



**Estudo de promotores para a reacção reversa de  
Boudouard sob condições da etapa de regeneração do  
processo de FCC**

**Sérgio Filipe Castro Pereira**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

Orientadores: Professora Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro  
Professor Doutor Marcelo Maciel Pereira

**Júri**

Presidente: Professor Doutor José Manuel Madeira Lopes  
Orientadora: Professora Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro  
Vogal: Professor Doutor Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

**Junho de 2015**



# Agradecimentos

---

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores. À professora Filipa Ribeiro agradeço por toda a ajuda que me facultou durante o estágio e pelo empenho na revisão desta dissertação de mestrado. Ao professor Marcelo Pereira, por me ter aceite no LACES e pela dedicação na orientação do trabalho. Agradeço também a todos os professores do departamento de engenharia química do IST.

Ao professor Fábio Passos da Universidade Federal Fluminense, por me ter recebido sempre bem e pela colaboração nas análises de fisissorção de azoto e XPS bem como a todos os amigos do RECAT.

Ao Nuno, pela disponibilidade e ajuda na realização dos vários passos do método experimental deste trabalho. Aos demais colegas e amigos do LACES, por me terem recebido tão bem e proporcionado bons momentos e que de certa forma contribuíram para o sucesso do meu estágio, principalmente ao Breno, Thalita, Thiago e Joana.

Ao Ubirajara pela constante ajuda e pelas análises de TG.

À Cristiane, pela ajuda nas análises de DRX.

Queria também agradecer aos meus colegas do curso de MEQ do IST por toda a amizade, ajuda e apoio durante todos os anos de faculdade.

A todos os meus amigos e conhecidos que de alguma maneira me ajudaram em certos momentos, e que foram importantes para o meu crescimento como pessoa.

Ao meu amor, Laura, pelo enorme apoio nestes últimos anos de faculdade e por todo o carinho, motivação e compreensão em todos os momentos. Sem ti, seria muito mais difícil atingir esta etapa da minha vida. Obrigado por tudo.

À minha família, em especial ao meu pai, à minha mãe, ao meu irmão e aos meus avós por estarem sempre presentes em todas as etapas da minha vida e por acreditarem sempre em mim. Foram sempre uma força constante que me empurrou na direção certa. Desejo que esta etapa que agora termino possa de alguma forma retribuir todo o vosso apoio, dedicação e carinho. Dedico este trabalho a vocês.



# Resumo

---

O processo de *Cracking* Catalítico em leito Fluidizado (FCC) contribui com cerca de 30% do total das emissões de CO<sub>2</sub> numa refinaria. A possibilidade de fazer reagir CO<sub>2</sub> com coque (reação reversa de Boudouard - RB) durante a etapa de regeneração do catalisador usando uma atmosfera rica em CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, em vez de ar, pode reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e, ao mesmo tempo, produzir CO para usos sequenciais. Neste trabalho, prepararam-se catalisadores de alumina modificada por elementos do grupo I e II com e sem a adição de vanádio, com o objectivo de estudar promotores para esta reacção.

O catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que melhor atingiu este objectivo dentro da temperatura normal da etapa de regeneração, ou seja, na faixa de 690 a 720°C, verificando-se uma grande sinergia entre o vanádio e o lítio. Esta sinergia reflectiu-se no valor da conversão média durante os primeiros cinco minutos de reacção numa atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He que a 720°C foi de 39% para este catalisador e de 6% para o catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O primeiro produto a ser formado nesta reacção foi o <sup>13</sup>CO, seguido pelo <sup>12</sup>CO e por fim pelo <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. O <sup>12</sup>CO é formado tanto na reacção RB como da queima do coque pelo O<sub>2</sub>. Tendo em consideração a quantidade de coque produzida nas unidades típicas de FCC, verificou-se que a regeneração do catalisador pode ser realizada numa atmosfera de CO<sub>2</sub> na presença de O<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>, FCC, Coque, Vanádio, Lítio, Reacção reversa de Boudouard



# Abstract

---

The fluid cracking catalytic process (FCC) contributes with about 30% of the total CO<sub>2</sub> emissions in a refinery. The possibility to react CO<sub>2</sub> and coke (Reverse Boudouard reaction) during the spent catalyst regeneration using a rich atmosphere in CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, instead of air, can mitigate CO<sub>2</sub> emissions and, simultaneously, produce CO for sequential uses. In this work, alumina catalysts modified by both alkali and alkaline earth metals in presence or not of vanadium were prepared, with the purpose of finding promoters for this reaction.

Therefore, it was shown that this goal was achieved by an alumina catalyst modified with lithium and vanadium under normal regeneration temperatures, i.e. in the range of 690 to 720°C, with the best efficiency among all catalysts, verifying a great synergy between lithium and vanadium. This synergy is noticed by comparing the values of average conversion during the first five minutes of reaction in <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He atmosphere of Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. At 720°C, the first catalyst attained a value of 39% while the second attained only 6%. The first formed product was <sup>13</sup>CO, followed by <sup>12</sup>CO and then by <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. The <sup>12</sup>CO was formed by both RB reaction and by burning the coke with O<sub>2</sub>. Considering the amount of coke produced in FCC units, we notice that this process could be performed in a CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, FCC, Coke, Vanadium, Lithium, Reverse Boudouard reaction





# Índice

---

<b>Agradecimentos</b> .....	i
<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	v
<b>Índice de Tabelas</b> .....	ix
<b>Índice de Figuras</b> .....	xi
<b>Lista de Acrónimos</b> .....	xv
<b>1 Introdução</b> .....	1
1.1 Objectivos .....	2
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	3
2.1 Panorama Ambiental Global .....	3
2.1.1 CO <sub>2</sub> nas refinarias .....	7
2.2 Cracking catalítico em leito fluidizado (FCC) .....	9
2.2.1 Desactivação de catalisadores de FCC .....	11
2.2.2 Formação do coque catalítico .....	11
2.3 Regeneração de catalisadores .....	13
2.4 Reacção reversa de Boudouard .....	15
2.4.1 Caracterização de superfícies de carbono .....	17
2.4.2 Reacção RB no processo de FCC .....	18
2.4.3 Alumina como suporte .....	19
2.4.4 Aditivos para promoção da reacção RB .....	21
<b>3 Método Experimental</b> .....	25
3.1 Preparação dos Catalisadores .....	25
3.1.1 Impregnação do suporte .....	25
3.1.2 Formação do coque .....	26
3.2 Testes catalíticos de regeneração de catalisadores sob diferentes atmosferas .....	27
3.3 Técnicas de caracterização .....	29
3.3.1 Fisissorção de Azoto .....	29
3.3.1.1 O método BET .....	32
3.3.1.2 O método BJH .....	33
3.3.2 Espectroscopia de emissão em plasma óptico (ICP-OES) .....	34
3.3.3 Difracção de Raios X (DRX) .....	34
3.3.4 Espectroscopia de Foelectrões de raios X (XPS-ESCA) .....	35
3.3.5 Termogravimetria .....	36
<b>4 Resultados e Discussão</b> .....	37
4.1 Fisissorção de Azoto .....	37

4.2	Espectroscopia de emissão em Plasma óptico (ICP-OES).....	39
4.3	Difracção de Raios X (DRX) .....	39
4.4	Espectroscopia de Fotoelectrões de raios X (XPS-ESCA) .....	42
4.5	Termogravimetria.....	43
4.6	Testes catalíticos de regeneração de catalisadores sob diferentes atmosferas.....	44
4.6.1	Testes sob atmosfera de He.....	45
4.6.2	Testes sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He.....	47
4.6.3	Testes sob atmosfera de CO <sub>2</sub> /He.....	51
4.6.4	Testes sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	53
<b>5</b>	<b>Conclusão</b> .....	<b>63</b>
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	64
<b>6</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>65</b>
	<b>Anexos</b> .....	<b>73</b>
	Anexo I – Preparação dos catalisadores .....	73
	Anexo II –Cálculos para as atmosferas de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	74
	Anexo III – Distribuição do diâmetro dos poros .....	75
	Anexo IV – Isotérmicas de adsorção e dessorção.....	77
	Anexo V – Difractogramas de raios X.....	80
	Anexo VI – Espectroscopia de Fotoelectrões de raios X.....	82
	Anexo VII – Termogravimetria.....	85
	Anexo VIII – Testes sob atmosfera de He .....	91
	Anexo IX – Publicações .....	93

# Índice de Tabelas

---

Tabela 1. Limitação ou redução de emissões de GEE (expressa em relação às emissões totais de GEE no ano-base) dos países envolvidos no protocolo de Quioto. Adaptado de [18].	6
Tabela 2. Equilíbrio na formação de CO e CO <sub>2</sub> da reacção de RB, sob diferentes temperaturas.	16
Tabela 3. Área específica, volume e diâmetro dos poros do suporte e de todos os catalisadores em estudo.	37
Tabela 4. Teor metálico em peso dos metais nos catalisadores modificados por lítio, sódio, magnésio e cálcio.	39
Tabela 5. Percentagens dos compostos na superfície do catalisador e suas razões atômicas.	43
Tabela 6. Percentagem de perda de massa da região de Ambiente-250°C (R1) e na região 250-700°C (R2). R1 é referente à primeira região onde ocorre perda de massa e R2 à segunda região.	44
Tabela 7. Temperatura dos picos de formação de CO sob atmosfera de He para o suporte e todos os catalisadores em estudo. (T1 e T2-temperatura do primeiro e do segundo pico, respectivamente).	46
Tabela 8. Temperatura dos picos de formação de CO <sub>2</sub> para o suporte e todos os catalisadores em estudo. (T1, T2 e T3-temperatura do primeiro, do segundo e do terceiro pico, respectivamente).	46
Tabela 9. Temperatura do máximo do perfil (T <sub>máx</sub> ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1,P2 e P3) sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para o suporte e para todos os catalisadores preparados sem adição de vanádio.	48
Tabela 10- Temperatura de início de reacção e temperatura do máximo do perfil (T <sub>máx</sub> ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1 e P2) sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para o suporte e para todos os catalisadores preparados com adição de vanádio.	49
Tabela 11. Temperatura do máximo do perfil (T <sub>máx</sub> ) e dos picos de formação de CO <sub>2</sub> após deconvolução (P1,P2 e P3) sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para o suporte e para todos os catalisadores preparados.	50
Tabela 12. Temperatura de início de reacção, do máximo do perfil (T <sub>máx</sub> ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1,P2 e P3) sob atmosfera de CO <sub>2</sub> /He para o suporte e todos os catalisadores preparados sem adição de vanádio.	52
Tabela 13. Temperatura de início de reacção, do máximo do perfil (T <sub>máx</sub> ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1, P2 e P3) sob atmosfera de CO <sub>2</sub> /He para o suporte e todos os catalisadores preparados com adição de vanádio.	53
Tabela 14. Conversão média dos primeiros 5 minutos de reacção sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He e para uma temperatura de 720 °C para os catalisadores Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	56
Tabela 15. Conversão média dos primeiros 5 minutos de reacção sob as duas atmosferas de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> e para 690 °C, 720 °C, 760 °C e 800 °C para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	60
Tabela 16. Cálculos para a preparação de catalisadores.	73
Tabela 17. Área normalizada e total e distribuição atômica para os elementos do catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	82
Tabela 18. Área normalizada e total e distribuição atômica para os elementos do catalisador V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	83

Tabela 19. Área normalizada e total e distribuição atômica para os elementos do catalisador  
Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ..... 84

# Índice de Figuras

---

Figura 1. Emissões de GEE antropogénicos por grupo de gases: Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) a partir de combustíveis fósseis e processos industriais (Laranja); CO <sub>2</sub> a partir de Florestas e outros usos do terreno (FOLU- <i>Forestry and Other Land Use</i> ) (Vermelho); Metano (CH <sub>4</sub> ) (Azul Marinho); Oxido Nitroso (N <sub>2</sub> O) (Azul) e Gases Halogenados (F-Gases) (Azul escuro). Adaptado de [2]. .....	3
Figura 2. Emissões de GEE antropogénico por sectores. AFOLU ( <i>Agriculture, Forestry and Other Land Use</i> )- emissões a partir de Agricultura, Floresta e outros usos do terreno. Adaptado de [2]. ..	5
Figura 3. Distribuição das percentagens das emissões de CO <sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis no ano de 2012. Adaptado de [19]. .....	6
Figura 4. Diagrama simplificado de uma unidade de FCC usando O <sub>2</sub> puro em vez de ar na corrente de entrada do reactor de regeneração. Fonte: Project Factsheet: “oxy-firing” capture technology. .	8
Figura 5. Esquema de uma unidade típica de FCC [23]. .....	9
Figura 6. Funcionamento de uma unidade de FCC. Adaptado de [23]. .....	10
Figura 7. Mecanismos de formação de coque a partir de diversas moléculas. Oligomerização (OI), Transferência de hidrogénio (HT) e Ciclização (Cic). Adaptado de [26]. .....	12
Figura 8. Energia vs coordenada de reacção para diferentes concentrações de oxigénio superficial na reacção entre o CO <sub>2</sub> e o O <sub>2</sub> com superfícies de carbono. Adaptado de [50]. .....	16
Figura 9. Perfis de formação de CO <sub>2</sub> (esquerda) e CO (direita) numa amostra de carvão activado. Adaptado de [54]. .....	18
Figura 10. Possível implementação da reacção reversa de Boudouard na etapa de regeneração: processo em duas etapas com uma parede diatérmica. Adaptado de [10]. .....	19
Figura 11. Esquema das principais transformações do hidróxido de alumínio. [58]. .....	20
Figura 12. Unidade laboratorial de coqueamento. ....	26
Figura 13. Unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrómetro de massas. ....	27
Figura 14. Unidade para produção das correntes de carbono marcado isotopicamente e para os testes sob essas atmosferas criadas. ....	28
Figura 15. Técnicas de caracterização realizadas neste trabalho. ....	29
Figura 16. Tipos de isotérmicas de adsorção e associados ciclos de histerese. [79] .....	30
Figura 17. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> do suporte e dos catalisadores V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	38
Figura 18. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com lítio. ....	38
Figura 19. Difractograma da boemita e linhas de difracção da boemita a vermelho (JCPDS 74-1895). .....	39
Figura 20. Difractograma da alumina pura e linhas de difracção da $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JPCDS 46-1131) e $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JPCDS 10-0425). .....	40
Figura 21. Difractogramas do suporte e catalisadores preparados sem adição de vanádio (O- LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , □- MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , +-BaCl <sub>2</sub> ). .....	41
Figura 22. Difractogramas dos catalisadores preparados com adição de vanádio. ....	42
Figura 23. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtidas por análise termogravimétrica. ....	43

Figura 24. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> da alumina pura (esquerda) e do catalisador V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	45
Figura 25. Perfil de formação de CO sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio.....	47
Figura 26. Perfil de formação de CO <sub>2</sub> sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio.....	48
Figura 27. Perfil de formação de CO sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para todos os catalisadores com adição de vanádio.....	49
Figura 28. Perfil de formação de CO <sub>2</sub> sob atmosfera de O <sub>2</sub> /He para todos os catalisadores com adição de vanádio.....	50
Figura 29. Perfil de CO após realização do teste sob atmosfera de CO <sub>2</sub> /He para o suporte e todos os catalisadores em estudo sem adição de vanádio.....	51
Figura 30. Perfil de CO após realização do teste sob atmosfera de CO <sub>2</sub> /He para todos os catalisadores em estudo com adição de vanádio.....	52
Figura 31. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He para o catalisador Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita), a 720°C: Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	54
Figura 32. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He para o catalisador Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) a 720°C: Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	55
Figura 33. Conversão do <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> em <sup>13</sup> CO usando uma atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He a 720 °C para os catalisadores Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
Figura 34. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 690°C (esquerda) e 720°C (direita): Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	57
Figura 35. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 760°C (esquerda) e 800°C (direita): Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	57
Figura 36. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 690°C (esquerda) e 720°C (direita): Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	58
Figura 37. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 760°C (esquerda) e 800°C (direita): Perfis de formação de <sup>12</sup> CO, <sup>13</sup> CO, <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	58
Figura 38. Perfis de formação de <sup>12</sup> CO sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He a 720°C e 760°C para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 39. Conversão do <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> em <sup>13</sup> CO usando uma atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He e <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He e a 690°C, 720°C, 760°C e 800°C para o catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 40. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com sódio.....	75
Figura 41. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com potássio.....	75
Figura 42. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com magnésio.....	76
Figura 43. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com cálcio.....	76
Figura 44. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com bário.....	76

Figura 45. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores modificados com sódio.	77
Figura 46. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores modificados com potássio.	77
Figura 47. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores modificados com magnésio.	78
Figura 48. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores modificados com cálcio.	78
Figura 49. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores modificados com bário.	79
Figura 50. Difractograma do catalisador Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e linhas de difracção do composto LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub> (JPCDS 38-1425).	80
Figura 51. Difractograma do catalisador Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e linhas de difracção do composto MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (JPCDS 75-1796).	80
Figura 52. Difractograma do catalisador Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e linhas de difracção do composto BaCl <sub>2</sub> (JPCDS 34-1147) e da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JPCDS 10-0425).	81
Figura 53. Espectros de XPS do Li, V, O e Al.	82
Figura 54. Espectros de XPS para o V, O e Al.	83
Figura 55. Espectros de XPS para o Li, O e Al.	84
Figura 56. Curvas TG e DTG do catalisador Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
Figura 57. Curvas TG e DTG do catalisador V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
Figura 58. Curvas TG e DTG do catalisador Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
Figura 59. Curvas TG e DTG do catalisador Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	86
Figura 60. Curvas TG e DTG do catalisador Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	86
Figura 61. Curvas TG e DTG do catalisador K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	86
Figura 62. Curvas TG e DTG do catalisador K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	87
Figura 63. Curvas TG e DTG do catalisador Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	87
Figura 64. Curvas TG e DTG do catalisador Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	87
Figura 65. Curvas TG e DTG do catalisador Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	88
Figura 66. Curvas TG e DTG do catalisador Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	88
Figura 67. Curvas TG e DTG do catalisador Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	88
Figura 68. Curvas TG e DTG do catalisador Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	89
Figura 69. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He e a 720°C.	89
Figura 70. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He e a 760°C.	89
Figura 71. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He e a 800°C.	90
Figura 72. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.	91

Figura 73. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	91
Figura 74. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	91
Figura 75. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	92
Figura 76. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	92
Figura 77. Perfis de CO e CO <sub>2</sub> do catalisador Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda) e Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.....	92



# Lista de Acrónimos

---

FCC - *Cracking* Catalítico em Leito Fluidizado

RB - Reacção Reversa de Boudouard

GEE - Gás de Efeito de Estufa

GWP - Potencial de Aquecimento Global

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima

BET - *Brunauer-Emmett-Teller*

BJH - *Barrett-Joyner-Halenda*

ICP-OES - Espectroscopia de Emissão em Plasma Óptico

DRX - Difracção de Raios X

XPS - Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X

TG – Termogravimetria

$S_{\text{BET}}$  - área específica calculada pelo método BET

$V_p$  - Volume de poros

$d_p$  - Diâmetro de poros

\*C - Sítio livre de carbono

\*C( $O_2$ ) - Complexo de dioxigénio superficial

\*C(O) – Espécie estável de óxido superficial

*coque · O* - Coque oxidado

$V$  - Volume de gás adsorvido

$V_M$  - Volume molar

$V_{\text{camada}}$  - Volume de gás adsorvido necessário para a formação da monocamada

$P$  – Pressão

$p$  – Pressão no equilíbrio

$p^0$  - Pressão de saturação.

$P_V$  - Pressão de vapor do gás

$T$  – Temperatura

$C$  - Constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefacção do gás

$r_k$  - Raio de Kelvin

$\gamma$  - Tensão superficial

$R$  - Constante dos gases perfeitos

$N_A$  - Número de Avogadro

$\alpha$  - Área ocupada por uma molécula de adsorvato

$n$  - Número de moléculas; Quantidade de gás adsorvido

$\Delta V/\Delta d$  - Variação do volume dos poros pela variação do diâmetro dos poros

$q_a$  - Calor de adsorção

$q_L$  - Calor de liquefacção

$\lambda$  - Comprimento de onda

$d$  – Diâmetro; Distância interplanar

$hkl$  - Índice de *Miller*

$\theta$  - Ângulo de *Bragg*

$h\nu$  - Energia do fóton

$E_b$  - Energia de ligação dos electrões

$E_c$  - Energia cinética

# 1 Introdução

---

O rápido desenvolvimento da indústria na segunda metade do século XX, conduziu a um sério declínio da situação ecológica do planeta. Um dos maiores problemas tem sido a combustão de hidrocarbonetos, que durante as últimas décadas provocou um aumento significativo de dióxido de carbono na atmosfera, sendo o principal gás de efeito de estufa. Actualmente, menos de 1% do total de CO<sub>2</sub> resultante de fontes antropogénicas é reciclado [1] e a concentração deste gás na atmosfera é cerca de 400 ppm. Apesar de já existirem medidas para a diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>, estima-se que, se não existir um esforço adicional por parte dos principais países emissores, nomeadamente, a China e os EUA, esta situação irá agravar-se [2]. Em face desta situação, é cada vez mais importante o estudo e a implementação de novas tecnologias para minimizar as emissões de CO<sub>2</sub>.

O *cracking* catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos mais importantes numa refinaria e tem como função, converter fracções petrolíferas pesadas provenientes da destilação atmosférica ou de vácuo em produtos de alto valor acrescentado, como a gasolina. O processo consiste sobretudo em três etapas: reacção, separação e regeneração do catalisador. Na etapa da reacção, ocorre a formação de coque (6-10%) [3] no catalisador estando relacionada com a qualidade da carga processada, ou seja, menor qualidade resulta em maior quantidade de coque formado. Este coque leva à desactivação do catalisador por fenómenos de incrustação. Contudo, ele é facilmente regenerado a partir de reacções de combustão, libertando grandes quantidades de gases, entre eles, o dióxido de carbono. Estima-se que este processo é responsável por cerca de 15-30% do total de emissões de dióxido de carbono numa refinaria. Devido à necessidade de restringir as emissões deste gás, têm sido realizados vários estudos, principalmente na etapa de regeneração do catalisador de FCC. Um desses estudos sugere a utilização de uma corrente de oxigénio puro ou parcialmente puro [4] para a combustão de coque, em vez de ar. Um dos principais problemas em efectuar esta etapa apenas na presença de O<sub>2</sub> puro é o facto de este ser um poderoso oxidante, e portanto, a sua reactividade com o coque é muito superior à do CO<sub>2</sub>, o que origina problemas na temperatura de combustão e conseqüentemente, na produção de calor. Hoje em dia, o problema é solucionado com o azoto atmosférico, que durante a combustão age como limitante da temperatura, mantendo o sistema em condições térmicas óptimas. No entanto, é possível usar CO<sub>2</sub> como substituto do azoto atmosférico. Na verdade, uma proposta bastante interessante é a utilização de uma corrente de CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, onde o O<sub>2</sub> provém da separação do ar [1] [5]. Assim, a regeneração do catalisador de FCC poderia ocorrer em duas etapas. A primeira onde se favorece a reacção entre o CO<sub>2</sub> e o coque (reacção reversa de Boudouard-RB) a partir de uma corrente de CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> concentrada em CO<sub>2</sub>. Nesta fase iriam formar-se espécies de coque oxidado e grandes quantidades de CO. O CO é uma importante matéria-prima na indústria química e é produzido principalmente a partir de combustões incompletas de compostos de carbono, por decomposição de compostos orgânicos ou redução do dióxido de carbono, embora este último seja um processo mais dispendioso. O monóxido de carbono juntamente com o hidrogénio (gás de síntese) é usado na reacção de *Fischer-Tropsch* para a produção de hidrocarbonetos líquidos [6].

Além dessa, outras aplicações para o gás de síntese incluem a síntese do metanol e do amoníaco. O monóxido de carbono também pode ser utilizado na produção de hidrogénio, através de reacções *water-gas shift*, que se faz por meio da conversão do CO com água. Para além disso é um reagente utilizado na síntese de álcoois, como o dimetil-éter, e de aldeídos. Assim, é possível concluir que o monóxido de carbono apresenta uma vasta utilidade na indústria química, o que é importante, visto ser um dos principais produtos da reacção reversa de Boudouard, mostrando que pode ser útil aproveitar o CO produzido por esta reacção.

A outra etapa opera com elevadas concentrações de O<sub>2</sub> e baixas de CO<sub>2</sub>, para promover a reacção entre as espécies de coque oxidado e o oxigénio, o que irá fornecer a energia necessária para que ocorram as reacções na primeira etapa, para além de produzir CO<sub>2</sub>, que será depois reciclado. Determinar a quantidade de CO<sub>2</sub> reciclado é muito importante na concepção deste processo de combustão em CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e também na estabilidade térmica da unidade [7].

Vários trabalhos têm sido realizados no sentido de promover a reacção entre o coque e o CO<sub>2</sub>. Metais do grupo I e II são excelentes promotores para esta reacção, pois tendo em conta a acidez da molécula do CO<sub>2</sub> estes são capazes de criar sítios básicos num suporte de alumina para a adsorção do dióxido de carbono [8] [9] [10] promovendo assim a sua reacção com o coque. Quanto ao vanádio, a sua mobilidade ao longo dos constituintes do catalisador pode ser usada a favor da reacção RB, visto que o catalisador pode ser formado *in-situ* durante a etapa de regeneração [11].

## 1.1 Objectivos

Este trabalho tem como principal objectivo estudar o efeito de metais alcalinos e alcalino-terrosos bem como do vanádio na promoção da reacção entre o coque e o dióxido de carbono. Para se atingir este objectivo foram realizadas várias etapas:

- Preparação de catalisadores de alumina modificada por metais do grupo I (Li, Na, K) e grupo II (Mg, Ca, Ba) com e sem a adição de vanádio. Usou-se o método de impregnação a seco para os metais do grupo I e II e o método de impregnação húmido para o vanádio;
- Caracterização das propriedades físico-químicas dos catalisadores a partir de várias técnicas, tais como: fisissorção de azoto, espectroscopia de emissão em plasma óptico (ICP), difracção de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS) e termogravimetria (TG).
- Realização de testes catalíticos sob atmosferas de He, para determinação da natureza do coque, 5%O<sub>2</sub>/He, para avaliação do perfil de oxidação do coque e 10%CO<sub>2</sub>/He, para avaliação do desempenho dos catalisadores na reacção RB.
- Realização de testes catalíticos sob duas atmosferas de carbono marcado isotopicamente para se distinguir os produtos da reacção RB na presença e na ausência de oxigénio e, assim, tirar conclusões como conversão e conversão média, para uma melhor análise do efeito dos catalisadores na promoção desta reacção.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo faz-se um enquadramento teórico e conceptual para um melhor entendimento do tema do trabalho. Com base na literatura nacional e internacional, fez-se o levantamento do estado de arte acerca do tema. Primeiro, aborda-se o assunto das emissões globais de dióxido de carbono, principais países emissores e as medidas impostas a cada país para a sua redução. Depois, enumeram-se algumas propostas para a redução de CO<sub>2</sub> nas refinarias. De seguida faz-se uma revisão acerca do processo utilizado neste trabalho, ou seja, o processo FCC, principalmente da etapa de regeneração do catalisador. Por fim, explica-se a reacção reversa de Boudouard (RB), e como esta pode ser usada no processo de FCC.

### 2.1 Panorama Ambiental Global

Durante milhares de anos, a concentração de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera manteve-se praticamente constante. Contudo, este cenário é totalmente o oposto ao observado nas últimas décadas, sobretudo devido às diversas actividades humanas [12] [13] [14]. Por exemplo, desde há 8000 a 1000 anos atrás, o anómalo aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> para aproximadamente 40 ppm e 250 ppb, respectivamente, foi devido ao desflorestamento para o desenvolvimento da agricultura. Estimou-se que neste período de tempo a temperatura do planeta aumentou cerca de 0,8°C. Porém, desde a década de 70 as emissões de CO<sub>2</sub> a partir da combustão de combustíveis fósseis e processos industriais contribuíram cerca de 78% para o aumento das emissões de GEE, sendo que no ano de 2010 as emissões de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis atingiram os 32 GtCO<sub>2</sub>eq, como se pode observar na Figura 1, que ilustra as emissões de GEE por grupos de gases.

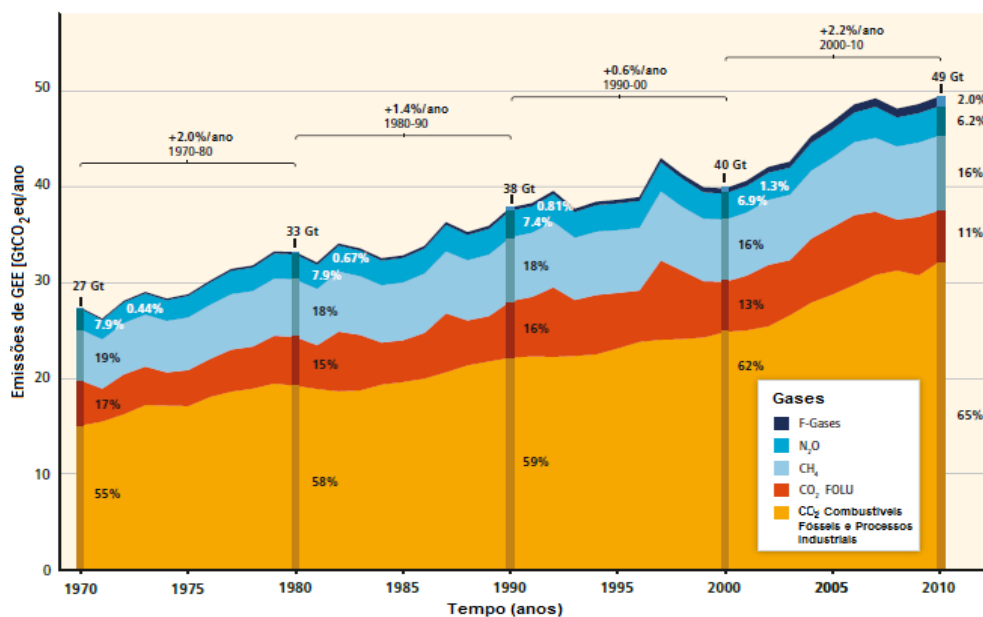


Figura 1. Emissões de GEE antropogénicas por grupo de gases: Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de combustíveis fósseis e processos industriais (Laranja); CO<sub>2</sub> a partir de Florestas e outros usos do terreno (FOLU-Forestry and Other Land Use) (Vermelho); Metano (CH<sub>4</sub>) (Azul Marinho); Oxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) (Azul) e Gases Halogenados (F-Gases) (Azul escuro). Adaptado de [2].

Além do CO<sub>2</sub>, dos 49 GtCO<sub>2</sub>eq emitidos em 2010, o metano corresponde a cerca de 8 GtCO<sub>2</sub>eq, o óxido nitroso emitido foi de 3 GtCO<sub>2</sub>eq e o grupo dos gases halogenados (F-Gases) aproximadamente 1 GtCO<sub>2</sub>eq. As emissões de GEE aumentaram cerca de 3% entre 2010 e 2011 e cerca de 1-2% entre 2011 e 2012 [2].

Em relação às concentrações destes gases na atmosfera, sabe-se que hoje em dia, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera é cerca de 400 ppm segundo os laboratórios de pesquisa da NOAA (“National Oceanic & Atmospheric Administration”) [15], que significa um aumento de 39% comparando com a era pré-industrial. De facto este é o GEE de origem antrópica mais importante devido ao elevado volume com que é emitido para a atmosfera. Contudo, parte deste volume será absorvido através de diversos mecanismos naturais, enquanto o restante ficará acumulado na atmosfera. Apesar de algumas incertezas, estima-se que a absorção a partir destes mecanismos naturais, ou melhor, pelo próprio planeta é de aproximadamente 50% de todo o CO<sub>2</sub> emitido [1]. Outra característica deste gás é o seu tempo de vida na atmosfera. Segundo um trabalho realizado por Archer *et al.* [16] o tempo de vida do CO<sub>2</sub> pode variar entre 50 a 200 anos. A dificuldade nestes cálculos reside na complexidade dos ciclos dos subsistemas do planeta Terra (atmosfera, hidrosfera, geosfera e biosfera). A concentração de metano também tem vindo a aumentar, sobretudo desde o período da revolução industrial (década de 70), coincidente com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. Actualmente, apresenta uma concentração de aproximadamente 1800 ppb devido ao aumento do consumo de gás natural, onde o CH<sub>4</sub> é o principal constituinte. Uma vantagem deste gás é o seu tempo de vida na atmosfera que é de aproximadamente 12 anos, ao fim dos quais é eliminado através de processos químicos. Contudo, este gás apresenta um potencial de aquecimento global (GWP) 25 vezes superior ao dióxido de carbono [12], o que explica o facto de representar cerca de 16% do efeito de estufa. Em relação ao óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), nos últimos 800 mil anos os níveis de concentração raramente ultrapassavam os 280 ppb. Contudo, os níveis têm aumentado desde a década de 20, atingindo um máximo nos dias de hoje de aproximadamente 326 ppb relacionado na sua maioria pelas actividades agrícolas ao longo desses anos [17], o que é preocupante, visto que o tempo de vida deste gás é de aproximadamente 120 anos e o GWP é cerca de 298 vezes superior ao CO<sub>2</sub> [12]. A Figura 2 apresenta as emissões de GEE por sectores.

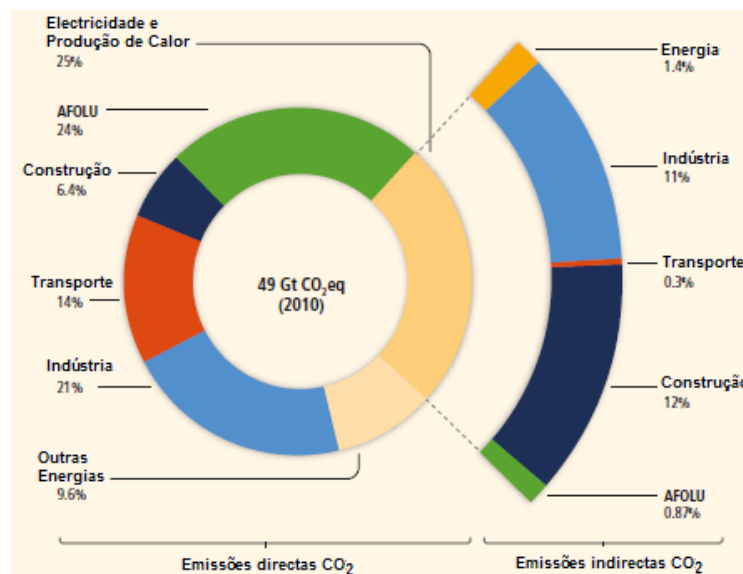


Figura 2. Emissões de GEE antropogénico por sectores. AFOLU (*Agriculture, Forestry and Other Land Use*)- emissões a partir de Agricultura, Floresta e outros usos do terreno. Adaptado de [2].

No ano de 2010, cerca de 35% das emissões de GEE (17 GtCO<sub>2</sub>eq) estão relacionadas com o sector energético, 24% (12 GtCO<sub>2</sub>eq) com o sector da Agricultura, Floresta e outros usos da Terra (AFOLU), 21% (10 GtCO<sub>2</sub>eq) emitidos pelo sector industrial e os restante 20% distribuídos pelo sector do transporte e construção. Contudo, e observando a Figura 2, quando as emissões indirectas de CO<sub>2</sub> do sector de electricidade e produção de calor são atribuídas aos sectores de utilização final de energia, as emissões do sector industrial aumentam para 31%. De facto, do aumento de cerca de 10 Gt nas emissões de GEE entre os anos 2000 e 2010, mais de 75% deveu-se ao sector industrial e ao sector energético [2].

Devido aos inúmeros problemas que os aumentos dos níveis de concentração dos GEE na atmosfera podem acarretar, é necessário, mais do que nunca, um amplo esforço de cooperação internacional. Na verdade, já várias medidas foram implementadas para as reduções das emissões destes gases. Uma dessas medidas foi proposta na 3ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro da ONU para as Alterações Climáticas (COP) que se realizou na cidade de Quioto, Japão, no ano 1997. Nela foi criado o conhecido protocolo de Quioto, segundo o qual os países membros deveriam reduzir as suas emissões de GEE em 5,2% (média), até um período compreendido entre os anos 2008 e 2012. Estas metas abrangeram praticamente seis GEE: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorcarbonetos (HFC), perfluorcarbonetos (PFC) e hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) [18]. Na Tabela 1 apresentam-se as metas definidas para os países envolvidos no protocolo de Quioto.

Tabela 1. Limitação ou redução de emissões de GEE (expressa em relação às emissões totais de GEE no ano-base) dos países envolvidos no protocolo de Quioto. Adaptado de [18].

Países	Limitação ou redução de emissões
EU-15, Bulgária, República Checa, Estónia, Letónia, Liechtenstein, Lituânia, Roménia, Eslováquia, Eslovénia, Suíça	-8%
EUA*	-7%
Canadá, Hungria, Japão, Polónia	-6%
Croácia	-5%
Nova Zelândia, Rússia, Ucrânia	0
Noruega	1%
Austrália	8%
Islândia	10%

\*Os EUA têm manifestado a sua intenção de não cumprir o Protocolo de Quioto.

Apesar de ter havido uma grande participação (192 países), o protocolo de Quioto ficou limitado quanto ao seu potencial para combater as emissões globais. Isto porque existem divergências entre os países desenvolvidos e os países em vias de desenvolvimento que, conseqüentemente, se têm tornado entraves quanto ao consenso para o controlo das emissões de GEE. Na Figura 3 apresentam-se os principais países emissores de CO<sub>2</sub> a partir unicamente de combustíveis fósseis no ano de 2012.

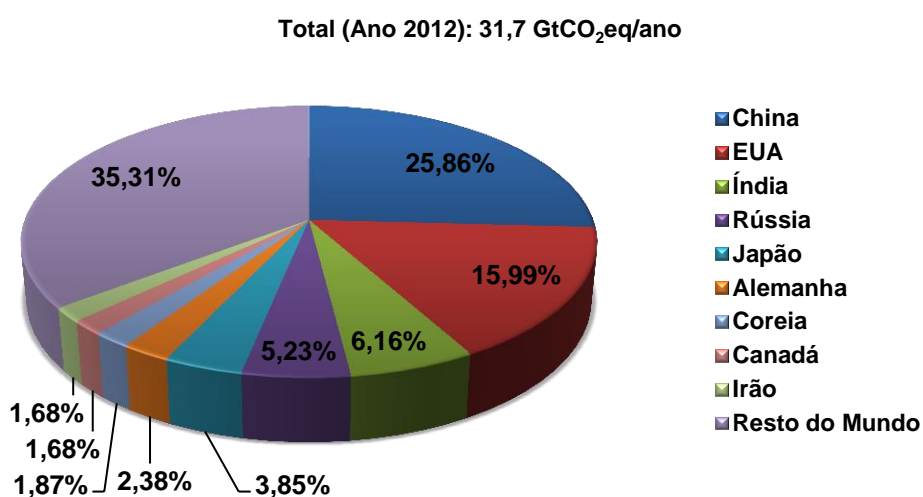


Figura 3. Distribuição das percentagens das emissões de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis no ano de 2012. Adaptado de [19].

A China detém praticamente um quarto das emissões globais de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis, sendo que corresponde a cerca de 8,2 GtCO<sub>2</sub> no ano de 2012, seguido pelo EUA (16%) e da Índia (6%), tal como se pode observar pela Figura 3. Na verdade, é de referir que os EUA continuam fora da jurisdição do protocolo, e alguns dos principais países emissores de GEE tal como a China e a Índia, não tiveram metas a cumprir. Sendo assim, contabilizando apenas os



países que se propuseram a cumprir as metas impostas no protocolo de Quioto, conclui-se que este apenas teve acção em menos de um quarto das emissões globais de CO<sub>2</sub>, tal como foi medido em 2012 [18] [19]. Contudo com a 18ª COP realizada em Doha, Qatar, chegou-se ao acordo para prolongar o protocolo de Quioto até 2020 que deverá ser desenvolvido no ano de 2015, na 21ª COP que se realizará em Paris.

Em relação a Portugal, por sua vez, no acordo de partilha de responsabilidades a nível europeu estabeleceu-se que poderia aumentar as suas emissões em 27% desde 1990. No ano de 2005, as emissões nacionais estavam cerca de 45% acima do devido. Porém, desde este período, factores como a crise, que originou um aumento no preço dos combustíveis e a aposta em energias renováveis, fez com que em 2010 as emissões descessem para os 17% (48,1 MtCO<sub>2</sub>) e em 2012 Portugal apenas apresentou um aumento de 16,4% (45,9 MtCO<sub>2</sub>) das emissões de CO<sub>2</sub> em relação ao ano de 1990. Assim, ao que tudo indica, Portugal cumpriu com o protocolo de Quioto [20]. Todavia, nem todos os países têm conseguido cumprir as suas metas e segundo dados do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC) [2] se não existir em esforço adicional, o aumento das emissões de GEE observado nas últimas décadas é expectável que persista. Estima-se que as concentrações atmosféricas excedam os 450 ppm CO<sub>2</sub>eq em 2030, e podem atingir níveis de concentração de 750 até 1300 ppm no ano de 2100, o que resultará num aumento da temperatura média global da superfície terrestre de 3,7 a 4,8°C relativamente a níveis pré-industriais (década de 70).

### 2.1.1 CO<sub>2</sub> nas refinarias

A indústria de refinação de petróleo é uma fonte significativa de emissões de GEE, onde o CO<sub>2</sub> representa quase 98% do total de emissões destes gases nas refinarias. Contabilizando as unidades relacionadas com combustão/fornecimento de energia (por exemplo, permutadores de calor e caldeiras), existem certos processos, como unidades de FCC, unidades de produção de hidrogénio e unidades de recuperação de enxofre que apresentam uma significativa emissão de CO<sub>2</sub> [21]. Por exemplo, o processo de FCC representa cerca de 15-30% do total das emissões de CO<sub>2</sub> numa refinaria [1]. A redução destas emissões nas refinarias tem-se tornado um grande desafio nos dias correntes e várias propostas foram já apresentadas. Chamberlain *et al.* [22] estudaram a possibilidade de combinar a gasificação e/ou a oxidação parcial do coque com a produção de gás de síntese. O primeiro passo seria transformar o coque produzido nas unidades de FCC numa corrente rica em CO e o segundo produzir hidrogénio por meio de reacções *water-gas shift*. O gás de síntese recuperado seria convertido em combustíveis limpos pelo processo de *Fischer-Tropsch*. O restante CO<sub>2</sub> pode ser capturado no local, o que torna a etapa de captura do CO<sub>2</sub> economicamente viável. Este tipo de esquemas têm sido propostos para todos os tipos de coque e têm sido realizados progressos na redução de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CO a partir dos regeneradores de FCC e, de acordo com estas propostas existe uma boa possibilidade de controlar a oxidação parcial e/ou a gasificação do coque produzido [3].

O CCP (*CO<sub>2</sub> Capture Project*) [5] é uma organização de empresas de energia, da qual fazem parte a BP, Chevron, Petrobras e Suncor, que trabalham para promover a captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> nas indústrias de petróleo e gás. Esta organização apresentou um projecto semelhante ao que se pretende realizar neste trabalho. Tradicionalmente, o ar é utilizado para regenerar o catalisador por queima do coque depositado sobre o catalisador durante o processo de conversão. O projecto apresentado pela CCP utiliza oxigénio puro em vez de ar (“oxy-firing process”), onde este será misturado com o CO<sub>2</sub> reciclado proveniente dos gases de combustão e esta mistura reaccional será utilizada na etapa de regeneração dos catalisadores de FCC. Deste modo, mantém-se o balanço térmico e a fluidização do catalisador. Um diagrama simplificado deste projecto pode ser observado na Figura 4.

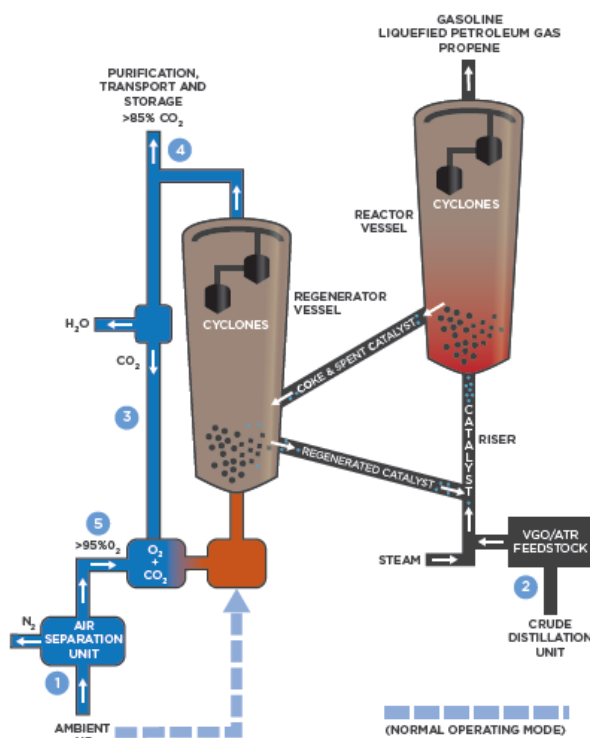


Figura 4. Diagrama simplificado de uma unidade de FCC usando O<sub>2</sub> puro em vez de ar na corrente de entrada do reactor de regeneração. Fonte: Project Factsheet: “oxy-firing” capture technology.

Na Figura 4 destacam-se 5 principais pontos deste projecto. O ponto 1 diz respeito à unidade de separação do ar, onde deve ser efectuada um controlo do excesso de oxigénio nos gases de combustão, resultando numa transição suave e rápida entre ar e oxigénio puro. A diferença das propriedades físicas do N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> desencadeia uma flexibilidade da refinaria quanto à carga utilizada (ponto 2) por meio de dois métodos, permitindo ou um caudal mais elevado de hidrocarbonetos (por exemplo, um caudal 10% mais elevado e que manteria a mesma conversão) ou o processamento de uma carga mais pesada (ou seja, um menor custo de alimentação mantendo o mesmo rendimento). Esta flexibilidade da refinaria ajudaria a diminuir o custo da captura de CO<sub>2</sub>. Quanto ao sistema de reciclagem de CO<sub>2</sub> (ponto 3), revelaram-se potenciais problemas de corrosão, devido à presença de impurezas no gás de combustão, como SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>. Contudo, estes problemas podem ser geridos através de um *design* do equipamento mais

adequado. Neste projecto realizaram-se testes quanto às concentrações das correntes de CO<sub>2</sub> (ponto 4) e O<sub>2</sub> puro (ponto 5). Os testes indicaram que as concentrações de O<sub>2</sub> atingiram os 99,7%. Quanto às concentrações de CO<sub>2</sub>, estas atingiram os 93 a 95%, evidenciando que será necessário uma purificação posterior a este ponto e um programa de testes mais avançado será necessário para optimização do processo. Assim, a partir de uma instalação piloto, mostrou-se que este processo é viável e economicamente competitivo com a tecnologia de pós-combustão em ar [5].

## 2.2 Cracking catalítico em leito fluidizado (FCC)

O processo de *Cracking* Catalítico em leito Fluidizado (FCC) é um dos processos fundamentais numa refinaria. Este é um processo de conversão de fracções pesadas do petróleo, nomeadamente gasóleos de vácuo (VGO) provenientes da destilação a vácuo e/ou resíduos atmosféricos provenientes da destilação atmosférica em produtos de valor acrescentado, tais como gasóleos leves (LCO) e pesados (HCO), gases liquefeitos do petróleo (LPG) e naftas craqueadas [1]. Um dos principais aspectos deste processo é a sua capacidade de ajustar a produção dentro duma refinaria, podendo assim atender às diversas necessidades do mercado. Uma unidade típica de FCC, apresentada na Figura 5, é composta por duas secções principais, uma onde ocorre a reacção e outra onde ocorre a regeneração do catalisador.

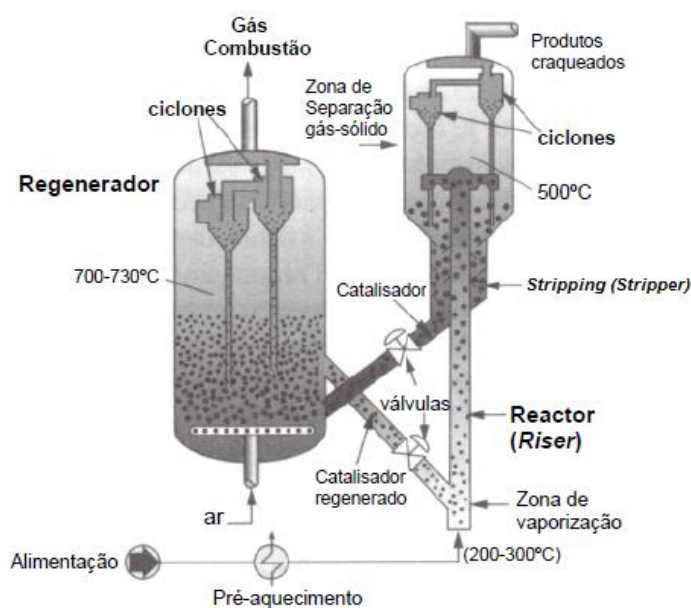


Figura 5. Esquema de uma unidade típica de FCC [23].

A carga (alimentação) é pré-aquecida a 200-300°C e é introduzida na base do *riser*, onde se mistura com as partículas de catalisador quente (680-760°C) provenientes do regenerador. A temperatura da mistura uniformiza-se rapidamente, estabilizando numa gama de temperaturas entre 550 e 570°C. De seguida, ocorre a vaporização e craqueamento da carga o que origina uma grande expansão de volume, que por sua vez provoca uma rápida migração (1 a 3 segundos com uma velocidade de 10-15 m/s) da mistura catalisador-hidrocarbonetos para o topo do *riser*. Durante esta subida, ocorrem as reacções e devido à endotermicidade destas, a temperatura irá

diminuir para valores de 500 a 530°C. Consequentemente, consoante as condições utilizadas no processo e do tipo de carga, cerca de 6 a 10% em peso é transformado em coque, levando à desactivação do catalisador [24]. O catalisador e os produtos da reacção devem ser rapidamente separados para restringir a ocorrência de reacções secundárias indesejáveis e consequente diminuição do rendimento dos produtos. Por esta razão, a extremidade final do *riser*, que termina na zona de separação gás-sólido, suporta um acessório deflector que permite inverter o sentido do fluxo do catalisador e realizar uma primeira separação entre o catalisador e os efluentes gasosos. Os efluentes gasosos são posteriormente conduzidos até um conjunto de ciclones, que têm como principal função a separação das restantes partículas de catalisador. O catalisador recolhido nos ciclones segue depois para a zona de *stripping*. No *stripper*, é injectado vapor sobreaquecido (aproximadamente 150°C) que servirá para eliminar hidrocarbonetos pesados (coque leve) adsorvidos no catalisador por dessorção a 500-520°C. Nesta etapa o tempo de residência do catalisador é de 90 a 200 segundos.

Após o *stripping*, o catalisador com coque é direccionado através de tubos de transferência para a zona de regeneração. No regenerador, por intermédio do ar introduzido na base deste, ocorre a combustão do coque a 680-760°C e a uma pressão de aproximadamente 0,3 MPa, favorecendo a formação de compostos como CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Nesta etapa o tempo de residência do catalisador é de 10 a 15 minutos ao fim do qual regressa ao *riser* através de um segundo tubo de transferência e transportando a energia obtida pela queima do coque. Esta energia permite compensar a energia consumida durante as reacções, as perdas térmicas no reactor e no regenerador, na vaporização da alimentação, na produção do vapor necessário à dispersão da carga, dentro de outros possíveis usos [25] [26].

Contudo, existem sempre perdas inevitáveis de catalisador e este também se vai desactivando devido ao contacto com o vapor de água e as elevadas temperaturas na etapa de regeneração, bem como da deposição de contaminantes metálicos. Este tópico será discutido no capítulo 2.2.1. Por esta razão, é necessário repor o catalisador, numa zona entre o *stripping* e o regenerador. O funcionamento da unidade de FCC é apresentado de forma resumida na Figura 6.

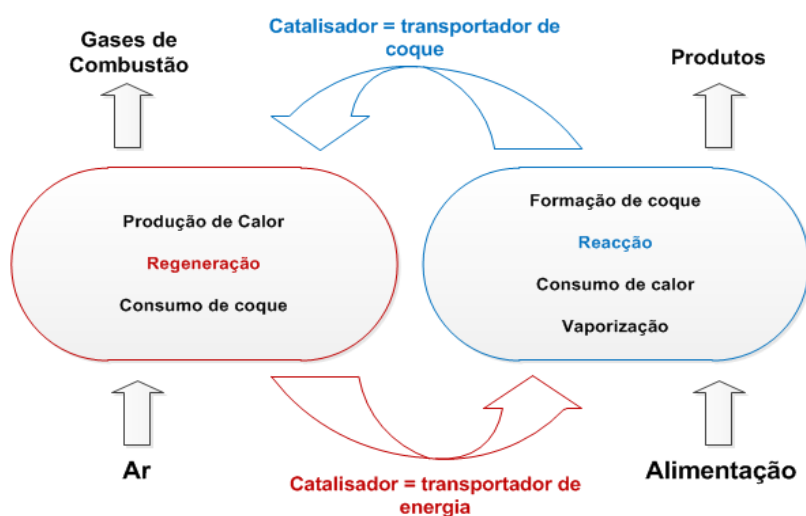


Figura 6. Funcionamento de uma unidade de FCC. Adaptado de [23].

### **2.2.1 Desactivação de catalisadores de FCC**

O catalisador típico de FCC é composto por uma matriz activa e inactiva, por aditivos e por um zeólito (componente principal). A matriz activa é uma fracção não zeolítica cataliticamente activa (alumina ou sílica-alumina mesoporosa de baixa acidez) que permite a circulação das moléculas mais pesadas da carga. A matriz inactiva é constituída por um ligante/suporte (sílica ou sílica-alumina) que tem como função manter a coesão dos diversos elementos e por um diluente, do tipo argila natural (caolinite). Os aditivos podem ser adicionados ao catalisador, e ficam distribuídos de forma dispersa na matriz do catalisador, e podem apresentar diversas funções como a obtenção de uma combustão completa do coque (em  $\text{CO}_2$ ), reduzir as emissões de  $\text{SO}_2$ , entre outros [25]. No entanto, são incapazes de impedir a desactivação de catalisadores.

A desactivação dos catalisadores é um fenómeno inerente aos processos catalíticos e pode ocorrer devido a envenenamento, transformações no estado sólido e incrustações [27]. O envenenamento é causado sobretudo por impurezas na alimentação que se podem adsorver de modo praticamente irreversível nos centros activos entrando em competição com as espécies reagentes, provocando uma diminuição de actividade que pode levar à necessidade de substituir o catalisador. Na categoria das transformações no estado sólido englobam-se as reacções químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes de fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização. Contudo, a desactivação da maior parte dos catalisadores sólidos é devido principalmente à incrustação, que engloba os fenómenos de deposição de produtos secundários da reacção geralmente compostos de carbono, chamados de coque [28] ou de metais sobre os catalisadores, bloqueando os centros activos e/ou cobrindo as entradas dos poros. A composição e a quantidade de coque dependem das propriedades ácidas e da estrutura dos catalisadores bem como da carga processada e das condições operacionais do processo de FCC. Porém, enquanto a regeneração de catalisadores com coque é relativamente fácil de realizar (o coque pode ser removido por combustão, como será discutido no capítulo 2.3), o mesmo não acontece se estes apresentarem depósitos de metais, em que por vezes, a única solução é mesmo a substituição dos mesmos [27].

O processo de regeneração de catalisadores não é tão simples e envolve alguns parâmetros que estão directamente relacionados com a desactivação de catalisadores. Por esta razão, é essencial entender os mecanismos de desactivação de maneira a que se escolham as condições mais apropriadas para esta etapa [29]. Porém, antes de se abordar o processo de regeneração em si, é também importante perceber como se forma o coque e as suas principais características. Este tópico será abordado de seguida.

### **2.2.2 Formação do coque catalítico**

A formação de coque tem um grande impacto no desempenho do catalisador, o que se reflecte em modificações na conversão e na selectividade dos produtos [26], sendo por isso, uma reacção indesejável que envolve hidrocarbonetos e que por sua vez, desactivam o catalisador. No entanto,

desempenha um papel importante na estabilidade térmica da unidade de FCC. Muitos pesquisadores têm estudado os vários mecanismos de formação de coque em catalisadores ácidos, tanto sobre zeólitos [30] [31] como sobre catalisadores de FCC [32]. A formação de coque envolve uma série de reacções consecutivas e o seu mecanismo torna-se mais ou menos complexo dependendo da molécula reagente. Na realidade o próprio processo de formação de coque é um problema multivariável e que não é totalmente compreendido até à data, apesar dos esforços que têm sido feitos nesta área [24] [33] [34]. Na Figura 7 apresenta-se uma série de mecanismos para a formação de coque a partir de diversas moléculas reagentes.

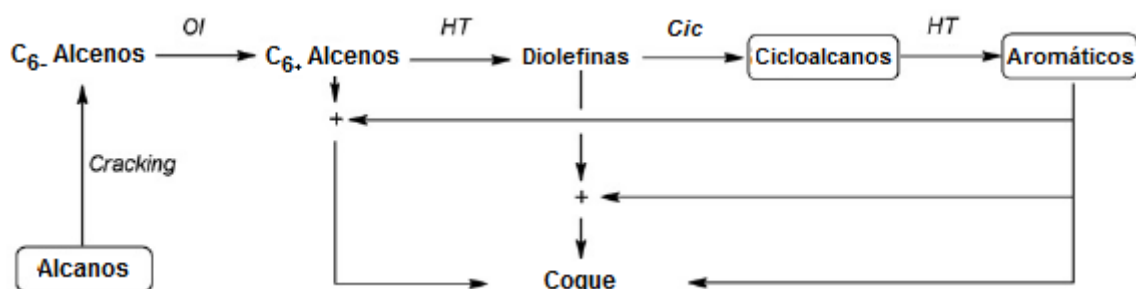


Figura 7. Mecanismos de formação de coque a partir de diversas moléculas. Oligomerização (OI), Transferência de hidrogénio (HT) e Ciclização (Cic). Adaptado de [26].

Observando a Figura 7, conclui-se que os alcanos quando submetidos a *cracking* formam olefinas, que por oligomerização produzem alcenos  $C_{6+}$ . Estes, são precursores efectivos para a deposição do coque [35], e a partir de reacções de transferência de hidrogénio formam diolefinas. As diolefinas por reacções de ciclização formam cicloalcanos que por via de três outras reacções de transferência de hidrogénio formam aromáticos, os quais são posteriormente convertidos em coque. Quanto aos cicloalcanos o mecanismo apenas envolve as duas últimas reacções, isto assumindo que já estão presentes alcenos no reactor, produzidos por *cracking*. Por último, para os aromáticos o mecanismo consiste apenas no passo final, razão pela qual estes compostos normalmente produzem uma quantidade mais elevada de coque. Vários parâmetros podem afectar a formação de coque, como por exemplo, a existência de metais provenientes da carga que são contaminantes de catalisadores, e por sua vez a sua quantidade e o seu tipo, por exemplo, níquel, vanádio, ferro. O níquel catalisa reacções de desidrogenação, aumentando assim os rendimentos em coque e em gás, e detrimento da produção de gasolina. O vanádio conduz à degradação da estrutura zeolítica e como consequência, à diminuição da actividade catalítica [25]. O tipo de catalisador (quantidade de zeólito, estrutura dos poros, tipo de matriz, presença de aditivos) e as condições operacionais, principalmente a temperatura de reacção, também podem afectar a formação de coque [1]. Por exemplo, no processo de FCC, o coque é formado a temperaturas altas, de 500-520°C, pelo que a sua natureza é geralmente composta por poliaromáticos, o que indica que a formação de um primeiro ciclo aromático é essencial nas reacções de formação de coque. Outro ponto a acrescentar é que as olefinas por si só podem reagir para produzir coque, mas o mecanismo da reacção tem de envolver a formação de um ciclo por oligomerização intramolecular e por reacções de transferência de hidrogénio ou reacções de desidrogenação, a fim de produzir um composto aromático [24].

## 2.3 Regeneração de catalisadores

Este trabalho centra-se na etapa de regeneração de catalisador, sendo que esta tem sido intensamente estudada na literatura [35] [36] [37] [38] [39] [40]. Como já foi referido no capítulo 2.2.1 os catalisadores podem ser regenerados removendo o coque através de reacções de oxidação, usando oxidantes como  $O_2$ ,  $H_2O$  ou  $CO_2$ . Contudo, nalguns casos, se a temperatura for muito elevada pode levar à sinterização do metal. Posto isto, os parâmetros que influenciam o processo de regeneração compreendem a taxa de aquecimento durante a combustão do coque, o tempo e o fluido usado durante a regeneração. A taxa de aquecimento durante a combustão é um parâmetro crítico e a temperatura de ignição pode causar um incontrolável aumento na temperatura, visto que a reacção de combustão é altamente exotérmica. A dissipação do calor é uma alternativa para evitar este aumento de aquecimento causado pela ignição, que pode ser significativa para altas razões H/C [29].

O coque, em diversos sistemas catalíticos pode ser caracterizado em relação à sua reactividade com hidrogénio, nomeadamente hidrogenação a temperatura programada (TPH) e oxigénio, ou seja, por oxidação a temperatura programada (TPO). A reacção com dióxido de carbono também tem sido estudada [41]. A gasificação do carbono com hidrogénio requer temperaturas elevadas especialmente para as formas menos reactivas do carbono como grafite. Por outro lado, a reactividade do oxigénio e carbono a baixas temperaturas, torna a técnica de TPO mais apelativa para a caracterização do coque. A partir do TPO é também possível determinar a quantidade total de coque, a razão H/C e a localização do coque depositado nos catalisadores coqueados. Por exemplo, Bayraktar et al. [42] realizaram um trabalho onde caracterizaram o coque de FCC por TPO e concluíram que, a partir do perfil de TPO, este podia ser deconvoluído em quatro picos diferentes referentes a quatro tipos de coque. O primeiro pico, representa a dessorção de hidrocarbonetos ( $340^\circ C$ ). O segundo pico, por volta dos  $439^\circ C$  corresponde ao coque derivado de metais contaminantes, causado sobretudo pela actividade de desidrogenação catalítica de metais como níquel e vanádio. Sabe-se que a área deste pico está relacionada com a concentração dos metais contaminantes. Quanto aos últimos dois picos, formados a  $530$  e  $613^\circ C$  respectivamente, concluiu-se que o primeiro é referente ao coque catalítico produzido na reacção ácida de *cracking* catalítico e o segundo ao coque gráfitico ou tipo grafite. O coque formado a  $530^\circ C$  é mais reactivo com oxigénio que o coque gráfitico, mas menos reactivo que o coque associado aos metais contaminantes. Porém, a concentração de coque catalítico e de coque gráfitico está relacionada com a sua actividade catalítica. Conclui-se, também, que o tamanho dos picos está directamente relacionado com a concentração de cada tipo de coque no catalisador.

Brown e colaboradores [35] [36] publicaram estudos detalhados de TPO para os catalisadores coqueados, propondo um mecanismo para a combustão do coque de FCC. Variando a taxa de aquecimento e a pressão parcial de oxigénio a cinética da oxidação pode ser determinada a partir de simulações dos perfis resultantes. O modelo cinético proposto envolve o seguinte mecanismo da combustão do coque:



Onde  $*C$  é um sítio livre de carbono,  $*C(O_2)$  é um complexo de dióxigénio superficial e  $*C(O)$  refere-se a espécies estáveis de óxidos superficiais. Este mecanismo indica dois possíveis caminhos para a formação de CO e outros dois para a formação de CO<sub>2</sub>. Primeiro, ocorre a formação reversível de complexos de óxidos superficiais não dissociados,  $*C(O_2)$ , tal como enunciado na equação 1, que será um composto intermediário para a formação de CO e CO<sub>2</sub>. As equações 2 e 3 representam duas vias unimoleculares para a formação de CO, e são fundamentais para o mecanismo da combustão do carbono. As duas últimas reacções envolvem colisões bimoleculares  $*C/O_2$  que levam à formação de CO<sub>2</sub>. Note-se que para estas reacções um dos requisitos é a existência de espécies de óxidos superficiais dissociados ou não dissociados na vizinhança do sítio livre de carbono. Contudo, é de referir que este mecanismo é apenas uma proposta, existindo outras para a formação tanto de CO como para CO<sub>2</sub>.

Em relação à cinética das reacções, neste trabalho, sugeriu-se uma reacção de ordem zero para a formação de CO no catalisador de FCC, evidenciando que a concentração de O<sub>2</sub> não influencia a formação de CO. Porém, estes resultados contradizem um trabalho realizado por Kelemen *et al.* [43] onde se estudou a reacção de oxidação do coque sobre grafite para se entender a influência da concentração de O<sub>2</sub>. Neste trabalho, mostrou-se que um aumento da concentração de O<sub>2</sub> leva a uma diminuição da barreira de dessorção do CO, o que conduz a um aumento na formação deste composto. Contudo, é de referir que a diferença pode residir no facto do complexo  $*C(O_2)$ , no catalisador coqueado de FCC, aumentar significativamente a actividade dos carbonos na sua vizinhança ( $*C$ ), enquanto que para grafite o efeito é relativamente menor. Para a grafite a reacção representada pela equação 4 deverá ser independente da formação do intermediário e o CO<sub>2</sub> formar-se-á por reacção directa com a grafite. Quanto à formação de CO<sub>2</sub>, sugeriu-se uma ordem de reacção de 0,75 para o catalisador de FCC. Esta, pode ser explicada pela difusão controlada de adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> no interior dos poros do catalisador [35]. Alguns investigadores têm referido que o CO<sub>2</sub>, apesar de ser um produto primário na oxidação do carbono, reacções do CO com O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e OH podem ser fontes secundárias de CO<sub>2</sub> [44]. No entanto, é de referir que a questão acerca da formação dos produtos primários da oxidação do coque ainda apresenta algumas dúvidas e que estas variam de substrato para substrato.

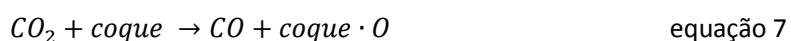


## 2.4 Reacção reversa de Boudouard

A reacção entre o  $\text{CO}_2$  e o carbono do coque é conhecida como reacção reversa de Boudouard (RB). Apesar de estudada desde há muito anos, esta reacção tem merecido especial atenção nestes últimos anos [45] [46] [47] devido à capacidade de produzir elevadas quantidades de CO e ao mesmo tempo consumir  $\text{CO}_2$ , que tal como já foi referido, é o principal promotor das alterações climáticas destas últimas décadas. A reacção RB global é muito endotérmica ( $\Delta H_{298} = 176 \text{ kJ/mol}$ ) e é expressa pela seguinte equação:



Apesar de ser uma grande desvantagem realizar uma reacção altamente endotérmica, há que ter em conta certas considerações termodinâmicas desta reacção, para além do tipo de substrato de carbono utilizado. Assim, Pereira e colaboradores [1] [8] [10] mostraram que a reacção de RB deverá ser melhor representada a partir das diferentes reacções parciais.



A equação 7 diz respeito à primeira formação do CO, sendo que esta é ligeiramente exotérmica em superfícies de grafite [48]. Contudo em superfícies de carbono promovidas com sais de potássio, notou-se que esta reacção seria relativamente endotérmica [49] e está relacionada com o grau de oxigenação do coque, sendo que a reacção será mais endotérmica quanto mais oxigenado for o coque. Nesta reacção, para além de formação de CO também ocorre a oxidação do coque ( $\text{coque} \cdot \text{O}$ ). Este coque oxidado vai-se decompondo levando a formação de CO e  $\text{CO}_2$ , equação 8, contudo, esta reacção é muito endotérmica, visto que envolve a decomposição dos grupos funcionais formados na superfície do coque oxidado [48]. Consequentemente para que este processo seja viável, é necessário que ocorra a queima do coque oxidado com  $\text{O}_2$ , representado pela equação 9 que irá fornecer a energia necessária para que ocorra a decomposição dos grupos funcionais, visto que esta é uma reacção muito exotérmica [50], como se pode observar na Figura 8.

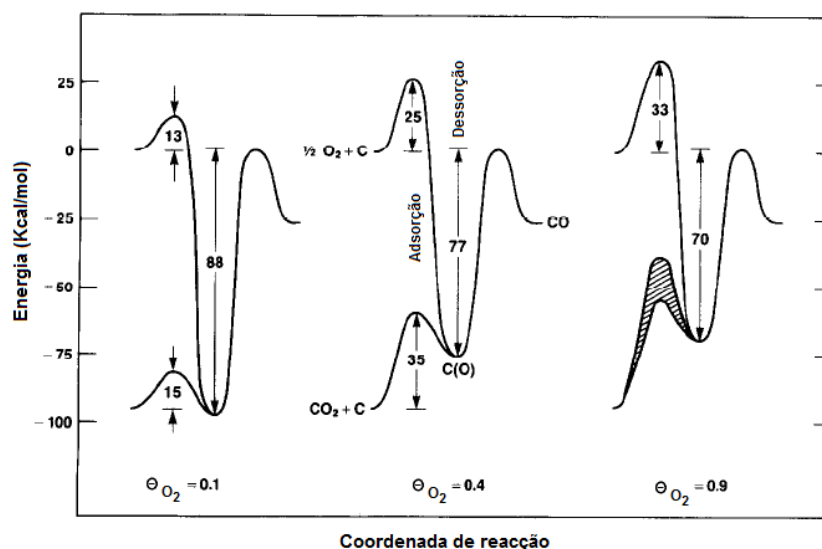


Figura 8. Energia vs coordenada de reacção para diferentes concentrações de oxigénio superficial na reacção entre o CO<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> com superfícies de carbono. Adaptado de [50].

Pela Figura 8 nota-se claramente que a reacção com o O<sub>2</sub> é muito exotérmica, contudo quanto mais oxigenado é o substrato menos exotérmica se torna a reacção. Daqui, conclui-se que apesar do tipo de substrato utilizado ser diferente do estudado neste trabalho, a reacção de RB é muito influenciada pela concentração de oxigénio na superfície, sendo que a reacção é mais favorável para menores concentrações de oxigénio. Outro aspecto a ter em conta, é o facto da adsorção do dióxido de carbono em superfícies de carbono envolver perda de entropia e a entalpia de adsorção ser exotérmica. Logo é favorável em termos termodinâmicos para este processo [48]. Contudo pode apresentar algumas desvantagens, como por exemplo a formação de complexos de furanos, que se formam a partir de reacções sequenciais de CO e coque, e que deve ser evitado [51]. Assim, segundo estas considerações, o processo deverá envolver a reacção parcial do coque com CO<sub>2</sub> e a queima do coque oxidado, permitindo assim manter a unidade sob condições térmicas óptimas. Esta ideia será apresentada mais detalhadamente no capítulo 2.4.2.

Outro aspecto a ter em conta é o equilíbrio da reacção de RB. Um trabalho realizado por Mellor [52] numa superfície de grafite evidencia o equilíbrio entre a formação de CO e CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura, apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Equilíbrio na formação de CO e CO<sub>2</sub> da reacção de RB, sob diferentes temperaturas.

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

Analisando a Tabela 2, é possível verificar que para condições normais do processo de FCC, ou seja temperaturas na ordem dos 750°C, a formação de CO é muito mais favorável face à formação de CO<sub>2</sub>, contudo é sempre bom salientar que este equilíbrio é dependente do tipo de coque utilizado.

### 2.4.1 Caracterização de superfícies de carbono

Como explicado no capítulo anterior a segunda formação do CO (equação 8), envolve a decomposição dos grupos funcionais do coque e/ou superfícies de carbono, sendo por isso importante a sua identificação e quantificação. A estabilidade dos grupos funcionais foi já estudada para a molécula de CO após a reacção entre o CO<sub>2</sub> e o carbono a partir de técnicas de dessorção à temperatura programada (TPD), contudo ainda existem algumas controvérsias [53]. No entanto, destes estudos concluiu-se que existem mais de dois grupos funcionais a serem formados. De facto, diversos grupos têm sido propostos, como lactona, éter, pirona, carbonilo e semiquinona. Outros grupos como ácidos anidridos e grupos epóxidos também foram propostos na gasificação do carbono com O<sub>2</sub>.

Montoya *et al.* [51] estudaram os grupos carbono-oxigénio formados apenas pela interacção do CO<sub>2</sub> com uma superfície carbónica. Nele concluíram que para superfícies pouco cobertas, o CO<sub>2</sub> forma grupos funcionais estáveis com os sítios activos do carbono. Assim, formam-se três grupos funcionais a partir da interacção entre o CO<sub>2</sub> e o carbono: lactonas, heterocíclicos e grupos tipo furanos. Os grupos tipo furanos implicam a dissociação do CO<sub>2</sub> por quimissorção. Também notaram que, à medida que a superfície fica mais coberta, a energia de adsorção de CO diminui em virtude da presença de átomos de oxigénio na superfície e pela formação de novos grupos funcionais, tais como carbonatos.

Outro trabalho realizado por Somorjai e colaboradores [48] acerca da reactividade e cinética do CO e CO<sub>2</sub> sobre superfície de grafite mostra que a adsorção do CO acontece em duas regiões de temperatura. A primeira, entre 125 e 425°C, diz respeito ao grupo carbonilo e a segunda região, entre 725 e 925°C, diz respeito às semiquinonas. Nota-se também que as semiquinonas podem ser formadas tanto da adsorção de CO<sub>2</sub> como de CO. No caso do CO, estas espécies são formadas por meio da incorporação de CO na rede da grafite, enquanto no caso do CO<sub>2</sub> estas são formadas por dissociação do CO<sub>2</sub> e pela transferência de um átomo de oxigénio para a rede da grafite.

Num trabalho mais recente, Almarri e colaboradores [54] [55] caracterizaram a superfície de amostras de carvão activado a partir da técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) e por meio de um espectrómetro de massas para uma possível identificação e quantificação dos grupos funcionais. Os perfis de formação típicos de CO e de CO<sub>2</sub> destas amostras estão apresentados na Figura 9.

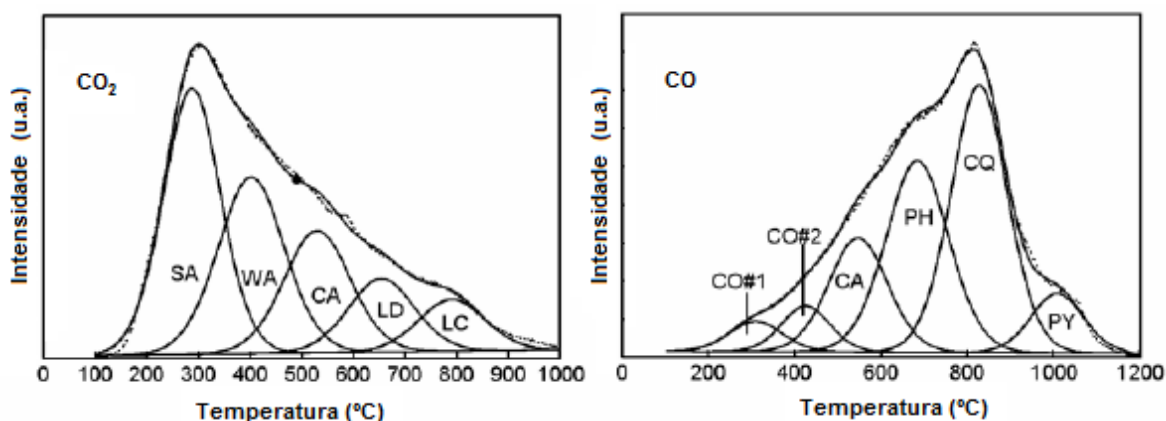


Figura 9. Perfis de formação de CO<sub>2</sub> (esquerda) e CO (direita) numa amostra de carvão activado. Adaptado de [54].

Observando a Figura 9, concluiu-se que o perfil de formação de CO<sub>2</sub> após deconvolução apresenta cinco picos característicos de grupos funcionais. Os picos a 280 e 400°C dizem respeito aos grupos carboxílicos de ácidos fortes (SA) e ácidos fracos (WA), respectivamente. O pico a cerca de 540°C diz respeito à decomposição de grupos anidridos (CA). Os restantes dois picos a 650°C e a 800°C podem ser atribuídos à decomposição de lactonas em diferentes ambientes químicos (LD e LC). Quanto à formação de CO, após deconvolução do perfil é possível observar seis picos. Os primeiros dois, a 300 e 420 °C dizem respeito à decomposição de ácidos fortes (CO#1) e fracos (CO#2). Tal como para o CO<sub>2</sub>, o pico a uma temperatura de aproximadamente 550°C diz respeito a grupos anidridos. De seguida, os picos a 680°C, 800°C e 1020°C dizem respeito a fenóis (PH), carbonilos ou quinonas (CQ) e pirona (PY), respectivamente. Estes resultados apoiam trabalhos realizados por Figueiredo et al. [56] [57], onde se concluiu que os grupos funcionais típicos dos substratos de carbono são grupos ácidos, que incluem ácidos carboxílicos e anidridos, lactonas e fenóis e grupos neutros, como grupos carbonilo, que podem formar estruturas básicas, como grupos de quinona e pirona.

## 2.4.2 Reacção RB no processo de FCC

O procedimento para a reacção RB, tal como enunciado no capítulo 2.4, deve envolver a realização da reacção parcial entre o coque e o CO<sub>2</sub> seguida da queima do coque residual e ou oxidado na presença de oxigénio. Seguindo esta ideia, M. Pereira e colaboradores [1] [10] propuseram que a etapa de regeneração do catalisador de FCC poderá ser dividida em duas etapas de regeneração para um melhor desempenho da reacção RB, de acordo com a Figura 10. Na etapa 1, que contém uma atmosfera muito concentrada em CO<sub>2</sub>, ocorreria a formação de CO a partir de diversos mecanismos, tais como reacção RB, decomposição do coque em CO e a partir da oxidação parcial do coque com O<sub>2</sub>. A reacção RB, nesta etapa, é representada pela equação 7, onde os produtos da reacção são, para além de CO, as espécies de coque oxidado (*coque · O*). O H<sub>2</sub> é formado pela decomposição do coque sob baixa pressão parcial de oxigénio na etapa de regeneração, logo a água que se iria formar nesta etapa ou na segunda etapa será mais baixa, o que diminui os danos causados no catalisador. A outra etapa de regeneração opera a maiores

concentrações de  $O_2$  em  $CO_2$ , de modo a facilitar a reacção entre o coque oxidado e o oxigénio, equação 9, o que irá fornecer a energia para a primeira etapa e para o processo de FCC para além de produzir  $CO_2$ .

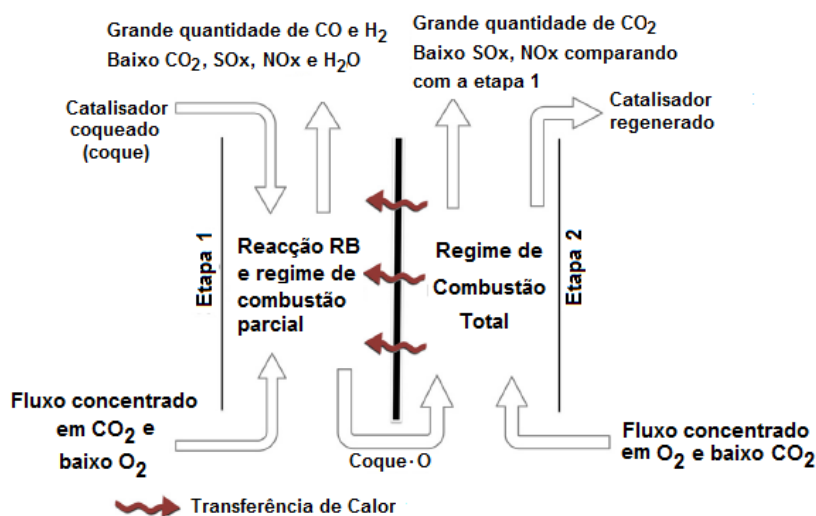


Figura 10. Possível implementação da reacção reversa de Boudouard na etapa de regeneração: processo em duas etapas com uma parede diatérmica. Adaptado de [10].

### 2.4.3 Alumina como suporte

Nos processos catalíticos realizados a elevadas temperaturas, um dos maiores desafios tem sido o desenvolvimento de catalisadores activos, estáveis e selectivos. De modo a se obter uma alta estabilidade térmica em combinação com uma elevada área específica, muitos sistemas catalíticos consistem na deposição de um metal sobre um suporte, como o óxido de alumínio.

Nas últimas décadas, o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), vulgarmente chamado de alumina tem despontado interesse devido às suas propriedades físicas e químicas e à sua elevada aplicabilidade, tanto como catalisador ou suporte destes. Por exemplo, as aluminas têm sido utilizadas como catalisadores ácidos comerciais para promoção da alquilação de fenóis com álcoois. Também são usadas na produção de clorometano a partir do metanol e do  $HCl$ . Contudo, no campo da catálise, o principal interesse nas aluminas é a sua capacidade de ser utilizada como suporte dos catalisadores. Nesta aplicação, a acidez e acido-basicidade são propriedades cruciais, pois implicam uma boa dispersão das espécies activas do suporte. Apesar da simplicidade da sua fórmula química,  $Al_2O_3$ , a alumina consoante o precursor utilizado, o método de preparação e as condições de temperatura impostas durante a calcinação, pode obter diferentes fases cristalinas [58] [59] [60], tal como se pode observar na Figura 11.

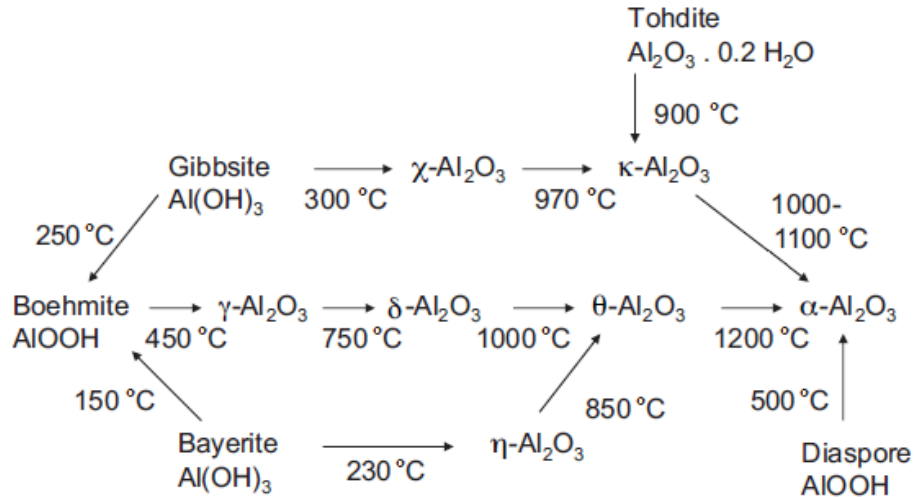


Figura 11. Esquema das principais transformações do hidróxido de alumínio. [58].

Pela Figura 11 é possível observar sete fases cristalinas da alumina. Estas ocorrem devido a transformações térmicas que estão relacionadas com a desidratação do precursor, libertando sob a forma de água, parte dos seus grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). Dentro destas fases, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta destaca-se pela elevada resistência ao calor e à corrosão e resistência mecânica. Contudo as aluminas de transição mais comumente aplicadas na catálise são aquelas que são preparadas a partir da boemita e da bayerita, sendo os produtos após calcinação a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e a  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

O hidróxido de alumínio, denominado por boemita ( $\text{AlOOH}$ ) é um dos precursores mais utilizados da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [61]. A transição da fase da alumina a partir deste precursor, como observável pela Figura 11, segue a seguinte sequência com o aumento da temperatura:  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ , com conseqüente diminuição na área específica. Outro aspecto a ter em conta é a sua estrutura cristalina. Por exemplo, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma estrutura cúbica tipo espinélio, enquanto que a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma estrutura denominada por “corundum”, com um empacotamento denso dos átomos de oxigénio em relação aos átomos de alumínio.

A aplicabilidade da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  deve-se principalmente à sua elevada área específica, à estabilidade mecânica, ao seu baixo custo e à excelente capacidade de interagir com a fase activa. No entanto, a sua capacidade como suporte vai-se tornando menos eficaz a altas temperaturas de reacção, entre 600 a 1000°C, onde se observa uma gradual sinterização com posterior transformação para a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [62], o que se traduz numa acentuada perda de área específica. Porém, estas transformações são muito complexas e dependem da estrutura do precursor, bem como das condições usadas na preparação da alumina e dos métodos de adição dos vários aditivos. Por exemplo muitos aditivos influenciam termodinamicamente a estabilização das aluminas inibindo a sua sinterização e conseqüente mudança de fase e perda de área específica sobretudo na transformação da fase  $\gamma\text{-}\alpha$  da alumina, por via das fases intermédias  $\delta$  e  $\theta$ .

Xue *et al.* [63] investigaram alguns óxidos de metais de transição quanto à mudança na temperatura da transformação da fase  $\gamma$  da alumina. Assim, concluiu-se que de entre os óxidos estudados, o  $ZrO_2$  foi o agente que mais impediu/retardou a reacção, para além do  $B_2O_3$  e  $SiO_2$ , apesar do efeito destes ser menor. Contudo, o mecanismo com que ocorre o impedimento da reacção não está ainda bem explícito e muda consoante o metal utilizado. Por exemplo, no caso do  $ZrO_2$ , sugeriu-se que os precipitados deste composto bloqueiam a interface de reacção da alumina na sinterização e o mesmo mecanismo pode estar associado à supressão da transformação. Por sua vez, também se verificou que existem óxidos que aceleram a reacção, tal como o  $ZnF_2$ .

Noutro trabalho, realizado por Okada *et al.* [64] [65], foram investigados os efeitos de catiões de metais alcalinos e alcalino-terrosos na transição de fase  $\gamma$  para  $\alpha$  da alumina. Quanto aos catiões monovalentes, todos os aditivos atrasaram a temperatura de transição e o seu efeito seguiu a sequência de raios atómicos dos catiões:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs$ . Quanto aos catiões divalentes, concluiu-se que a temperatura de transição variou consoante o catião utilizado, onde o  $Mg^{2+}$  teve pouco ou nenhum efeito sobre a temperatura e os catiões  $Ca^{2+}$  e  $Na^{2+}$  atrasaram a temperatura de transição, estabilizando melhor a alumina. Sugeriu-se que a presença destes aditivos, diminui a concentração de catiões livres e, conseqüentemente, impedem reacções de difusão atrasando a mudança de fase. Concluiu-se também que os aditivos com maior raio atómico mostraram ser mais eficientes na supressão das reacções de difusão e conseqüentemente, atrasam a mudança de fase.

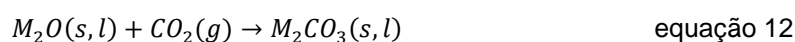
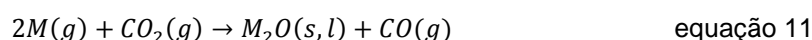
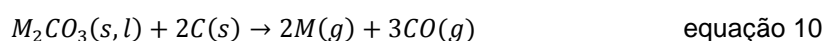
De acordo com a abordagem feita anteriormente e segundo o trabalho de Hu *et al.* [66] o agente estabilizador da alumina deverá incluir de preferência, um metal de terras raras, como o lantânio, e pode incluir ainda qualquer elemento do grupo dos metais alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição ou um segundo elemento do grupo dos metais de terras raras.

#### **2.4.4 Aditivos para promoção da reacção RB**

Os aditivos usados nos catalisadores de FCC, tal como já foi referido, podem ter diversas funções. Neste tópico abordam-se alguns aditivos para a activação de  $CO_2$ , promovendo assim a reacção reversa de Boudouard. As relações ácido-base desempenham um papel crucial quanto à capacidade de adsorção de  $CO_2$ , pois esta molécula possui características tipicamente ácidas e tende a apresentar afinidade por adsorventes com características básicas, como por exemplo metais alcalinos e alcalino-terrosos. Por esta razão, será importante que o suporte contenha características que possibilitem a criação de sítios básicos o que pode suceder por impregnação de sais alcalinos e alcalino-terrosos. Um trabalho realizado por Calvino-Casilda *et al.* [67] mostra que de facto, quando a alumina é impregnada com metais alcalinos, a força dos sítios ácidos do suporte diminui, o que leva ao aumento da basicidade.

Meng Lili *et al.* [68] estudaram o efeito catalítico de sais de metais alcalinos na gasificação de amostras de carvão com  $CO_2$ . Assim,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  e  $K_2CO_3$  foram adicionados ao carvão e

através das suas energias de activação, concluíram que a temperatura de gasificação é um parâmetro importante. Verificaram que o sal de lítio mostrou um efeito catalítico significativamente maior quando comparado com os outros sais em termos de energia de activação e da temperatura de gasificação que ocorre a uma temperatura inferior para mesmas percentagens de conversão do carbono. Por exemplo, para se atingir uma conversão de 50%, no caso do lítio, esta foi atingida a 1035°C, enquanto para o sódio e o potássio a temperatura foi de 1121 e 1141°C, respectivamente. É provável que os sais alcalinos tendam a neutralizar o óxido na superfície ácida do substrato de carbono, o que favorece a formação de complexos de metal alcalino-carbono. Contudo, ainda existem muitas dúvidas em relação ao mecanismo de catálise a partir de metais alcalinos e também quanto ao efeito dos diferentes metais sobre diferentes superfícies de carbono. Por exemplo, Rao *et al.* [69] sugerem que a reacção RB por meio de metais alcalinos é mais provável que ocorra através de um mecanismo cíclico que envolve intermediários gasosos: M(g), CO(g) e CO<sub>2</sub>(g), onde M diz respeito ao metal alcalino. O mecanismo consiste nos três seguintes passos (redução, oxidação e carbonatação), que juntos constituem uma sequência cíclica:



É expectável que as reacções representadas pelas equações 11 e 12 ocorram rapidamente e que a reacção da equação 10 é o passo que controla a velocidade. Note-se que o somatório destas três reacções conduz à reacção global de Boudouard reversa. Concluiu-se neste trabalho que a temperaturas superiores à temperatura de fusão do K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (891°C), este sal apresentou uma actividade catalítica superior ao Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e ao Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, contrariando os resultados obtidos por Meng Lili *et al.* [68] e comprovando que de facto o tipo de substrato de carbono, bem como o tipo de promotor e a temperatura utilizada na gasificação são parâmetros chave para a reacção entre o carbono e o CO<sub>2</sub>.

Um outro trabalho realizado por Walspurger *et al.* [70] mostrou que o potássio promove significativamente a adsorção de CO<sub>2</sub> sobre superfícies como hidrotalcita e alumina. Por exemplo, a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem a presença deste metal, não apresentou qualquer afinidade pela molécula de CO<sub>2</sub>, contudo a mesma alumina promovida por K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, permitiu a adsorção de CO<sub>2</sub>. Contudo, a área específica diminui com o aumento da percentagem de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na carga, tal como era de esperar, pois isso conduz ao bloqueio de poros e da superfície do catalisador. Todos os resultados experimentais mostraram que os iões de potássio interagem fortemente com os centros de óxido de alumínio nos materiais que contêm alumínio, tal como a alumina. Este estudo mostrou que numa superfície de hidrotalcita, o potássio promove os centros activos da alumina, criando sítios básicos que reversivelmente adsorvem o CO<sub>2</sub> a 400°C.

Outro tópico importante é o uso de catalisadores de vanádio para promover reacções de oxidação suaves de hidrocarbonetos na presença de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Quanto ao oxigénio, num trabalho



realizado por Cortez *et al.* [71] observaram-se modificações nas propriedades ácido-base num catalisador de óxido de vanádio suportado em alumina e impregnado com átomos de potássio. Verificou-se que a adição de potássio ao sistema originou sítios básicos superficiais, o que foi atribuído à substituição dos sítios ácidos por sítios básicos nos catalisadores em função da quantidade de potássio adicionada. Esta alteração das propriedades para o caso da reacção em estudo foi favorável pois permitiu uma variação das interações entre os intermediários da reacção e a superfície do catalisador. Em relação ao dióxido de carbono foram utilizados catalisadores de vanádio em vários estudos, destacando-se a desidrogenação do etilbenzeno [72] [73], e verificou-se que sob uma atmosfera de CO<sub>2</sub> se promove a formação de sítios ácidos atribuídos a determinadas espécies reduzidas do vanádio. Como estes estudos se encontram fora do âmbito deste trabalho, não foram mostrados detalhadamente. Ressalta-se o facto de serem poucos os estudos realizados para a reacção do CO<sub>2</sub> com o coque na presença de vanádio ou óxido de vanádio, para além de que os existentes não são totalmente conclusivos quanto ao mecanismo reaccional.

Um trabalho realizado por Pereira dos Santos *et al.* [74] mostra o efeito dos catiões de metais alcalinos sobre espécies de vanádio num suporte de alumina. A partir de um detalhado estudo de XPS, foi possível observar que as espécies de vanádio se encontravam distribuídas em locais próximos ao metal alcalino, neste caso, o potássio e o lítio. Este fenómeno é uma grande vantagem para a activação do CO<sub>2</sub>, pois existe a possibilidade de tanto o potássio como o vanádio participarem na reacção RB, ocorrendo a activação do CO<sub>2</sub> num local próximo destes.

Em contraste com a gasificação do carbono/coque em CO<sub>2</sub> onde os metais alcalinos são adicionados directamente ao carbono, o processo de FCC requer um catalisador próprio onde os promotores são adicionados. Assim, tendo em conta as características dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, modificou-se uma alumina com metais do grupo I (Li, Na, K) e do grupo II (Mg, Ca, Ba) com e sem adição de vanádio e estudou-se o seu efeito na reacção reversa de Boudouard.



## 3 Método Experimental

---

Neste capítulo descrevem-se as metodologias experimentais utilizadas na preparação de catalisadores, formação de coque e nas reacções de regeneração dos catalisadores, com o intuito de especificar os procedimentos práticos de forma elucidativa.

Também se apresenta uma introdução teórica de cada uma das técnicas realizadas para a caracterização dos catalisadores, bem como o equipamento utilizado e as condições operatórias em que foram realizadas.

### 3.1 Preparação dos Catalisadores

Na preparação dos catalisadores foram usados dois métodos: a impregnação a seco e a impregnação húmida. O suporte utilizado foi a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), onde esta foi modificada por metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, com e sem adição de vanádio. As denominações dadas aos catalisadores preparados foram as seguintes:

- $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com lítio e com lítio e vanádio.
- $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com sódio e com sódio e vanádio.
- $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com potássio e com potássio e vanádio.
- $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mg-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com magnésio e com magnésio e vanádio.
- $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ca-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com cálcio e com cálcio e vanádio.
- $\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ba-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisadores preparados com bário e com bário e vanádio.

É de referir que também foi preparada uma amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura e com adição de vanádio, e que serão utilizadas sobretudo para fins comparativos.

#### 3.1.1 Impregnação do suporte

Para a alumina usada como suporte utilizou-se como precursor uma boemita, fornecida pelo laboratório do CENPES. A adição dos metais alcalinos (Li, Na e K) e alcalino-terrosos (Mg, Ca e Ba) no suporte foi realizada usando o método de impregnação a seco, também chamada por impregnação incipiente.

A adição é feita por meio de uma solução aquosa do sal precursor do metal. Foram utilizados os seguintes sais: cloreto de lítio (99% p.a., *Spectrum Chemicals*), cloreto de sódio (99% p.a., *Spectrum Chemicals*), cloreto de potássio (99% p.a., *Spectrum Chemicals*), cloreto de magnésio hexahidratado (98% p.a., *Spectrum Chemicals*), cloreto de cálcio (95% p.a., *Spectrum Chemicals*) e cloreto de bário (99,9% p.a., *Aldrich*). As soluções dos sais precursores foram preparadas de modo a se obter um teor metálico de 5% em peso. Os cálculos efectuados encontram-se no Anexo I. Após a impregnação do suporte, o precipitado foi mantido na estufa durante aproximadamente

12 horas e a 120°C para total evaporação do solvente, sendo posteriormente calcinado na mufla a 800°C durante 20 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

A preparação de catalisadores com vanádio foi realizada pelo método de impregnação húmida. Para a adição deste metal, foi utilizado como precursor o acetilacetonato de vanadila ( $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , 95% p.a., *Aldrich*). Inicialmente diluiu-se o precursor de vanádio em aproximadamente 250 mL de água desionizada e depois foi adicionado ao suporte já impregnado com os metais do grupo I e II num balão de fundo redondo. O teor metálico de vanádio desejado é de 1% em peso, e os cálculos realizados podem ser consultados no Anexo I. De seguida, o balão foi introduzido num rotaevaporador a uma temperatura de 60°C e a uma velocidade de agitação de 60 rpm, durante 2 horas para a dissolução do vanádio no suporte. Ao fim desse tempo, transferiu-se rapidamente a amostra para um gobelé, onde permaneceu numa placa de aquecimento com agitação magnética, até à evaporação do solvente. Por fim, efectuou-se uma secagem na estufa a 120°C durante um período de aproximadamente 12 horas. Após a secagem, calcinaram-se as amostras a 600°C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

### 3.1.2 Formação do coque

Para a formação do coque impregnou-se gasóleo de vácuo (VGO) nos catalisadores preparados, numa proporção de catalisador/VGO de 2:1. De modo a facilitar a dissolução do VGO, foi utilizado como solvente, n-hexano (99% p.a., *Vetec*), e utilizou-se também um equipamento de ultra-som (1510 Branson). De seguida adicionou-se esta mistura à amostra de catalisador e esta foi mantida numa placa de aquecimento a uma temperatura baixa, menor que o ponto de ebulição do solvente, neste caso 68°C, e a uma agitação moderada, de modo a evaporar o solvente. Posto isto, efectuou-se uma secagem na estufa a 120°C por aproximadamente 12 horas. Depois seguiu-se o coqueamento, onde a unidade utilizada se encontra esquematizada na Figura 12.

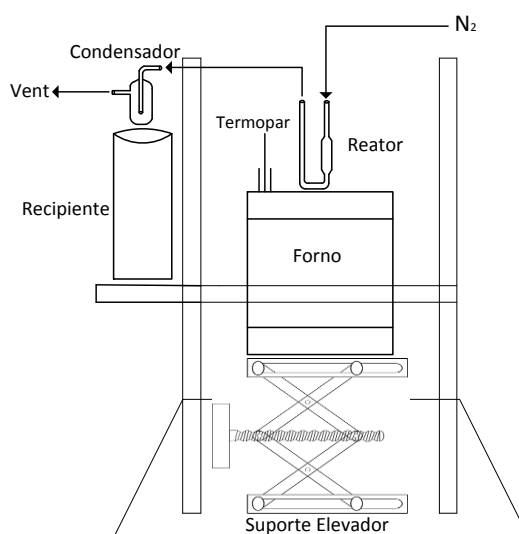


Figura 12. Unidade laboratorial de coqueamento.

A amostra foi colocada num reactor de quartzo em forma de U, sob um caudal de 60 mL/min de azoto. De seguida, aqueceu-se o forno até 530°C e assim que essa temperatura foi atingida, elevou-se o forno até o reactor ficar envolvido neste. A reacção ocorreu durante 15 minutos. O condensador à saída do reactor serviu sobretudo para recolher os produtos condensáveis da reacção, enquanto os produtos gasosos foram direccionados para um *vent*.

### 3.2 Testes catalíticos de regeneração de catalisadores sob diferentes atmosferas

A etapa de regeneração dos catalisadores coqueados foi estudada realizando vários testes catalíticos sob diferentes tipos de atmosfera:

- He puro: analisar a natureza do coque;
- 5% O<sub>2</sub>/He: analisar os perfis de oxidação do coque;
- 10% CO<sub>2</sub>/He: analisar a temperatura a que a reacção RB ocorre.

Estes testes iniciais são importantes para avaliar o desempenho dos catalisadores e assim concluir qual será o melhor catalisador para a promoção da reacção reversa de Boudouard (RB). A unidade utilizada para efectuar estes testes encontra-se esquematizada na Figura 13.

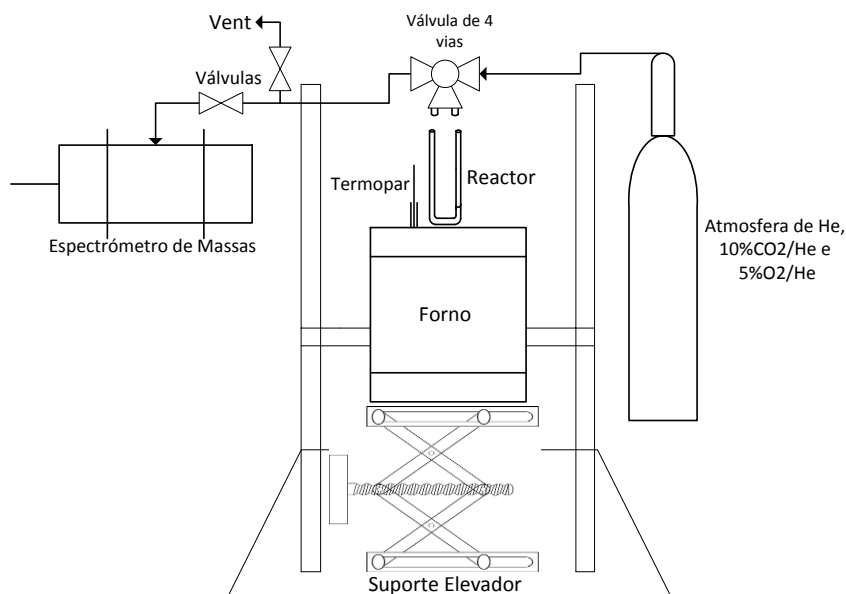


Figura 13. Unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrómetro de massas.

Inicialmente, carregou-se o reactor de quartzo com 100 mg do catalisador coqueado e de seguida o reactor foi aquecido desde a temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob um caudal contínuo de gás (atmosferas mencionadas anteriormente) de 60 mL/min. O sinal correspondente a cada gás foi medido pelo espectrómetro de massas.

Posteriormente, realizaram-se testes numa atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2(1,9\%)/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2(1,9\%)/\text{O}_2(0,8\%)/\text{He}$  com o intuito de diferenciar os produtos da reacção RB na etapa de regeneração do catalisador e dos produtos formados durante a decomposição do coque. Estes apenas foram realizados para os catalisadores que obtiveram um melhor desempenho nos testes iniciais.

A unidade para efectuar os testes sob estas atmosferas foi idêntica à utilizada nas atmosferas dos testes iniciais. Contudo, esta tem conectada uma unidade onde se produziram as atmosferas de carbono marcado isotopicamente, como se pode observar na Figura 14.

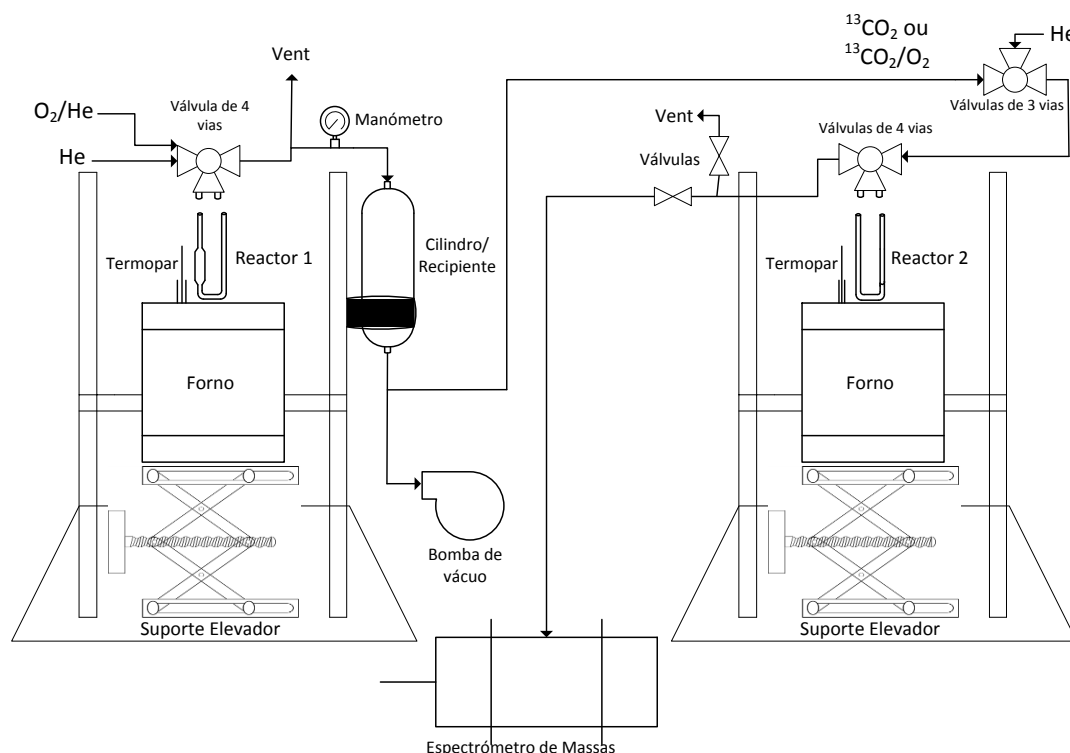


Figura 14. Unidade para produção das correntes de carbono marcado isotopicamente e para os testes sob essas atmosferas criadas.

Para se obter a corrente de carbono marcado isotopicamente utilizou-se o  $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$  (99% p.a., Cambridge Isotope Laboratories, Inc). Num reactor de quartzo em forma de U (reactor 1 da Figura 14), introduziu-se o carbonato de sódio marcado isotopicamente e um inerte, neste caso, alumina (calcificada a  $1000^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), que servirá sobretudo para adsorver o óxido de sódio que se irá formar aquando da decomposição do carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ ), prevenindo assim que o óxido migre para as paredes do reactor o que por sua vez pode conduzir à ruptura do reactor [75]. De seguida, purgou-se o cilindro (usando apenas He) com o auxílio de uma bomba de vácuo localizada na saída deste, puxando os gases presentes na linha. Com o cilindro limpo, aqueceu-se o reactor 1 até  $600^\circ\text{C}$  com uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob um caudal de  $60\text{ mL}/\text{min}$  de Hélio, para remoção da água. É de referir que para a remoção da água é necessário abrir a válvula para o vent. Após esta etapa, o reactor foi aquecido até  $1000^\circ\text{C}$  para promover a decomposição do carbonato e obter a corrente de  $^{13}\text{CO}_2$ , que ficará armazenado no cilindro/recipiente, tal como se pode observar na Figura 14.

Consoante a atmosfera pretendida ( $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ ) encheu-se o cilindro com He ou com  $\text{O}_2/\text{He}$ . Os cálculos referentes às quantidades de massa usadas para a obtenção das correntes de  $^{13}\text{CO}_2$ , bem como das percentagens da mistura de  $\text{O}_2/\text{He}$ , encontram-se no Anexo II.

Preparadas as atmosferas, procedeu-se à realização dos testes catalíticos da reacção entre o coque e o  $\text{CO}_2$ . Assim, carregou-se o reactor 2 com 100 mg da amostra do catalisador coqueado e durante aproximadamente 30 min, fez-se passar um caudal de 60 mL/min de He para remover os gases presentes na linha, como por exemplo, oxigénio. De seguida aqueceu-se o reactor até à temperatura pretendida. Atingida esta temperatura, alterou-se a atmosfera ( $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  ou  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ ) para dar início à reacção, que ocorreu durante 5 min. Nesta etapa, usou-se um caudal de 30 mL/min.

### 3.3 Técnicas de caracterização

Na catálise heterogénea, as caracterizações físico-químicas dos catalisadores têm uma grande importância pois fornecem informações acerca da sua composição, estrutura química, textura e actividade catalítica. Embora a multiplicidade de técnicas de caracterização tornem fácil de observar o que se pretende, é sempre necessário validar os resultados através da combinação de diferentes métodos de caracterização [76].

Apresenta-se, na Figura 15, um resumo das técnicas realizadas.

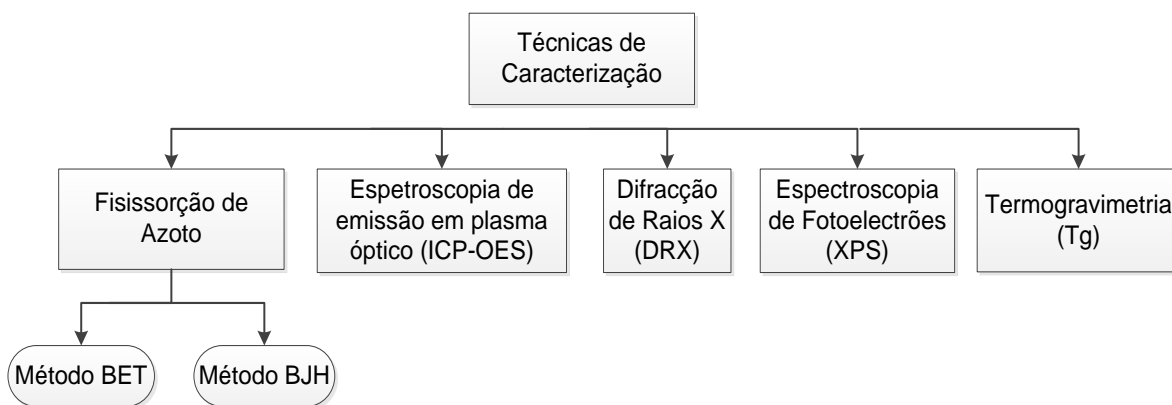


Figura 15. Técnicas de caracterização realizadas neste trabalho.

#### 3.3.1 Fisissorção de Azoto

O termo fisissorção ou adsorção física refere-se ao fenómeno que ocorre quando moléculas de gás aderem a uma superfície de um sólido (adsorvente) a uma pressão menor que a pressão de vapor. Este método é principalmente usado na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como a área específica e distribuição de tamanho de poros [77].

Os poros podem ser classificados segundo a IUPAC em:

- Abaixo de 2 nm – microporos
- Entre 2 and 50 nm – mesoporos
- Maior que 50 nm – macroporos

A interação entre as moléculas de gás adsorvidas e a superfície do sólido são relativamente fracas, da mesma ordem de grandeza das forças de *Van der Waals*, e definitivamente não covalentes ou iónicas [78]. Pode ocorrer formação de mais de uma camada molecular sobre a superfície do adsorvente, devido ao facto de cada espécie adsorvida possuir a capacidade de adsorver uma outra espécie, sendo que a força de adsorção vai diminuindo com o aumento do número de camadas [77] [78]. A quantidade de gás adsorvido,  $n$ , por unidade de massa de adsorvente é dependente da pressão de equilíbrio  $p$ , da temperatura  $T$  e da natureza do sistema gás-líquido. Se o gás tiver abaixo da sua temperatura crítica e o adsorvente se mantiver a uma temperatura constante, então é possível apresentar a seguinte expressão para este sistema gás-sólido:

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \quad \text{equação 13}$$

Onde  $p^0$  é a pressão de saturação do gás à temperatura  $T$ . A relação entre a quantidade absorvida e a pressão de equilíbrio ou pressão relativa a uma temperatura conhecida é assim, a isotérmica de adsorção, que é normalmente obtida por uma representação gráfica de  $n$  vs  $p/p^0$ . O primeiro passo para a interpretação de uma isotérmica de adsorção é a observação da sua forma. A maioria das isotérmicas pode ser agrupada em seis tipos característicos e nos seus ciclos de histerese, tal como se pode observar na Figura 16 [79].

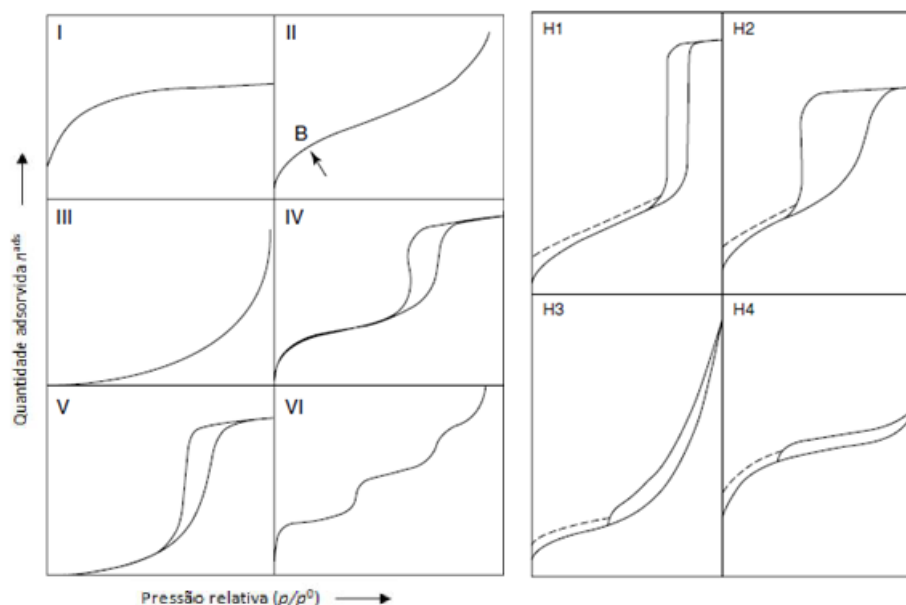


Figura 16. Tipos de isotérmicas de adsorção e associados ciclos de histerese. [79]



Isotérmicas do tipo I reversíveis são obtidas a partir de adsorventes microporosos, tal como zeólitos e carvão activado. O limite de adsorção depende praticamente do volume acessível de microporos, mais do que a área superficial interna. Assim, se o patamar é praticamente plano, significa que a adsorção em multicamadas apenas é possível numa pequena parte da superfície externa [79]. Algumas isotérmicas aparentam ter carácter tipo I, porém exibem ciclo de histerese H4. Tal comportamento está geralmente associado a uma vasta gama de poros semelhantes a pequenas fendas [80].

Isotérmicas do tipo II reversíveis são obtidas através da fisissorção de gases na maioria dos adsorventes não porosos ou macroporosos. A sua forma é o resultado de não existir restrições quanto à adsorção e monocamada-multicamada para altas razões  $p/p^0$ . Se a curvatura é nítida (ponto B da Figura 16, que indica o início da secção quase linear da isotérmica), geralmente significa que a monocamada está totalmente coberta. Uma curvatura mais gradual (isto é, um ponto B menos nítido) significa o aparecimento da multicamada e porventura o começo da adsorção em multicamada. A não reversibilidade de uma pseudo isotérmica do tipo II é manifestada na forma do ciclo de histerese H3. Este tipo de isotérmicas são frequentemente observadas com agregados de partículas em forma de placa (por exemplo, argilas), dando origem a conjuntos de poros não-rígidos [78] [79].

No caso extremo de uma isotérmica do Tipo III, não existe nenhum ponto B, e portanto a monocamada não é identificável. Este tipo de isotérmicas é incomum, caracterizando-se por interacções entre o adsorvente e adsorvato relativamente fracas e onde as moléculas de gás adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis.

Isotérmicas do Tipo IV são características de adsorventes mesoporosos, como por exemplo, geles de óxidos. Neste caso, para baixos valores de  $p/p^0$  a isotérmica é semelhante à do Tipo II, porém a adsorção inicial na monocamada-multicamada nas paredes dos mesoporos é seguida de uma condensação capilar para valores mais elevados de  $p/p^0$ . Uma característica da maior parte das isotérmicas do Tipo IV é o aparecimento de ciclos de histerese H1 ou H2. O ciclo H1 está associado a uma estreita gama de mesoporos uniformes [79]. O ciclo H2 é característico de adsorventes porosos, tal como os geles de óxido já referidos e vidros porosos. Porém, este ciclo não é fácil de interpretar, mas está, normalmente, atribuído a efeitos de percolação dentro dos canais de interligação dos poros e a efeitos de cavitação que ocorrem em poros tipo “garrafas de tinta”, ou seja com secções estreitas no topo e largas na base [78] [79] [80].

Isotérmicas do Tipo V são características de um material que contém mesoporosidade e apresenta uma baixa energia de adsorção, ou seja fraca interacção adsorvente-adsorvato, tal como alguns carvões activados, porém este tipo de isotérmicas não são comuns. Também podem ter associado ciclos de histerese típicos de mesoporos [78].

A isotérmica progressiva do Tipo VI é representativa de uma adsorção multicamada, sobre uma superfície altamente uniforme. A altura do degrau representa agora a capacidade de cada camada adsorvida, ao passo que a nitidez do patamar depende do sistema e da temperatura. Entre os

melhores exemplos de isotérmicas do Tipo VI estão aqueles que são obtidos com argon ou criptônio a baixa temperatura sobre carvões negros [79].

Esta técnica foi realizada no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. A execução desta técnica envolveu uma etapa de desgasificação a uma temperatura de 220°C durante 4 horas. A análise foi efectuada usando azoto líquido.

Para a obtenção da área específica a partir das isotérmicas utilizou-se o método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e o método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) foi usado para determinar o volume dos poros e a distribuição do diâmetro médio dos poros.

### 3.3.1.1 O método BET

O método BET [79] corresponde essencialmente a uma extensão da equação de Langmuir para a adsorção em multicamada. Assim, o conceito de Langmuir da monocamada ideal foi alargado para incluir a formação de tanto um número finito como infinito de camadas adsorvidas. Este método assume que as moléculas na primeira camada se comportam como sítios para a adsorção de uma segunda camada de moléculas, sendo que a energia libertada na formação da primeira camada é típica de cada sistema. As energias libertadas na segunda e seguintes camadas são mais fracas que a da primeira camada e assume-se que são constantes e iguais à energia de liquefacção.

A forma original da equação de BET é a seguinte:

$$\frac{V}{V_{camada}} = \frac{C \cdot a}{(1-a)[1+(C-1)a]} \quad \text{equação 14}$$

onde  $a = \frac{P}{P_V}$

Sendo que  $V$  é o volume de gás adsorvido à pressão  $P$  e à temperatura  $T$ ,  $V_{camada}$  é o volume de gás adsorvido necessário para a formação da monocamada,  $P_V$  é a pressão de vapor do gás à temperatura  $T$  e  $C$  é uma constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefacção do gás dada pela equação:

$$C = \exp[(q_a - q_L)/RT] \quad \text{equação 15}$$

Onde  $q_a$  é o calor de adsorção da primeira camada e  $q_L$  é o calor de liquefacção. Para valores de  $C$  elevados, a isotérmica aproxima-se de uma de Tipo II e mais rigoroso será o cálculo da área específica.

Linearizando a equação 14:

$$\frac{a}{V(1-a)} = \frac{1}{C \cdot V_{camada}} + \frac{C-1}{C \cdot V_{camada}} \cdot a \quad \text{equação 16}$$

Representando  $\frac{a}{V(1-a)}$  em função de  $a$  torna-se possível obter o volume  $V_{camada}$ , a partir da isotérmica de fisissorção. O número de moléculas,  $n$ , necessário para a formação da monocamada é dado por:

$$n = V_{camada} \frac{N_A}{V_M} \quad \text{equação 17}$$

Onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $V_M$  o volume molar nas condições PTN. A área específica foi calculada usando a seguinte equação:

$$S_{BET} = n \cdot \alpha \quad \text{equação 18}$$

Onde  $\alpha$  é a área ocupada por uma molécula de adsorvato, sendo que para uma molécula de Azoto a área projectada é de 0,162 nm<sup>2</sup> a 77K.

Estas equações são válidas para a maioria dos casos porém devem ser consideradas algumas observações acerca deste método. Por exemplo, podem ser utilizadas outras moléculas inertes, como kriptón e árgon. A zona de validade da equação BET é restrita a uma parte da isotérmica, normalmente para valores de  $a$  entre 0,05 e 0,3. Para valores superiores observam-se importantes desvios devido à formação de multicamadas e/ou condensações nos poros; para valores inferiores, a quantidade adsorvida é tão pequena que o erro associado à sua quantificação é muito elevado. Não são válidas para materiais microporosos e combinações de micro, meso e macroporos, como os zeólitos e carvões activos.

### 3.3.1.2 O método BJH

O método BJH é um método usado para o cálculo da distribuição do tamanho de poros a partir de isotérmicas experimentais. Este método assume que os poros apresentam forma cilíndrica e que a quantidade de adsorvato em equilíbrio com a fase gasosa é retida pelo adsorvente por dois mecanismos: adsorção física sob a parede do poro e condensação capilar no interior deste. A equação de Kelvin modificada, equação 19, serve de base para este método.

$$r_k = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad \text{equação 19}$$

Onde  $r_k$  é o raio de Kelvin,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $V_M$  é o volume molar,  $R$  a constante dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura,  $p$  a pressão no equilíbrio e  $p^0$  a pressão de saturação.

Para poros cilíndricos, o raio do poro,  $r_c$ , é dado por

$$r_c = r_k + t \quad \text{equação 20}$$

Sendo que  $t$  corresponde à espessura da camada adsorvida presente no poro. O método BJH baseia-se no esvaziamento teórico dos poros durante numa redução gradual de  $p/p^0$ . A distribuição do tamanho dos poros é normalmente expresso numa forma gráfica,  $\Delta V/\Delta d$  vs.  $d$ , sendo que  $\Delta V/\Delta d$  é a variação do volume dos poros pela variação do diâmetro dos poros,  $d$ .

### **3.3.2 Espectroscopia de emissão em plasma óptico (ICP-OES)**

A espectroscopia de emissão em plasma óptico é uma das ferramentas mais utilizadas para a determinação da quantidade de metais numa grande variedade de amostras. Esta técnica é baseada na emissão espontânea de fótons a partir de átomos e iões que foram excitados num gerador de radiofrequência, onde Árgon é o elemento mais usado para criar o plasma. Amostras líquidas ou gasosas podem ser directamente injectadas no instrumento, porém, amostras sólidas requerem tratamento, usando por exemplo técnicas de extracção, para que o analito fique presente em solução. A solução da amostra é convertida num aerossol e direccionada para o canal central do plasma.

O plasma indutivamente acoplado (ICP) sustém uma temperatura de aproximadamente 10000 K, portanto, o aerossol é rapidamente vaporizado. Os elementos de análise são libertados na forma de átomos livres na sua forma gasosa, e posteriormente, as colisões com o plasma fornecem uma energia adicional, promovendo os átomos para os seus estados excitados. Neste estágio, existe sempre energia suficiente para converter os átomos em iões e conseqüentemente promover os iões para os estados excitados. De seguida, ambas as espécies do estado excitado atómico e iónico relaxam até ao estado fundamental através da emissão de um fóton. Esses fótons apresentam energias características que são determinadas pela estrutura da energia quantizada do nível para os átomos e iões. Assim, os comprimentos de onda dos fótons são usados para identificar os elementos que lhes deram origem. A região do ultravioleta e visível do espectro electromagnético (160-800 nm) são os mais utilizados para análise de espectrometria atómica. De referir, também, que o número total de fótons é directamente proporcional à concentração desse elemento na amostra em estudo [81].

As análises ICP-OES do suporte e dos catalisadores modificados com lítio, sódio, magnésio e cálcio sem e com adição de vanádio foram realizados por um laboratório externo.

### **3.3.3 Difracção de Raios X (DRX)**

A difracção de raios X pelo método de pós é uma técnica que não se aplica apenas à determinação da estrutura cristalina dos materiais, é também utilizada para identificar as fases de uma amostra, para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalites e da cristalinidade de um material [82].

Nesta técnica, um feixe de raios X incide sobre a amostra e este interage com a matéria porque produzem oscilações nas cargas que a compõem, originando o fenómeno de difracção. Ao oscilar, a carga também produz radiação, que é espalhada em todas as direcções, sem perda de energia pelos electrões de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Desta forma, a radiação X espalhada será totalmente influenciada pela distribuição dos electrões no material [77].

Se os átomos se arranjam de maneira sistemática (como numa estrutura cristalina), apresentando planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, pode verificar-se que as relações de fase entre os

espalhamentos se tornam periódicas e que os efeitos dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Ao se considerarem dois ou mais planos cristalinos, as condições para que ocorra difracção de raios X vão depender da diferença do caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda incidente. Esta condição obedece à lei de *Bragg*, que para difracção de raios X e para planos de distância reticular “d”, é expressa pela seguinte equação:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{equação 21}$$

Onde,  $n$  corresponde a um número inteiro (ordem de difracção),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de *Miller*) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de *Bragg*, cuja direcção é onde se observa o máximo de difracção. Pela lei de *Bragg* é possível avaliar os espectros de difracção e determinar a distância entre os planos do cristal e a orientação em relação ao feixe incidente.

As análises de difracção de raios X do suporte e de todos os catalisadores preparados foram realizadas num equipamento Rigaku Ultima IV através do método dos pó. Este equipamento utiliza radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,542 Å), voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. As análises foram realizadas segundo uma variação do ângulo  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $80^\circ$ , usando um passo de  $0,02^\circ$  com uma velocidade de  $10^\circ/\text{s}$ .

### 3.3.4 Espectroscopia de Fotoelectrões de raios X (XPS-ESCA)

A espectroscopia de fotoelectrões de raios X (XPS ou ESCA, espectroscopia de fotoelectrões para análise química) usa o efeito fotoeléctrico para obter informações acerca da composição química e da estrutura da superfície de uma amostra de referência.

O efeito fotoeléctrico começa quando fotões de elevada energia atingem um material, com energia  $h\nu$ , provocando a emissão de electrões (fotoelectrões) com energia cinética,  $E_c$ , caso o fotão possua uma energia maior que a energia de ligação dos electrões. A energia cinética do electrão é dada pela lei de *Einstein*:

$$E_c = h\nu - E_b \quad \text{equação 22}$$

Onde  $h\nu$  é a energia do fotão e  $E_b$  a energia de ligação dos electrões. Se o fotão incidente for suficientemente energético, diferentes níveis na amostra serão ionizados e, portanto, um espectro de picos é gerado, a partir da contagem dos electrões detectados em cada nível de energia  $h\nu < E_c$  [77] [83].

A partir da especificidade das energias de ligação do elemento e da relação entre a intensidade dos picos dos fotoelectrões e da concentração do respectivo elemento é possível obter uma informação quantitativa [83]. A forma e a posição do pico fornecem informação acerca do ambiente químico de cada elemento. É de referir que, a análise de XPS é sobretudo uma análise à superfície, pois apenas os electrões que deixam a superfície sem perder uma quantidade de energia significativa chegam ao detector [77].

A técnica de XPS foi realizada num equipamento ThermoScientific modelo Escalab 250 XI. Utilizou-se uma radiação monocromática de AlK $\alpha$  com uma energia de 1486,6eV e a uma pressão de  $1 \times 10^{-9}$  mbar. Primeiro, efectuou-se um *survey* para analisar qualitativamente os elementos presentes na superfície do catalisador usando uma energia de passo 100eV e um passo de 1eV. Para a análise elementar, o analisador foi executado com uma energia de passo de 25eV e um passo de 0.05eV.

### 3.3.5 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que a massa dum amostra é registada continuamente como uma função de temperatura ou de tempo durante o aquecimento com temperatura programada. Esta técnica, além de permitir determinar a perda de massa, permite identificar mudanças de fase que ocorrem em diferentes temperaturas. Neste trabalho efectuaram-se medidas de termogravimetria para se estimar a percentagem de coque contido nas amostras dos catalisadores coqueados e após regeneração. Contudo, a informação obtida por métodos termogravimétricos é limitada porque uma variação de temperatura pode provocar uma variação na massa do analito. Logo, estão limitados a reacções de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção [77] [84].

As medidas de termogravimetria foram realizadas num equipamento TG-IRIS da Netzsch onde se introduziram cerca de 10mg da amostra em cadinhos de alumina. Inicialmente aqueceu-se a amostra sob um fluxo de N<sub>2</sub> de 35°C até 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a temperatura foi mantida a 250°C durante 30 min. Após esse tempo, aqueceu-se a amostra até 700°C mudando a atmosfera para ar sintético, mantendo a 700°C durante mais 30 min.

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos, os resultados da caracterização dos catalisadores e de seguida os resultados dos testes catalíticos, bem como a sua análise e discussão.

### 4.1 Fisissorção de Azoto

Em relação à fisissorção de azoto começa-se por apresentar os resultados obtidos das áreas específicas, do volume de poros e diâmetro dos poros do suporte e dos catalisadores sem e com adição de vanádio, na Tabela 3. A área BET foi determinada usando a equação 18 e o volume e diâmetro dos poros foram determinados pelo método BJH tal como mencionado no capítulo 3.3.1.1 e 3.3.1.2.

Tabela 3. Área específica, volume e diâmetro dos poros do suporte e de todos os catalisadores em estudo.

Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$d_p$ ( $\text{Å}$ )	Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$d_p$ ( $\text{Å}$ )
$Al_2O_3$	127	0,43	118	$V/Al_2O_3$	122	0,44	131
$Li/Al_2O_3$	48	0,23	174	$Li-V/Al_2O_3$	46	0,22	182
$Na/Al_2O_3$	131	0,36	108	$Na-V/Al_2O_3$	134	0,36	96
$K/Al_2O_3$	149	0,37	88	$K-V/Al_2O_3$	148	0,38	88
$Mg/Al_2O_3$	110	0,34	109	$Mg-V/Al_2O_3$	112	0,35	112
$Ca/Al_2O_3$	104	0,36	122	$Ca-V/Al_2O_3$	105	0,36	123
$Ba/Al_2O_3$	138	0,39	102	$Ba-V/Al_2O_3$	134	0,38	100

Analisando a Tabela 3, verifica-se que a área BET é semelhante para todos os catalisadores excepto para os catalisadores de lítio. Os resultados sugerem que tenha existido uma alteração na estrutura da alumina quando modificada com o lítio. Geralmente, quando a alumina é modificada por metais alcalinos ou alcalino-terrosos, a área BET diminui, sobretudo devido ao bloqueio dos poros da alumina. Contudo, nota-se que neste caso alguns catalisadores apresentam uma área BET superior à do suporte, o que pode ser explicado pela estabilização da alumina por parte dos metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Este fenómeno será discutido no capítulo 4.3.

Acerca dos resultados do volume dos poros, nota-se que este é semelhante para todos os catalisadores, excepto, mais uma vez, para os catalisadores de lítio. Pelo diâmetro dos poros, é possível afirmar que os poros de todos os catalisadores apresentam valores típicos de mesoporos.

Para não sobrecarregar o trabalho, as isotérmicas de todos os catalisadores e as distribuições do volume dos poros, podem ser consultadas no Anexo III e IV. Contudo, para fins ilustrativos, apresentam-se nas Figura 17 as isotérmicas de adsorção e dessorção do suporte e dos catalisadores  $V/Al_2O_3$ ,  $Li/Al_2O_3$  e  $Li-V/Al_2O_3$ .

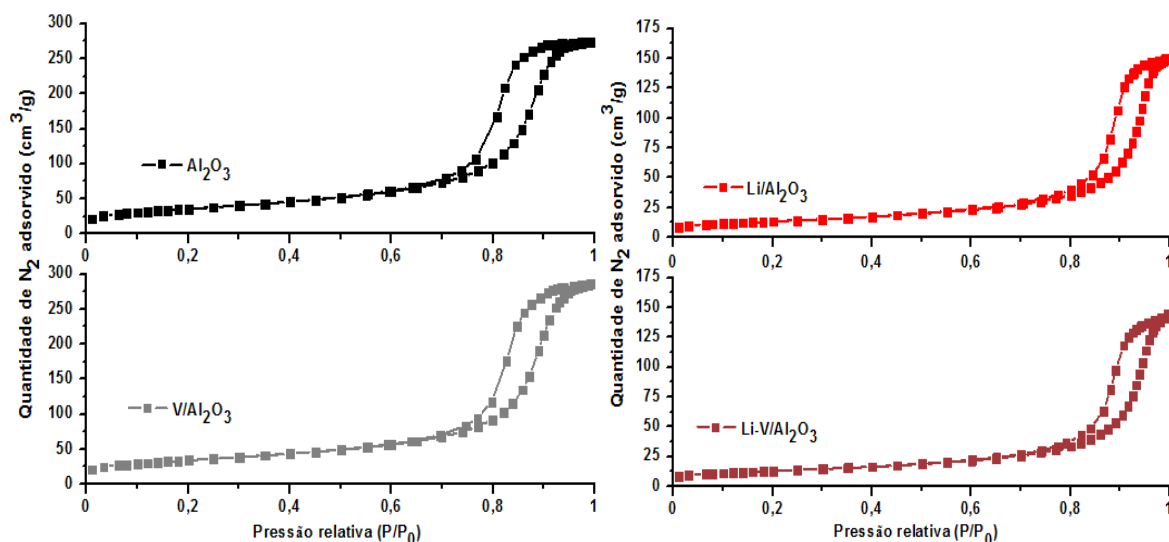


Figura 17. Isotérmicas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do suporte e dos catalisadores  $V/Al_2O_3$ ,  $Li/Al_2O_3$  e  $Li-V/Al_2O_3$ .

Observando a Figura 17 e o Anexo III e IV, conclui-se que o suporte e todos os catalisadores preparados apresentam um perfil próprio de isotérmicas do tipo IV, que são características de adsorventes mesoporosos, comprovando os valores do diâmetro dos poros. Na Figura 18 apresenta-se a distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros do suporte e dos catalisadores  $V/Al_2O_3$ ,  $Li/Al_2O_3$ ,  $Li-V/Al_2O_3$ .

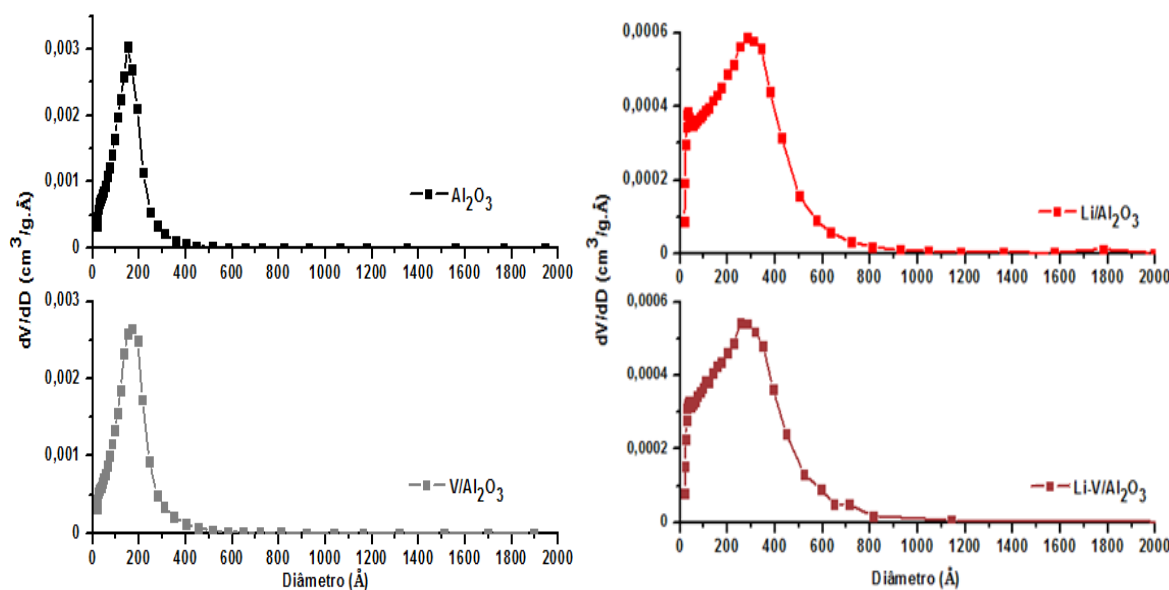


Figura 18. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com lítio.

Analisando a Figura 18 e o Anexo III é possível observar que para o caso do lítio os poros estão distribuídos para valores mais elevados em relação aos outros catalisadores e aos do suporte, comprovando mais uma vez o que já foi mencionado. Cabe ressaltar que os catalisadores de lítio apresentam valores algo deslocados dos outros e que é necessário a utilização de outras técnicas de caracterização para melhor entender este fenômeno.



## 4.2 Espectroscopia de emissão em Plasma óptico (ICP-OES)

Os resultados obtidos por espectroscopia de emissão em plasma óptico (ICP-OES) estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Teor metálico em peso dos metais nos catalisadores modificados por lítio, sódio, magnésio e cálcio.

Catalisador	Metal (%p/p)	Catalisador	Metal (%p/p)	V (%p/p)
Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,69	0,93
Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,67	0,87
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64	0,88
Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72	Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24	0,78

Observa-se que os catalisadores com e sem vanádio apresentam valores semelhantes quanto à quantidade de metal na sua constituição, mostrando que não ocorreu nenhuma alteração na estrutura da alumina após a impregnação com vanádio. Tais dados mostram que os catalisadores podem ser comparados entre si. Quanto ao vanádio, os valores estão dentro do esperado, ou seja, aproximadamente 1% em peso. Contudo, a quantidade de metal alcalino ou alcalino-terroso apresenta valores abaixo do esperado, porém isto pode ser explicado pelo elevado tempo na etapa de calcinação do suporte impregnado com o metal, ou seja, 20 horas, e também a temperatura usada, 800°C, superior ao ponto de fusão dos sais promotores. A temperatura e o elevado tempo promovem a vaporização do metal, o que explica a diminuição do valor do teor metálico. Um trabalho realizado por Sams *et al.* [85] mostra que uma significativa quantidade de potássio no catalisador é perdida por vaporização quando amostras de carbono são aquecidas até 800°C, comprovando o que foi sugerido como causa da menor percentagem de metal nos catalisadores.

## 4.3 Difraccção de Raios X (DRX)

Como já foi referido, para a alumina usada como suporte utilizou-se como precursor uma boemita. Na Figura 19, apresenta-se o difractograma da amostra de boemita bem como as linhas de difracção típicas da boemita (JCPDS 74-1895).

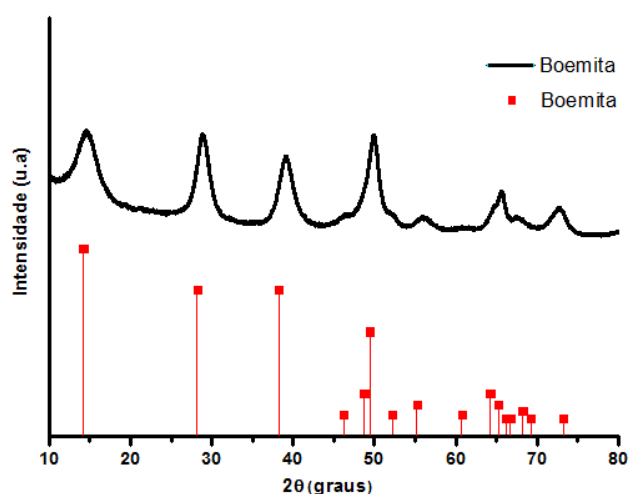


Figura 19. Difractograma da boemita e linhas de difracção da boemita a vermelho (JCPDS 74-1895).

Analisando a Figura 19 é possível confirmar que o precursor é de facto uma boemita, pois as linhas a vermelho identificam-se com os picos da amostra de boemita analisada.

O difractograma da alumina pura obtida a partir da boemita e as linhas de difracção típicas da  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 46-1131) e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 10-0425) encontram-se na Figura 20.

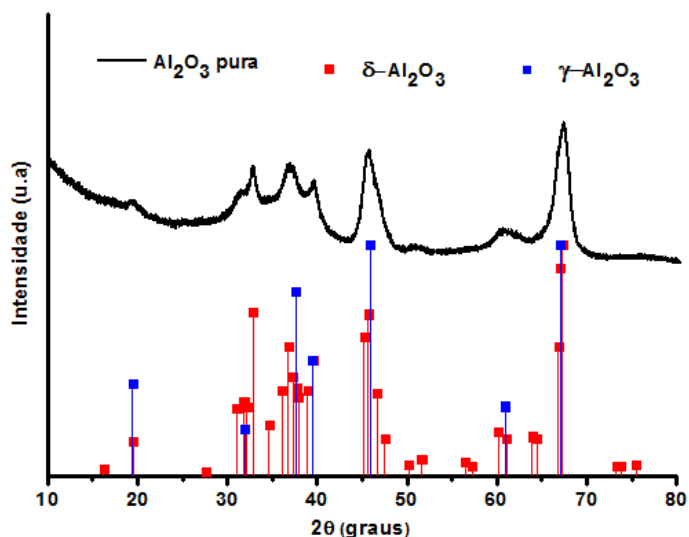


Figura 20. Difractograma da alumina pura e linhas de difracção da  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 46-1131) e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JPCDS 10-0425).

Observando a Figura 20, conclui-se que a boemita após tratamento térmico mudou a sua estrutura cristalina, exibindo a fase  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta fase é a esperada quando a boemita é calcinada numa gama de temperaturas de 700-800°C [59] [74]. A boemita foi calcinada nesta temperatura, pois definiu-se uma temperatura de 800°C para a calcinação dos catalisadores, de maneira a que ocorra a fusão dos metais alcalinos e alcalino-terrosos. Porém, não se pode excluir totalmente a presença da fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Um trabalho realizado por Boumaza *et al.* [86] acerca da transição das fases da alumina partindo de uma boemita, mostra que para condições semelhantes de temperatura e tempo às efectuadas neste trabalho, o difractograma da alumina pura evidencia uma mistura entre as fases  $\delta$  e  $\gamma$ .

Os difractogramas obtidos para o suporte e catalisadores sem adição de vanádio apresentam-se na Figura 21.

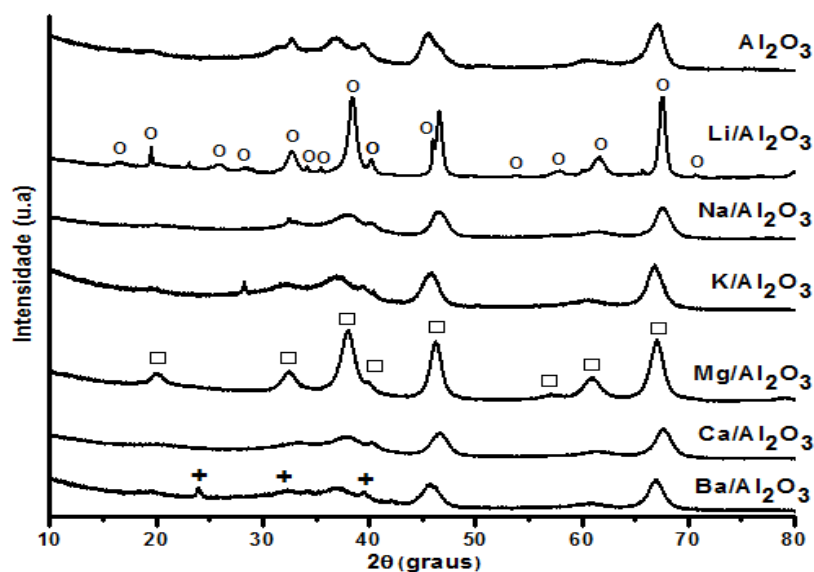


Figura 21. Difractogramas do suporte e catalisadores preparados sem adição de vanádio (O-LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, □- MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, +-BaCl<sub>2</sub>).

Por análise da Figura 21 e da Figura 50 do Anexo V, é possível observar que o catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a formação do composto LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> durante a calcinação (as linhas de difracção características deste composto estão devidamente identificadas na Figura 21). Este composto adopta uma estrutura tipo espinélio, onde o lítio apresenta uma coordenação octaédrica [87]. No difractograma do catalisador Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observou-se a formação do composto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, também conhecido por espinélio (ver Figura 51 do Anexo V). Segundo Dieuzeide *et al.* [88] a formação deste composto pode ser atribuída à forte interacção entre o Mg e alumina a altas temperaturas de calcinação. Para o catalisador Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> os picos nos ângulos 23°, 33° e 39° são respectivos ao sal precursor do metal, BaCl<sub>2</sub> (ver Figura 52 do Anexo V).

Quando comparados com o difractograma da alumina pura, que apresenta uma mistura das fases  $\gamma$  e  $\delta$ , os catalisadores Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas apresentam a fase  $\gamma$  da alumina. Este fenómeno é devido aos metais alcalinos e alcalino-terrosos, que aumentam a estabilidade da alumina contra a mudança de fase e perda de área específica [58] [64] [65] [66]. Devido a este facto, a alumina não transitou para a fase  $\delta$ .

Os difractogramas obtidos para os catalisadores com adição de vanádio apresentam-se na Figura 22.

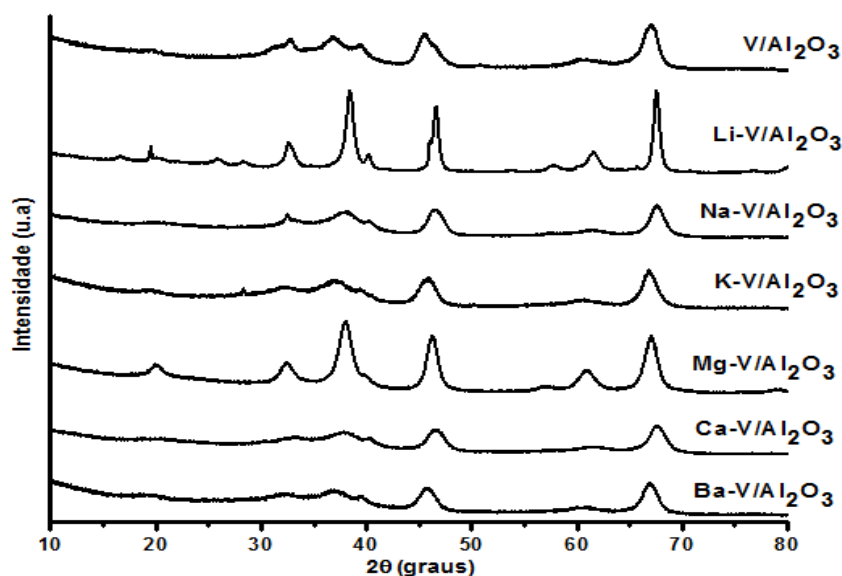


Figura 22. Difractogramas dos catalisadores preparados com adição de vanádio.

Observando a Figura 22, é possível verificar que adicionando vanádio aos catalisadores, não ocorre mudança na estrutura da alumina em comparação com os catalisadores sem a presença deste metal. A única alteração que se consegue observar é que no caso do catalisador de alumina modificada com bário, o pico referente ao cloreto ( $2\theta=23^\circ$ ) desaparece. Isto já foi também observado em catalisadores modificados por metais do grupo I e II, onde a adição de vanádio provoca a eliminação dos picos de difração relativos ao cloreto do respectivo metal [74].

#### 4.4 Espectroscopia de Fotoelectrões de raios X (XPS-ESCA)

A técnica de XPS foi realizada apenas para os catalisadores Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e permitiu calcular a distribuição atômica de cada elemento na superfície dos catalisadores. Cabe ressaltar que a técnica de XPS é uma técnica de superfície e que os dados contabilizam as camadas mais superficiais, sendo utilizados apenas como referência para o comportamento do catalisador.

Na tabela seguinte, encontram-se as áreas obtidas para cada elemento e as respectivas correções de acordo com o factor de sensibilidade do aparelho para cada elemento. Somando todas as áreas normalizadas foi possível calcular a distribuição atômica de cada elemento na superfície dos catalisadores Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lembra-se que a técnica de XPS é uma técnica de superfície. Foram também determinadas as razões Li/Al, V/Al e V/Li obtida por este método e compararam-se com as mesmas razões obtidas pelo método de ICP. Estes resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Percentagens dos compostos na superfície do catalisador e suas razões atômicas.

Composto	Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al	54,9 %	64,6 %	60,1 %
O	38,0 %	35,0 %	34,3 %
Li	6,9 %	-	5,6 %
V	0,2 %	0,4 %	-
Razões			
Li/Al	0,125	-	0,093
V/Al	0,004	0,005	-
V/Li	0,033	-	-

A razão entre o vanádio e o lítio obtida por XPS foi de 0,03 enquanto que a calculada com base na composição do catalisador, ou seja, pelos resultados de ICP foi de 0,5. Assim, é possível concluir que apenas uma pequena quantidade de vanádio se encontra na superfície. Por sua vez, a razão entre V/Al no catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 0,004, enquanto que no catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toma o valor de 0,005. O facto de esta última ser maior pode indicar que o vanádio forma algum tipo de composto com o lítio. Esta conclusão foi já mencionada na literatura mas com um catalisador K-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10]. Sabe-se também que o vanádio interage com óxidos de metais alcalinos formando espécies do tipo VO<sub>3</sub>-MOx ou V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-MOx na superfície [89]. Porém, a formação deste tipo de compostos depende do metal alcalino e também da quantidade de vanádio presente.

## 4.5 Termogravimetria

Como já foi referido, neste trabalho efectuaram-se análises termogravimétricas (TG) para se estimar a percentagem de coque presente nas amostras dos catalisadores coqueados. Como os gráficos obtidos são semelhantes para todos os catalisadores, como referência, apresenta-se na Figura 23 as curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

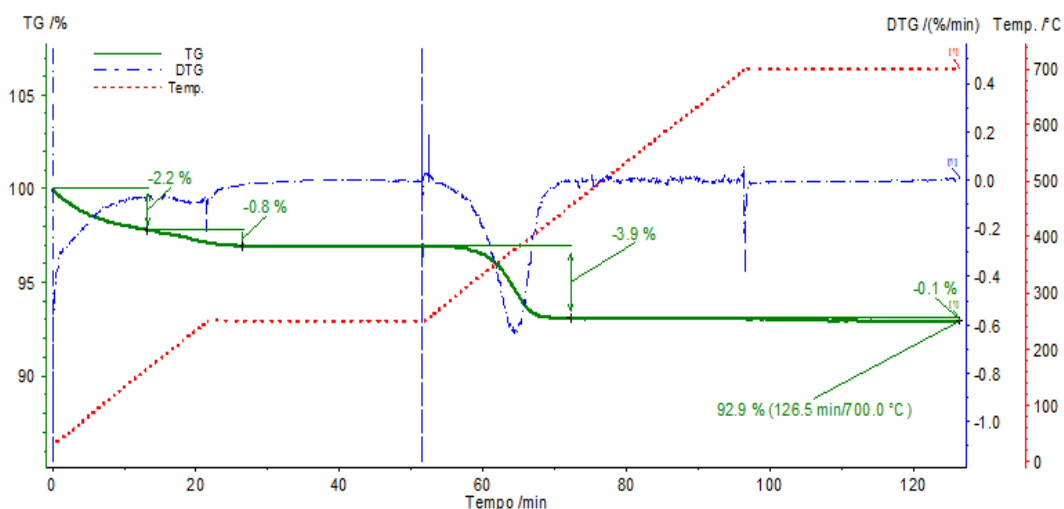


Figura 23. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por análise termogravimétrica.

Analisando a Figura 23, é possível observar que a amostra perde massa em praticamente duas regiões. A primeira região vai desde a temperatura ambiente até ao patamar isotérmico a 250°C e a segunda vai desde os 250°C até ao segundo patamar isotérmico a 700°C. A primeira região é referente à perda de água da amostra e a segunda diz respeito à combustão do coque presente na amostra. É de referir que quando a amostra se encontra a 700°C nota-se uma perda de massa de 0,1%, contudo esta pode ser desprezável. Assim, conclui-se que a percentagem de coque na amostra de catalisador será igual à percentagem observável na segunda região. Na Tabela 6, encontram-se as percentagens de perda de massa destas duas regiões para todos os catalisadores coqueados.

Tabela 6. Percentagem de perda de massa da região de Ambiente-250°C (R1) e na região 250-700°C (R2). R1 é referente à primeira região onde ocorre perda de massa e R2 à segunda região.

Catalisador	R1 (%) (250°C)	R2 (%) (250-700°C)	Catalisador	R1 (%) (250°C)	R2 (%) (250-700°C)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,1	3,0	<b>V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,8	7,0
<b>Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,8	1,9	<b>Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,0	3,9
<b>Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8,0	2,3	<b>Na-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,2	5,1
<b>K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,3	2,6	<b>K-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,3	5,4
<b>Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,7	6,0	<b>Mg-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,2	5,4
<b>Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,1	4,1	<b>Ca-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,5	5,5
<b>Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,3	3,0	<b>Ba-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,5	6,0

Analisando a Tabela 6 observa-se que os catalisadores com vanádio formam mais coque que os sem vanádio, excepto para o catalisador modificado por magnésio. Estes resultados estão de acordo com o que já foi mencionado no capítulo 2.3, onde se explica que a concentração de metais, como o vanádio, aumenta a concentração de coque no catalisador [42]. Verifica-se, também, que os catalisadores de alumina modificada com lítio e com lítio e vanádio são os que apresentam uma menor quantidade de coque, isto pode ser explicado pelo facto destes catalisadores apresentarem uma menor área em relação aos outros. Assim, em geral, uma menor área irá implicar numa redução dos sítios activos da alumina e por isso, uma menor formação de coque.

## 4.6 Testes catalíticos de regeneração de catalisadores sob diferentes atmosferas

Como já referido no capítulo 3.2, foram realizados testes iniciais com os catalisadores coqueados sob três atmosferas diferentes para avaliar o seu desempenho na promoção da reacção reversa de Boudouard, durante a etapa de regeneração dos catalisadores.

#### 4.6.1 Testes sob atmosfera de He

Os testes sob a atmosfera de He, permitiram investigar a natureza do coque por dessorção térmica, analisando os perfis de CO e CO<sub>2</sub> dos catalisadores coqueados. Na Figura 24 apresentam-se os perfis de CO e CO<sub>2</sub> para a alumina pura e para o catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

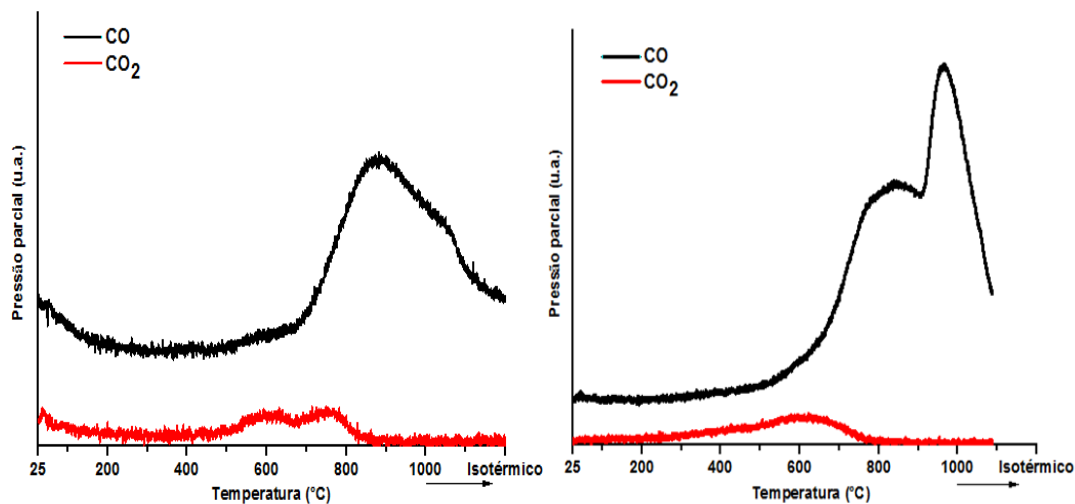


Figura 24. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> da alumina pura (esquerda) e do catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

O perfil de CO proveniente da degradação do coque é observado na Figura 24. No caso da alumina pura verifica-se que o perfil de CO começa a formar-se por volta dos 650°C. Este apresenta um pico a aproximadamente 875°C que diz respeito a compostos altamente estáveis, como compostos de grupo carbonilo ou quinonas [54] [55]. O pico apresenta um deslocamento para altas temperaturas, possivelmente devido à elevada quantidade de compostos de grupo carbonilo ou heterocíclicos [10]. Outra explicação possível para este deslocamento é devido a ter-se mantido a temperatura constante a 1000°C, o que provocou uma descontinuidade na taxa de aquecimento.

O perfil de CO do catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta dois picos (840°C e 965°C). Estes dois picos encontram-se numa faixa de temperatura que representa os mesmos compostos mencionados para a alumina pura, ou seja, compostos carbonilo ou quinonas. Nota-se também um deslocamento do segundo pico, tal como se observou na alumina pura, porém neste caso, este é um pouco mais acentuado. Cabe ressaltar que a discussão deste efeito vai além dos objectivos deste trabalho, todavia, como o vanádio é um catalisador que tem aplicação em diversas reacções como desidrogenação oxidativa [90], é provável que a presença do mesmo contribua para esta funcionalidade no coque, observando-se assim este deslocamento na formação de CO. Contudo, estas quantidades são muito pequenas quando comparadas com as quantidades de CO formadas pela reacção com o CO<sub>2</sub>, conforme irá ser discutido posteriormente. Para os catalisadores sem adição de vanádio os perfis de CO são muito idênticos ao suporte, com o pico a aparecer numa faixa de temperaturas de 800 a 875°C. Os perfis para os catalisadores com adição de vanádio são idênticos ao do catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde estes apresentam um primeiro pico numa faixa de temperaturas de 773 a 840°C e um segundo entre 890 e 990°C. Dado o elevado número de

catalisadores, os resultados deste teste podem ser consultados no Anexo VIII. Contudo, encontra-se na Tabela 7 um resumo dos valores da temperatura, relativos aos picos de CO.

Tabela 7. Temperatura dos picos de formação de CO sob atmosfera de He para o suporte e todos os catalisadores em estudo. (T1 e T2-temperatura do primeiro e do segundo pico, respectivamente).

Catalisador	T1 (°C)	Catalisador	T1 (°C)	T2 (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	875	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	840	965
Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	890
Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	810	Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	796	970
K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	811	K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	821	985
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	853	Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	828	960
Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	834	Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	790	968
Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	842	Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	826	992

Quanto ao perfil de CO<sub>2</sub> para o suporte, também apresentado na Figura 24, verifica-se que este começa a formar-se aos 450°C até aproximadamente 850°C, e apresenta dois picos, a 595°C e a 755°C. Estes picos dizem respeito à decomposição de lactonas [55]. Já o perfil de CO<sub>2</sub> para o V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> começa a formar-se a aproximadamente 265°C até 760°C, com um único pico a 616°C. Este perfil mais largo que o da alumina pura parece indicar também um pico a aproximadamente 500°C. Assim, supõe-se que esteja a acontecer a decomposição de grupos anidridos, que ocorre por volta dos 540°C [54] e tal como no suporte, a decomposição de lactonas a 616°C. Na Tabela 8, apresentam-se as temperaturas dos picos de formação de CO<sub>2</sub> para o suporte e todos os catalisadores estudados.

Tabela 8. Temperatura dos picos de formação de CO<sub>2</sub> para o suporte e todos os catalisadores em estudo. (T1, T2 e T3-temperatura do primeiro, do segundo e do terceiro pico, respectivamente).

Catalisador	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	Catalisador	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	595	755	-	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	616	-	-
Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	249	677	-	Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	541	626
Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175	643	725	Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	146	546	672
K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	565	719	-	K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	631	-	-
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	636	750	-	Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	620	-	-
Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	245	646	752	Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172	517	667
Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	574	737	-	Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	590	-	-

Para todos os catalisadores sem adição de vanádio, os perfis de CO<sub>2</sub> são idênticos ao do suporte, com os picos relativos à decomposição de lactonas a começarem a ser formados numa faixa de temperaturas de 430 a 480°C e a terminarem a aproximadamente 800 a 850°C. Contudo os catalisadores Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam um primeiro pico na temperatura de 249, 175 e 245°C respectivamente, como se pode observar na Tabela 8. Este pode estar relacionado com a adsorção nos sítios dos metais [10]. Para os catalisadores com adição de vanádio, os perfis são idênticos aos sem adição de vanádio, contudo os picos formam-se a temperaturas ligeiramente inferiores, tal como o máximo dos picos que também apresenta valores inferiores. Cabe ressaltar que o efeito observado para baixas temperaturas nos catalisadores



Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também é observável nos mesmos catalisadores mas com adição de vanádio.

#### 4.6.2 Testes sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He

Os perfis relativos à formação de CO sob atmosfera de 5%O<sub>2</sub>/He para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio encontram-se na Figura 25.

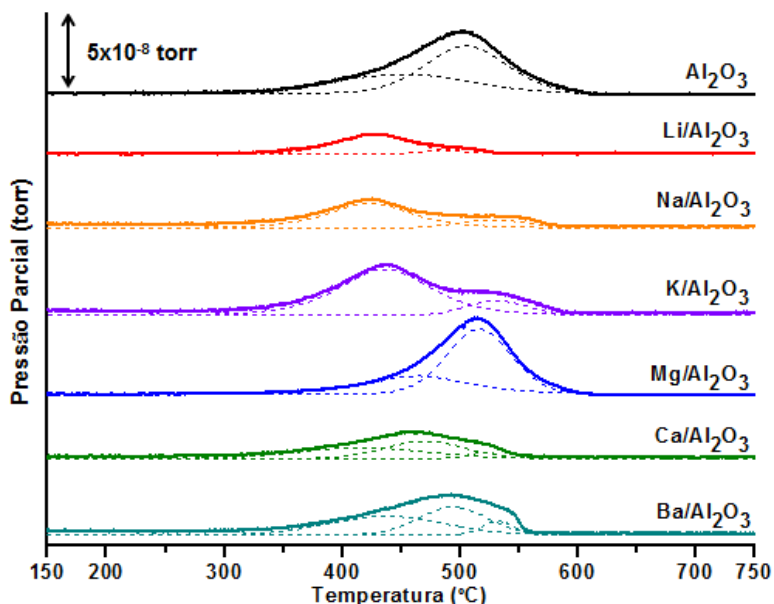


Figura 25. Perfil de formação de CO sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio.

Pela análise da Figura 25 observa-se que os perfis não apresentam uma distribuição uniforme e que os perfis dos metais alcalinos estão mais deslocados para a esquerda em comparação com os dos metais alcalino-terrosos e com o da alumina pura. Isto reflecte-se sobretudo na temperatura referente ao máximo do perfil, que diz respeito à temperatura onde ocorre uma maior formação de CO. Assim, em relação aos metais alcalinos, a formação de CO, ocorre sobretudo em temperaturas a rondar os 430°C, enquanto que para os metais alcalino-terrosos, esta ocorre a temperaturas mais altas, variando de 464°C para o caso do catalisador Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 516°C para o caso do catalisador Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quanto à temperatura a que se dá início a reacção, esta é semelhante para todos os catalisadores, sendo que para os metais alcalinos esta ocorre entre os 335-350°C e para os alcalino-terrosos esta ocorre a temperaturas de 350-365°C.

Nestes perfis, usando o *software* Fityk 0.9.8, verifica-se que após a deconvolução dos perfis, todos os catalisadores excepto o Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentam dois picos e que o CO se forma sobretudo numa única região de temperatura que corresponde ao pico com maior área. Para os outros dois catalisadores, conclui-se que a formação de CO acontece em três regiões de temperatura distintas. Os valores referentes à temperatura destes picos encontram-se Tabela 9.

Tabela 9. Temperatura do máximo do perfil ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1,P2 e P3) sob atmosfera de  $O_2/He$  para o suporte e para todos os catalisadores preparados sem adição de vanádio.

Catalisador	$T_{in\acute{i}cio\ de\ reac\c{c}\tilde{o}\tilde{a}\tilde{o}}$ ( $^{\circ}C$ )	$T_{m\acute{a}x}$ ( $^{\circ}C$ )	P1 ( $^{\circ}C$ )	P2 ( $^{\circ}C$ )	P3 ( $^{\circ}C$ )
$Al_2O_3$	340	503	453	505	-
$Li/Al_2O_3$	347	425	427	497	-
$Na/Al_2O_3$	335	425	423	527	-
$K/Al_2O_3$	338	437	436	531	-
$Mg/Al_2O_3$	364	514	465	516	-
$Ca/Al_2O_3$	352	464	417	470	521
$Ba/Al_2O_3$	353	492	437	494	532

Observando a Tabela 9, conclui-se que os catalisadores  $Ca/Al_2O_3$  e  $Ba/Al_2O_3$  apresentam uma região de formação de CO para temperaturas idênticas aos dos catalisadores do grupo I, ou seja, por volta dos  $430^{\circ}C$ , contudo nota-se que o peso deste primeiro pico nestes dois catalisadores é muito inferior. Por isso conclui-se que a formação de CO a esta temperatura não é significativa para estes dois catalisadores.

A formação de  $CO_2$  sob atmosfera de  $O_2/He$  para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio está apresentada na Figura 26.

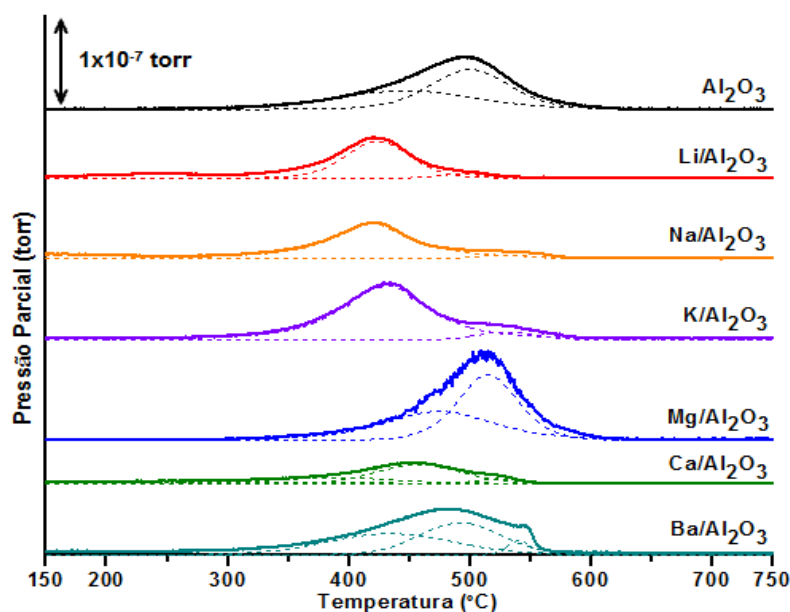


Figura 26. Perfil de formação de  $CO_2$  sob atmosfera de  $O_2/He$  para o suporte e para os catalisadores sem adição de vanádio.

Os perfis de  $CO_2$  são semelhantes aos do CO como se pode verificar por observação das Figura 25 e 26. Contudo, um aspecto a referir é a quantidade de  $CO_2$  libertado durante a queima dos catalisadores nesta atmosfera de oxidação que é muito mais elevada que a de CO. Isto era expectável, pois o  $CO_2$  é um dos principais produtos de uma reacção de oxidação.

Depois de apresentados os perfis dos catalisadores sem vanádio, seguem-se os perfis de formação de CO sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para os catalisadores com vanádio, que se apresentam na Figura 27.

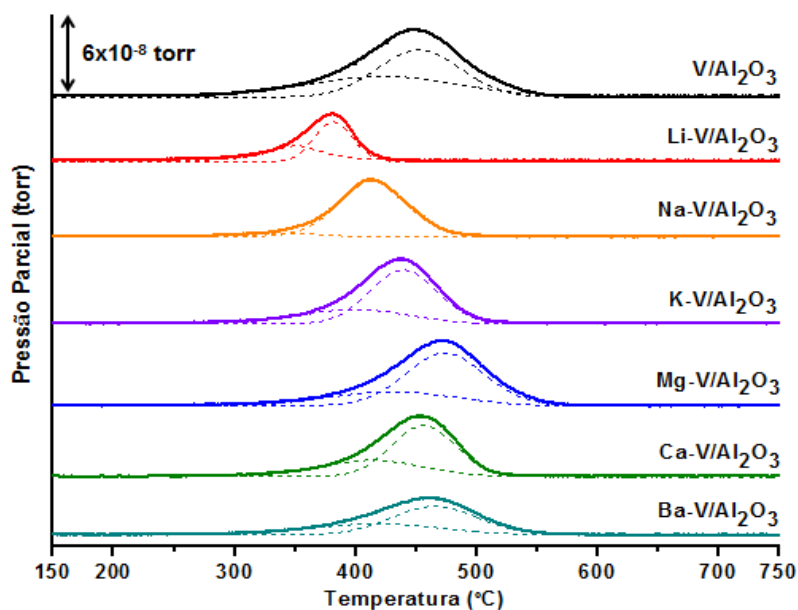


Figura 27. Perfil de formação de CO sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para todos os catalisadores com adição de vanádio.

Na Figura 27, é possível verificar que os catalisadores modificados com metais alcalinos apresentam um deslocamento do perfil de formação de CO para temperaturas inferiores às verificadas no catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e para os modificados com metais alcalino-terrosos, evidenciando o melhor efeito destes metais, tal como se observou para os catalisadores sem vanádio. Quanto ao efeito do vanádio sobre os catalisadores, este será abordado posteriormente. É de referir que os valores da temperatura de início de reacção e da temperatura referente ao máximo do pico se encontram na Tabela 10 bem como os valores dos picos de formação de CO após deconvolução dos perfis.

Tabela 10- Temperatura de início de reacção e temperatura do máximo do perfil (T<sub>máx</sub>) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1 e P2) sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para o suporte e para todos os catalisadores preparados com adição de vanádio.

Catalisador	T <sub>início de reacção</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	P1 (°C)	P2 (°C)
V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	282	446	423	452
Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	278	376	351	381
Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	413	343	414
K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	322	434	399	439
Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	341	467	430	473
Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	336	449	413	455
Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	328	455	417	464

Quanto à deconvolução dos perfis, verifica-se que todos os catalisadores apresentam dois picos. Contudo apesar dos perfis serem melhor deconvoluídos por dois picos, nota-se claramente

que o que está situado mais à direita apresenta uma área maior que o da esquerda. Assim, é possível afirmar que a formação de CO se dá sobretudo na região de temperatura do maior pico.

A formação de CO<sub>2</sub> sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para os catalisadores com adição de vanádio está apresentada na Figura 28.

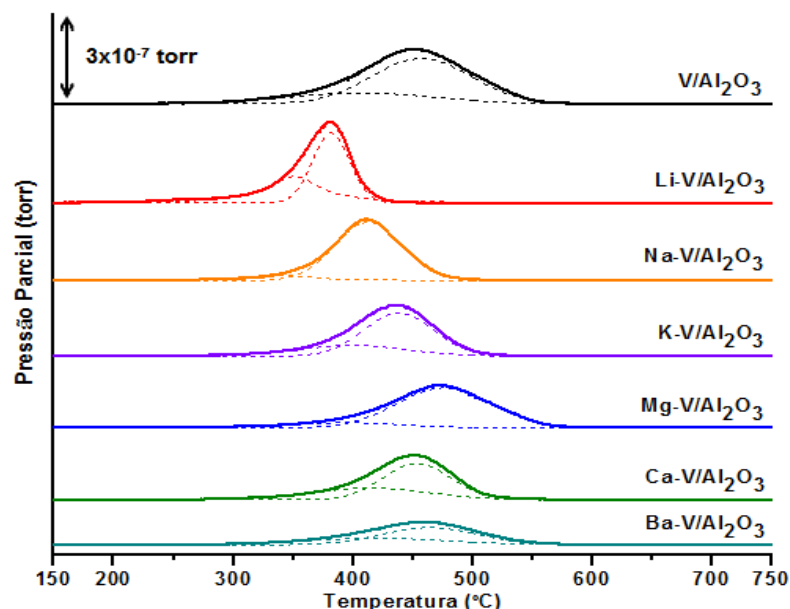


Figura 28. Perfil de formação de CO<sub>2</sub> sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para todos os catalisadores com adição de vanádio.

Pela Figura 28, observa-se que os perfis são semelhantes aos do CO apresentados na Figura 27. Para uma melhor compreensão do efeito do vanádio nos catalisadores, apresentam-se na Tabela 11 os picos para a formação de CO<sub>2</sub> de todos os catalisadores estudados.

Tabela 11. Temperatura do máximo do perfil ( $T_{\text{máx}}$ ) e dos picos de formação de CO<sub>2</sub> após deconvolução (P1,P2 e P3) sob atmosfera de O<sub>2</sub>/He para o suporte e para todos os catalisadores preparados.

Catalisador	$T_{\text{máx}}$ (°C)	P1 (°C)	P2 (°C)	P3 (°C)	P1/(P2+P3)	Catalisador	$T_{\text{máx}}$ (°C)	P1 (°C)	P2 (°C)	P1/P2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	497	448	500	-	0,48	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	407	457	0,25
Li/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	422	424	494	-	7,5	Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	381	351	382	0,88
Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	424	419	527	-	16,3	Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	411	345	413	0,11
K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	432	430	530	-	13,5	K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	436	399	438	0,39
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	514	474	515	-	0,85	Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473	396	476	0,16
Ca/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	453	389	458	521	0,34	Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	452	413	453	0,66
Ba/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	481	433	492	540	0,80	Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	461	420	464	0,60

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, verifica-se que a formação de CO<sub>2</sub> é promovida na presença de vanádio, pois esta ocorre a temperaturas inferiores. O catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o que apresenta a temperatura mais baixa, e nota-se uma redução de cerca de 40°C quando comparado com o catalisador sem a presença de vanádio. A razão entre o primeiro pico e os demais (P1/P2 ou P1/P2+P3) foi estimada a partir das áreas dos picos calculadas pelo programa Fityk 0.9.8 e referem-se ao peso que o primeiro pico tem na formação de CO<sub>2</sub>. Comparando estes

valores, nos catalisadores de lítio, verifica-se que variam de 7,5 para 0,88 o que indica que na ausência de vanádio o primeiro pico tem um maior peso. Contudo, mesmo que a formação de  $\text{CO}_2$  na presença de vanádio recaia sobretudo no segundo pico, esta acontece a uma temperatura inferior que o primeiro pico do catalisador sem vanádio, confirmando que os catalisadores com vanádio são melhores oxidantes na presença de oxigénio em relação aos catalisadores sem a adição de vanádio. Assim, pelos resultados, conclui-se que o catalisador  $\text{Li-V/Al}_2\text{O}_3$  foi o que apresentou um melhor desempenho neste teste catalítico e que é um eficiente promotor de oxidação.

### 4.6.3 Testes sob atmosfera de $\text{CO}_2/\text{He}$

A formação de CO sob atmosfera de  $10\%\text{CO}_2/\text{He}$  para o suporte e os catalisadores sem adição de vanádio está apresentada na Figura 29.

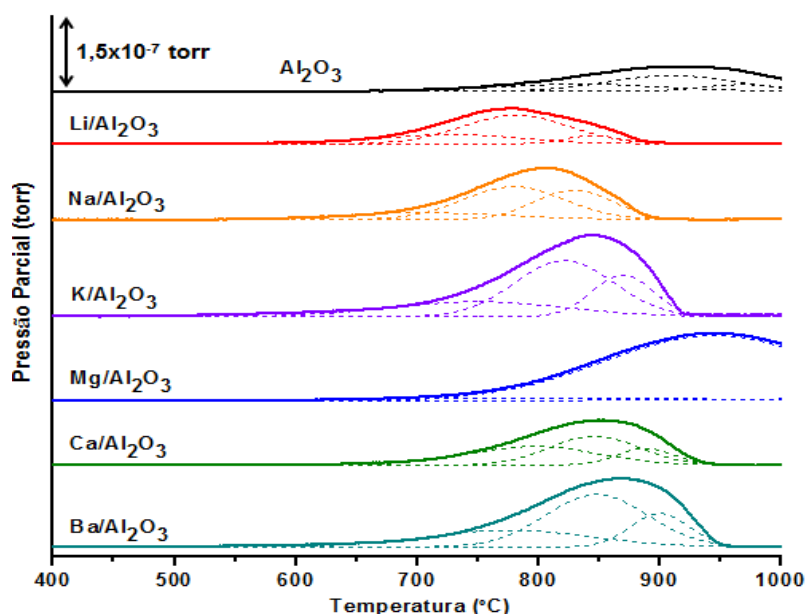


Figura 29. Perfil de CO após realização do teste sob atmosfera de  $\text{CO}_2/\text{He}$  para o suporte e todos os catalisadores em estudo sem adição de vanádio.

Na Figura 29, verifica-se que a alumina pura e o catalisador  $\text{Mg/Al}_2\text{O}_3$ , são os únicos onde o CO ainda está a ser formado quando a temperatura atinge os  $1000^\circ\text{C}$ , e por isso, são os que apresentam o perfil de formação de CO mais deslocado para altas temperaturas. Todos os outros exibem uma formação de CO a temperaturas mais baixas. A temperatura de início de reacção é relativamente idêntica para todos os catalisadores e situa-se numa faixa de temperaturas entre os  $635$  e  $660^\circ\text{C}$ .

Quanto à deconvolução dos perfis, todos os catalisadores exibem três regiões de temperatura distintas, sendo que o pico central é o que tem maior peso no que diz respeito à formação de CO. Por observação da Tabela 12, verifica-se que para os catalisadores modificados com metais alcalinos a primeira região situa-se nos  $730$  a  $750^\circ\text{C}$ , a segunda por volta dos  $780$  a  $820^\circ\text{C}$  e a última entre  $840$  a  $870^\circ\text{C}$ . Para os catalisadores modificados com metais alcalino-terrosos, excepto

o catalisador com magnésio, a primeira região situa-se por volta dos 780 a 800°C, a segunda nos 850°C e a terceira a rondar os 890°C.

Tabela 12. Temperatura de início de reacção, do máximo do perfil ( $T_{m\acute{a}x}$ ) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1, P2 e P3) sob atmosfera de  $CO_2/He$  para o suporte e todos os catalisadores preparados sem adição de vanádio.

Catalisador	$T_{in\acute{i}cio\ de\ reac\c{c}\tilde{o}}\ (^\circ C)$	$T_{m\acute{a}x}\ (^\circ C)$	P1 ( $^\circ C$ )	P2 ( $^\circ C$ )	P3 ( $^\circ C$ )	P1/(P2+P3)
$Al_2O_3$	667	914	835	910	968	0,45
$Li/Al_2O_3$	638	775	729	781	845	0,34
$Na/Al_2O_3$	656	810	715	790	835	0,26
$K/Al_2O_3$	651	845	750	821	869	0,25
$Mg/Al_2O_3$	674	945	824	845	1093	0,01
$Ca/Al_2O_3$	662	853	796	846	888	0,89
$Ba/Al_2O_3$	648	867	776	848	900	0,38

Os perfis de formação de CO sob atmosfera de  $CO_2/He$  dos catalisadores com adição de vanádio encontram-se na Figura 30.

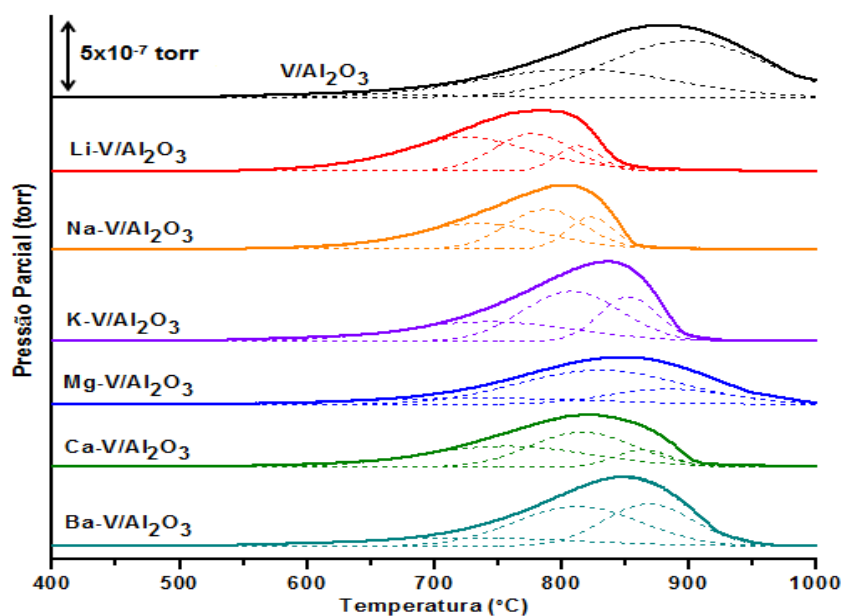


Figura 30. Perfil de CO após realização do teste sob atmosfera de  $CO_2/He$  para todos os catalisadores em estudo com adição de vanádio.

Analisando a Figura 30, é possível observar o efeito da adição de vanádio, que favorece a formação de CO a temperaturas inferiores às observadas nos catalisadores sem adição deste metal, deslocando os perfis para temperaturas mais baixas. A diminuição da temperatura, indica que estes metais actuam na etapa de activação do  $CO_2$ .

Os perfis após deconvolução mostram que o CO se forma em três regiões de temperaturas, onde estas se podem observar na Tabela 13. Para os catalisadores modificados com metais alcalinos e vanádio a primeira região situa-se entre os 725 e 740°C a segunda entre os 777°C e os 810°C e a última entre os 810°C e 850°C. Para os outros, excepto os catalisadores  $Mg-V/Al_2O_3$  e

V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as regiões são ligeiramente diferentes, estando a primeira região situada entre os 725°C e os 760°C, a segunda por volta dos 815°C e a terceira por volta dos 865°C.

Outro ponto a acrescentar é que o peso que o primeiro pico detém na formação de CO é maior do que nos catalisadores sem adição de vanádio, tal como se pode observar pelos valores da razão P1/P2+P3 apresentados nas Tabela 12 e 13, principalmente no caso do catalisador modificado com lítio onde a razão aumenta de 0,34 para 1,25. Esta variação mostra claramente o efeito do vanádio e reflecte-se na forma do perfil de formação de CO. Estas razões sugerem uma sinergia entre o vanádio e os metais alcalino e alcalino-terrosos, sobretudo no caso do lítio, sódio e cálcio. Cabe ressaltar que apenas se deve comparar os valores destas razões para catalisadores modificados com o mesmo metal.

Tabela 13. Temperatura de início de reacção, do máximo do perfil (T<sub>máx</sub>) e dos picos de formação de CO após deconvolução (P1, P2 e P3) sob atmosfera de CO<sub>2</sub>/He para o suporte e todos os catalisadores preparados com adição de vanádio.

Catalisador	T <sub>início de reacção</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	P1 (°C)	P2 (°C)	P3 (°C)	P1/(P2+P3)
V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	505	881	635	810	897	0,04
Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530	778	725	777	813	1,25
Na-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	547	803	734	787	823	0,89
K-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	543	837	742	807	852	0,61
Mg-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548	849	734	830	885	0,20
Ca-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	551	818	757	816	864	0,93
Ba-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	562	850	725	812	868	0,43

Tendo em conta estes resultados, é possível afirmar que os catalisadores modificados com metais alcalinos são melhor promotores da reacção que os modificados com metais alcalino-terrosos, sendo que o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o que apresenta melhores resultados. Isto porque é o catalisador cujo perfil se encontra mais deslocado para baixas temperaturas, apresentando uma temperatura correspondente ao máximo do pico do perfil de 778°C, possibilitando assim alcançar temperaturas próximas das temperaturas da etapa de regeneração de catalisadores do processo de FCC. Assim, este deverá ser o melhor catalisador para a promoção da reacção reversa de Boudouard.

#### 4.6.4 Testes sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>

Como explicado no capítulo 3.3, realizaram-se testes sob duas atmosferas diferentes de dióxido de carbono marcado isotopicamente de maneira a que fosse possível distinguir os produtos da reacção deste com o coque (reacção reversa de Boudouard) e na presença de oxigénio e, assim, compreender melhor o mecanismo da reacção. Para um primeiro estudo, realizaram-se testes sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>(1,9%)/O<sub>2</sub>(0,8%)/He à temperatura normal da etapa de regeneração dos catalisadores, ou seja, a 720°C, e para um tempo de reacção de 5 min. Como um dos objectivos deste trabalho é a análise do efeito do vanádio, utilizou-se como referência o catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obviamente esta escolha foi baseada nos resultados dos testes iniciais em

aquecimento contínuo, que apontaram o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como o mais promissor para a reacção RB. Assim, na Figura 31 apresentam-se os perfis de formação de <sup>12</sup>CO (m/z=28), <sup>13</sup>CO(m/z=29), <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>(m/z=44) e <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>(m/z=45) da reacção para os catalisadores Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

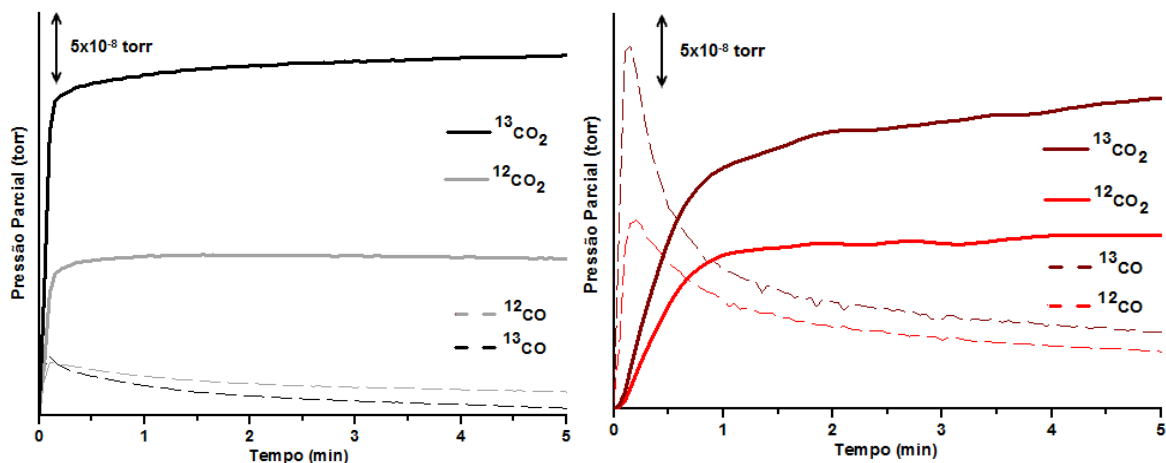


Figura 31. Reacção RB sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He para o catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita), a 720°C: Perfis de formação de <sup>12</sup>CO, <sup>13</sup>CO, <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> e <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

Pela Figura 31, verifica-se que o catalisador sem vanádio apresentou uma baixa reactividade, resultando num baixo consumo de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> e como consequência, uma baixa formação de <sup>13</sup>CO. No entanto, com a adição de vanádio, torna-se evidente um maior consumo de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, para além de se tornar possível diferenciar os produtos da reacção. Assim, verifica-se que o primeiro produto a ser formado é o <sup>13</sup>CO, seguindo-se o <sup>12</sup>CO. Após um pequeno atraso (no caso do catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este atraso não é observável), aparece o <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, e simultaneamente, o aumento da concentração de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, este último, devido à diminuição da reacção com o coque, ou seja, o <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> não convertido.

Para além destes catalisadores, realizou-se também esta reacção sob as mesmas condições para os outros dois catalisadores que apresentaram também resultados promissores para a promoção da reacção RB, ou seja, para o Na-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ca-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados destas reacções encontram-se na Figura 32.



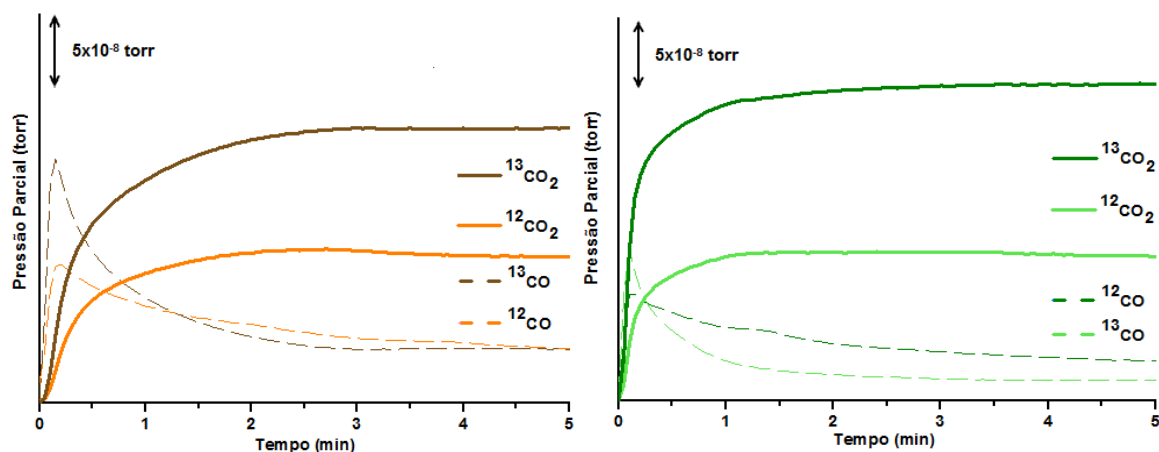


Figura 32. Reacção RB sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  para o catalisador Na-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (esquerda) e Ca-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (direita) a  $720^\circ\text{C}$ : Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ .

Observando a Figura 32, verifica-se que estes dois catalisadores promovem a reacção, porém, não são tão eficazes como o catalisador Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Também é possível concluir, a partir destes resultados, que os metais alcalinos são melhor promotores que os metais alcalino-terrosos, comprovando os resultados dos testes iniciais sob atmosfera de 5% $\text{O}_2/\text{He}$  e 10% $\text{CO}_2/\text{He}$ .

Para uma melhor visualização do efeito destes catalisadores na reacção RB, estimou-se a conversão de  $^{13}\text{CO}_2$  a partir da quantidade total de  $^{13}\text{CO}$  formado, isto é, pela razão  $^{13}\text{CO}/(^{13}\text{CO} + ^{13}\text{CO}_2)$ . A evolução da conversão nos primeiros 5 minutos de reacção para estes quatro catalisadores apresenta-se na Figura 33. É de referir que a quantidade de  $^{13}\text{CO}$  foi corrigida pela fragmentação do  $^{13}\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  sofre fragmentação, produzindo cerca de 7% de CO) típica dos equipamentos de espectrometria de massas.

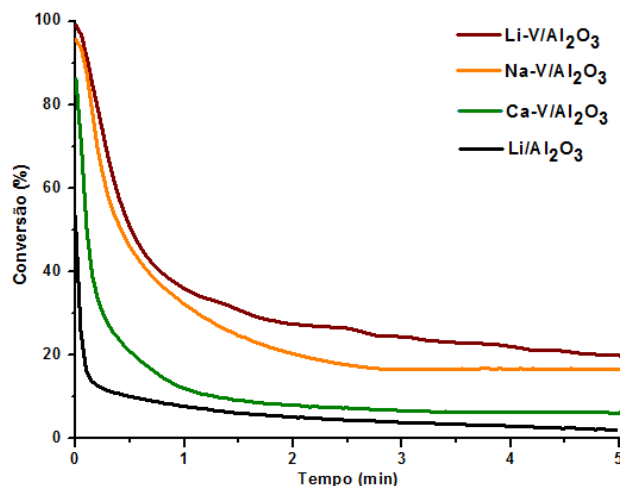


Figura 33. Conversão do  $^{13}\text{CO}_2$  em  $^{13}\text{CO}$  usando uma atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  a  $720^\circ\text{C}$  para os catalisadores Li/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Na-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ca-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A conversão média dos primeiros 5 minutos de reacção para estes catalisadores bem como a razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$  apresenta-se na Tabela 14.

Tabela 14. Conversão média dos primeiros 5 minutos de reacção sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  e para uma temperatura de 720 °C para os catalisadores Li/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Na-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ca-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalisador	Conversão média (%)	CO/CO <sub>2</sub>
Li/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	6	0,21
Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	33	1,48
Na-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	26	0,82
Ca-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	11	0,45

Observando a Figura 33 e a Tabela 14 é possível observar o pronunciado efeito de sinergia entre os metais do grupo I e o vanádio, sobretudo para o lítio, que neste caso, resulta numa conversão média de 33%, muito diferente dos 6% observados para o catalisador modificado com lítio mas sem adição de vanádio. Sugere-se que esta sinergia entre o lítio e o vanádio, seja devido à possibilidade de tanto o lítio como o vanádio participarem na reacção RB, tal como já foi referido no capítulo anterior, provavelmente a partir de uma maior formação de espécies de carbonato reactivas. Contudo, visto que este trabalho não tem como objectivo o conhecimento da natureza dos compostos localizados na superfície do suporte, não há como relacionar a existência de espécies como carbonatos e ou bicarbonatos na activação de CO<sub>2</sub>. Todavia, muitos estudos relatam a formação destas espécies para diversas reacções com o CO<sub>2</sub> e com óxidos de metais alcalinos e que estes podem possuir espécies com uma grande mobilidade na superfície de catalisadores, favorecendo o contacto entre o coque e o sítio activo do catalisador [91].

Este fenómeno foi também observado por Silva *et al.* [8] num catalisador de alumina modificada com vanádio e potássio, onde mostra que esse catalisador promove a reacção RB e confirma que a formação de  $^{13}\text{CO}$  surge mesmo da reacção RB e não da reacção com o óxido de vanádio, que poderia ocorrer a baixos estados de oxidação. Outro trabalho [9] mostra também o efeito do potássio num catalisador de alumina sintetizada com bagaço de cana-de-açúcar. Contudo, nota-se que o valor da conversão de  $^{13}\text{CO}_2$  em  $^{13}\text{CO}$  é bastante inferior (aproximadamente 10% a 720°C) quando comparada com os dos catalisadores modificados com os metais do grupo I e o vanádio.

Em relação aos valores da razão CO/CO<sub>2</sub> observa-se um efeito na selectividade das reacções de oxidação em função do catalisador. O catalisador Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta o maior valor, no entanto, deve ser evitado fazer uma comparação directa com o catalisador Li/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , visto que os regimes de conversão são muito diferentes entre estes catalisadores. Por outro lado, o catalisador Na-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentou um regime de conversão mais semelhante ao Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ficando mais evidente como as reacções são influenciadas pelo catalisador. A discussão detalhada acerca deste tópico será apresentada posteriormente.

Para um estudo mais aprofundado da reacção RB, realizou-se esta reacção apenas para o catalisador Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , usando as duas atmosferas preparadas de carbono marcado isotopicamente e para as quatro temperaturas seguintes: 690, 720, 760 e 800°C. Estas temperaturas foram escolhidas para distinguir as diversas reacções de oxidação, além disso é

importante do ponto de vista tecnológico explorar uma faixa mais ampla de temperatura. Os resultados dos testes sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  encontram-se nas Figuras 34 e 35.

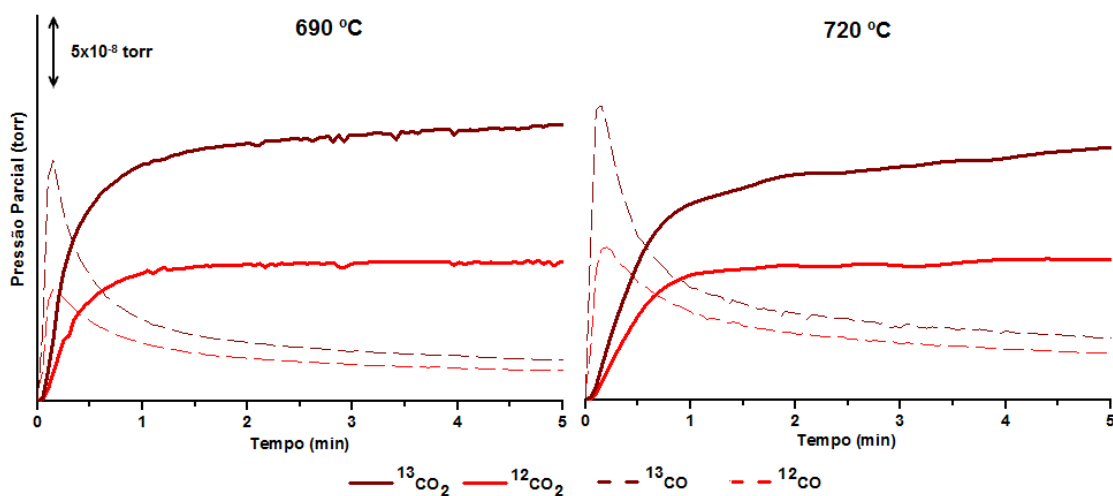


Figura 34. Reacção RB sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  para o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 690°C (esquerda) e 720°C (direita): Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ .

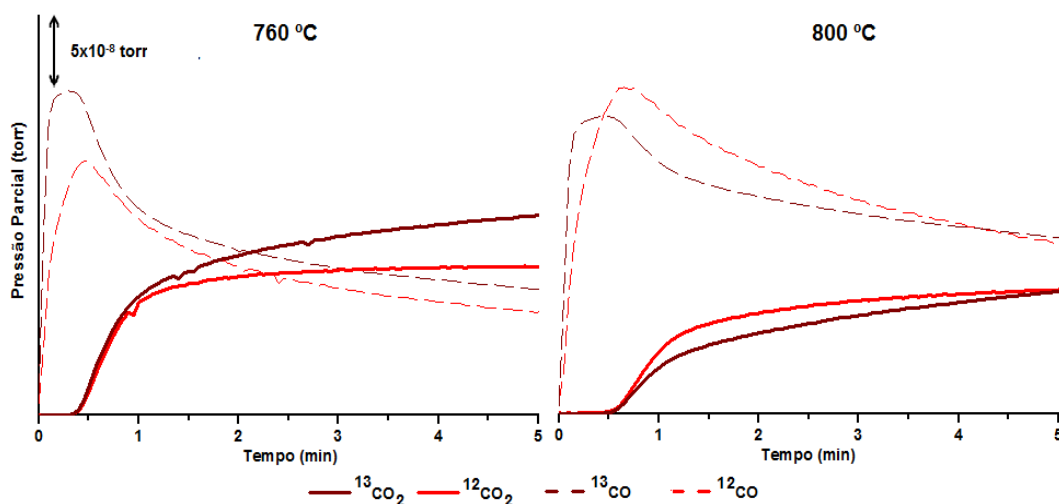


Figura 35. Reacção RB sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  para o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 760°C (esquerda) e 800°C (direita): Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ .

Os perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ , resultantes dos resultados dos testes sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2(1,9\%)/\text{He}$  encontram-se nas Figuras 36 e 37.

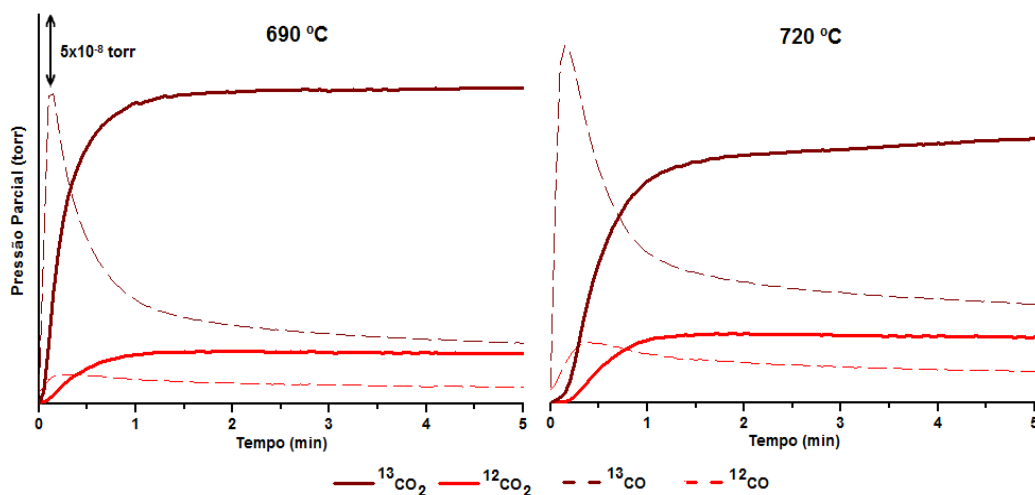


Figura 36. Reacção RB sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  para o catalisador  $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $690^\circ\text{C}$  (esquerda) e  $720^\circ\text{C}$  (direita): Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ .

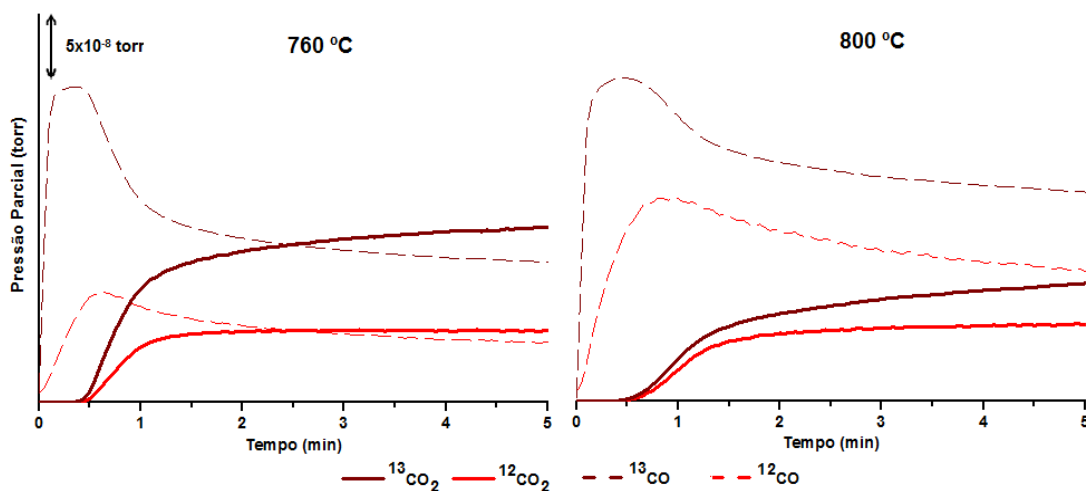


Figura 37. Reacção RB sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  para o catalisador  $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $760^\circ\text{C}$  (esquerda) e  $800^\circ\text{C}$  (direita): Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $^{12}\text{CO}_2$  e  $^{13}\text{CO}_2$ .

Analisando os perfis de formação dos produtos da reacção RB, mais uma vez se verifica que o catalisador  $\text{Li-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é bastante eficaz na promoção da reacção do  $\text{CO}_2$  com o coque em ambas as atmosferas, sobretudo a temperaturas mais elevadas, ou seja,  $760$  e  $800^\circ\text{C}$ . Isto porque a estas temperaturas o consumo de  $^{13}\text{CO}_2$  é muito maior e, conseqüentemente, a formação de  $^{13}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}$  é muito elevado. O aumento da conversão de  $\text{CO}_2$  com a temperatura sugere que as reacções principais de oxidação são endotérmicas.

Um ponto particularmente importante e que contribui para a compreensão das reacções de oxidação é a diferença de tempo entre as espécies formadas, ou seja  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$ . Para as duas atmosferas e a  $690^\circ\text{C}$ , apesar da espécie  $^{13}\text{CO}$  ser dominante, aparentemente todas se formam simultaneamente. No entanto, com o aumento da temperatura de reacção, a formação de  $\text{CO}_2$  vai ficando mais deslocada. Este assunto será abordado mais detalhadamente no final do capítulo.

Para se distinguir o efeito do oxigénio do efeito do dióxido de carbono, apresenta-se na Figura 38, os perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$  para duas temperaturas, 720°C e 760°C e para as atmosferas  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$ .

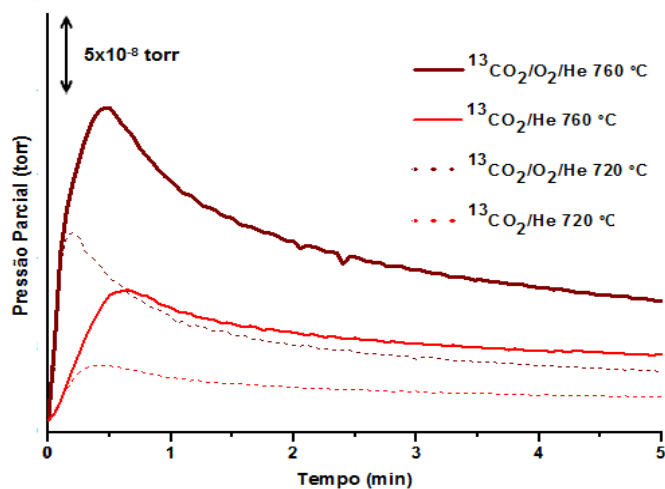


Figura 38. Perfis de formação de  $^{12}\text{CO}$  sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  a 720°C e 760°C para o catalisador Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Analisando a Figura 38, é possível concluir que a formação de  $^{12}\text{CO}$  é maior na atmosfera contendo oxigénio, como era de se esperar, mas também se forma uma quantidade considerável deste produto na reacção do coque com o  $^{13}\text{CO}_2$  sem a presença de oxigénio. Este resultado indica que o catalisador não só consegue promover a activação do  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{O}_2$ , mas sobretudo, mostra que este efeito poderá estar relacionado com a mobilidade do oxigénio do  $\text{CO}_2$  que leva à formação de  $^{12}\text{CO}$ . Pela diferença entre os perfis de  $^{12}\text{CO}$  nota-se que parte deste é originada na reacção do coque com o  $^{13}\text{CO}_2$ , logo ambos os oxidantes contribuem para a selectividade de  $^{12}\text{CO}$ . A conversão ao longo dos primeiros cinco minutos de reacção e os resultados da conversão média dos catalisadores modificados com lítio e vanádio encontram-se na Figura 39 e na Tabela 15, respectivamente. Note-se que o perfil contínuo diz respeito à reacção RB na ausência de  $\text{O}_2$  e o pontilhado à mesma reacção mas na presença de  $\text{O}_2$ .

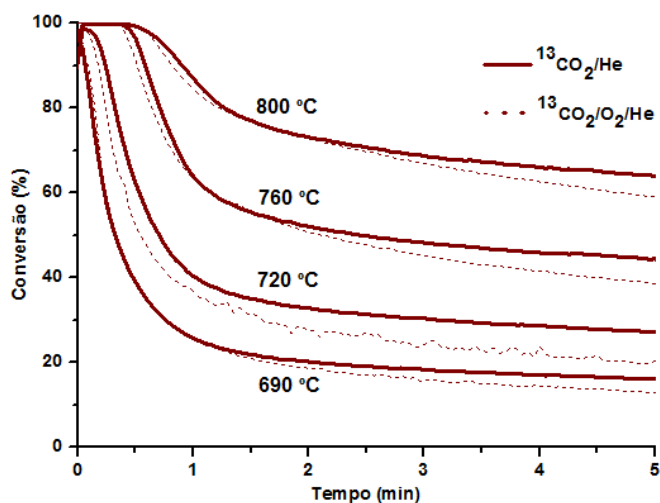


Figura 39. Conversão do  $^{13}\text{CO}_2$  em  $^{12}\text{CO}$  usando uma atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  e a 690°C, 720°C, 760°C e 800°C para o catalisador Li-V/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por análise da Figura 39 conclui-se, como era esperado, que a conversão aumenta com o aumento de temperatura. Contudo, o facto marcante é que a presença de O<sub>2</sub> não tem grande impacto na conversão de CO<sub>2</sub>, uma vez que os perfis contínuos e pontilhados são bastantes semelhantes. Além disso, os resultados sugerem que estes perfis ficam relativamente mais próximos com o aumento da temperatura, comparando os resultados dos perfis a 720°C e 800°C. Outro ponto importante é o comportamento da conversão do CO<sub>2</sub> ao longo do tempo de reacção. Para temperaturas até 720°C a conversão decresce rapidamente para baixos tempos de reacção, decrescendo mais lentamente à medida que o tempo de reacção aumenta. A redução de actividade inicial fica menos evidente para temperaturas mais altas e é muito menor na temperatura de 800°C. Obviamente, as unidades de FCC actualmente não podem trabalhar nesta faixa de temperatura, mas no futuro pode-se desenhar unidades e catalisadores para operar nestas condições. Todavia, na temperatura normal de etapa do regenerador (720°C), o catalisador também é eficaz.

Pelos resultados das análises de termogravimetria realizadas após a regeneração do catalisador, observa-se que a quantidade de coque diminui de 3,9% para 2,1% às temperaturas de 760 e 800°C e para 2,8% à temperatura de 720°C (ver Figuras 69, 70 e 71 do Anexo VII), apoiando os resultados da conversão de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> observados na Figura 39.

Os valores das conversões médias bem como da razão CO/CO<sub>2</sub> para as várias temperaturas e para as duas atmosferas utilizadas estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Conversão média dos primeiros 5 minutos de reacção sob as duas atmosferas de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> e para 690 °C, 720 °C, 760 °C e 800 °C para o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisador	Temperatura (°C)	Atmosfera	Conversão média (%)	CO/CO <sub>2</sub>
Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	690	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He	23	0,55
	690	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He	25	0,57
	720	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He	33	1,48
	720	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He	39	1,60
	760	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He	55	3,19
	760	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He	58	5,60
	800	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He	74	9,13
	800	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He	76	11,41

Analisando a Tabela 15, comprova-se que a presença de O<sub>2</sub> tem pouco impacto na conversão de CO<sub>2</sub>. Assim, tendo em conta os resultados obtidos das reacções do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é possível sugerir um mecanismo da reacção. Primeiro, ocorre a activação de CO<sub>2</sub>. Pelos resultados de XPS, verifica-se que apenas uma pequena quantidade de vanádio se encontra na superfície, assim pela diferença dos perfis de conversão entre o catalisador de lítio sem e com vanádio (Figura 33) sugere-se que o CO<sub>2</sub> é activado num local próximo do vanádio, e claro, próximo do lítio e do coque, ocorrendo então reacção entre o CO<sub>2</sub> e o coque.

A partir desta reacção, para além de se formar  $^{13}\text{CO}$ , formam-se também espécies de coque oxidado (*coque · O*), conforme descrito pela equação 7 no capítulo 2.4. Esta reacção deverá ser exotérmica ou ligeiramente endotérmica dependendo do tipo de coque [50] [92]. Esta espécie de coque oxidado, pode dar origem a um oxigénio com mobilidade na superfície e que pode formar sequencialmente  $^{12}\text{CO}$  ou reagir com a espécie de coque oxidado e formar  $^{12}\text{CO}_2$ . Tal como explicado no capítulo 2.4, a segunda formação de CO (equação 8) é muito endotérmica, pois envolve a decomposição dos grupos funcionais da superfície do coque. No entanto, a reacção entre o  $\text{O}_2$  e o coque oxidado é muito exotérmica, representada pela equação 9, fornecendo assim a energia necessária para a decomposição dos grupos funcionais. Observando os valores da razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , verifica-se que estes aumentam para temperaturas mais elevadas, por exemplo, a  $690^\circ\text{C}$ , o valor é de 0,55 e a  $800^\circ\text{C}$  este é de 9,13. Isto pode ser explicado pelo facto da formação de CO ser um processo menos exotérmico que o de  $\text{CO}_2$  e portanto a temperaturas mais elevadas este será mais favorecido face à formação de  $\text{CO}_2$ , o que explica também que o  $^{13}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}$  se formem praticamente ao mesmo tempo. Em contrapartida, a formação de  $^{12}\text{CO}_2$  vai sendo desfavorecida a temperaturas mais altas e nota-se inclusive um atraso na sua formação. Como é óbvio, na atmosfera com oxigénio, ocorre maior formação de  $\text{CO}_2$ , contudo observa-se o mesmo efeito na razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , mostrando que a formação de CO é bastante superior à de  $\text{CO}_2$  mesmo nesta atmosfera. Na verdade, vários trabalhos mostram o equilíbrio da reacção RB onde se observa que a formação de CO é muito mais favorável face à formação de  $\text{CO}_2$  para temperaturas mais elevadas. [52] Todavia, a formação de CO e  $\text{CO}_2$  pode ser afectada pelo tipo de coque bem como pela quantidade de espécies oxidadas presentes no coque, a mobilidade do oxigénio no catalisador [9] e também pela concentração de oxigénio presente na superfície [51].

Resumidamente, segundo esta proposta de mecanismo, a reacção deverá ser realizada segundo dois passos: primeiro ocorre a reacção parcial do coque com  $\text{CO}_2$  e depois a queima do coque oxidado com oxigénio, tal como se pode observar pelo esquema da Figura 10 do capítulo 2.4.2. Por conseguinte, em termos de um processo real poderia ser controlado a quantidade de CO produzido pela relação entre a quantidade de aditivo e de catalisador e pela composição da atmosfera de  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  admitida ao regenerador, sendo assim possível manter a unidade sob condições de estabilidade térmica.





## 5 Conclusão

---

A contribuição significativa que o sector industrial tem nas emissões de GEE indica que devem ser realizados estudos e pesquisas focando-se na identificação de estratégias para a redução destes gases, principalmente de CO<sub>2</sub>. Assim, neste trabalho, prepararam-se catalisadores de alumina modificada por metais alcalinos e alcalino-terrosos com e sem adição de vanádio de modo a que fosse possível observar o efeito destes metais na promoção da reacção reversa de Boudouard em condições do processo de FCC.

A partir dos resultados dos testes catalíticos para avaliação do desempenho dos catalisadores na reacção RB, verificou-se claramente que os metais alcalinos são promotores mais eficazes que os metais alcalino-terrosos e que o vanádio tem grande efeito em relação à diminuição da temperatura da reacção, deslocando os perfis para temperaturas mais baixas. O catalisador de alumina modificada com lítio e vanádio apresentou os melhores resultados, principalmente porque foi o catalisador que apresentou a temperatura de reacção mais baixa, ou seja, mais compatível com o processo de FCC.

Dos testes realizados sob atmosferas de carbono isotopicamente marcado notou-se uma grande sinergia entre o vanádio e os metais alcalinos, sobretudo o lítio, que favorece a reacção entre o CO<sub>2</sub> e o coque. Esta sinergia é observável quando se comparam os perfis de conversão de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> entre os catalisadores Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim, conclui-se que o catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um bom promotor para a reacção entre o coque e o CO<sub>2</sub>. Mostrou-se que é possível realizar a reacção RB na presença de O<sub>2</sub>, um reagente muito mais reactivo para oxidação do que o CO<sub>2</sub>, o que poderá permitir que a etapa de regeneração se mantenha sobre condições de estabilidade térmica. Concluiu-se que o primeiro produto observado para estas reacções foi o <sup>13</sup>CO seguido de <sup>12</sup>CO, e depois pelo <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. A formação deste último produto vai sendo desfavorecida a altas temperaturas face à formação de CO.

A partir das técnicas de caracterização dos catalisadores concluiu-se, pela fisissorção de azoto que a área BET aumenta dentro do grupo dos metais alcalinos bem como o volume dos poros, no entanto, verifica-se uma diminuição no diâmetro dos poros. No caso dos catalisadores modificados com lítio observa-se uma área BET muito inferior aos demais catalisadores, sugerindo uma alteração na estrutura cristalina da alumina quando modificada com este metal. Com os resultados de DRX foi possível comprovar este fenómeno, mostrando que a alumina pura transita para uma fase δ não excluindo a presença da fase γ, no entanto quando modificada pelos metais do grupo I e II, a alumina estabiliza na fase γ.

Pela análise termogravimétrica aos catalisadores coqueados, verificou-se uma maior formação de coque nos catalisadores modificados com vanádio e que os catalisadores modificados com lítio foram os que apresentaram menor formação de coque, sobretudo devido ao facto destes apresentarem uma menor área. Cabe ressaltar que se observou uma regeneração do catalisador, dada a diminuição da percentagem de coque observado pelas análises termogravimétricas.

Com este trabalho conclui-se que se pode promover a reacção reversa de Boudouard sob uma atmosfera de  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  produzindo-se grandes quantidades de CO a ao mesmo tempo diminuir as emissões de  $\text{CO}_2$  durante a etapa de regeneração de catalisadores do processo de FCC.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Apresenta-se de seguida alguns tópicos referentes a sugestões para um melhoramento do trabalho ou mesmo para uma melhor visualização e compreensão de alguns resultados:

- Realização de mais técnicas de caracterização dos catalisadores.
- Realização de um estudo mais aprofundado da reacção RB, por exemplo utilizando um coque específico composto com carbono marcado ou usando mesmo um catalisador coqueado proveniente duma refinaria. Também poderia ser analisada a influência da proximidade do coque com o vanádio através de uma reacção onde se analisaria um catalisador sem coque com um catalisador com coque para se ver se de facto é importante que o vanádio esteja próximo deste.
- Alteração das percentagens de metais alcalinos e alcalino-terrosos bem como de vanádio para análise do efeito da quantidade destes metais na promoção da reacção RB.
- Realização de testes catalíticos sob diferentes composições da atmosfera  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  para uma melhor análise do efeito tanto do  $\text{CO}_2$  como do  $\text{O}_2$  na reacção RB.

## 6 Referências Bibliográficas

---

- [1] M. M. Pereira e B. Louis, "Carbon Dioxide, Chemical Valorization, and Mitigation in the Refinery," em *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for Remediation and Environmental Concerns*, Suib, S. L., Amsterdam, Elsevier, 2013, pp. 535-562.
- [2] W. G. III, "Climate Change: Mitigation of Climate Change," Cambridge University Press, New York, 2014.
- [3] P. O'Connor, "Catalytic Cracking: The Future of an Evolving Process," em *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, Elsevier B.V., 2007, pp. 227-251.
- [4] D. A. Vauk, "Process For Reducing The Quantity Of Carbon Dioxide Produced in a Fluid Catalytic Cracking Regeneration Off Gas". Houston Patente US20110297585 A1, 8 December 2011.
- [5] [Online]. Available: <http://www.co2captureproject.org/index.html>. [Acedido em 3 Maio 2015].
- [6] M. E. Dry, "Fischer–Tropsch reactions and the environment," *Applied Catalysis A: General*, vol. 189, pp. 185-190, 1999.
- [7] H. J. Leimkühler, *Managing CO<sub>2</sub> Emissions in the Chemical Industry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2010.
- [8] T. C. d. Silva, R. P. d. Santos, N. Batalha e M. M. Pereira, "Vanadium-potassium-alumina catalyst: A way of promoting CO<sub>2</sub> and coke reaction in the presence of O<sub>2</sub> during the FCC catalyst regeneration," *Catalysis Communications*, vol. 51, pp. 42-45, 2014.
- [9] J. F. R. Pinto, *Catalisador de alumina promovido com potássio para ativação do CO<sub>2</sub> na reação com coque em condições do processo de FCC*, IST, Lisboa: Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, 2013.
- [10] T. C. d. Silva, J. F. Pinto, F. M. Santos, L. T. d. Santos, D. A. Aranda, F. Ribeiro, N. Batalha e M. M. Pereira, "Vanadium and alumina modified with groups I and II elements for CO<sub>2</sub> and coke reaction under fluid catalytic cracking process," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 164, pp. 225-233, 2015.
- [11] A. S. Escobar, M. M. Pereira, R. D. Pimenta, L. Y. Lau e H. S. Cerqueira, "Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 286, pp. 196-201, 2005.
- [12] W. G. I, "IPCC Fourth Assessment Report Climate Change 2007: The Physical Science Basis".
- [13] W. G. III, "IPCC Fourth Assessment Report Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change".
- [14] R. L. Desjardins, "Climate Change - A Long-term Global Environmental Challenge," *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 77, p. 247 – 252, 2013.

- [15] [Online]. Available: <http://www.esrl.noaa.gov/>. [Acedido em 29 Abril 2015].
- [16] D. Archer, M. Eby, V. Brovkin, A. Ridgwell, L. Cao, U. Mikolajewicz, K. Caldeira, K. Matsumoto, G. Munhoven, A. Montenegro e K. Tokos, "Atmospheric Lifetime of Fossil Fuel Carbon Dioxide," *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 37, pp. 117-134, 2009.
- [17] [Online]. Available: [www.epa.gov/climatechange/indicators](http://www.epa.gov/climatechange/indicators). [Acedido em 19 Abril 2015].
- [18] [Online]. Available: [http://unfccc.int/kyoto\\_protocol/items/3145.php](http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/3145.php). [Acedido em 30 Abril 2015].
- [19] International Energy Agency, "CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion: Highlights," 2014.
- [20] [Online]. Available: <http://www.cumprirquioto.pt/documents/List.action>. [Acedido em 22 Abril 2015].
- [21] E. P. A. "Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Petroleum Refining Industry," October 2010.
- [22] O. R. Chamberlain, F. L. Azevedo, G. T. Moure, H. S. Cerqueira, W. R. Gilbert e P. O'Connor, "A sustainability approach for brazilian petroleum refining process presented at the World Energy Congress 2004 in Sydney," Australia.
- [23] F. Ribeiro, *Aulas de RPP, Instituto Superior Técnico*, Lisboa, 2013/2014.
- [24] M. Guisnet e F. R. Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of zeolite Catalyst*, Imperial College Press 2011.
- [25] M. Guisnet e F. R. Ribeiro, *Zeólitos - Um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- [26] H. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa e F. R. Ribeiro, "Deactivation of FCC catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 292, pp. 1-13, 2008.
- [27] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea, 2ª Edição revista e actualizada*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [28] M. Guisnet, L. Costa e F. R. Ribeiro, "Prevention of zeolite deactivation by coking," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 305, pp. 69-83, 2009.
- [29] M. Schmal, *Chemical Reaction Engineering: Essentials, Exercises and Examples*, Londres: CRC Press/Balkema, 2014.
- [30] H. Cerqueira, A. Rabeharitsara, P. Ayrault, J. D. b, P. Magnoux e M. Guisnet, "Influence of the ageing of zeolite coke on composition and deactivating," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 139, pp. 29-36, 2001.
- [31] D. M. Bibby, R. F. Howe e G. D. McLellan, "Coke formation in high-silica zeolites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 93, pp. 1-34, 1992.
- [32] D. Wallenstein, B. Kanz e A. Haas, "Influence of coke deactivation and vanadium and nickel contamination on the performance of low ZSM-5 levels in FCC catalysts," *Applied Catalysis A:*

*General*, vol. 192, p. 105–123, 2000.

- [33] M. Guisnet, H. S. Cerqueira e F. R. Ribeiro, *Desactivação e Regeneração de Catalisadores*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.
- [34] M. Guisnet e P. Magnoux, “Organic chemistry of coke formation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, p. 83–96, 2001.
- [35] C. Li e T. C. Brown, “Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation,” *Carbon*, vol. 39, p. 725–732, 2001.
- [36] C. L. Minh, C. Li e T. C. Brown, “Kinetics of Coke Combustion during Temperature-Programmed Oxidation of Deactivated Cracking Catalysts,” *Catalyst Deactivation*, pp. 383-390, 1997.
- [37] C. Li e T. C. Brown, “Temperature-Programmed Oxidation of Coke Deposited by 1-Octene on Cracking Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 13, pp. 888-894, 1999.
- [38] C. L. Minh, R. A. Jones, I. E. Craven e T. C. Brown, “Temperature-Programmed Oxidation of Coke Deposited on Cracking Catalysts: Combustion Mechanism Dependence,” *Energy & Fuels*, vol. 11, pp. 463-469, 1997.
- [39] S. Luo, S. He, X. Li, J. Li, W. Bi, C. S. Luo, S. He, X. Li, J. Li, W. Bi e C. Sun, “Combustion kinetics of the coke on deactivated dehydrogenation catalysts,” *Fuel Processing Technology*, vol. 129, p. 156–161, 2015.
- [40] B. Sánchez, M. S. Gross, B. D. Costa e C. A. Querini, “Coke analysis by temperature-programmed oxidation: Morphology characterization,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 364, pp. 35-41, 2009.
- [41] J. v. Doorn, R. Verheul, L. Singoredjo e J. Moulijn, “Characterization of carbon deposits on alumina supported cobalt and nickel by temperature programmed gasification with O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>,” *Fuel*, vol. 65, n.º 10, p. 1383–1387, 1986.
- [42] O. Bayraktar e E. L. Kugler, “Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 233, p. 197–213, 2002.
- [43] S. R. Kelemen e H. Freund, “O<sub>2</sub> Oxidation studies on the edge surface of Graphite,” *Carbon*, vol. 23, pp. 619-625, 1986.
- [44] A. Hayhurst e M. Parmar, “Does solid carbon burn in oxygen to give the gaseous intermediate CO or produce CO<sub>2</sub> directly? Some experiments in a hot bed of sand fluidized by air,” *Chemical Engineering Science*, vol. 53, n.º 3, p. 427–438, 1998.
- [45] N. A. Kurbatova, A. R. El'man e T. V. Bukharkina, “Applications of catalysts to Coal Gasification with Carbon Dioxide,” *Kinetics and Catalysis*, vol. 52, pp. 739-748, 2011.
- [46] P. A. Nikolaychuk e A. V. Kolesnikov, “The study of compensation effect in reverse Boudouard reaction on graphite in presence of activating additives,” *ChemXpress* 5, vol. 3, pp. 78-88, 2014.

- [47] K. A. Essenhigh, Y. G. Utkin, C. Bernard, I. V. Adamovich e J. W. Rich, "Gas-phase Boudouard disproportionation reaction between highly vibrationally excited CO molecules," *Chemical Physics*, vol. 330, pp. 506-514, 2006.
- [48] B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann e G. A. Somorjai, "Reactive and Kinetic Properties of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on a Graphite Surface," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 5144-5149, 1988.
- [49] S. Kelemen e H. Freund, "Model CO<sub>2</sub> Gasification Reactions on Uncatalyzed and Potassium Catalyzed Glassy Carbon Surfaces," *Journal of Catalysis*, vol. 102, pp. 80-91, 1986.
- [50] S. Kelemen e H. Freund, "A comparison O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> oxidation of glassy carbon surfaces," *Carbon*, vol. 23, pp. 723-729, 1985.
- [51] A. Montoya, F. Mondragón e T. N. Truong, "CO<sub>2</sub> adsorption on carbonaceous surfaces: a combined experimental and theoretical study," *Carbon*, vol. 41, pp. 29-39, 2003.
- [52] J. W. Mellor, *Química Inorgânica*, Rio de Janeiro: Editora Globo 3ª Ed, 1955.
- [53] O. W. Fritz e K. J. Huttinger, "Active Sites and Intrinsic Rates of Carbon-Gas Reactions- A Definite Confirmation With The Carbon-Carbon Dioxide Reaction," *Carbon*, vol. 31, pp. 923-930, 1993.
- [54] L. I. Na, M. Almarri, M. A. Xiao-liang e Z. H. A. Qing-fang, "The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon," *New Carbon Materials*, vol. 26, pp. 470-478, 2011.
- [55] M. Almarri, X. Ma e C. Song, "Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compounds on Carbon-Based Adsorbents," *Energy & Fuels*, vol. 23, p. 3940-3947, 2009.
- [56] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas e J. J. M. Orfão, "Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 4110-4115, 2007.
- [57] J. L. Figueiredo e M. F. R. Pereira, "The role of surface chemistry in catalysis with carbons," *Catalysis Today*, vol. 150, pp. 2-7, 2010.
- [58] G. Busca, "The surface of transitional aluminas: A critical review," *Catalysis Today*, vol. 226, pp. 2-13, 2014.
- [59] K. Wefers e C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, 1987.
- [60] A. Auroux e A. Gervasini, "Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces," *Adsorption Science & Technology*, vol. 21, n.º 8, pp. 721-737, 2003.
- [61] P. S. Santos e et al, "Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes," *Cerâmica*, pp. 135-144, 2009.
- [62] Z. Cheng, Q. Wu, J. Li e Q. Zhu, "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst," *Catalysis Today*, vol. 30, pp. 147-155, 1996.

- [63] I. L. A. Xue e W. Chen, "Influence of additives on the  $\gamma$ -to- $\alpha$  transformation of alumina," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 11, pp. 443-445, 1992.
- [64] K. Okada, A. Hattori, Y. Kameshima e A. Yasumori, "Effect of Monovalent Cation Additives on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase Transition," *Journal American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 1233-1236, 2000.
- [65] K. Okada, A. Hattori, T. Taniguchi, A. Nukui e R. N. Das, "Effect of Divalent Cation Additives on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase Transition," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 928-932, 2000.
- [66] B. Hu, D. M. Minahan, C. R. R. Beatrice C. Ortego, D. E. Simon e S. Xie, "Stabilized alumina supports, catalysts made therefrom, and their use in partial oxidation". Patente WO2004043852 A1, 27 Maio 2004.
- [67] V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak e M. Ziolek, "Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports," *Applied Catalysis A: General*, vol. 303, pp. 121-130, 2006.
- [68] M. Lili, W. Meijun, Y. Huimin, Y. Hongyan e C. Liping, "Catalytic effect of alkali carbonates on CO<sub>2</sub> gasification of Pingshuo coal," *Mining Science and Technology (China)*, vol. 21, p. 587-590, 2011.
- [69] Y. K. Rao, A. Adjorlolo e J. H. Haberman, "On the Mecahnism of Catalysis of the Boudouard Reaction by alkali-metal compounds," *Carbon*, vol. 20, pp. 207-212, 1982.
- [70] S. Walspurger, L. Boels, P. D. Cobden, G. D. Elzinga, W. G. Haije e R. W. v. d. Brink, "The Crucial Role of the K+-Aluminium Oxide Interaction in K+-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO<sub>2</sub> Sorption at High Temperatures," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 543-650, 2008.
- [71] G. G. Cortez, J. Fierro e M. Bañares, "Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation," *Catalysis Today*, vol. 78, p. 219-228, 2003.
- [72] M. B. Ansari e S.-E. Park, "Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 9419-9437, 2012.
- [73] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N.-o. Ikenaga, H. Aota e T. Suzuki, "Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide," *Journal of Catalysis*, vol. 209, pp. 16-24, 2002.
- [74] R. P. d. Santos, T. C. d. Silva, M. L. A. Gonçalves, B. Louis, E. B. Pereira, M. H. Herbst e M. Maciel, "Investigation of the nature of V-species on alumina modified by alkali cations: Development of multi-functional DeSOx catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 449, pp. 23-30, 2012.
- [75] L. T. d. Santos, Reação entre o CO<sub>2</sub> e o coque de craqueamento catalítico: Questões mecanísticas e busca de promotores, Dissertação de Doutorado: UFRJ, 2009.
- [76] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, WILEY-VCH, 2008.

- [77] M. Schmal, *Catálise Heterogênea*, Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.
- [78] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*, 2006.
- [79] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth e J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, 2008.
- [80] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol e T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems," *Pure & Appl. Chem*, Volume 57, No. 4, pp. 603-619, 1985.
- [81] X. Hou e B. T. Jones, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [82] A. P. Albers, F. G. Melchiades, R. Machado, J. B. Baldo e A. O. Boschi, "A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction," *Cerâmica* 48, vol. 305, pp. 34-37, 2002.
- [83] A. M. Venezia, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization," *Catalysis Today* 77, p. 359-370, 2003.
- [84] D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman; ISBN 85-7307-976-2, 2002.
- [85] D. A. Sams, T. Talverdian e F. Shadman, "Kinetics of catalyst loss during potassium catalysed CO, gasification of carbon," *Fuel*, vol. 64, pp. 1208-1214, 1985.
- [86] A. Boumaza, L. Favaro, J. Le'dion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy e R. tot, "Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 1171-1176, 2009.
- [87] E. S. Blaakmeer, F. Rosciano e E. R. H. v. Eck, "Lithium Doping of  $MgAl_2O_4$  and  $ZnAl_2O_4$  Investigated by High-Resolution Solid State NMR," *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015.
- [88] M. Dieuzeide, V. Iannibelli, M. Jobbagy e N. Amadeo, "Steam reforming of glycerol over Ni/Mg/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalysts. Effect of calcination temperatures," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 14926-14930, 2012.
- [89] H. García, J. M. L. Nieto, E. Palomares e B. Solsona, "hotoluminescence of supported vanadia catalysts: linear correlation between the vanadyl emission wavelength and the isoelectric point of the oxide support," *Catalysis Letters*, vol. 69, pp. 217-221, 2000.
- [90] T. Blasco e J. L. Nieto, "Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 157, pp. 117-142, 1997.
- [91] L. Castoldi, R. Matarrese, L. Lietti e P. Forzatti, "Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, p. 278-285, 2009.
- [92] B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann e G. A. Somorjai, "Reactive and Kinetic



Properties of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on a Graphite Surface," *J. Phys. Chem.*,  
vol. 92, pp. 5144-5149, 1988.



# Anexos

## Anexo I – Preparação dos catalisadores

Os cálculos efectuados para a preparação dos catalisadores com um teor metálico de 5%p/p encontram-se de seguida.

Em primeiro lugar, para se estimar o volume de solução aquosa a adicionar à alumina, realizou-se um teste para 1 g de alumina onde se foi adicionando água destilada até que esta cobrisse por inteiro a superfície de alumina. Neste teste, o volume foi de 0,5 mL. Para 10 g de alumina pretendem-se 0,5 g do metal. Assim, a massa necessária de cada sal precursor pode ser calculado por:

$$0,5 \text{ g} - MM(\text{metal}) \text{ g/mol}$$

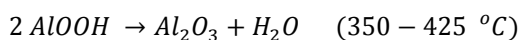
$$x \text{ g} - MM(\text{sal precursor}) \text{ g/mol}$$

Na Tabela 16 encontram-se os valores calculados para a quantidade de metal a adicionar aos 10 gramas de catalisador.

Tabela 16. Cálculos para a preparação de catalisadores.

Sal precursor	MM (g/mol)	Metal	MM (g/mol)	x (g)
LiCl	42,39	Li <sup>+</sup>	6,94	3,054
NaCl	58,44	Na <sup>+</sup>	22,98	1,272
KCl	74,55	K <sup>+</sup>	39,09	0,953
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	203,30	Mg <sup>2+</sup>	24,30	4,183
CaCl <sub>2</sub>	110,98	Ca <sup>2+</sup>	40,08	1,385
BaCl <sub>2</sub>	208,23	Ba <sup>2+</sup>	137,33	0,758

Neste trabalho usou-se uma boemita (AlOOH) como precursor da alumina. Com o aumento da temperatura, ocorre a desidratação da boemita:



A desidratação da boemita irá representar uma perda de massa de aproximadamente 25%. Por esta razão, pesaram-se 12,5 g de boemita em vez de 10 g. Note que como os catalisadores foram também preparados com adição de vanádio, as massas utilizadas foram o dobro. Assim para 25 g de catalisador, é necessário cerca de 12,5 mL da solução aquosa do precursor do metal. Os cálculos realizados para determinar a massa massa de acetilacetonato de vanadila (precursor do vanádio) são semelhantes aos cálculos para estimar a massa do sal precursor dos metais. Assim, a massa utilizada foi de aproximadamente 0,521 g. É de referir que a pureza do precursor é de 95% logo, a massa utilizada será 0,521/0,95 que será aproximadamente 0,548 g.

## **Anexo II –Cálculos para as atmosferas de $^{13}\text{CO}_2$**

Os cálculos referentes à preparação das duas atmosferas de carbono marcado isotopicamente ( $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$ ) encontram-se de seguida.

O cilindro utilizado para armazenar estas atmosferas tem um volume de 1000 mL e uma pressão de 6 atm.

Pela lei dos gases perfeitos, calculou-se o número de moles totais, n:

$$P.V = n.R.T \leftrightarrow 6 \times 1 = n \times 8,2057 \times 10^{-2} \times 273,15$$

$$n = 0,268 \text{ moles}$$

Onde P é a pressão (atm), V é o volume (L), R a constante universal dos gases perfeitos ( $\text{L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) e T a temperatura (K).

Como se pretende uma atmosfera de aproximadamente 2% em  $^{13}\text{CO}_2$  e tendo em conta que a estequiometria da reacção de decomposição do carbonato é de 1:1 então:

$$m_{^{13}\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{^{13}\text{Na}_2\text{CO}_3} \times MM(^{13}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,268 * 0,02 \times 106,99 = 0,572 \text{ g}$$

Para a atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$ , encheu-se o cilindro até indicar 1 bar no manómetro (Pressão relativa), que é equivalente a 2 bar. De seguida encheu-se o restante usando a corrente de He. Como a massa de  $^{13}\text{Na}_2\text{CO}_3$  usada foi de aproximadamente 500 mg, no final a percentagem de  $^{13}\text{CO}_2$  será um pouco menor que 2%, assim, indicou-se que se tem 1,9%  $^{13}\text{CO}_2$  em He.

O procedimento para a obtenção da atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  é igual, contudo após se encher o cilindro com  $^{13}\text{CO}_2$ , enche-se de seguida 1 bar com a mistura de 5% $\text{O}_2/\text{He}$ , ou seja, a percentagem de  $\text{O}_2$  será metade da percentagem de  $^{13}\text{CO}_2$  (~0,8%). Por fim, enche-se o cilindro com a corrente de He puro até este ficar completo. Por esta razão, conclui-se que se tem uma atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2$  (1,9%)/ $\text{O}_2$  (0,8%)/He e  $^{13}\text{CO}_2$  (1,9%)/He.

### Anexo III – Distribuição do diâmetro dos poros

Os gráficos da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores foram obtidos usando o método BJH a partir dos valores dos resultados de adsorção.

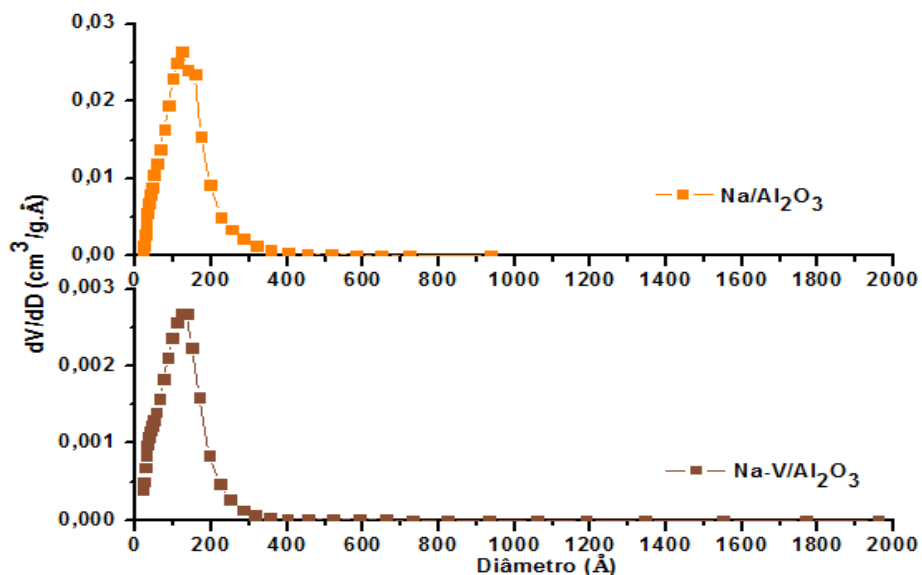


Figura 40. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com sódio.

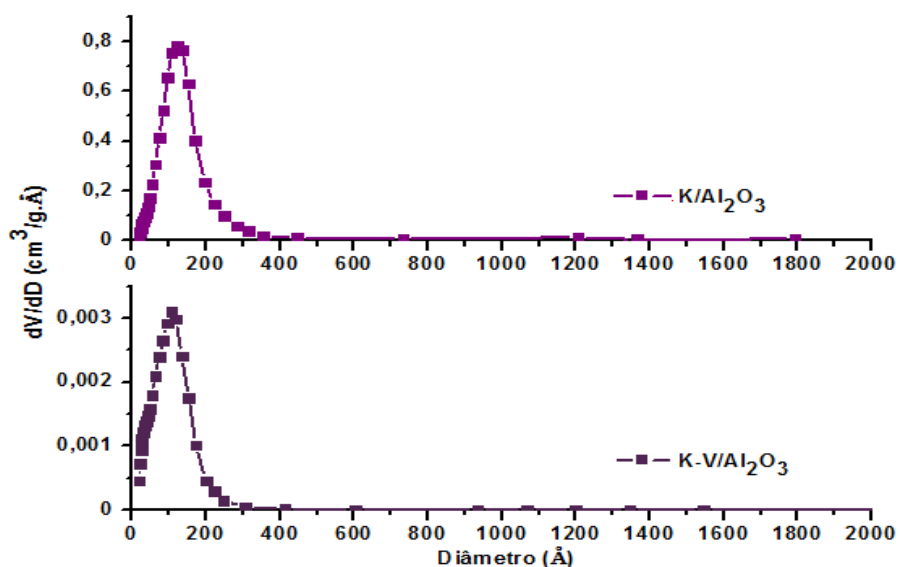


Figura 41. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com potássio.

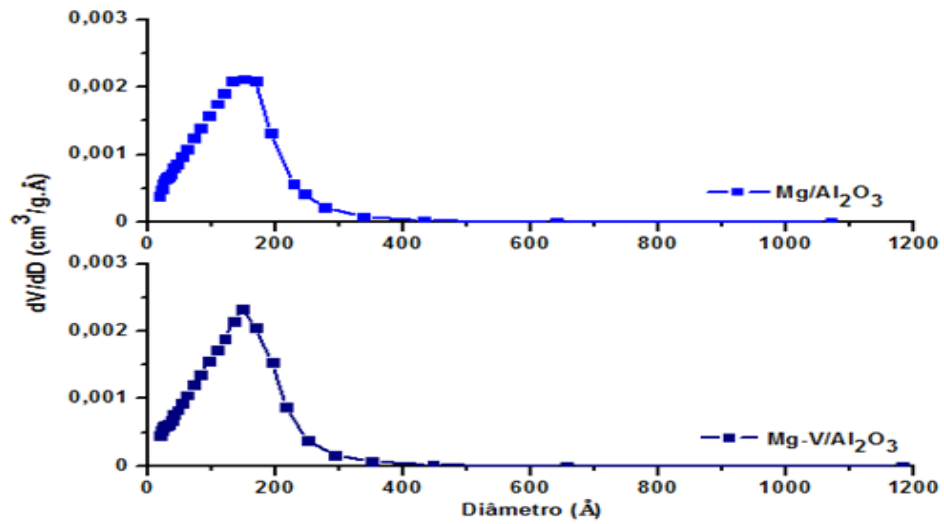


Figura 42. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com magnésio.

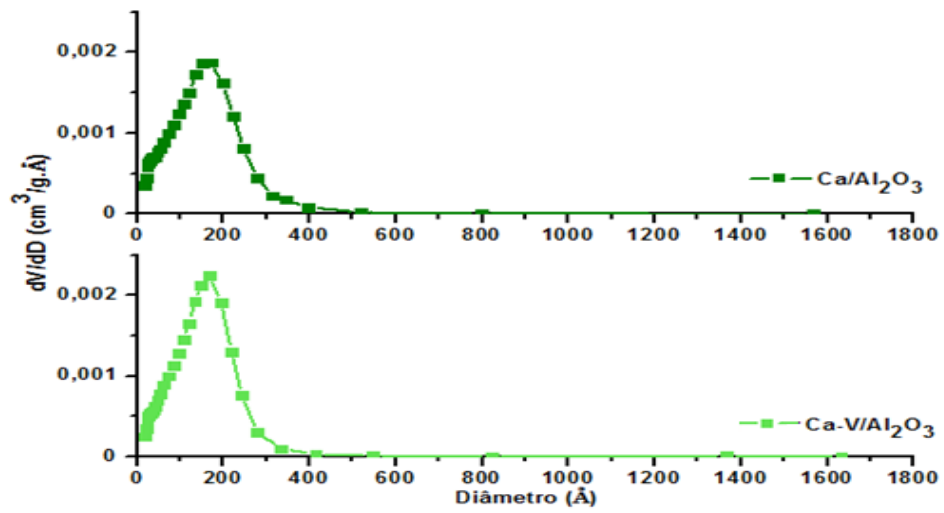


Figura 43. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com cálcio.

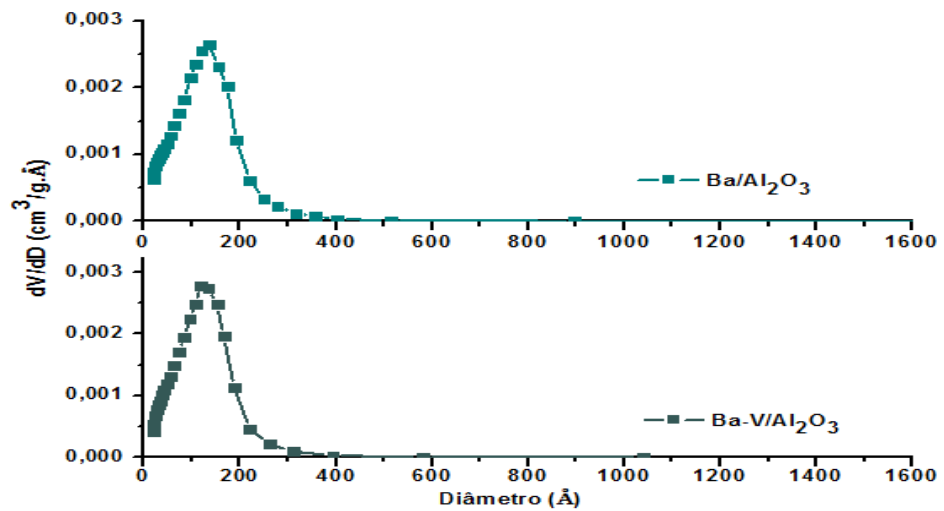


Figura 44. Representação gráfica da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro dos poros dos catalisadores modificados com bário.

## Anexo IV – Isotérmicas de adsorção e dessorção

As isotérmicas de adsorção e dessorção dos catalisadores apresentam-se de seguida.

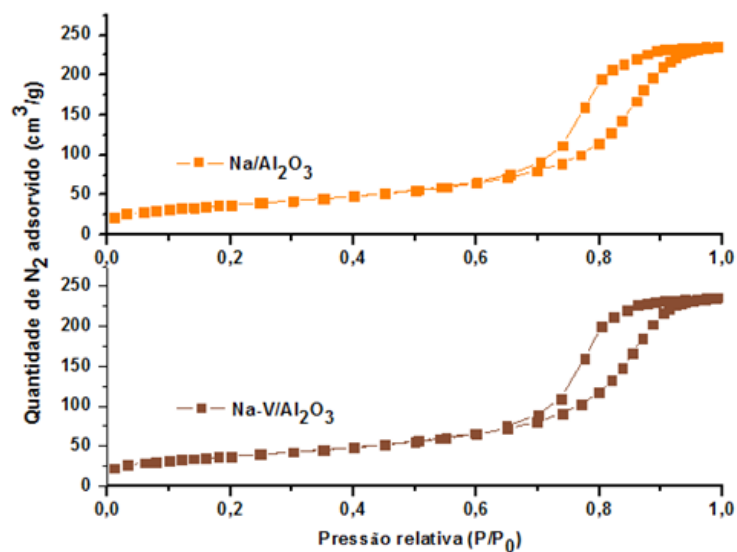


Figura 45. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores modificados com sódio.

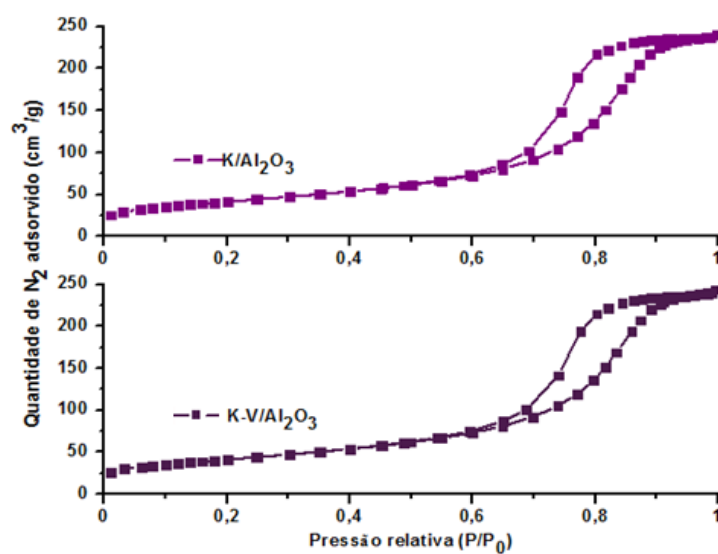


Figura 46. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores modificados com potássio.

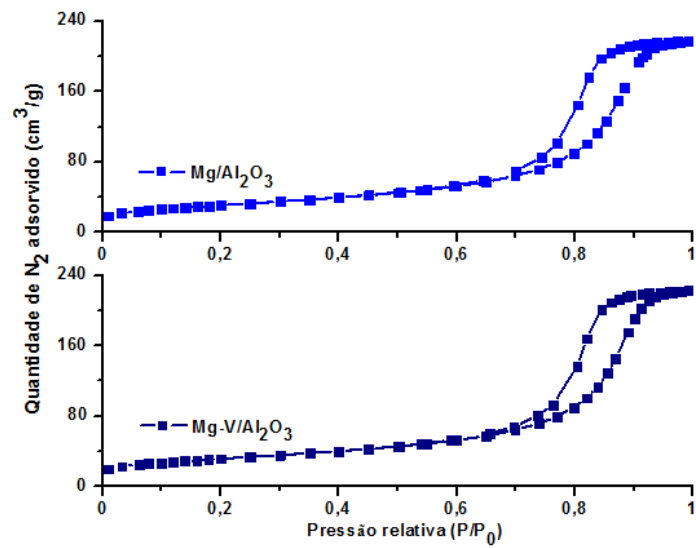


Figura 47. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores modificados com magnésio.

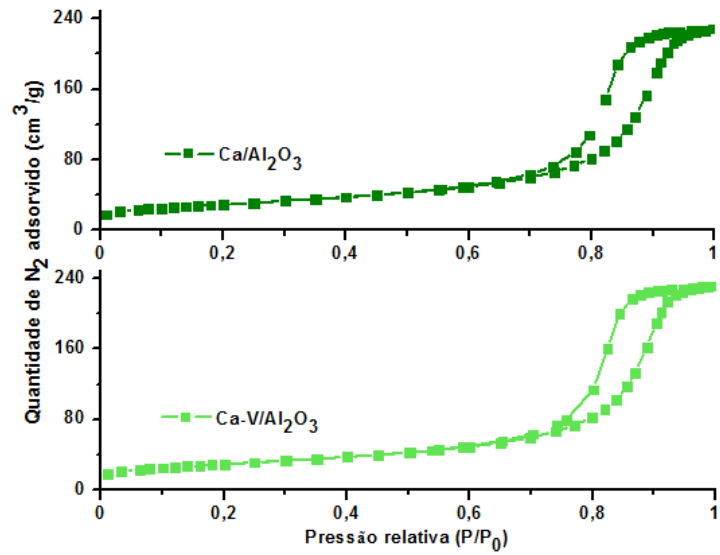


Figura 48. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores modificados com cálcio.



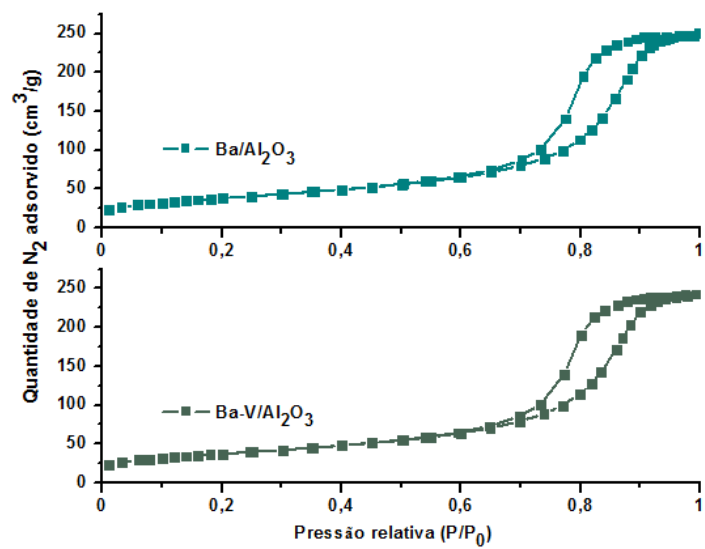


Figura 49. Isotérmicas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores modificados com bário.

## Anexo V – Difractogramas de raios X

Para uma melhor visualização dos compostos  $\text{O-LiAl}_5\text{O}_8$ ,  $\square$ -  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\ast$ - $\text{BaCl}_2$  assinalados na Figura 21 do capítulo 4.3, apresentam-se nas Figuras 50, 51 e 52 os difractogramas dos respectivos catalisadores e das linhas de difracção correspondentes a estes três compostos ( $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  – JPCDS 38-1425;  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – JPCDS 75-1796;  $\text{BaCl}_2$  – JPCDS 34-1147).

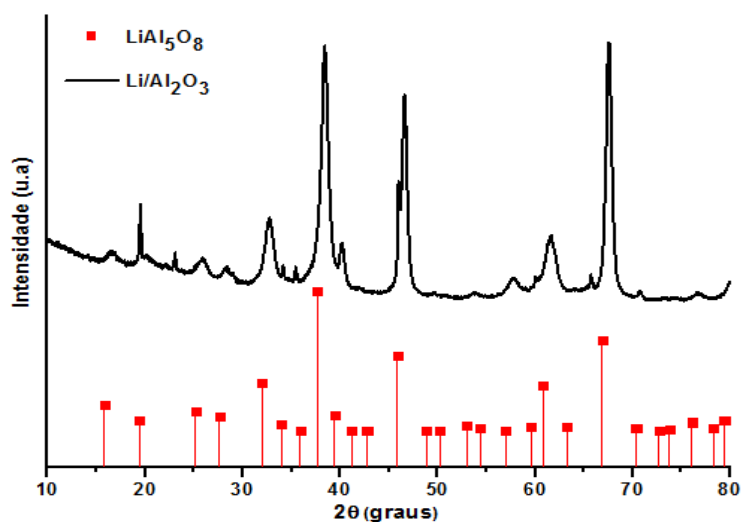


Figura 50. Difractograma do catalisador  $\text{Li/Al}_2\text{O}_3$  e linhas de difracção do composto  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  (JPCDS 38-1425).

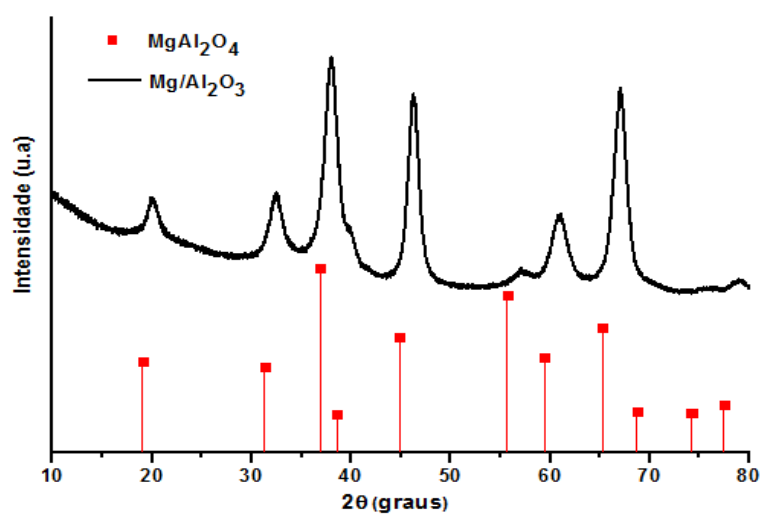


Figura 51. Difractograma do catalisador  $\text{Mg/Al}_2\text{O}_3$  e linhas de difracção do composto  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (JPCDS 75-1796).

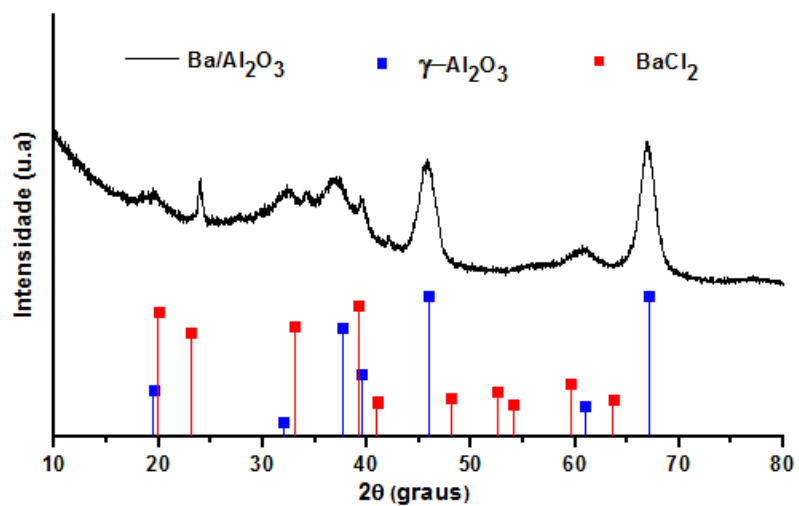


Figura 52. Difractograma do catalisador Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e linhas de difracção do composto BaCl<sub>2</sub> (JPCDS 34-1147) e da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JPCDS 10-0425).

## Anexo VI – Espectroscopia de Fotoelectrões de raios X

Nas Figuras 53, 54 e 55, encontram-se os espectros obtidos para cada elemento analisado: V, Li, O e Al. Realça-se a dificuldade de obter picos bem resolvidos, no caso do V e do Li. No primeiro caso o pico referente ao O1s encontram-se muito próximo da energia de ligação dos picos V2p 3/2 e V2p 1/2 com uma intensidade elevada e no caso do Li, o factor de sensibilidade do aparelho para este elemento é muito baixo (0.06). Com o uso do programa CasaXPS realizou-se o tratamento dos resultados de XPS, nomeadamente a obtenção das áreas dos respectivos picos.

- Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

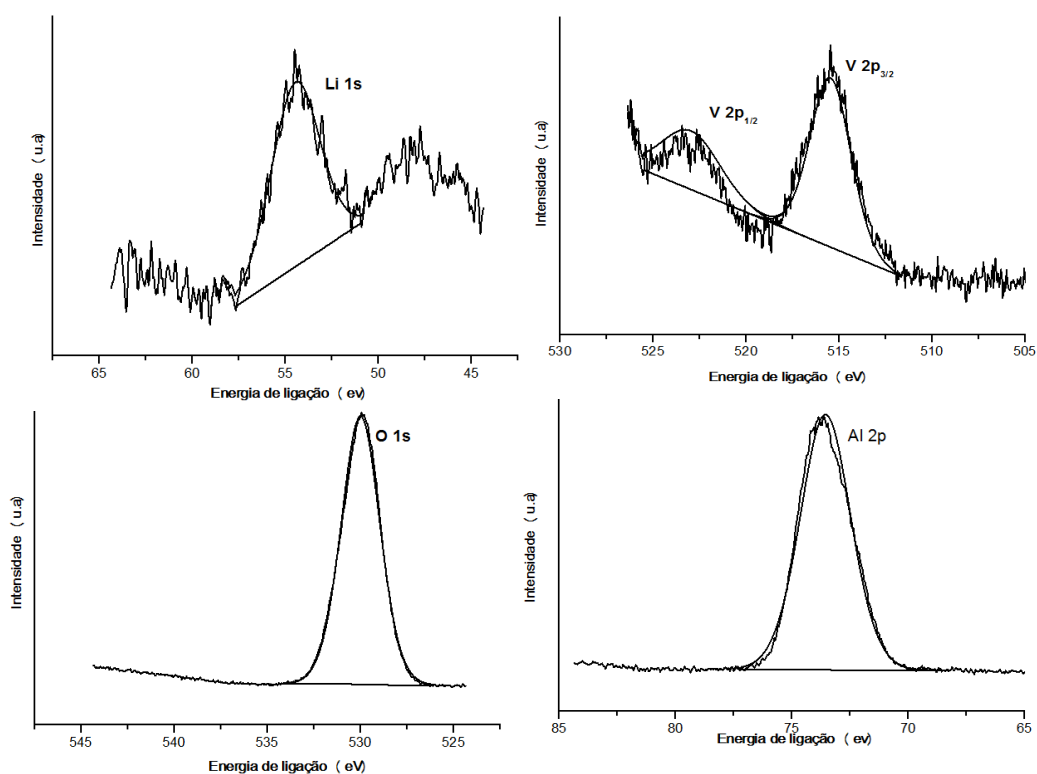


Figura 53. Espectros de XPS do Li, V, O e Al.

Tabela 17. Área normalizada e total e distribuição atómica para os elementos do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Elementos			Área total	Distribuição atómica (%)	
	Lítio					
Li-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Área (Li1s)	Factor de sensibilidade	Área normalizada	74824.6	Lítio	
	309,2	0,06	5153,3		6,9	
	Vanádio				74824.6	Vanádio
	Área (V2p 1/2 + V2p 3/2)	Factor de sensibilidade	Área normalizada			0,3
	1621,7	9,66	167,9			
	Alumínio					Alumínio

	Área (Al2p)	Factor de sensibilidade	Área normalizada		54,9
	9035,2	0,22	41069,1		
	<b>Oxigénio</b>				<b>Oxigénio</b>
	Área (O1s)	Factor de sensibilidade	Área normalizada		
	83312,6	2,93	28434,3		

- $V/Al_2O_3$

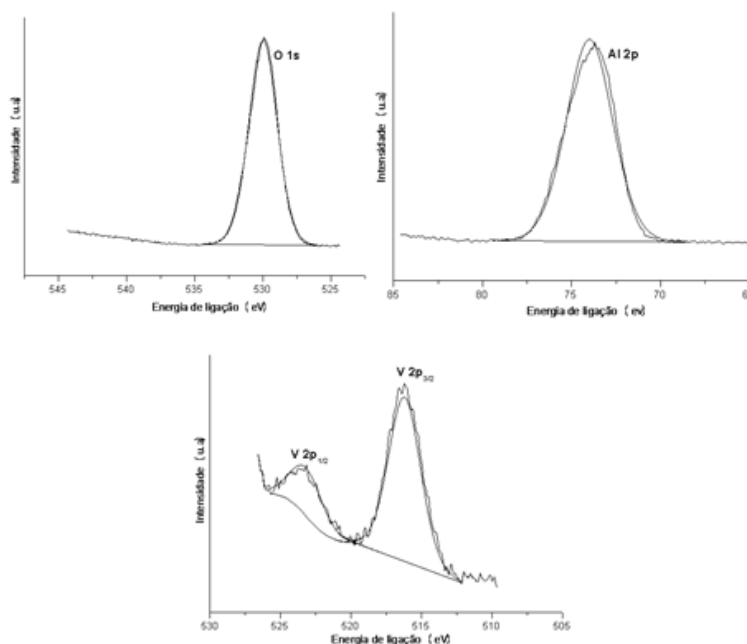


Figura 54. Espectros de XPS para o V, O e Al.

Tabela 18. Área normalizada e total e distribuição atômica para os elementos do catalisador  $V/Al_2O_3$ .

	Elementos			Área total	Distribuição atômica (%)
	$V/Al_2O_3$	<b>Lítio</b>			
Área (Li1s)		Factor de sensibilidade	Área normalizada	-	
		0,06	-		
<b>Vanádio</b>			<b>Vanádio</b>		
Área (V2p <sub>1/2</sub> + V2p <sub>3/2</sub> )		Factor de sensibilidade	Área normalizada	0,4	
3291,2		9,66	340,7		
<b>Alumínio</b>			<b>Alumínio</b>		
Área (Al2p)		Factor de sensibilidade	Área normalizada	64,6	
13696,2		0,22	62255,5		
<b>Oxigénio</b>			<b>Oxigénio</b>		
Área (O1s)		Factor de sensibilidade	Área normalizada	35,0	
98901,1		2,93	33754,6		

- $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$

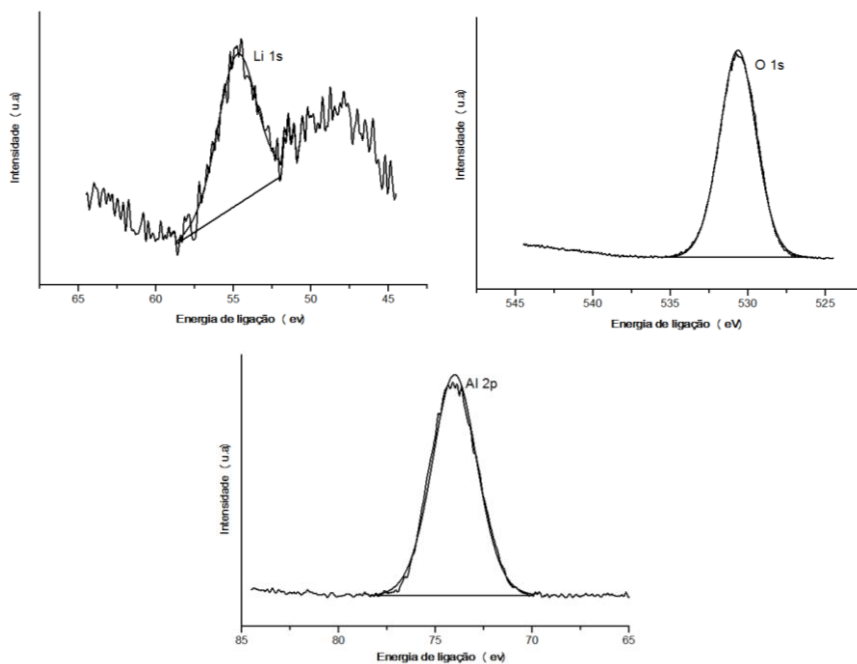


Figura 55. Espectros de XPS para o Li, O e Al.

Tabela 19. Área normalizada e total e distribuição atômica para os elementos do catalisador  $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

	Elementos			Área total	Distribuição atômica (%)
	Lítio				
$\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Área (Li1s)	Factor de sensibilidade	Área normalizada	67774.6	5,6
	227,2	0,06	3786,7		
	Vanádio				Vanádio
	Área (V2p 1/2 + V2p 3/2)	Factor de sensibilidade	Área normalizada		-
	-	9,66	-		
	Alumínio				Alumínio
	Área (Al2p)	Factor de sensibilidade	Área normalizada		60,1
	8964,3	0,22	40746,8		
	Oxigênio				Oxigênio
	Área (O1s)	Factor de sensibilidade	Área normalizada		34,3
	68096,5	2,93	23241,1		

## Anexo VII – Termogravimetria

Apresenta-se de seguida os resultados das análises termogravimétricas dos vários catalisadores coqueados e também dos catalisadores após regeneração numa atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  e a 720, 760 e 800°C.

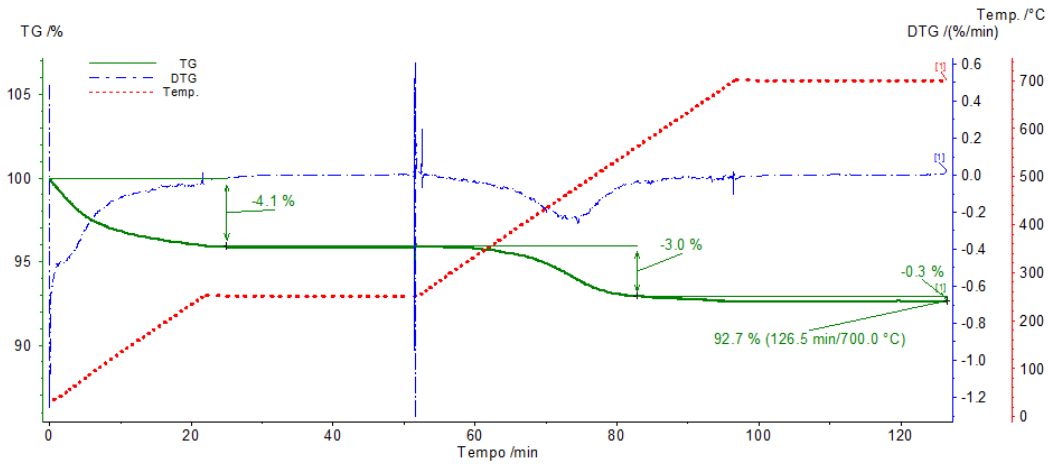


Figura 56. Curvas TG e DTG do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

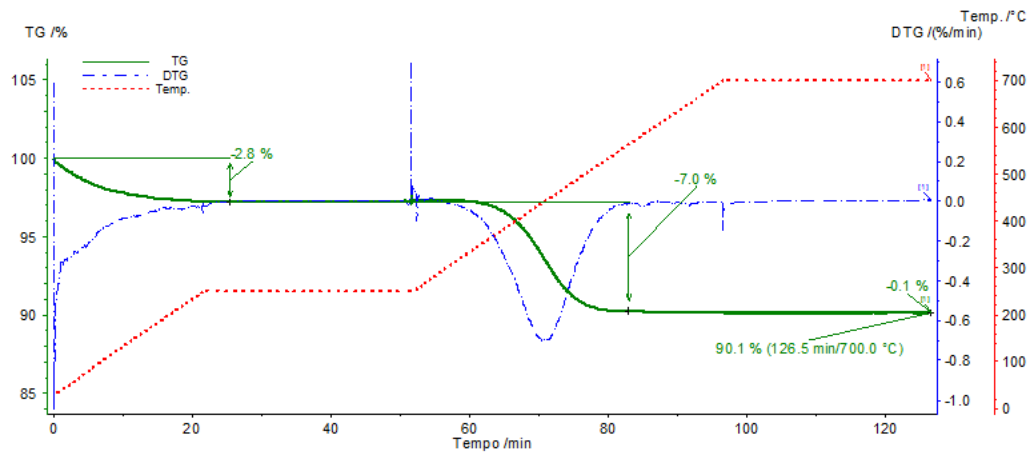


Figura 57. Curvas TG e DTG do catalisador  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

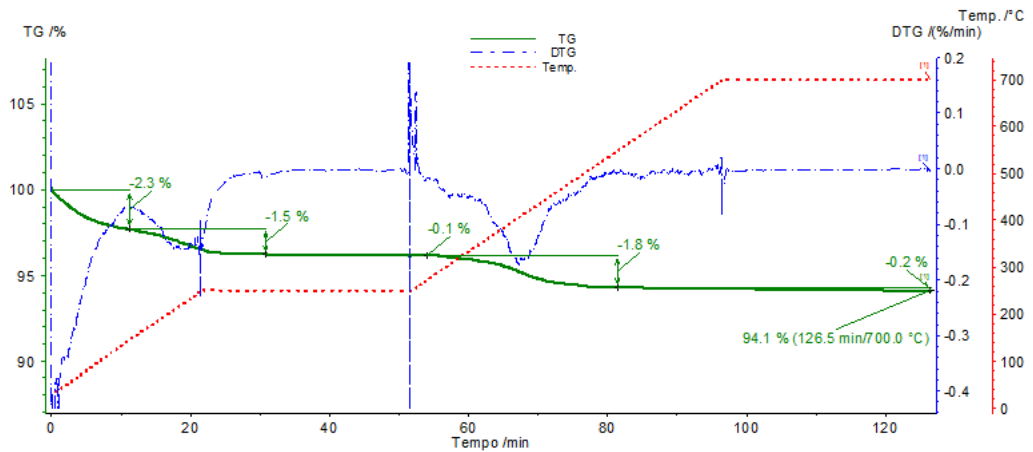


Figura 58. Curvas TG e DTG do catalisador  $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

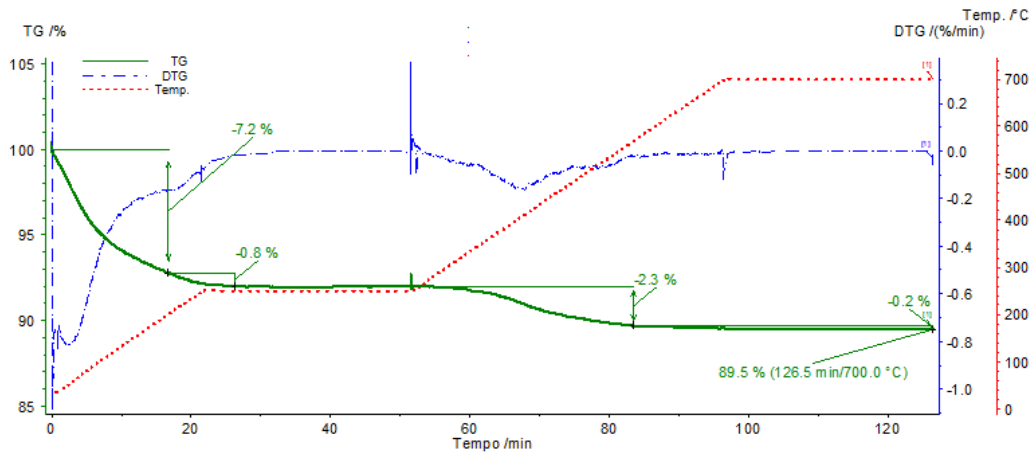


Figura 59. Curvas TG e DTG do catalisador Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

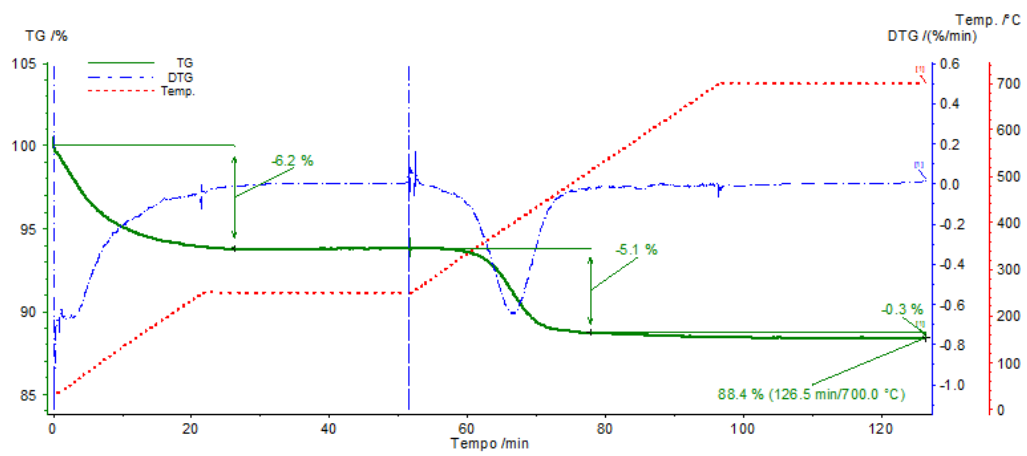


Figura 60. Curvas TG e DTG do catalisador Na-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

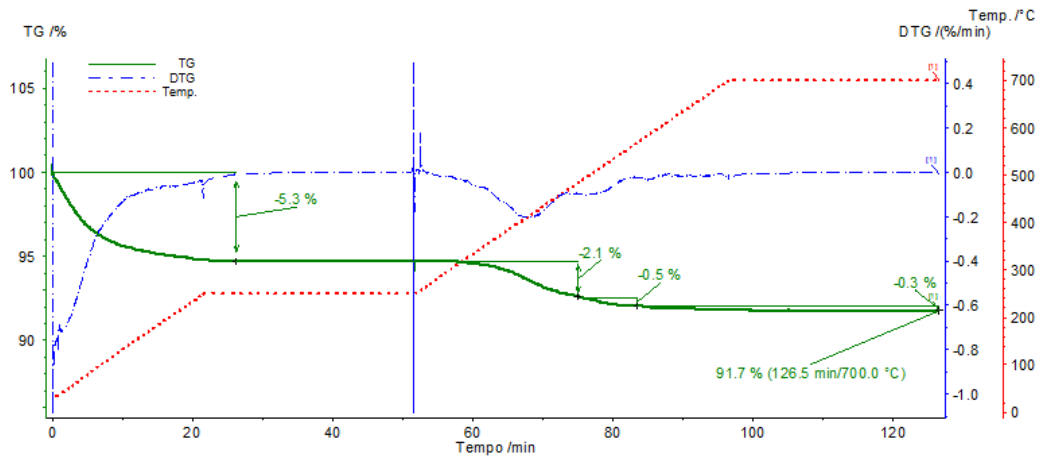


Figura 61. Curvas TG e DTG do catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



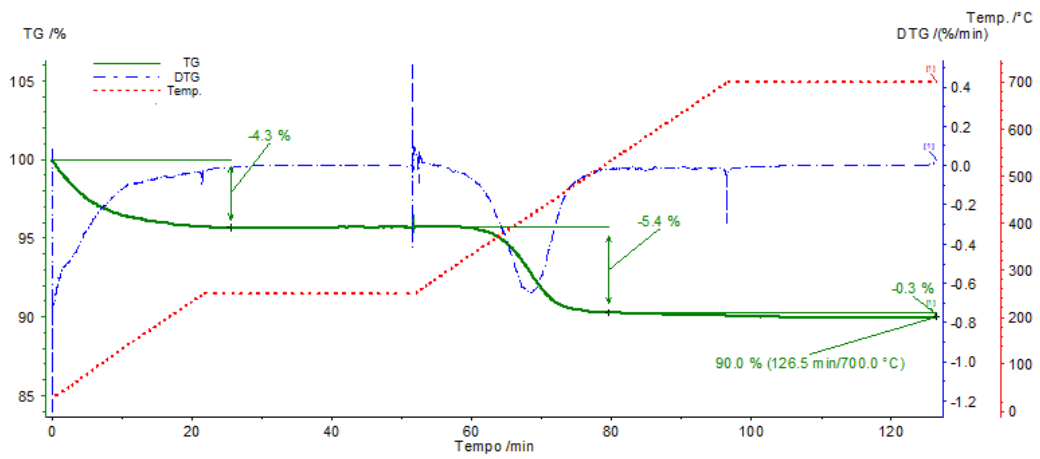


Figura 62. Curvas TG e DTG do catalisador K-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

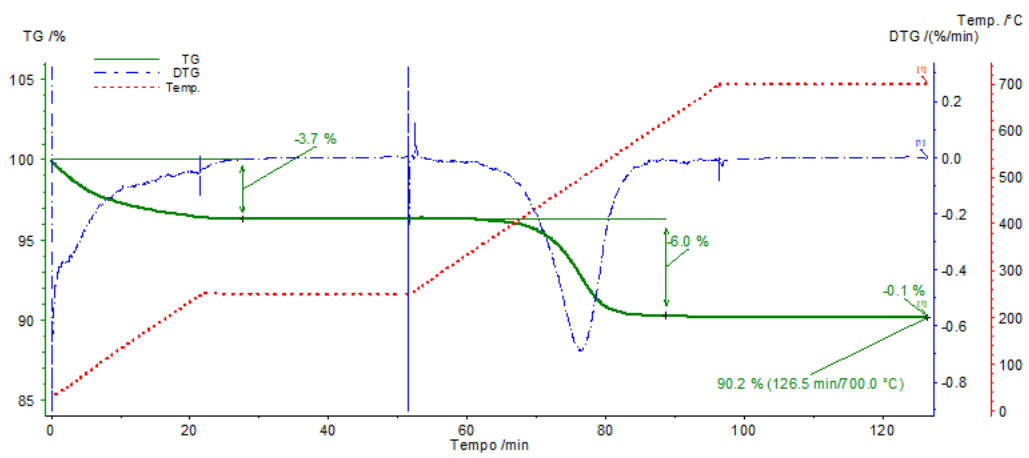


Figura 63. Curvas TG e DTG do catalisador Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

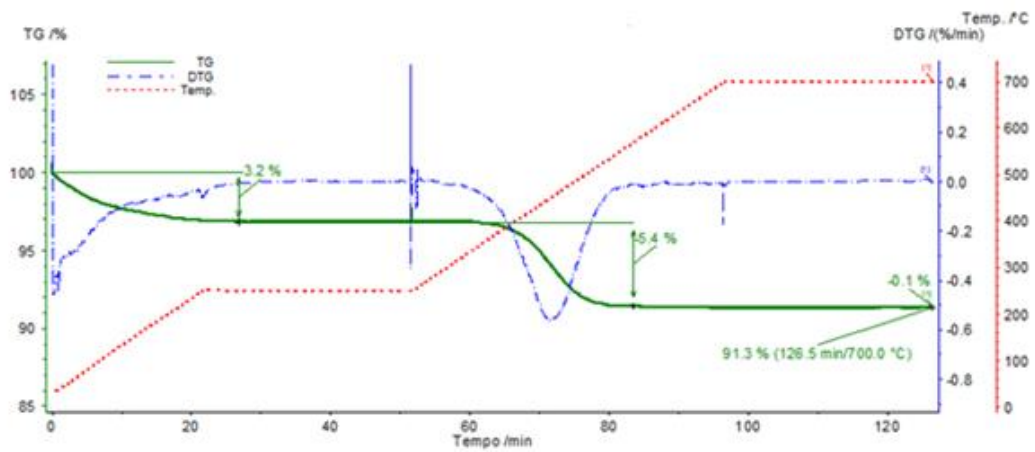


Figura 64. Curvas TG e DTG do catalisador Mg-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

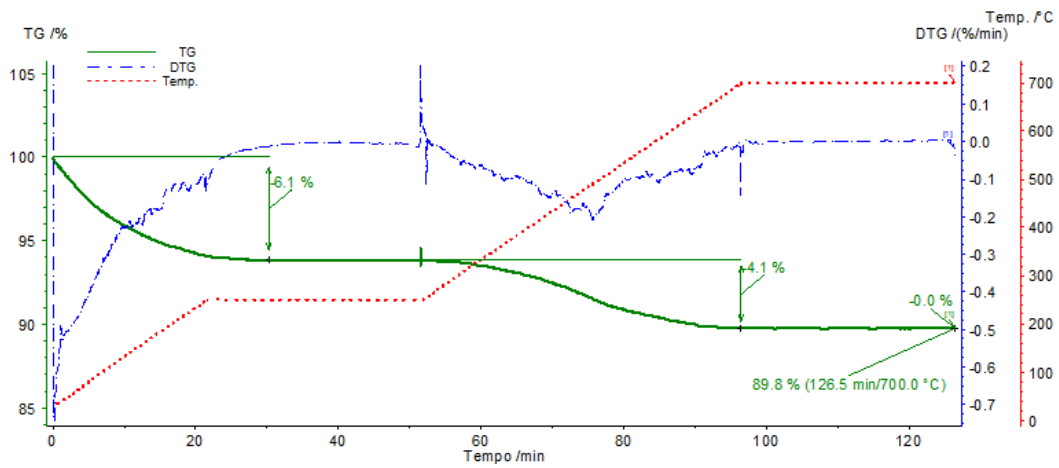


Figura 65. Curvas TG e DTG do catalisador Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

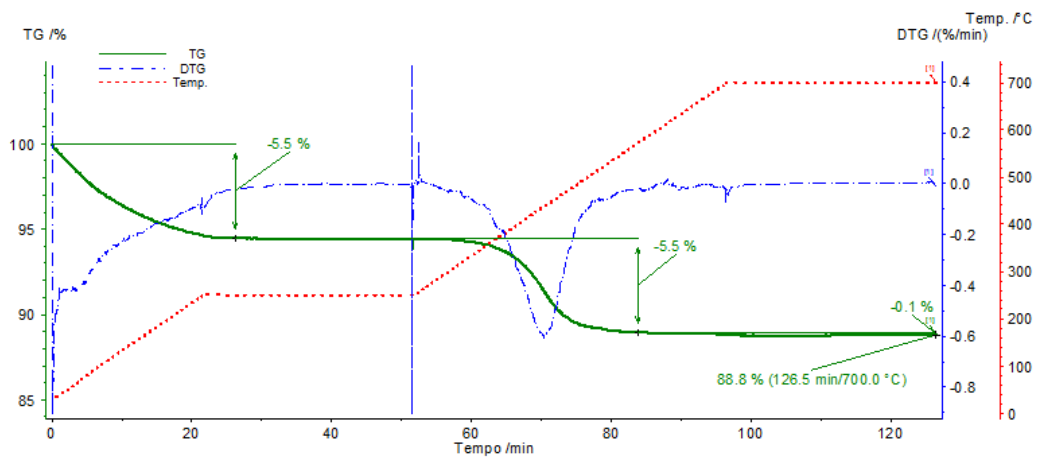


Figura 66. Curvas TG e DTG do catalisador Ca-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

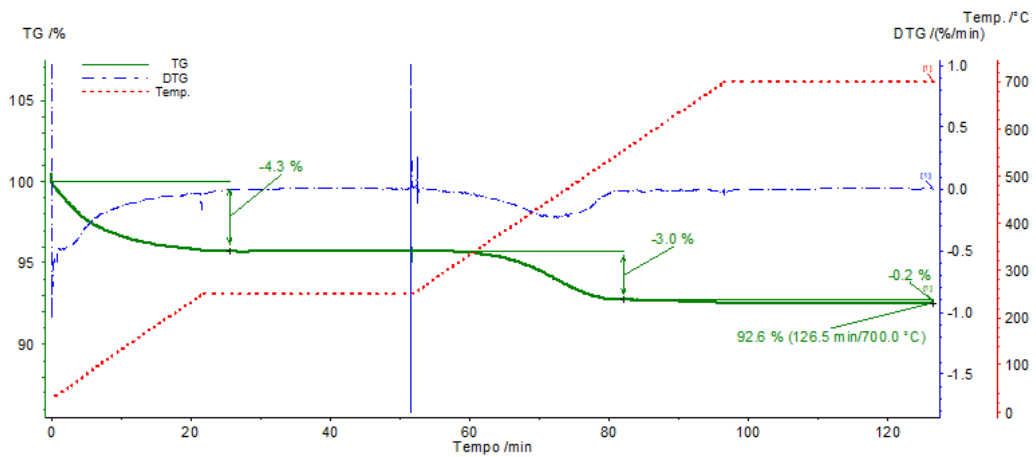


Figura 67. Curvas TG e DTG do catalisador Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

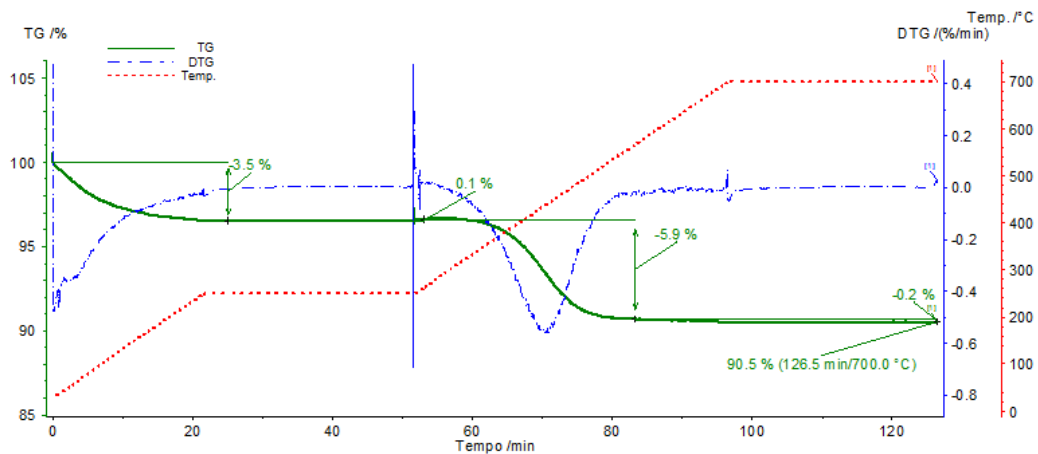


Figura 68. Curvas TG e DTG do catalisador Ba-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

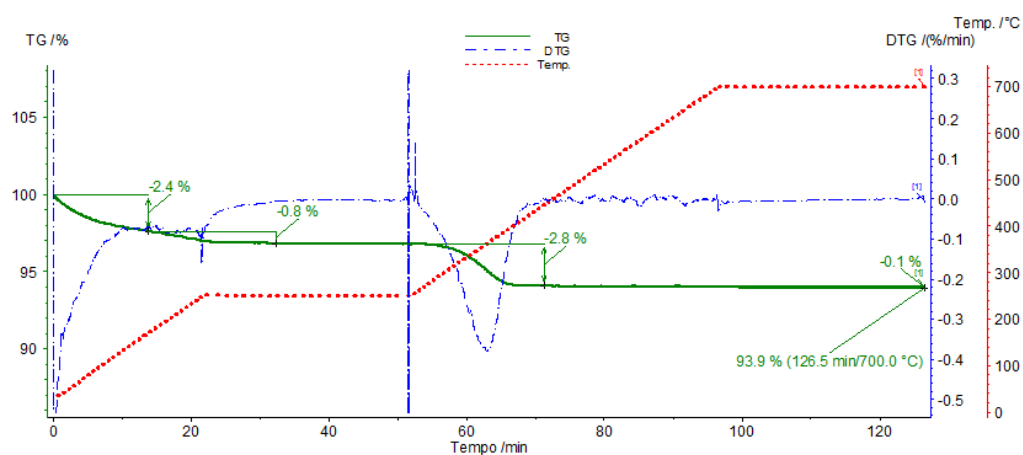


Figura 69. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/He e a 720°C.

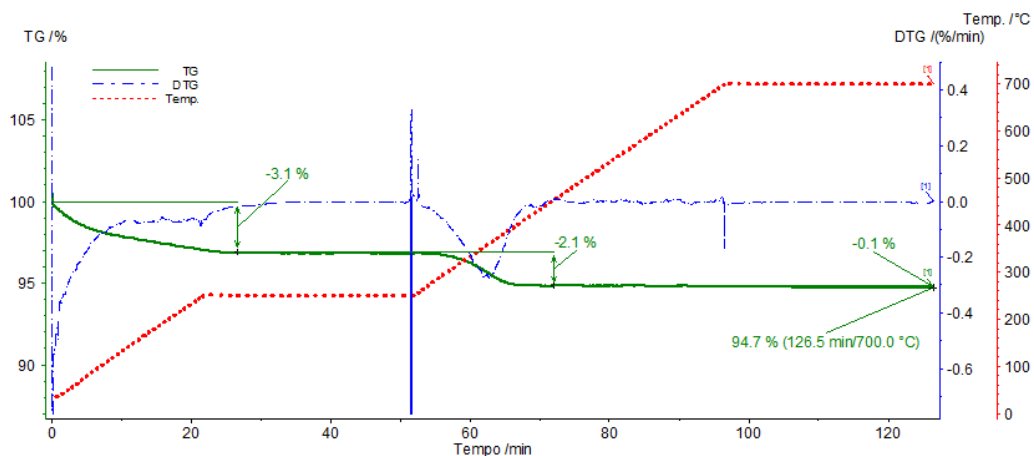


Figura 70. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/He e a 760°C.

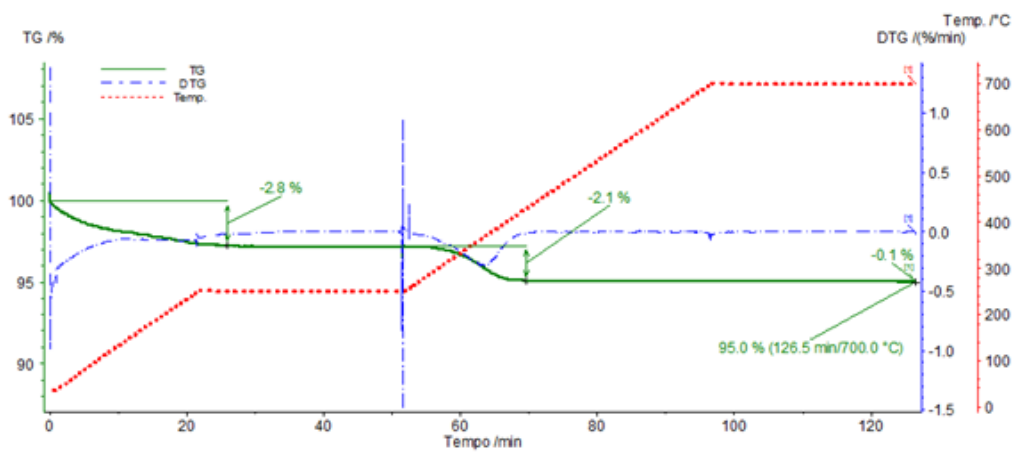


Figura 71. Curvas TG e DTG do catalisador Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após regeneração sob atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/He e a 800°C.

## Anexo VIII – Testes sob atmosfera de He

Apresentam-se de seguida os perfis de CO e CO<sub>2</sub> dos catalisadores sem adição de vanádio (esquerda da figura) e com adição de vanádio (direita da figura).

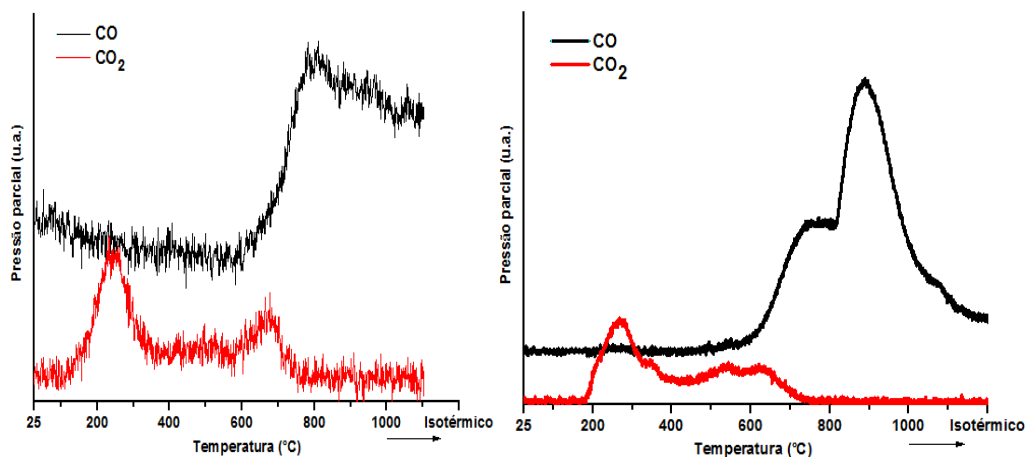


Figura 72. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Li-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

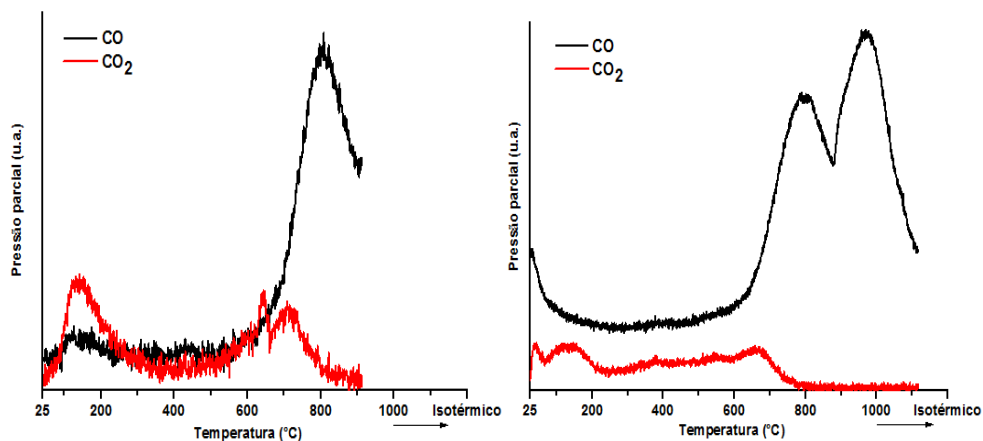


Figura 73. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Na-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

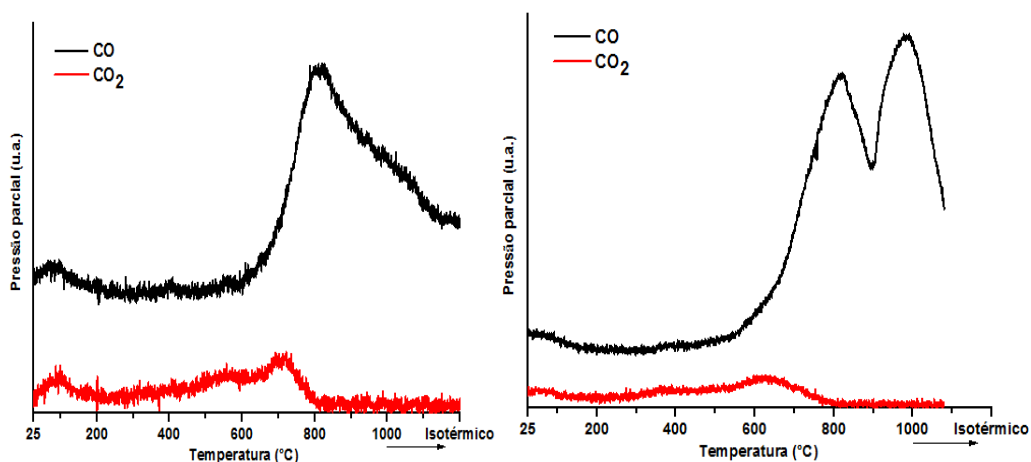


Figura 74. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e K-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

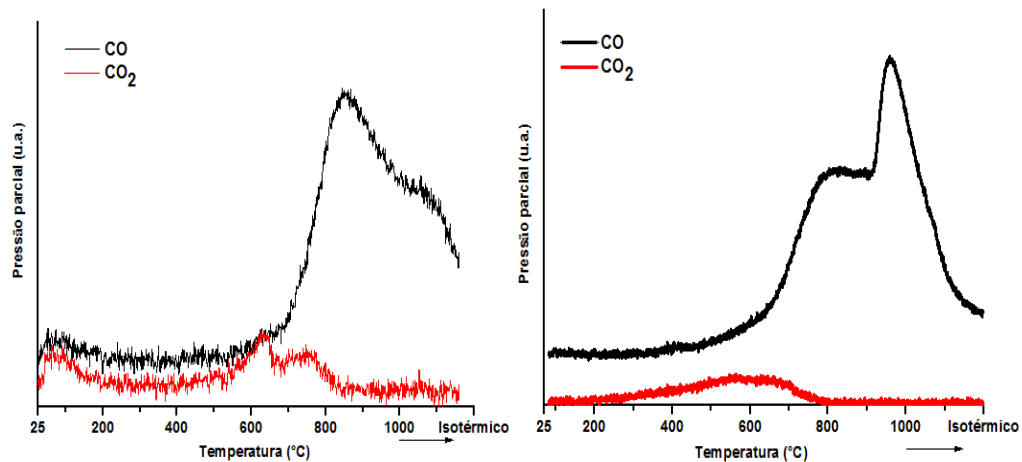


Figura 75. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Mg-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

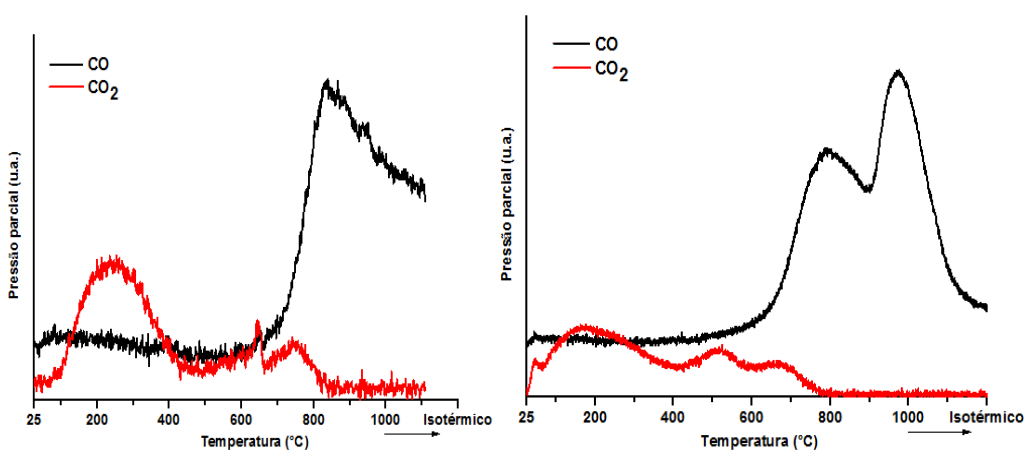


Figura 76. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Ca-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

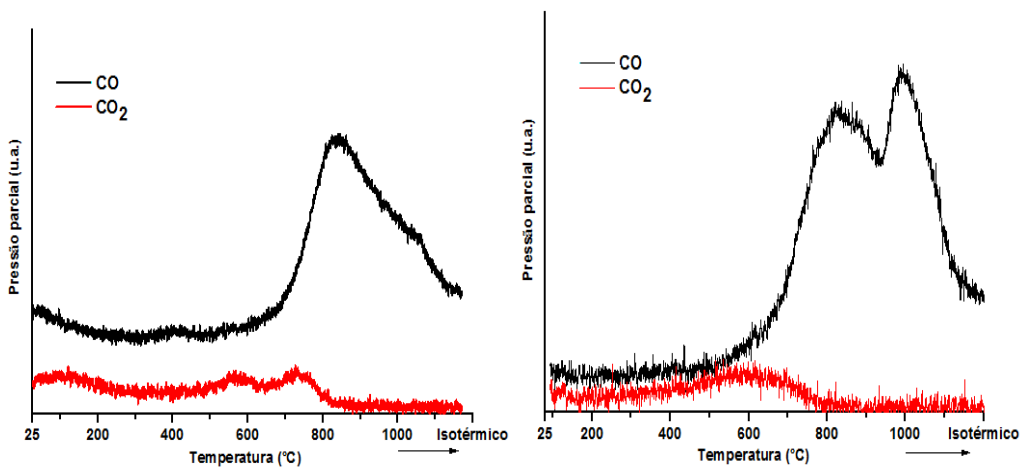


Figura 77. Perfis de CO e CO<sub>2</sub> do catalisador Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerda) e Ba-V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (direita) coqueados numa atmosfera de He puro.

## **Anexo IX – Publicações**

- S. Pereira, L. Esteves, N. Batalha, M. F. Ribeiro, M. M. Pereira, “Lítio-Vanádio/Alumina: Promoção da reacção de Boudouard Reversa na etapa de regeneração do FCC”, *18º Congresso Brasileiro de Catálise*, Setembro 2015