*. Curr Opin Chem Biol, 2006. **10**(2): p. 141-6.
27. Seabra, J.E.A. and I.C. Macedo, *Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil*. Energy Policy, 2011. **39**(1): p. 421-428.
28. *Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011*. Embrapa Informação Tecnológica, 2005: p. 1-114.
29. Zinoviev, S., et al., *Next-generation biofuels: Survey of emerging technologies and sustainability issues*. ChemSusChem, 2010. **3**(10): p. 1106-33.
30. Damartzis, T. and A. Zabaniotou, *Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(1): p. 366-378.

31. Durange, J.A.C., et al., *Valorization of Sugar Cane Bagasse and Jatropha Curcas Cake: Production of a Biocrude by Acetylation Reaction under Microwave Radiation*. *Energy & Fuels*, 2015. **29**(2): p. 917–921.
32. Sticklen, M., *Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol*. *Nature Reviews Genetics*, 2008. **9**: p:433-443.
33. Vispute, T.P., et al., *Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils*. *Science*, 2010. **330**: p. 1222-1227.
34. Zhang Qi, et al., *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*. *Energy Conversion and Management* 2007. **48**: p. 6.
35. Klass, D.L., *Integrated Biomass Production-Conversion Systems and Net Energy Production*, in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*1998, Academic Press: San Diego. p. 547-591.
36. Evans, R. and G. Quinn, *Environmental Considerations Affecting FCC*, in *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, E.S.P.B. V., Editor 1993.
37. Cerqueira, H.S., et al., *Deactivation of FCC catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2008. **292**(1-2): p. 1-13.
38. Escobar, A., et al., *Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation*. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **286**(2): p. 196-201.
39. Roncolato, R.E., *Redução de Emissões Gasosas em FCC usando Aditivos ao Catalisador*, COPPE2007, UFRJ: Brasil.
40. Guisnet, M. and F.R. Ribeiro, *Deactivation and regeneration of zeolite catalysts*, London: Imperial College Press.
41. Bayraktar, O. and E.L. Kugler, *Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation*. *Applied Catalysis a-General*, 2002. **233**(1-2): p. 197-213.
42. Li, C.e., C.L. Minh, and T.C. Brown, *Kinetics of CO and CO₂ evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts*. *Journal of Catalysis*, 1998. **178**(1): p. 275-283.
43. Osaki, T. and T. Mori, *Kinetics of the reverse-Boudouard reaction over supported nickel catalysts*. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2006. **89**(2): p. 333-339.
44. Almarri, M., X.L. Ma, and C.S. Song, *Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compounds on Carbon-Based Adsorbents*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(8): p. 3940-3947.
45. Marchon, B., et al., *Reactive an kinetic-properties of carbon-monoxide and carbon-dioxide on a graphite surface*. *Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(20): p. 5744-5749.

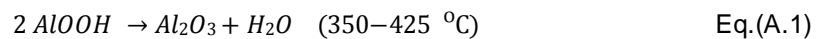
46. Chaar, M.A., D. Patel, and H.H. Kung, *Selective Oxidative Dehydrogenation of Propane over V-Mg-O Catalysts*. Journal of Catalysis, 1988. **109**: p. 463–467.
47. Blasco, T. and J.M.L. Nieto, *Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts*. Applied Catalysis a-General, 1997: p. 117-142.
48. Kooli, F., et al., *Precursor dependence of the nature and structure of non-stoichiometric magnesium aluminium vanadates* Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**: p. 1199-1206.
49. dos Santos, R.P., et al., *Investigation of the nature of V-species on alumina modified by alkali cations: Development of multi-functional DeSOx catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2012. **449**: p. 23-30.
50. Pinto, J.F., et al., *co-craqueamento de 1,2:3,5-di-o-isopropilideno-alfa-d-xilofuranose e n-hexano em zeólita husy: teste modelo para seleção de parâmetros catalíticos.*, no 18º Congresso Brasileiro de Catálise, SBCat, Editor 2015: Arraial da Ajuda.
51. Estevão, A.P.S.S., et al., *Regeneration of Spent HY Zeolite Obtained after Bio-Oil Cracking in the presence of CO₂*. Advanced Chemistry Letters, 2013. **1**: p. 1-9.
52. Keleman, S.R., Freund, H., *XPS characterization of glass-carbon surfaces oxidized by O₂, CO₂ and HNO₃*. Energy Fuels, 1991. **5**: p. 574-581.

APÊNDICE A - PREPARAÇÃO DO LÍTIO-VANÁDIO-ALUMINA

Preparou-se uma alumina modificada com um teor metálico de 5% de lítio, por impregnação a seco, e 1% de vanádio, por impregnação via húmida. A massa do sal precursor foi calculada a partir da correspondente razão de massas molares metal/sal.

Em primeiro lugar, estimou-se o volume de volume de solução aquosa a adicionar à alumina, de forma a preencher os seus poros, adicionando água destilada à alumina até se cobrir a sua superfície. Para 10 g de alumina pura, e respectivos 0,5 g de metal, eram necessários 50 mL de solução.

Tendo em conta que no trabalho foi usada boemita ($AlOOH$) como precursor da alumina, acrescentou 25% de massa devido à sua desidratação térmica.



Os cálculos realizados para determinar a massa de acetilacetonato de vanadila (precursor do vanádio) foram semelhantes aos anteriores. Considerando uma pureza mássica de apenas 95 %m/m, obtendo-se um valor de 0,548 g, para 10 g de alumina.

APÊNDICE B - RESULTADOS DO ENSAIO DE *CRACKING* CATALÍTICO EM LEITO FIXO

O rendimento mássico apresentado na tabela B.0.1 diz respeito a outro conjunto de ensaios de *cracking* catalítico de 10% DX em n-hexano, sob 500 mg de HUSY e Li-V/Al₂O₃, durante 15 min de reacção.

Tabela **B.0.1** Rendimento mássico de um dos ensaios de *cracking* catalítico de 10% DX em n-hexano para Li-V/Al₂O₃ e HUSY.

	Li-V/Al ₂ O ₃ (g), 15min reacção	HUSY (g), 15min reacção
Catalisador	0,501	0,500
DX injectado	1,81	1,92
Fase gasosa	0,128	0,259
Fase líquida	1,84	1,26
Fase sólida	0,028	0,098

A análise das fases líquidas revelou a presença da mesma gama de compostos. As diferenças registadas entre os cromatogramas eram apenas importantes do ponto de vista quantitativo das espécies. Quanto à fase gasosa, apresentam-se em seguida os resultados:

Tabela B.0.2 Identificação dos compostos gasosos obtidos no ensaio de *cracking* catalítico em leito fixo, com 10%DX em n-hexano, e respectiva quantificação relativa.

	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{UX} (%mol)	Li-V/Al ₂ O ₃ ^{UX} (%m/m)	USY ^{UX} (%mol)	USY ^{UX} (%m/m)
Hidrogénio	13	1	2	0
Metano	24	13	16	7
Monóxido de Carbono	8	8	5	4
Dióxido de Carbono	<u>42</u>	<u>63</u>	1	2
Eteno	3	3	4	3
Etano	1	2	2	2
Propeno	6	8	18	20
Propano	1	2	<u>37</u>	<u>41</u>
Butano, Buteno e Pentanos	0*	0*	14	21

*Outros hidrocarbonetos de massa superior não foram especificados.

APÊNDICE C - REPRODUTIBILIDADE DO ENSAIO ESW-C₆

O ensaio de adsorção de n-hexano foi realizado sobre várias amostras de ZSM-5, amostra padrão, para demonstrar a reprodutibilidade dos resultados. Obteve-se um coeficiente de variação de somente 1,2%, valor que indica que a técnica apresenta bom grau de confiança e repetibilidade.

Tabela C.0.1 Número de moles de n-hexano e respectivo volume de microporos correspondente a cada uma das temperaturas mínima.

	$\mu\text{moles n-hexano}$ adsorvidos no ESW _{mínimo}	T mínima (K)	V _{microporos,ESW} (cm ³ .g ⁻¹)
ZSM-5	1112	393	0,172
	1099	387	0,168
	1123	388	0,172
	1097	388	0,168
	1097	387	0,167
	1110	388	0,170
Média (X)	1106	389	0,169
DVP (S)			0,002
Coeficiente de variação (%)			1,2

APÊNDICE D – PREPARAÇÃO DAS ATMOSFERAS DE CARBONO MARCADO ISOTOPICAMENTE

Para a realização dos testes catalíticos em atmosferas marcadas isotopicamente exigiu a preparação prévia dos respectivos cilindros de mistura gasosa, $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$, $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ e $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{He}$.

O cilindro utilizado para armazenar os gases tinha um volume de 1 L e uma pressão correspondente de 6 atm. Pela lei dos gases perfeitos, calculou-se o número de moles totais do sistema à temperatura de 0 K, igual a 0,268 mol. Tendo em conta que a estequiometria da reação de decomposição do carbonato de sódio, sal precursor, é de 1:1 e que foram utilizados 572 mg do mesmo, as atmosferas ficaram com aproximadamente 1,9% de $^{13}\text{CO}_2$.

Após a purga e limpeza do cilindro, deu-se a decomposição do sal até à temperatura de 1000 °C e encheu-se até 2 bar de pressão absoluta com cada uma das misturas base (He, $\text{O}_2(5\%)$ / He, $\text{O}_2(5\%)$ / $\text{SO}_2(2\%)$ / He). De seguida, completou-se o cilindro com uma corrente de hélio pura, gás diluente utilizado. As percentagens volumétricas resultantes foram de:

- $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) /He,
- $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) / (0,8%) O_2 / He
- $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) / (0,8%) O_2 / (0,2%) SO_2 / He.