

I

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

**TESE DE DOUTORADO**

Estudo da regeneração do catalisador coqueado com CO<sub>2</sub>: avaliação da reação  
pelo tipo de Coque/teor de Coque e teor de Promotor

**Thiago Crispim da Silva**

**Rio de Janeiro  
2019**

Estudo da regeneração do Coque com CO<sub>2</sub>: avaliação da reação pelo tipo de Coque/teor de Coque e teor de Promotor

Tese submetida ao Corpo Docente da Coordenação do Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:  
Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.  
Marcelo Maciel Pereira, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Junho de 2019

## CIP - Catalogação na Publicação

C932e Crispim da Silva, Thiago  
Estudo da regeneração do catalisador coqueado com  
CO<sub>2</sub>: avaliação da reação pelo tipo de coque/teor de  
coque e teor de promotor / Thiago Crispim da Silva.  
-- Rio de Janeiro, 2019.  
91 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.  
Coorientador: Marcelo Maciel Pereira.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2019.

1. Reação Reversa de Boudouard. 2. CO<sub>2</sub>. 3. Coque.  
4. FCC. 5. Alumina. I. Gomes Aranda, Donato  
Alexandre, orient. II. Maciel Pereira, Marcelo,  
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Thiago Crispim da Silva

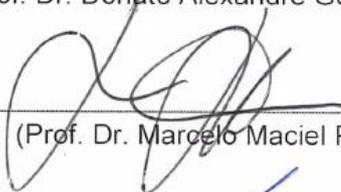
Estudo da regeneração do catalisador coqueado com CO<sub>2</sub>: avaliação da reação pelo tipo de Coque/teor de Coque e teor de Promotor.

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

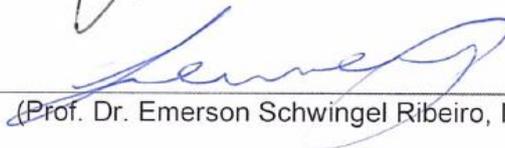
Aprovado em 14/06/2019



(Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda, EQ-UFRJ – Orientador)



(Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira, IQ-UFRJ – Coorientador)



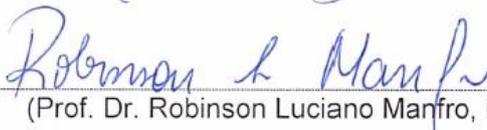
(Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro, IQ-UFRJ)



(Prof. Dr. Evandro Brum Pereira, IQ-UFRJ)



(Prof. Dr. João Francisco Cajaíba da Silva, IQ-UFRJ)



(Prof. Dr. Robinson Luciano Manfro, EQ-UFRJ)

À minha linda Família, minha esposa Roberta e aos meus filhos, João Lucas e Benjamin, sem vocês seria impossível à conclusão desta etapa.

Aos meus queridos Pais, Marina Lucia e Antonio, por todos os ensinamentos, investimentos para minha formação, principalmente de caráter, aos meus irmãos, Diego e Thatiana, pelo amor dedicado, e a toda minha família e meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar o privilégio de não apenas encontrar, mas conviver com pessoas tão maravilhosas. Aos meus orientadores Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira e Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda por seus ensinamentos, pela paciência, amizade e dedicação para minha formação.

Ao amigos Nuno Batalha e Fabiana Santos, por toda contribuição na construção desse trabalho. A Dra. Maria Luisa Aleixo pela contribuição nas análises de TG. Ao amigo Rafael Pereira pela parceria e contribuições. Ao amigo Filipe Nery por toda a ajuda durante o doutorado.

Aos amigos do LACES: Alessandra Vieira, Aline Junqueira, Bianca Guatiguaba, Breno Ferreira, Cristiane Cardoso, Débora Nobrega, Elisa Gomes, Guilherme Freire, Igor Pedrosa, Joana da Matta, Joana Filipa, Matheus Souza, Paula Almeida, Sérgio Pereira, Sérgio Gomes, Thalita Barros e Ubirajara do Nascimento por toda ajuda na execução dos experimentos e pela amizade.

Aos Professores, Dr. Evandro Brum, Dr. João Cajaíba e Dr. Robinson Manfro pelas contribuições no exame de qualificação.

A Professora Dra Rosane San Gil pela contribuições e ajuda nas análises de RMN.

Aos Amigos do laboratório NUCAT-Coppe-UFRJ, pela parceria e amizade, e também pelas análises de FRX.

## RESUMO

Silva, Thiago Crispim da. **Estudo da regeneração do catalisador coqueado com CO<sub>2</sub>: avaliação da reação pelo tipo de Coque/teor de Coque e teor de Promotor.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) é responsável por cerca de 30% da emissão de CO<sub>2</sub> numa refinaria de petróleo. A possibilidade de reagir o CO<sub>2</sub> e o coque (reação de reversa de Boudouard) durante a regeneração em atmosfera de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em vez de ar pode, simultaneamente, reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e usar CO para usos sequenciais. Assim, tanto a mitigação do CO<sub>2</sub> quanto a subsequente produção de uma molécula estratégica se mostra muito interessante. Para tal finalidade, um ponto importante é a busca de um catalisador efetivo para a reação reversa de Boudouard. Este objetivo foi alcançado usando uma alumina modificada por vanádio e potássio. Este catalisador foi capaz de realizar este objetivo sob condições de regeneração regulares, isto é, a 700 °C. Catalisadores compostos de alumina modificada por Li, Na, K, Mg e Ca, também foram investigados. Os catalisadores de alumina modificados foram ativos para a reação RB na seguinte ordem, K > Mg, Li > Ca, Na > alumina sem modificação. A Alumina modificada por vanádio e potássio foi estudada e revelou-se um catalisador extremamente ativo sob atmosfera de O<sub>2</sub>, bem como para a reação reversa de Boudouard. Por exemplo, a 720 °C 50% de CO<sub>2</sub> foi convertido em CO, este valor aumenta para 90% em 800 °C. Por último foram feitos ensaios da reação reversa de Boudouard na presença de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, na tentativa do entendimento da reação reversa de Boudouard. Os valores de energia de ativação aparente para a reação do CO<sub>2</sub> e o coque em alumina, alumina com potássio e alumina com potássio e vanádio foram 349, 249 e 192 kJ / mol, respectivamente. Ressalta-se que, na presença de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, a reação reversa de Boudouard teve como produto primário o <sup>13</sup>CO, seguido por <sup>12</sup>CO e por último, <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. Estes resultados demonstram inequivocamente que a fase de regeneração do catalisador pode ser mantida em equilíbrio térmico e simultaneamente produzir uma enorme quantidade de CO e, portanto, reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>, Coque, Reação Reversa de Boudouard, FCC, alumina, potássio, vanádio.

## Abstract

Silva, Thiago Crispim da. **Study of the regeneration of the coking catalyst with CO<sub>2</sub>: evaluation of the reaction by Coke type / Coke content and promoter content. Thesis** (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The fluid catalytic cracking process is responsible for about 30% of CO<sub>2</sub> emission in a petroleum refinery. The possibility to react CO<sub>2</sub> and coke (Reverse-Boudouard reaction – RB) during the spent catalyst regeneration in the presence of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> atmosphere, instead of air, can simultaneously mitigate CO<sub>2</sub> emission and produce CO for sequential uses. This goal was achieved by using an alumina modified by vanadium and potassium. Catalysts composed of alumina modified by Li, Na, K, Mg and Ca were investigated.

The modified alumina catalysts were active for RB reaction in the following order, K > Mg, Li > Ca, Na > pristine alumina. Alumina modified by vanadium and potassium was also studied and revealed itself a remarkably active catalyst under O<sub>2</sub> atmosphere, as well as for RB reaction. For instance, at 720 °C 50% of CO<sub>2</sub> was converted to CO, this value increases to 90% at 800 °C. Finally, insights into RB reaction were provided performing this reaction in the presence of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

Finally, Boudouard's reverse reaction tests were performed in the presence of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, in an attempt to understand Boudouard's reverse reaction. The apparent activation energy values for the CO<sub>2</sub> reaction and the coke in alumina, alumina with potassium and alumina with potassium and vanadium were 349, 249 and 192 kJ / mol, respectively. It should be noted that, in the presence of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, Boudouard's reverse reaction had the primary product <sup>13</sup>CO, followed by <sup>12</sup>CO and lastly <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. These results unequivocally demonstrate that the catalyst regeneration step can be maintained in thermal equilibrium and simultaneously produce a huge amount of CO and thus reduce CO<sub>2</sub> emissions.

**Key words:** CO<sub>2</sub>, Coke, Boudouard Reverse Reaction, FCC, alumina, potassium, vanadium.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

RB: Reao Reversa de Boudouard

GEE: Gs de Efeito de Estufa

GWP: Potencial de Aquecimento Global

IPCC: Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

TG: Termogravimetria

BET: Método de análise textural (Brunauer, Emmett and Teller, 1938)

FCC: Craqueamento catalítico em leito fluidizado (Fluid Catalytic Cracking)

DRX: Difro de raios-X

FRX: Espectroscopia por fluorescência de raios-X

GLP: Gás liquefeito de petróleo

LCO: leo leve de reciclo (Light Cycle Oil)

Riser: Reator de uma unidade de craqueamento catalítico fluido

## Índice

1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	4
2.1. Panorama Ambiental Global .....	4
2.2. Panorama Ambiental no Brasil.....	7
2.3. Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).....	10
2.3.1. Formação do coque catalítico .....	12
2.4. Regeneração de catalisadores.....	13
2.5. Reação reversa de Boudouard .....	16
2.5.1. Caracterização de superfícies de carbono .....	18
2.6. Alumina como suporte.....	21
2.7. Aditivos para promoção da reação Reversa de Boudouard.....	24
2.8. Refinaria e o CO <sub>2</sub> .....	27
3. Materiais e Métodos .....	30
3.1. Preparação dos Catalisadores .....	30
3.1.1. Impregnação dos catalisadores.....	30
3.1.2. Formação do coque.....	31
3.2. Testes catalíticos de regeneração dos catalisadores sob diferentes atmosferas .....	33
3.2.1. Remoção da matriz.....	36
3.2.2. Análise do teor de carbono .....	36
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	37
3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X.....	37
3.3.2. PROPRIEDADE TEXTURAL .....	37
3.3.3. TERMOGRAVIMETRIA.....	38
3.3.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	38
3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS) .....	39

3.3.6.	ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	39
3.3.7.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X (FRX).....	40
4.	Resultados e Discussões.....	41
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	41
4.1.1.	PROPRIEDADES TEXTURAS .....	41
4.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS–X.....	42
4.1.3.	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS - X (XPS).....	43
4.1.4.	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	44
4.1.5.	CARACTERIZAÇÃO DO COQUE.....	44
4.2.	Efeito dos Promotores na Reação CO <sub>2</sub> /Coque .....	46
4.3.	Estudo/avaliação da reação CO <sub>2</sub> /Coque .....	53
4.4.	Proposta de mecanismo para a Reação de Boudouard CO <sub>2</sub> /Coque no Catalisador V–K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62
4.5.	Reação Reversa de Boudouard na etapa de regeneração do Processo de FCC.....	64
5.	Conclusões.....	66
6.	Sugestões .....	67
7.	Referências.....	68
8.	Anexos.....	75
8.1.	Anexo I - Resultados de RMN 13C.....	75
8.2.	Anexo II – Preparação dos catalisadores.....	76
8.3.	Anexo III –Cálculos para as atmosferas de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> .....	77
8.4.	Anexo IV – Descrição do Catalisador E-Cat .....	78
9.	publicações.....	80

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Total de emissões de CO <sub>2</sub> no Brasil de 1990 até 2012 [39] .....	9
Tabela 2 Equilíbrio na formação de CO e CO <sub>2</sub> da reação RB, sob diferentes temperaturas.....	18
Tabela 3. Temperaturas de formação de CO e CO <sub>2</sub> de acordo com diferentes grupos funcionais...	21
Tabela 4. Resumo das condições dos ensaios da determinação de CO <sub>2</sub> Adsorvido.....	38
Tabela 5- Relação entre as razões m/z e as moléculas obtidas pela fragmentação de cada gás. ...	40
Tabela 6. Propriedade textural e Teor de coque dos catalisadores sintetizados. ....	41
Tabela 7 - Percentual de oxidação de coque após a reação com 5% O <sub>2</sub> /He e a razão CO/CO <sub>2</sub> nessa reação. ....	51
Tabela 8 – Teor de coque e % coque oxidado após reação dos catalisadores (aluminas trocadas) na atmosfera 10%CO <sub>2</sub> /He. A amostra de K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> foi realizada em duplicata. ....	51
Tabela 9– Caracterização físico-química do catalisador de FCC (E-Cat). ....	78
Tabela 10 - Características da carga utilizada para coqueamento do catalisador E-Cat. ....	79

## ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1 Emissões de GEE antropogênicos: 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 (Vermelho); Metano (CH <sub>4</sub> ) (Azul Marinho); Oxido Nitroso (N <sub>2</sub> O) (Azul) e Gases Halogenados (Azul escuro). .....	4
Figura 2. Emissões de gases de efeito estufa no Brasil, por setor, de 1990 a 2012 (Tg = milhões de toneladas). .....	8
Figura 3 Esquema típico de uma unidade de FCC .....	10
Figura 4. Mecanismos de formação de coque a partir de diversas moléculas. Oligomerização (Ol), Transferência de hidrogênio (HT) e Ciclização (Cic). .....	12
Figura 5. Energia versus coordenada de reação para diferentes concentrações de oxigênio superficial na reação entre o CO <sub>2</sub> e o O <sub>2</sub> com superfícies de carbono. ....	17
Figura 6. Perfis de formação de CO <sub>2</sub> (esquerda) e CO (direita) numa amostra de carvão ativado. .	20
Figura 7. Esquema das principais rotas de transformações do hidróxido de alumínio e suas respectivas fases. ....	22
Figura 8. Diagrama simplificado de uma unidade de FCC usando O <sub>2</sub> puro em vez de ar na corrente de entrada do reator de regeneração. Fonte: Project Factsheet: “oxy-firing” capture technology. ...	28
Figura 9. Unidade laboratorial de coqueamento. ....	32
Figura 10 Unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrômetro de massas.....	33
Figura 11. Unidade para produção das correntes de carbono marcado isotopicamente.....	34
Figura 12. Difractogramas de Raio-X : (A) Alumina modificada com elementos do grupo I e II. (B) Alumina modificada com potássio e vanádio. (□) KCl; (Δ) NaCl; (○) LiAlO <sub>2</sub> ; (*) MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . .....	42
Figura 13 – Formação de CO a partir da reação de oxidação dos catalisadores modelos com 5% O <sub>2</sub> /He. ....	46
Figura 14 - Formação de CO <sub>2</sub> a partir da reação de oxidação dos catalisadores modelos com 5% O <sub>2</sub> /He. ....	47
Figura 15. Liberação de CO a partir do tratamento dos catalisadores em atmosfera de 10% CO <sub>2</sub> /He. ....	48
Figura 16 – Liberação de CO a partir do tratamento dos catalisadores modelos com hélio puro. ...	49
Figura 17 - Formação do CO a partir da reação com 10% CO <sub>2</sub> /He e o CO liberado com o tratamento em hélio puro.....	50

Figura 18. perfis de regeneração em atmosfera de 10% CO <sub>2</sub> /He para os catalisadores K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Figura 19. Regeneração do catalisador K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em atmosfera de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He a 800 °C.....	54
Figura 20. Taxa de consumo de CO <sub>2</sub> expressa como função da formação <sup>13</sup> CO (mmol <sub>13CO</sub> /g coque.min.). Na parte superior esquerda temos Energia de ativação aparente (E <sub>app</sub> ) calculada para a redução de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> para <sup>13</sup> CO, usando <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> (1,9%) em atmosfera de Hélio. ....	55
Figura 21. Conversão de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> em <sup>13</sup> CO(expressada por <sup>13</sup> CO/( <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> + <sup>13</sup> CO))para os catalisadores: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V-K-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e E-Cat. Ressalta-se que os valores foram corrigidos pela fragmentação de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> ( a fragmentação de CO <sub>2</sub> produz 7% de CO).....	57
Figura 22. Relação <sup>12</sup> CO/ <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> depois da reação de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> /He com os catalisadores Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and V-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 680 °C até 900 °C. ....	58
Figura 24. Reação reversa de Boudouard usando <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> (1.9%)/O <sub>2</sub> (0.8%) em atmosfera de hélio, para o catalisador V-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; perfis de <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> , <sup>12</sup> CO <sub>2</sub> , <sup>13</sup> CO e <sup>12</sup> CO. no canto superior esquerdo é detalhado o primeiro minuto de reação. ....	60
Figura 25. Possibilidade de implementação da reação reversa de Boudouard na etapa de regeneração: processo em duas etapas com uma parede diatérmica. ....	64
Figura 26 Espectros de RMN de <sup>13</sup> C do coque extraído dos catalisadores: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e V-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	75

# 1. INTRODUÇÃO

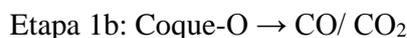
Anualmente são necessários aproximadamente  $10^{20}$ J para atender a todas as necessidades dos seres humanos[1]. A obtenção de toda esta energia é proveniente principalmente, da queima de combustíveis fósseis, este processo gera aproximadamente 8GTon de  $\text{CO}_2$ /ano [2]. Este  $\text{CO}_2$  é espalhado pelo planeta, sendo uma parte dele absorvido por mecanismos naturais [3], enquanto a porção restante fica acumulada na atmosfera. Apesar das incertezas nas medidas de quantificação, estima-se que aproximadamente 50% de todo o  $\text{CO}_2$  produzido seja absorvido pela terra. Em um grande contraste, menos de 0,1% de todo o  $\text{CO}_2$  gerado por fontes antropogênicas é reciclado ou mitigado[4].

A possibilidade de usar  $\text{CO}_2$  como um reagente na estrutura das refinarias, seria uma excelente alternativa para a diminuição das emissões de gases do efeito de estufa. Neste sentido, o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) é uma chave para alcançar tal objetivo. O FCC é o processo mais importante de conversão em várias refinarias, sendo instalado para a conversão de gásóleo residual (vácuo ou atmosférico) em vários produtos, tais como gasolina [5]. Uma consequência de realizar reações de craqueamento de hidrocarbonetos em catalisadores sólidos ácidos, é a formação de coque [6]. Além disso, a quantidade de coque no catalisador exausto está relacionado com o processo de alimentação, isto é, menor qualidade de alimentação resultará numa maior formação de coque no catalisador exausto.

A regeneração do catalisador em atmosfera rica de  $\text{CO}_2$  combina simultaneamente, a captura de  $\text{CO}_2$  com a produção de CO para usos sequenciais, ou seja, produção de hidrogênio [7], metil [8], éter etílico [9, 10] e hidrocarbonetos [11, 12]. No entanto, este objetivo ainda não foi alcançado, porque a reatividade de  $\text{O}_2$  como oxidante é várias ordens de grandeza mais elevada do que para o  $\text{CO}_2$  [13, 14].

A reação de  $\text{CO}_2$  e o coque é conhecida como reação reversa de Boudouard. A reação global ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ) [15, 16] é largamente endotérmica ( $160\text{-}200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [17, 18], no entanto, a reação parcial (Etapa 1a) é ligeiramente exotérmica em ambos, grafite [18] e compostos modelo [15]. Por outro lado, sobre superfícies de carbono

promovidas com os seus sais de potássio, a entalpia para esta reação parcial varia de ligeiramente exotérmica a moderadamente endotérmico [19], de acordo com o grau de oxigenação do coque, ou seja, a reação é mais endotérmica quanto mais oxigenado for o coque. Por outro lado, a segunda formação de CO (Etapa 1b) é endotérmica em grande parte, uma vez que implica a decomposição de grupos oxidados sobre a superfície coque/grafite [18]. Consequentemente, uma abordagem tecnológica para a realização de regeneração do catalisador exausto em presença de CO<sub>2</sub>, deve envolver a reação parcial do coque com CO<sub>2</sub> (Etapa 1a) e sequencialmente/simultaneamente o coque residual deve ser queimado com oxigênio [20], como representado no Etapa 1c [21, 22]. Finalmente o CO poderia formar espécies mais estáveis com o coque (Etapa 1d).



Esquema 1. Etapas reacionais envolvidas na regeneração do catalisador de FCC em atmosfera de CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Em relação a reações de oxidação, se destaca o vanádio, que é largamente utilizado como um catalisador para a oxidação /reações de desidrogenação na presença de O<sub>2</sub> [23, 24]. O vanádio é também um contaminante comum nas cargas de FCC [25, 26] e sua mobilidade entre os componentes do catalisador foi amplamente explorada [26]. Esta particularidade pode ser utilizada em favor da reação reversa de Boudouard, uma vez que o catalisador poderia ser formado *in situ* durante a etapa de regeneração. Além disso, os catalisadores de vanádio alumina-potássio também provaram ser excelentes para mitigação de SO<sub>x</sub> [27].

Em contraste com a gaseificação de carbono/coque (em CO<sub>2</sub>) onde promotor alcalino foi adicionado no carbono, o FCC requer um catalisador adequado, onde os promotores são introduzidos. Portanto, coque será depositado sobre o catalisador. Esta situação é bastante diferente quando comparado com a gaseificação de coque promovido por um metal alcalino na presença de CO<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>O.

Neste trabalho foi explorado a reação reversa de Boudouard sobre alumina modificada por lítio, sódio, potássio, magnésio e cálcio (catalisador de FCC exausto foi incluído como referência). Além disso, a reação RB foi investigada em uma ampla gama de temperatura e uma caracterização do catalisador também foi realizada. Finalmente,  $^{13}\text{CO}_2$  foi usado a fim de proporcionar perspectivas sobre os detalhes da reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Panorama Ambiental Global

Durante milhares de anos, a concentração de gases de efeito de estufa (GEE) na atmosfera se manteve praticamente constante. Contudo, desde a revolução industrial esse cenário se alterou [28, 29]. No passado também ocorreram aumentos da concentração de GEE, como por exemplo, o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> há 8000 a 1000 anos atrás para aproximadamente 40 ppm e 250 ppb, respectivamente, mas este aumento foi devido ao desmatamento para o desenvolvimento da agricultura. Neste período de tempo se estimou que a temperatura do planeta aumentou cerca de 0,8°C. Entretanto, desde a década de 70 as emissões de CO<sub>2</sub> a partir da queima de combustíveis fósseis e processos industriais contribuíram em quase 80% 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 a marca de 32 GtCO<sub>2</sub>eq (Gt=10<sup>6</sup> toneladas), como se pode observar na *Figura 1*, que ilustra as emissões de GEE.

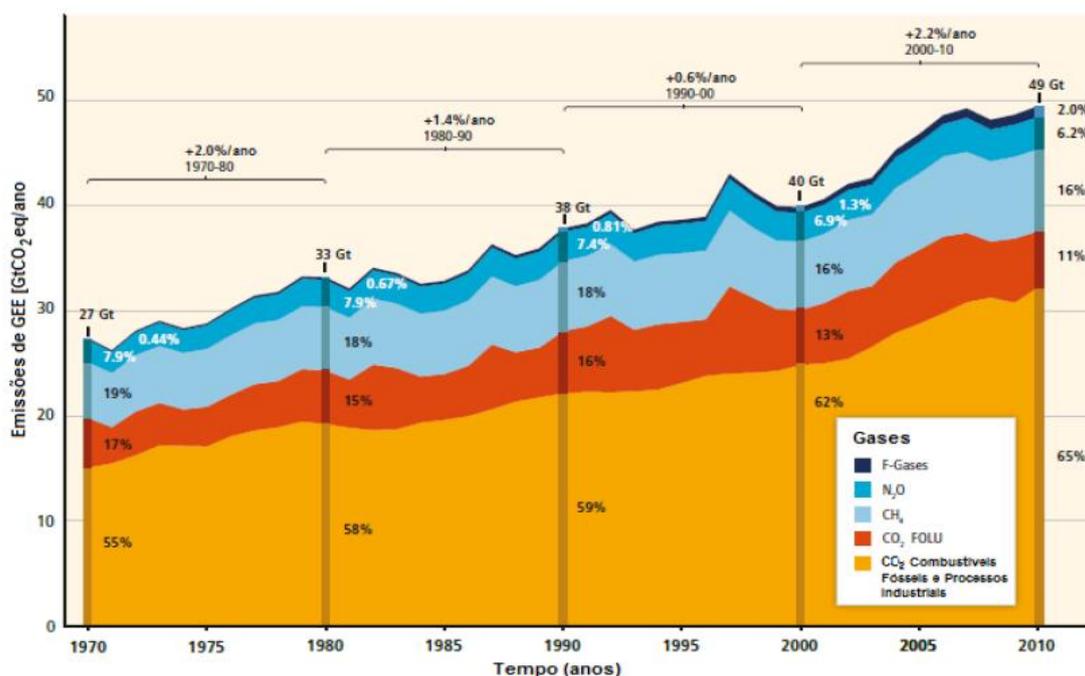


Figura 1 Emissões de GEE antropogênicos: Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) a partir de combustíveis fósseis e processos industriais (Laranja); CO<sub>2</sub> a partir de Florestas e outros usos do terreno (Vermelho); Metano (CH<sub>4</sub>) (Azul Marinho); Oxido Nitroso (N<sub>2</sub>O) (Azul) e Gases Halogenados (Azul escuro). [30]

Dos 49 GtCO<sub>2</sub>eq emitidos em 2010, cerca de 8 GtCO<sub>2</sub>eq corresponde ao metano, 3 GtCO<sub>2</sub>eq são devido ao óxido nitroso e aproximadamente 1 GtCO<sub>2</sub>eq ao grupo dos gases halogenados (Gases de Flúor). Pode se ressaltar que as emissões de GEE aumentaram cerca de 3% entre 2010 e 2011 e cerca de 1-2% entre 2011 e 2012 [30], no entanto, podemos ver na *Figura 1* que houve uma queda nas emissões no ano de 2009 em relação a 2008, o que pode ser explicado pela grave crise econômica que atingiu o mundo neste ano, e que após a retomada do crescimento econômico vem ocorrendo um aumento expressivo das emissões desde então.

Em relação às concentrações destes gases na atmosfera, se sabe 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”) [31], um aumento de aproximadamente 40% comparando com a era pré-industrial. Por isso, este é o GEE de origem antrópica mais importante, devido ao elevado volume com que é emitido para a atmosfera. Entretanto, é importante salientar que, parte deste volume será absorvido através de diversos mecanismos naturais, enquanto o restante ficará acumulado na atmosfera. Estima-se que a absorção a partir destes mecanismos naturais é de aproximadamente 50% de todo o CO<sub>2</sub> emitido [20].

Outra problemática envolvendo o CO<sub>2</sub>, é o seu tempo de vida na atmosfera. Segundo Archer et al. [32] 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 aumentado. Atualmente, apresenta uma concentração de aproximadamente 1800 ppb. O seu tempo de vida na atmosfera que é de aproximadamente 12 anos, bem menor que o CO<sub>2</sub>, e ao fim deste período o metano é eliminado através de processos químicos. Contudo, este gás apresenta um potencial de aquecimento global (GWP) 25 vezes superior ao dióxido de carbono [33], por isso que ele representa cerca de 16% do efeito de estufa. O óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), nos últimos 800 mil anos manteve sua concentração praticamente constante (280 ppb). Entretanto, os níveis têm aumentado desde a década de 20, hoje sua concentração aproximadamente 326 ppb, sendo este aumento devido a atividades agrícolas [34]. Este aumento é preocupante, devido ao tempo de vida deste gás é de aproximadamente 120 anos e o seu GWP é cerca de 298 vezes superior ao CO<sub>2</sub> [33].

Em relação às contribuições diretas das emissões de Gases GEE, para diferentes setores da economia no ano de 2010, foram de aproximadamente, 35% (17 GtCO<sub>2</sub>eq) setor energético (Eletricidade, geração de calor e outras energias), 24% (12 GtCO<sub>2</sub>eq) Agricultura, Floresta e outros usos da Terra, 21% (10 GtCO<sub>2</sub>eq) setor industrial e os restante 20% distribuídos pelo setor do transporte e construção. Por ultimo, entre os anos 2000 e 2010 ocorreu um aumento de cerca de 10 Gt nas emissões de GEE e mais de 75% se deve ao setor industrial e energético [35].

Em relação aos países que mais contribuem com o aumento de GEE, se destaca a China, que detém praticamente um quarto das emissões globais de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis, o que corresponde a aproximadamente 8,2 GtCO<sub>2</sub> no ano de 2012, seguido pelo EUA (16%) e da Índia (6%) [30]. Podemos observar também, que mais de 60% de todo o CO<sub>2</sub> derivado de combustíveis fósseis é produzido por apenas alguns países. Muito esforço tem sido feito para mudar essa realidade, mas os países que mais poluem ainda conseguem driblar os acordos para diminuir emissões de GEE. Destaca-se o Protocolo de Quioto [36], onde o EUA não atingiu as metas de redução de 7% imposta pelo protocolo e países como China e Índia nem tiveram metas a cumprir. No ano de 2012, um segundo protocolo de Quioto foi firmado na reunião que ocorreu em Doha no Qatar, sendo este protocolo prorrogado até o ano de 2020. Infelizmente as maiores potências mundiais, assim como, a maioria dos países que mais emitem GEE não se comprometeram com este acordo, alegando a impossibilidade devido a grave crise econômica que afeta o mundo desde 2009, pois eles na sua grande maioria, enxergam que o crescimento econômico é dependente de emissões de GEE.

Recentemente, aconteceu uma nova tentativa de acordo mundial para diminuição de emissões de GEE, a reunião aconteceu em Paris e contou com a presença de 195 países mais a União Europeia, O chamado acordo de Paris [37] passa a valer a partir de 2020, e dessa vez todos os países terão que contribuir com a diminuição de GEE. Os países desenvolvidos irão bancar US\$ 100 bilhões por ano em medidas de combate à mudança do clima e adaptação em países em desenvolvimento. Também se definiu que os pontos do acordo serão revisados a cada cinco anos, para direcionar o cumprimento da meta de temperatura e dar transparência às ações de cada país. Infelizmente nenhuma meta de redução por país foi mencionada de forma concreta, e praticamente toda essa parte do

acordo será voluntária. Cada nação deverá cumprir suas metas nacionais, seguindo o que cada governo considera viável considerando o cenário social e econômico local.

A meta de todas essas medidas será manter a elevação da temperatura em no máximo 1,5°C. O objetivo de longo prazo do acordo é manter o aquecimento global muito abaixo de 2°C. Esse é o ponto a partir do qual cientistas afirmam que o planeta estaria condenado a um futuro sem volta de efeitos devastadores, como elevação do nível do mar, eventos climáticos extremos (como secas, tempestades e enchentes) e falta de água e alimentos. Mas, segundo Carlos Rittl, secretário-executivo do Observatório do Clima, "se essa vontade falhar corremos o risco de chegar a 2030 ainda numa trajetória de 3°C, algo incompatível com a civilização como a conhecemos" [38].

## **2.2. Panorama Ambiental no Brasil**

As emissões de GEE são distribuídas em cinco setores; Energia, Processos industriais, Agropecuária, Mudanças no uso da terra e florestas e tratamentos de resíduos. Ao setor de energia está associado as emissões devido à queima de combustíveis e emissões fugitivas da indústria de petróleo, gás e carvão mineral. As emissões de CO<sub>2</sub>, devido ao processo de redução nas usinas siderúrgicas, foram consideradas no setor de Processos Industriais. Os Processos Industriais se relacionam às emissões resultantes dos processos produtivos nas indústrias e que não são resultados da queima de combustíveis, Subsetores: produtos minerais, metalurgia e química, além da produção e consumo de HFCs e SF<sub>6</sub>.

Para o setor de agropecuária contribui as emissões devido à fermentação entérica do gado, manejo de dejetos animais, solos agrícolas, cultivo de arroz e queima de resíduos agrícolas. No setor de mudanças no uso da terra e florestas estão relacionadas as emissões e remoções resultantes das variações da quantidade de carbono, seja da biomassa vegetal, seja do solo, considerando se todas as transições possíveis entre diversos usos, além das emissões de CO<sub>2</sub> por aplicação de calcário em solos agrícolas e das emissões de CH<sub>4</sub> e

N<sub>2</sub>O pela queima de biomassa nos solos, o crescimento da vegetação, em áreas consideradas manejadas, gera remoções de CO<sub>2</sub>.

Por último o setor de tratamentos de resíduos tem contribuição de emissões pela disposição de resíduos sólidos e pelo tratamento de esgotos, tanto doméstico/comercial, quanto industrial, além das emissões por incineração de resíduos e pelo consumo humano de proteínas. A *Figura 2* mostra a variação das emissões de Gases GEE no Brasil entre 1990 e 2012, assim como a contribuição de cada setor para cada ano.

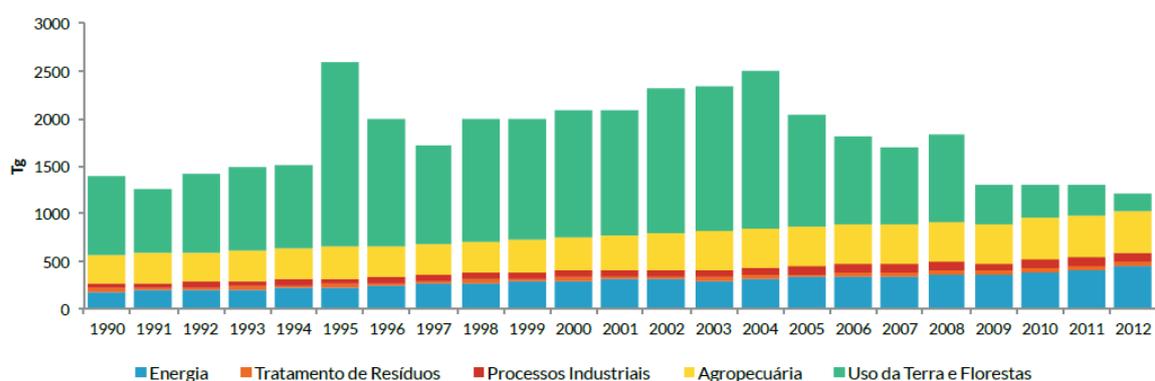


Figura 2. Emissões de gases de efeito estufa no Brasil, por setor, de 1990 a 2012 (Tg = milhões de toneladas). [39]

Podemos observar que o único setor que passou por um máximo e conseguiu ter uma diminuição, foi o setor de mudanças no uso da terra e florestas, todos os demais setores tiveram um aumento ao longo dos anos.

A Tabela 1 mostra o panorama das emissões de CO<sub>2</sub> para os diferentes setores, podemos ver novamente que na década de 90 o setor de uso da terra e florestas foi o que mais contribuiu para a emissão de CO<sub>2</sub>, mas em 2012 foi o setor que menos contribuiu, mesmo assim as emissões deste setor contribuíram com quase 15% do total das emissões. Ressalta-se que os setores que mais contribuíram no ano de 2012 foram o de energia e Agropecuária, tendo cada setor participado com quase 40%.

Podemos ver pelos dados apresentados na Tabela 1, que o total de emissão de CO<sub>2</sub> tem diminuído, mas ocorreu para todos os setores o aumento de Gases GEE, o que é explicado pelo aumento das emissões de gases como CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O. Apesar dos números que apontam uma redução nas emissões de CO<sub>2</sub>, o Brasil tem objetivo de reduzir ainda mais as

emissões, conforme acordado voluntariamente na conferência do Clima das nações unidas no ano de 2009. A intenção é reduzir entre 37-40% as emissões em relação ao ano de 2005. Mas recentemente no acordo de Paris o Brasil disse que tem como meta diminuir em 43% a emissão de Gases de Efeito estufa.

Tabela 1. Total de emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil de 1990 até 2012 [39]

Setores	1990	1995	2000	2005	2011	2012	Variação	
	Gg CO <sub>2</sub> eq						1995-2005	2005-2012
Energia	187.739	227.604	298.611	328.377	407.544	446.154	44,3%	35,9%
Processos Industriais	52.537	63.065	71.674	77.943	86.173	85.365	23,6%	9,5%
Agropecuária	303.772	335.775	347.882	415.724	449.853	446.445	23,8%	7,4%
Florestas	815.965	1.940.420	1.343.136	1.179.067	310.486	175.685	-39,2%	-85,1%
Resíduos	29.061	33.677	38.517	41.887	48.139	49.775	24,4%	18,8%
<b>TOTAL</b>	<b>1.389.074</b>	<b>2.600.543</b>	<b>2.099.820</b>	<b>2.042.998</b>	<b>1.302.195</b>	<b>1.203.424</b>	<b>-21,4%</b>	<b>-41,1%</b>

Gg = milhares de toneladas

Apesar da aparente diminuição das emissões, podemos ver que setores importantes como o de energia e agropecuária, vem aumentando a participação nas emissões de GEE, e que a diminuição se deu basicamente pela redução acentuada das emissões provenientes do setor de uso da terras e florestas. Um fator importante e que pode ter impacto na redução de emissões de GEE é a grave crise econômica que afeta o Brasil desde 2015, o que levará o governo a reduzir os investimentos, afetando diretamente nas medidas para diminuir as emissões de GEE. Também é necessário relevar que existe a necessidade de crescimento da economia, o que talvez impossibilite ou dificulte a implementação de algumas medidas de mitigação, devido a fatores como custo.

### 2.3. Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC) é um dos processos fundamentais numa refinaria. Este é um processo de conversão de frações 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 agregado, tais como gasóleos leves (LCO) e pesados (HCO), gases liquefeitos do petróleo (GLP) e naftas craqueadas [20]. 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 3*, é composta por duas seções principais, uma onde ocorre a reação e outra onde ocorre a regeneração do catalisador.

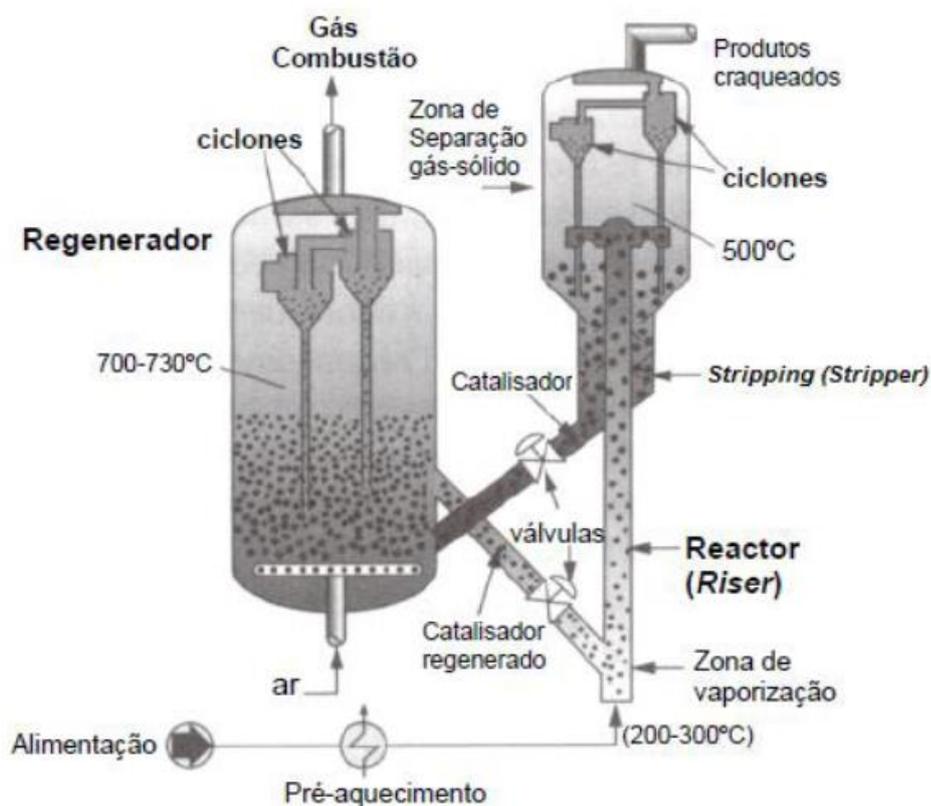


Figura 3 Esquema típico de uma unidade de FCC

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 se uniformiza 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 catalisadores-hidrocarbonetos para o topo do riser. Durante esta subida, ocorrem as reações e devido à endotermicidade destas, a temperatura irá diminuir para valores de 500 a 530°C. Consequentemente, concernente as condições utilizadas no processo e do tipo de carga, cerca de 6 a 10% em peso é transformado em coque, levando à desativação do catalisador [6]. O catalisador e os produtos da reação devem ser rapidamente separados para restringir a ocorrência de reações secundárias indesejáveis e consequente diminuição do rendimento dos produtos. Por essa razão, a extremidade final do riser, que termina na zona de separação gás-sólido, suporta um acessório defletor 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 partículas restantes do catalisador. O catalisador recolhido nos ciclones segue depois para a zona de stripping. No stripper, é injetado vapor aquecido (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 direcionado 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 reações, as perdas térmicas no reator e no regenerador, na vaporização da alimentação, na produção do vapor necessário à dispersão da carga, dentro de outros possíveis usos [40, 41].

### 2.3.1. Formação do coque catalítico

A formação de coque tem um grande impacto no desempenho do catalisador, o que se reflete em modificações na conversão e na seletividade dos produtos [41], sendo por isso, uma reação indesejável que envolve hidrocarbonetos e que por sua vez, desativam 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 [42-45] como sobre catalisadores de FCC [46]. A formação de coque envolve uma série de reações consecutivas e o seu mecanismo se torna mais ou menos complexo dependendo da molécula reagente. Na realidade o próprio processo de formação de coque é um problema multivariável e que ainda hoje não é totalmente compreendido, apesar dos esforços que têm sido feitos nesta área [6, 44, 47]. Na *Figura 4* se apresenta uma série de mecanismos para a formação de coque a partir de diversas moléculas reagentes.

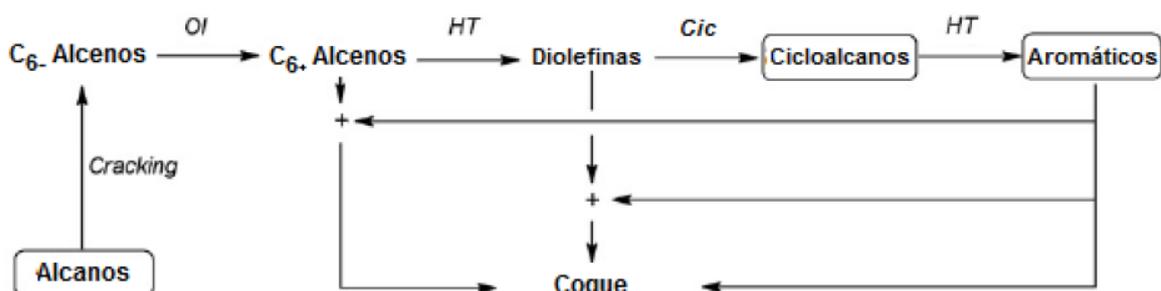


Figura 4. Mecanismos de formação de coque a partir de diversas moléculas. Oligomerização (OI), Transferência de hidrogênio (HT) e Ciclização (Cic). [41]

Observando a *Figura 4*, se conclui que os alcanos quando submetidos à craqueamento formam olefinas, que por oligomerização produzem alcenos  $C_{6+}$ . Estes são precursores efetivos para a deposição do coque [48], e a partir de reações de transferência de hidrogênio formam diolefinas. As diolefinas por reações de ciclização formam cicloalcanos que por via de três outras reações de transferência de hidrogênio formam aromáticos, os quais são posteriormente convertidos em coque. Quanto aos cicloalcanos o mecanismo apenas envolve as duas últimas reações, isto assumindo que já estão presentes

alcenos no reator, produzidos por craqueamento. 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 afetar 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 reações de desidrogenação, aumentando assim os rendimentos em coque e em gás, em detrimento a produção de gasolina. O vanádio conduz à degradação da estrutura zeolítica e como consequência, à diminuição da atividade catalítica [40].

O tipo de catalisador (quantidade de zeólita, estrutura dos poros, tipo de matriz, presença de aditivos) e as condições operacionais, principalmente a temperatura de reação, também podem influenciar a formação de coque [20]. Por exemplo, no processo de FCC, o coque é formado a altas temperaturas, 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 reações de formação de coque. Outro ponto a acrescentar é que as olefinas por si só podem reagir para produzir coque, mas o mecanismo da reação tem de envolver a formação de um ciclo por oligomerização intramolecular e por reações de transferência de hidrogênio ou reações de desidrogenação, a fim de produzir um composto aromático [6].

## **2.4. Regeneração de catalisadores**

Este trabalho se centra na etapa de regeneração de catalisador, etapa que tem sido intensamente estudada na literatura [22, 48-52]. Como já foi referido no capítulo 2.2.1 os catalisadores podem ser regenerados removendo o coque através de reações de oxidação, usando oxidantes como O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>. Contudo, em alguns casos, se a temperatura for muito elevada pode levar à sinterização do metal. Assim, 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 incontrollável

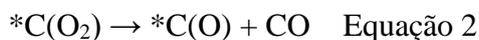
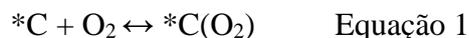
aumento na temperatura, visto que a reação de combustão é altamente exotérmica. A dissipação do calor é uma alternativa para evitar este aumento de aquecimento causado pela ignição, que pode ser significativa para altas razões H/C [53].

O coque, em diversos sistemas catalíticos pode ser caracterizado em relação à sua reatividade com hidrogênio, a chamada hidrogenação a temperatura programada (TPH) e com oxigênio, oxidação a temperatura programada (TPO). A reação com dióxido de carbono também tem sido estudada [54]. A gaseificação do carbono com hidrogênio requer temperaturas elevadas especialmente para as formas menos reativas do carbono como grafite. Por outro lado, a reatividade do oxigênio 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.

Em trabalho realizado por Bayraktar e colaboradores[55], foi feita a caracterização do coque de FCC por TPO e concluíram que, a partir do perfil de TPO, este podia ser desconvoluído em quatro picos diferentes, referentes a quatro tipos de coque. O primeiro pico representa a dessorção de hidrocarbonetos (340 °C). O segundo pico, por volta dos 439 °C corresponde ao coque derivado de metais contaminantes, causado sobretudo pela atividade 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 °C respectivamente, se concluiu que o primeiro é referente ao coque catalítico produzido na reação ácida de craqueamento catalítico e o segundo ao coque grafítico ou tipo grafite. O coque formado a 530 °C é mais reativo com oxigênio que o coque grafítico, mas menos reativo que o coque associado aos metais contaminantes. Porém, a concentração de coque catalítico e de coque grafítico está relacionada com a sua atividade catalítica. É possível concluir, também, que o tamanho dos picos está diretamente relacionado com a concentração de cada tipo de coque no catalisador.

Brown e colaboradores [48, 49] 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 oxigênio 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 o sítio livre de carbono,  $*C(O_2)$  é um complexo superficial, e  $*C(O)$  se refere a espécies estáveis de óxidos superficiais. Este mecanismo indica dois possíveis caminhos para a formação de CO e outros dois para a formação de  $CO_2$ . Primeiramente, ocorre a formação reversível de complexos de óxidos superficiais não dissociados,  $*C(O_2)$  é, assim como mostrado na equação 1, este será um composto intermediário para a formação de CO e  $CO_2$ . 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 reações envolvem colisões bimoleculares  $\square C/O_2$  que levam à formação de  $CO_2$ . Ressalta-se, que para estas reações um dos requisitos é a existência de espécies de óxidos superficiais dissociados ou não dissociados na vizinhança do sítio livre de carbono. Entretanto, vale salientar que este mecanismo é apenas uma proposta, e outras propostas para a formação tanto de CO como para  $CO_2$  tem sido apresentada.

Em relação à cinética das reações, foi sugerida neste trabalho, uma reação de ordem zero para a formação de CO no catalisador de FCC, evidenciando que a concentração de  $O_2$  não influencia a formação de CO. Porém, estes resultados são contraditórios aos obtidos por Kelemen et al. [56], onde se estudou a reação de oxidação do coque sobre grafite para se entender a influência da concentração de  $O_2$ . Neste trabalho, foi mostrado que o aumento da concentração de  $O_2$  leva a uma diminuição da barreira de dessorção do CO, o que conduz a um aumento na formação deste composto. Contudo, vale ressaltar que a diferença pode estar no fato do complexo  $*C(O_2)$ , no catalisador coqueado de FCC, aumentar significativamente a atividade dos carbonos na sua vizinhança ( $\square C$ ), enquanto

que para o grafite o efeito é relativamente menor. Para o grafite a reação representada pela equação 4 deverá ser independente da formação do intermediário e o CO<sub>2</sub> se formará por reação direta com o grafite. Em relação à formação de CO<sub>2</sub>, se sugeriu uma ordem de reação de 0,75 para o catalisador de FCC. Esta pode ser explicada pela difusão controlada pela adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> no interior dos poros do catalisador [48].

## 2.5. Reação reversa de Boudouard

A reação entre o CO<sub>2</sub> e o carbono do coque é conhecida como reação reversa de Boudouard. Apesar de estudada por muitos anos, esta reação tem recebido uma atenção especial nos últimos anos [16, 56, 57], devido à capacidade de produzir elevadas quantidades de CO e ao mesmo tempo consumir CO<sub>2</sub>, que tem participação muito efetiva no aquecimento global. A reação reversa de Boudouard global é muito endotérmica ( $\Delta H_{298} = +176$  kJ/mol) e é expressa pela seguinte equação:



Apesar de ser uma grande desvantagem realizar uma reação altamente endotérmica, tem que ser levado em conta certas considerações termodinâmicas desta reação, como por exemplo, o tipo de substrato de carbono utilizado. Assim, em trabalho recente [20] tem sido mostrado que a reação de RB deve ser melhor representada a partir das diferentes reações parciais.



A equação 7 diz respeito à primeira formação do CO, sendo que esta é ligeiramente exotérmica em superfícies de grafite [18]. Contudo em superfícies de carbono promovidas com sais de potássio, se notou que esta reação seria relativamente endotérmica [19] e está relacionada com o grau de oxigenação do coque, sendo que a reação será mais endotérmica quanto mais oxigenado for o coque. Nesta reação, para além de formação de CO também ocorre a oxidação do coque (coque·O). Este coque oxidado decompõe-se levando a formação de CO e CO<sub>2</sub>, equação 8, contudo, esta reação é muito endotérmica, visto que envolve a decomposição dos grupos funcionais formados na superfície do coque oxidado [18]. Consequentemente para que este processo seja viável, é necessário que ocorra a queima do coque oxidado com O<sub>2</sub>, representado pela equação 9 que irá fornecer a energia necessária para que ocorra a decomposição dos grupos funcionais, visto que esta é uma reação muito exotérmica [14], como pode ser observado na *Figura 5*.

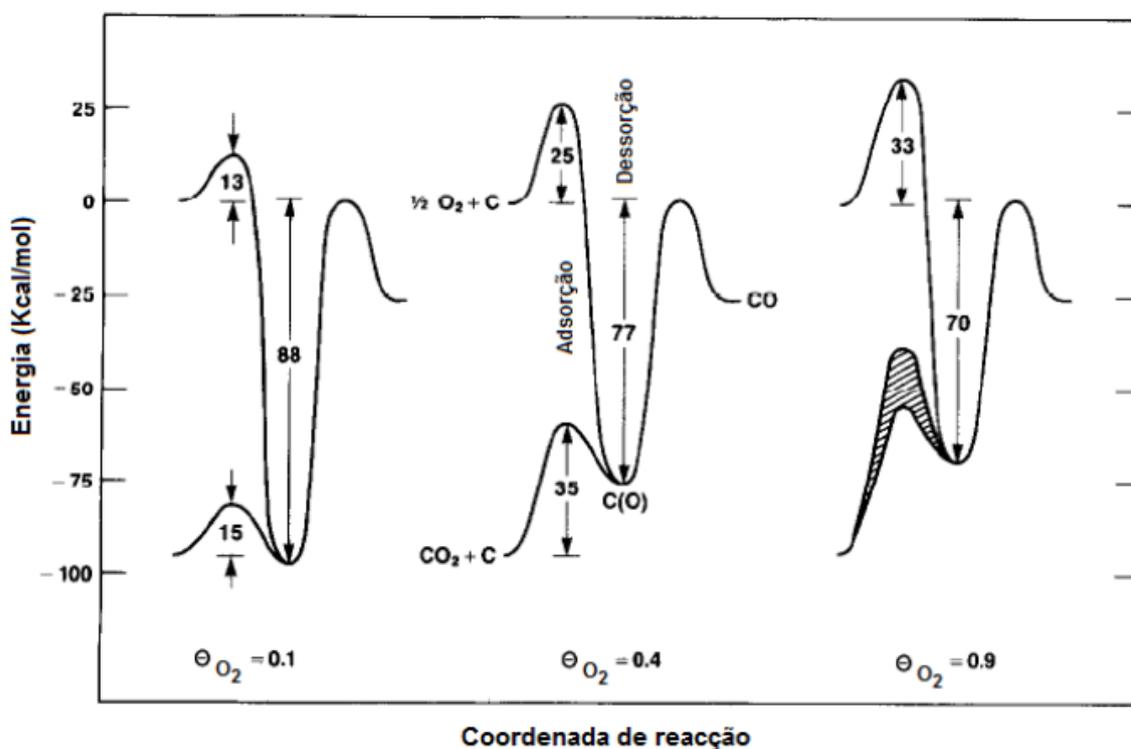


Figura 5. Energia versus coordenada de reação para diferentes concentrações de oxigênio superficial na reação entre o CO<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> com superfícies de carbono.[14]

A *Figura 5* mostra claramente que a reação com o O<sub>2</sub> é muito exotérmica, entretanto quanto mais oxigenado é o substrato menos exotérmica se torna a reação. Então, pode ser

concluído que, apesar do tipo de substrato utilizado ser diferente do estudado neste trabalho, a reação reversa de boudouard é muito influenciada pela concentração de oxigênio na superfície, sendo que a reação é mais favorável para menores concentrações de oxigênio. Outro aspecto a levar em conta, é o fato 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 [18]. Contudo pode apresentar algumas desvantagens, como por exemplo, a formação de complexos de furanos, que se formam a partir de reações sequenciais de CO e coque, e que deve ser evitado [58]. Assim, a partir das considerações feitas, o processo deverá envolver a reação parcial do coque com CO<sub>2</sub> e a queima do coque oxidado com O<sub>2</sub>, permitindo assim manter a unidade sob condições térmicas ótimas.

Um trabalho realizado por Mellor [59] numa superfície de grafite evidencia o equilíbrio entre a formação de CO e CO<sub>2</sub> com o aumento de temperatura, apresentado na. 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 frente à formação de CO<sub>2</sub>, contudo é sempre bom salientar que este equilíbrio é dependente do tipo de coque utilizado.

Tabela 2 Equilíbrio na formação de CO e CO<sub>2</sub> da reação 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

### 2.5.1. Caracterização de superfícies de carbono

Como elucidado anteriormente, a segunda formação do CO (equação 8), envolve a decomposição dos grupos funcionais do coque e/ou superfícies de carbono, sendo assim, é

importante a sua identificação e quantificação. A estabilidade dos grupos funcionais já foi estudada para a molécula de CO após a reação entre o CO<sub>2</sub> e o carbono a partir de técnicas de dessorção à temperatura programada (TPD), contudo ainda não existe um consenso [60]. No entanto, destes estudos se concluiu que existem mais de dois grupos funcionais a serem formados. De fato, diversos grupos têm sido propostos, como lactona, éter, pirona, carbonílico e semiquinona. Outros grupos como ácidos anidridos e grupos epóxidos também foram propostos na gaseificação do carbono com O<sub>2</sub>.

Montoya et al. [58] estudaram os grupos carbono-oxigênio formados apenas pela interação do CO<sub>2</sub> com uma superfície de carbono. Os resultados mostraram que para superfícies pouco cobertas, o CO<sub>2</sub> forma grupos funcionais estáveis com os sítios ativos do carbono. Assim, se formam três grupos funcionais a partir da interação 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 oxigênio na superfície e pela formação de novos grupos funcionais, tais como carbonatos.

Outro trabalho realizado por Somorjai e colaboradores [18] acerca da reatividade 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, referente a grupos carbonilo e a segunda região, entre 725 e 925 °C, é referente às semiquinonas. Nota-se também que as semiquinonas podem ser formadas tanto por 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 grafita, 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 oxigênio para a rede da grafita.

Em trabalho recente, Almarri et. al [61, 62] caracterizaram a superfície de amostras de carvão ativado utilizando a técnica de dessorção à temperatura programada (TPD), e a possível identificação e quantificação dos grupos funcionais foi feito utilizando um espectrômetro de massas. Os perfis de formação típicos de CO e de CO<sub>2</sub> destas amostras são apresentados na Figura 6.

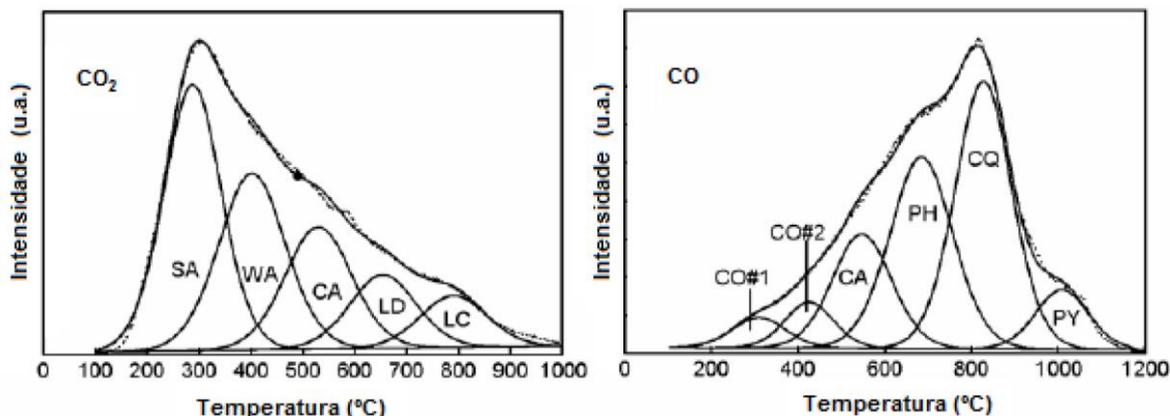


Figura 6. Perfis de formação de CO<sub>2</sub> (esquerda) e CO (direita) numa amostra de carvão ativado. [62].

A partir da *Figura 6*, se observa que o perfil de formação de CO<sub>2</sub> após desconvolução apresenta cinco picos, que são característicos de diferentes grupos funcionais. Os picos a 280 e 400°C são referentes aos grupos carboxílicos de ácidos fortes (SA) e ácidos fracos (WA), respectivamente. O pico em torno de 540°C é referente 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 desconvolução do perfil é possível observar seis picos. Os primeiros dois, a 300 e 420 °C são referentes à decomposição de ácidos fortes (CO#1) e fracos (CO#2). Assim como para o CO<sub>2</sub>, o pico a uma temperatura de aproximadamente 550°C é referente a grupos anidridos. Em seguida, os picos a 680°C, 800°C e 1020°C são referentes a fenóis (PH), carbonilas ou quinonas (CQ) e pirona (PY), respectivamente. Estes resultados apoiam trabalhos realizados por Figueiredo et al. [63, 64], 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 carbonílicos, que podem formar estruturas básicas, como grupos de quinonas e pirona.

A Tabela 3 apresenta os resultados das correspondentes temperaturas para formação de CO e CO<sub>2</sub>, para alguns grupos funcionais, obtidos por Almarri e colaboradores[61].

Tabela 3. Temperaturas de formação de CO e CO<sub>2</sub> de acordo com diferentes grupos funcionais.

<b>Grupo funcional</b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
Ácidos carboxílicos	-	250°C
Lactonas	-	550-650°C
Anidridos	400°C	400°C
Fenóis	620°C	-
Carbonilos	750°C	-
Quinonas	850°C	750-800°C

## 2.6. Alumina como suporte

Nos processos catalíticos realizados a elevadas temperaturas, um dos maiores desafios tem sido o desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), vulgarmente chamado de alumina tem despertado 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 alcoóis. Também são usadas na produção de clorometano a partir do metanol e do HCl.

Entretanto, no campo da catálise, o principal interesse nas aluminas é a sua capacidade de ser utilizada como suporte dos catalisadores. Nesta aplicação, a análise B.E.T é importante, pois esta implica em uma boa correlação da dispersão das espécies ativas do suporte. Apesar da simplicidade da sua fórmula química, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a alumina mediante o precursor utilizado, o método de preparação e as condições de temperatura

impostas durante a calcinação, pode obter diferentes fases cristalinas [65-67], tal como se pode observar na Figura 7.

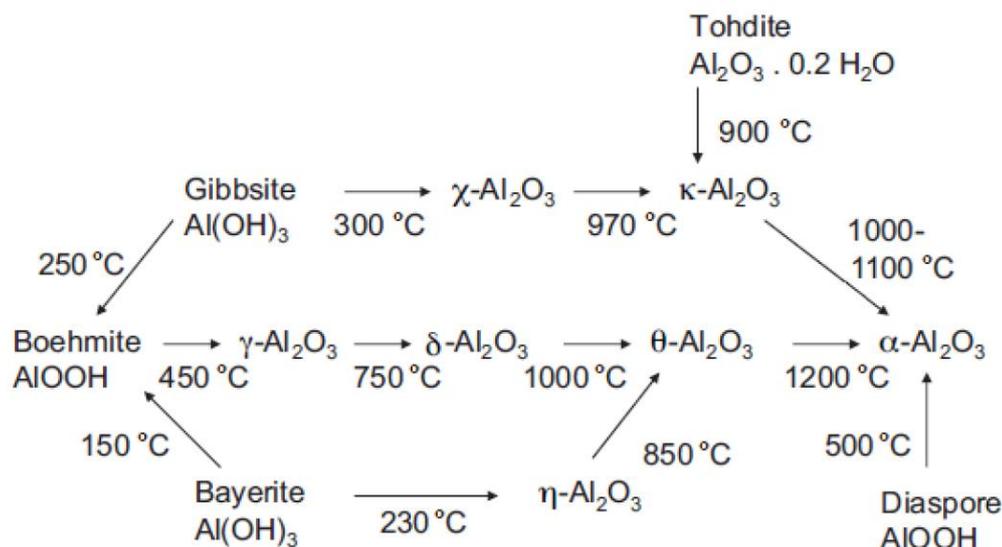


Figura 7. Esquema das principais rotas de transformações do hidróxido de alumínio e suas respectivas fases.[65]

A Figura 7 mostra 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 hidroxila (OH). Dentro destas fases, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta fase se destaca pela elevada resistência ao calor, à corrosão e a resistência mecânica. Entretanto, 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [68]. A transição da fase da alumina a partir deste precursor, como observado pela Figura 7, segue a seguinte sequência com o aumento da temperatura:  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ , levando a diminuição da área específica. Outro aspecto relevante é a sua estrutura cristalina. Por exemplo, a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é cúbica tipo espinélio, enquanto

que a estrutura da  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é denominada por “corundum”, que tem um empacotamento denso de átomos de oxigênio em relação aos átomos de alumínio.

A aplicação da  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é devido principalmente, à sua elevada área específica, sua estabilidade mecânica, ao seu baixo custo e à excelente capacidade de interagir com a fase ativa. No entanto, a sua capacidade como suporte se torna menos eficaz a altas temperaturas de reação, entre 600 a 1000°C, onde se observa uma gradual sinterização com posterior transformação para a fase  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [69], o que leva a uma acentuada perda de área específica. Porém, estas transformações são muito complexas e dependente da estrutura do precursor, assim como, das condições usadas na preparação da alumina e dos métodos de adição dos aditivos. Porque 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  $\gamma$ - $\alpha$  da alumina, por via das fases intermédias  $\delta$  e  $\Theta$ .

Xue e colaboradores [70], investigaram alguns óxidos quanto à mudança na temperatura da transformação da fase  $\gamma$  da alumina. Foi observado que dentre os óxidos estudados, o  $\text{ZrO}_2$  foi o agente que mais impediu/retardou a mudança, e que  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , apresentaram o mesmo efeito, sendo que de forma menos pronunciada. Contudo, o mecanismo com que ocorre o impedimento da transformação não está ainda bem explícito e depende do metal utilizado. Em relação ao  $\text{ZrO}_2$ , se sugeriu que os precipitados deste composto bloqueiam a interface de reação da alumina na sinterização e o mesmo mecanismo pode estar associado ao impedimento da transformação. Por outro lado, também se verificou que existem óxidos que aceleram a reação, tal como o  $\text{ZnF}_2$ .

Em trabalho, realizado por Okada et al. [71, 72], foram investigados os efeitos de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos na transição de fase  $\gamma$  para  $\alpha$  da alumina. Os resultados mostraram que, todos os cátions monovalentes atrasaram a temperatura de transição e o seu efeito se correlaciona a sequência de raios atômicos dos cátions:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ . Em relação aos cátions divalentes, a temperatura de transição foi dependente do cátion utilizado, onde o  $\text{Mg}^{2+}$  teve pouco ou nenhum efeito sobre a temperatura, já o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  atrasou a temperatura de transição, estabilizando melhor a alumina. Foi então sugerido que, a presença destes aditivos, diminui a concentração de

cátions livres e, conseqüentemente, impedem reações de difusão atrasando a mudança de fase. Observou-se também que, os aditivos com maior raio atômico, se mostraram mais eficientes para impedir as reações de difusão e conseqüentemente, atrasam a mudança de fase.

O trabalho de Hu et al. [73] concorda com os dados apresentados, e diz que 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.

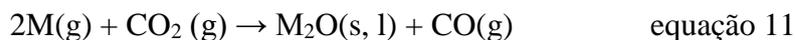
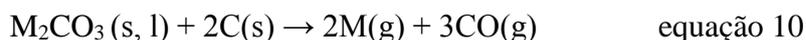
## **2.7. Aditivos para promoção da reação Reversa de Boudouard**

Os aditivos usados nos catalisadores de FCC podem ter diversas funções. Este tópico abordará alguns aditivos para a ativação de CO<sub>2</sub>, e promoção da reação reversa de Boudouard. As propriedades ácido-base desempenham um papel crucial quanto à capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>, pois esta molécula tem caráter tipicamente ácido e tende a apresentar afinidade por adsorventes com caráter básico, 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.

Calvino-Casilda e colaboradores [74] mostraram que, quando a alumina é impregnada com metais alcalinos, ocorre a diminuição da força dos sítios ácidos do suporte, levando a um aumento da basicidade. Em trabalho realizado por Meng Lili et al. [75] foi estudado o efeito catalítico de sais de metais alcalinos na gaseificação de amostras de carvão com CO<sub>2</sub>. Assim, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foram adicionados ao carvão e a

partir das suas energias de ativação, eles concluíram que a temperatura de gaseificação é um parâmetro importante.

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. Entretanto, 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. [76] sugerem que a reação Reversa de Boudouard por meio de metais alcalinos é mais provável que ocorra através de um mecanismo cíclico que envolve intermediários gasosos:  $M(g)$ ,  $CO(g)$  e  $CO_2(g)$ , 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 esperado que as reações representadas pelas equações 11 e 12 ocorram rapidamente e que a reação da equação 10 é a etapa que controla a velocidade. Vale notar que, o somatório destas três reações conduz à reação global de Boudouard reversa. Concluiu-se neste trabalho que a temperaturas superiores à temperatura de fusão do  $K_2CO_3$  ( $891^\circ C$ ), este sal apresentou uma atividade catalítica superior ao  $Na_2CO_3$  e ao  $Li_2CO_3$ , comprovando que de fato o tipo de substrato de carbono, bem como o tipo de promotor e a temperatura utilizada na gaseificação, são parâmetros fundamentais para a reação entre o carbono e o  $CO_2$ .

Um outro trabalho realizado por Walspurger et al. [77] mostrou que o potássio promove significativamente a adsorção de  $CO_2$  sobre superfícies como hidrotalcita e alumina. Por exemplo, a  $\gamma-Al_2O_3$  sem a presença deste metal, não apresentou qualquer

afinidade pela molécula de  $\text{CO}_2$ , contudo a mesma alumina promovida por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  permitiu a adsorção de  $\text{CO}_2$ . Contudo, a área específica diminui com o aumento da quantidade de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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 o potássio ( $\text{K}^+$ ) interage 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 ativos da alumina, criando sítios básicos que reversivelmente adsorvem o  $\text{CO}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ .

Outro importante tópico é o uso de catalisadores de vanádio que são conhecidos por promover reações de oxidação, assim como, reações suaves de hidrocarbonetos na presença de  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Quanto ao oxigênio, num trabalho realizado por Cortez e colaboradores [78] foi observado 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 reação em estudo foi favorável pois permitiu uma variação das interações entre os intermediários da reação e a superfície do catalisador. Em relação ao dióxido de carbono foram utilizados catalisadores de vanádio em vários estudos, se destacando a desidrogenação do etilbenzeno [13, 79], e se verificou que sob atmosfera de  $\text{CO}_2$ , ocorre a formação de sítios ácidos atribuídos a determinadas espécies reduzidas do vanádio. Ressalta-se que, poucos estudos foram realizados para a reação do  $\text{CO}_2$  com o coque na presença de vanádio ou óxido de vanádio, para além de que os existentes não são totalmente conclusivos quanto ao mecanismo reacional.

Um trabalho realizado por Pereira dos Santos et al. [27] mostrou o efeito dos cátions 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 ativação do  $\text{CO}_2$ , pois existe a possibilidade de tanto o potássio como o vanádio participarem na reação Reversa de Boudouard, ocorrendo à ativação do  $\text{CO}_2$  num local próximo destes.

Em contraste com a gaseificação do carbono/coque em  $\text{CO}_2$  onde os metais alcalinos são adicionados diretamente ao carbono, o processo de FCC requer um catalisador próprio onde os promotores são adicionados. Por isso, levando em consideração as características dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, se pensou em uma possibilidade de catalisador para a reação reversa de boudouard, que seria modificar uma alumina com metais do grupo I (Li, Na, K) e do grupo II (Mg, Ca, Ba) assim como, uma possível adição de vanádio para estudar o efeito destes catalisadores na reação reversa de Boudouard.

## 2.8. Refinaria e o $\text{CO}_2$

A indústria de refino de petróleo é uma fonte significativa de emissões de GEE, onde o  $\text{CO}_2$  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 hidrogênio e unidades de recuperação de enxofre que apresentam uma significativa emissão de  $\text{CO}_2$  [80]. Por exemplo, o processo de FCC representa cerca de 15-30% do total das emissões de  $\text{CO}_2$  em uma refinaria [20].

A redução destas emissões nas refinarias se tem tornado um grande desafio nos dias atuais, e várias propostas já foram apresentadas. Chamberlain e colaboradores [80] estudaram a possibilidade de combinar a gaseificação 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 hidrogênio por meio de reações de deslocamento água-gás. O gás de síntese recuperado seria convertido em combustíveis limpos pelo processo de Fischer-Tropsch. O restante  $\text{CO}_2$  pode ser capturado no local, o que torna a etapa de captura do  $\text{CO}_2$  economicamente viável. Este tipo de esquemas têm sido propostos para todos os tipos de coque e têm sido realizados progressos na redução de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  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 [5].

O CCP (CO<sub>2</sub> Capture Project) [81] 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 mesma organização de empresas apresentou um projeto 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 projeto apresentado pela CCP utiliza oxigênio 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 reacional será utilizada na etapa de regeneração dos catalisadores de FCC. Deste modo, se mantém o balanço térmico e a fluidização do catalisador. Um diagrama simplificado deste projeto pode ser observado na Figura 8.

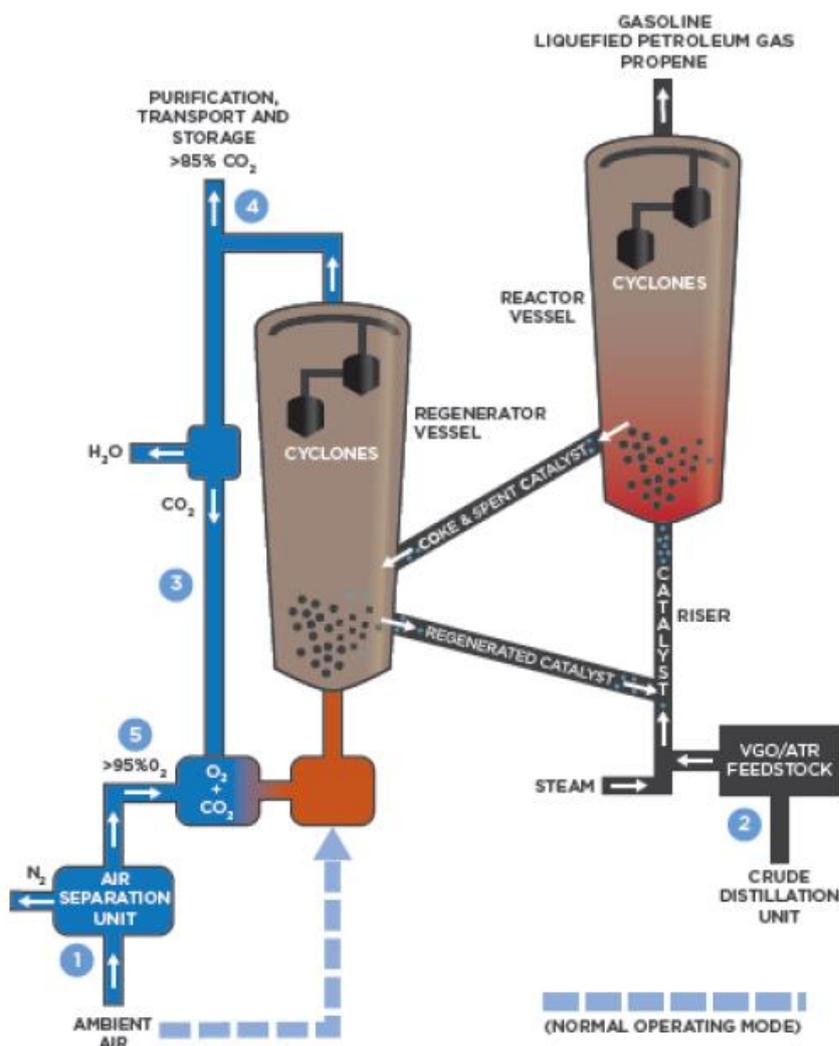


Figura 8. Diagrama simplificado de uma unidade de FCC usando O<sub>2</sub> puro em vez de ar na corrente de entrada do reator de regeneração. Fonte: Project Factsheet: “oxy-firing” capture technology.

Na *Figura 8* se destacam 5 principais pontos deste projeto. O ponto 1 diz respeito à unidade de separação do ar, onde deve ser efetuado um controle do excesso de oxigênio nos gases de combustão, resultando numa transição suave e rápida entre ar e oxigênio puro. A diferença das propriedades físicas do  $N_2$  e  $CO_2$  desencadeia uma flexibilidade da refinaria quanto à carga utilizada (ponto 2) por meio de dois métodos, permitindo um aumento na quantidade de hidrocarbonetos (por exemplo, um aumento de mais 10% 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  $CO_2$ . Quanto ao sistema de reciclagem de  $CO_2$  (ponto 3), se revelaram potenciais problemas de corrosão, devido à presença de impurezas no gás de combustão, como  $SO_2$  e  $NO_2$ .

Contudo, estes problemas podem ser geridos através de um design do equipamento mais adequado. Neste projeto se realizaram testes quanto às concentrações das correntes de  $CO_2$  (ponto 4) e  $O_2$  puro (ponto 5). Os testes indicaram que as concentrações de  $O_2$  atingiram os adequados. Neste projeto se realizaram testes quanto às concentrações das correntes de  $CO_2$  (ponto 4) e  $O_2$  puro (ponto 5). Os testes indicaram que as concentrações de  $O_2$  atingiram os 99,7%. Quanto às concentrações de  $CO_2$ , estas atingiram os 93 a 95%, evidenciando que será necessária uma purificação posterior a este ponto e um programa de testes mais avançado será necessário para otimização do processo. Assim, a partir de uma instalação piloto, se mostrou que este processo é viável e economicamente competitivo com a tecnologia de pós-combustão em ar [81].

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Preparação dos Catalisadores

Na preparação dos catalisadores foram usados dois métodos: a impregnação a seco e a impregnação úmida. O suporte utilizado foi à alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e esta foi modificada por metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, e um catalisador de potássio foi impregnado com vanádio. Os nomes dos catalisadores se encontram abaixo:

- $\text{Li}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisador de lítio suportado em alumina.
- $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisador de sódio suportado em alumina.
- $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisador de potássio suportado em alumina e catalisador de potássio e vanádio suportado em alumina
- $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisador de magnésio suportado em alumina.
- $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : catalisador de cálcio suportado em alumina.

Vale Ressaltar que foram sintetizados dois catalisadores para efeito comparativo: alumina pura ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e alumina com vanádio ( $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Assim como, em alguns testes foi usado para efeito comparativo o catalisador E-cat, que é um catalisador do processo fcc coqueado.

#### 3.1.1. Impregnação dos catalisadores

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

A adição foi 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) e cloreto de cálcio (95% p.a., Spectrum Chemicals). As soluções dos sais precursores foram preparadas de modo a se obter um teor metálico de 5% em peso. Os cálculos efetuados se encontram no Anexo II. Após a impregnação do suporte, o precipitado foi mantido na estufa durante aproximadamente 12 horas 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 10°C/min.

A preparação dos catalisadores com vanádio foi realizada pelo método de impregnação por via úmida. Foi utilizado como precursor de vanádio o acetilacetonato de vanadila ( $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , 95% p.a., Aldrich). Inicialmente o sal de vanádio foi dissolvido em aproximadamente 250 mL de água deionizada 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 foi de 1% em peso, e os cálculos realizados podem ser consultados no Anexo II. Em seguida, o balão foi colocado no rotaevaporador a uma temperatura de 60°C e a uma velocidade de agitação de 60 rpm, durante 2 horas. Ao fim desse tempo, transferiu-se rapidamente a amostra para um becker, e o solvente foi evaporado numa placa de aquecimento e agitação. Por fim, se efetuou 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 10°C/min.

### 3.1.2. Formação do coque

Para a formação do coque, os catalisadores foram impregnados com gásóleo de vácuo (VG), numa proporção de catalisador/VG de 2:1. De modo a facilitar a dissolução do VG, foi utilizado como solvente, n-hexano (99% p.a., Vetec), e se utilizou também um equipamento de ultrassom (1510 Branson). Em seguida se adicionou 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. Na próxima etapa se efetuou a secagem na estufa a 120°C por aproximadamente 12 horas. Depois o coqueamento foi finalizado na unidade representada no esquema da *Figura 9*.

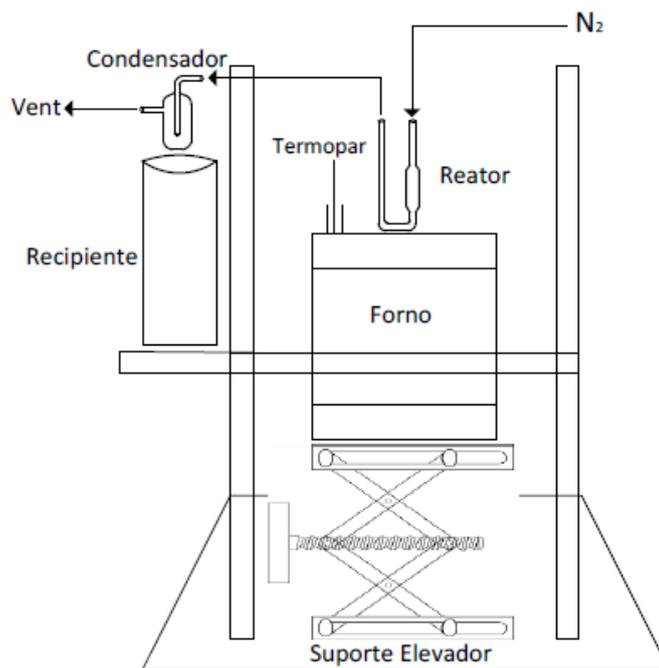


Figura 9. Unidade laboratorial de coqueamento.

A amostra foi colocada num reator de quartzo em forma de U, sob fluxo de nitrogênio de 60 mL/min. Em seguida, se aqueceu o forno até 530°C e assim que essa temperatura foi atingida, se elevou o forno até o reator ficar envolvido neste. A reação ocorreu durante 15 minutos. No condensador se recolheram os produtos condensáveis da reação, enquanto os produtos gasosos foram direcionados para um vent.

### 3.2. Testes catalíticos de regeneração dos 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 reação 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 reação reversa de Boudouard (RB). A unidade utilizada para efetuar estes testes se encontra esquematizada na *Figura 10*.

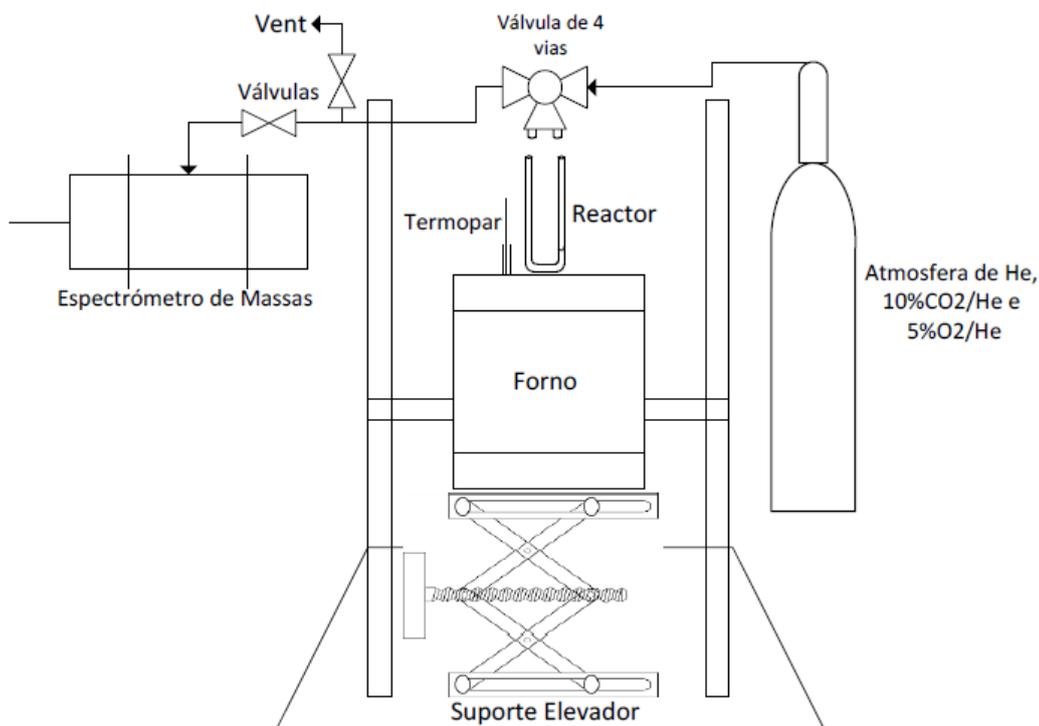


Figura 10 Unidade laboratorial de oxidação acoplada ao espectrômetro de massas.

Inicialmente, reator de quartzo foi carregado com 100 mg do catalisador coqueado e em seguida o reator foi aquecido da temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob um fluxo contínuo de gás (atmosfera mencionada anteriormente) de 60 mL/min. O sinal correspondente a cada gás foi monitorado utilizando um espectrômetro de massas MKS modelo PPT430. Posteriormente, se realizaram testes em 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 reação RB na etapa de regeneração do catalisador e dos produtos formados durante a decomposição do coque. Estes testes foram apenas realizados para os catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K-V}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (A escolha ocorreu a partir dos testes preliminares em atmosferas de He puro, 5%  $\text{O}_2/\text{He}$ , 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$ , o detalhamento da escolha será abordado na discussão). A unidade para efetuar os testes sob estas atmosferas é a mesma utilizada nas atmosferas dos testes iniciais. Contudo, esta tem conectada uma unidade onde se produziram as atmosferas de carbono marcado isotopicamente, como pode ser observado na Figura 11.

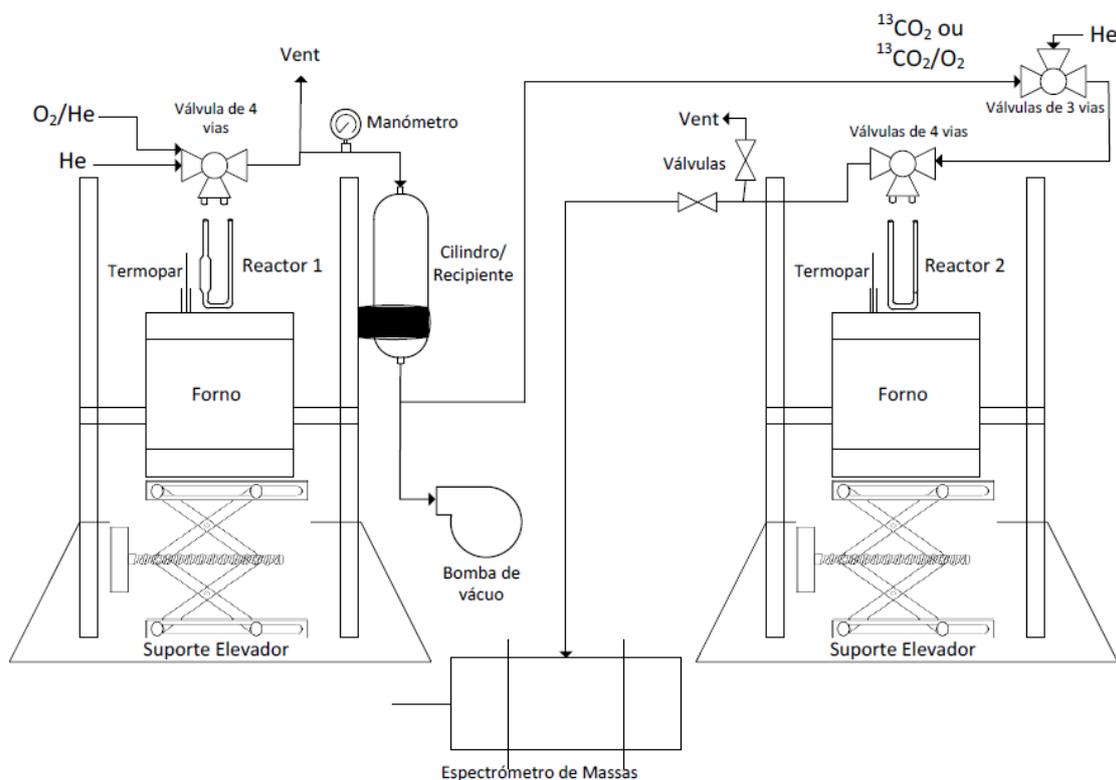


Figura 11. Unidade para produção das correntes de carbono marcado isotopicamente.

Para obtenção da corrente de carbono marcado isotopicamente se utilizou o  $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$  (99% p.a., *Cambridge Isotope Laboratories, Inc*) e 2 procedimentos. No primeiro procedimento utilizou-se um reator de quartzo em forma de U (reator 1 da Figura), se introduziu o carbonato de sódio marcado isotopicamente e um inerte, neste caso, alumina (calcinada 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 quando ocorrer a 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 reator.

Em seguida, o cilindro(usando apenas He) foi purgado com o auxílio de uma bomba de vácuo localizada na saída deste, puxando os gases presentes na linha. Com o cilindro limpo, se aqueceu o reator 1 até  $600^\circ\text{C}$  com uma velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sob um fluxo 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 reator 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.

Para alcançar a atmosfera pretendida ( $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  e  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ ) nas proporções desejadas, se encheu 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  $\text{O}_2/\text{He}$ , se encontram no Anexo III.

O Segundo Procedimento é similar ao primeiro, sendo que ao invés de armazenar o  $^{13}\text{CO}_2$ , este ao ser produzido (reator1) era carregado em fluxo de hélio ( $10\text{ mL}/\text{min}$ ) e reagia com o catalisador(reator 2) na temperatura desejada. Assim como no primeiro procedimento, se carregou o reator 2 com  $100\text{ mg}$  da amostra do catalisador coqueado e durante aproximadamente  $5\text{ min}$ , se fez passar um fluxo de  $60\text{ mL}/\text{min}$  de hélio para retirar possíveis contaminantes,( como por exemplo oxigênio adsorvido) e em seguida o reator foi aquecido até à temperatura desejada, após realizou-se a reação em um fluxo de  $30\text{ mL}/\text{min}$  na atmosfera  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  ou  $^{13}\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ .

### **3.2.1. Remoção da matriz**

Para avaliar o tipo de coque foi realizada uma extração da matriz se utilizando o ácido fluorídrico. Devido à grande toxicidade do HF, que produz queimaduras muito graves quando em contato com a pele, foram tomadas todas as medidas de segurança necessárias como a utilização de luvas, óculos de segurança e manuseio em capela durante a reação. O ácido fluorídrico 40%v/v e o catalisador foram adicionados a um bécher de teflon e mantidos sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Após a reação se adicionou 150mL de água mili-Q ao tubo de ensaio de teflon e se centrifugou a solução para retirar o sobrenadante. Esse procedimento foi repetido por cinco vezes, número suficiente para que a solução se tornasse neutra. O coque sem matriz provenientes do catalisador foi então analisado por Ressonância Magnética nuclear.

### **3.2.2. Análise do teor de carbono**

A quantidade de carbono foi caracterizada utilizando-se o analisador de carbono modelo LECO CS230. Uma massa de 250mg de catalisador foi colocada em um cadinho de porcelana e introduzida num forno. A temperatura do forno foi aquecida até 1200°C. O fluxo de 3l/min de ar foi mantido constante através da amostra. A quantidade de CO<sub>2</sub> foi posteriormente quantificada por um analisador de infra-vermelho acoplado ao forno e posteriormente o resultado foi traduzido para quantidade de carbono na amostra.

### **3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS - X**

Para efetuar as análises de difração de Raios-X se utilizou um difratometro da marca Rigaku Ultima IV. Este aparelho está equipado com uma tubo de cobre, foco normal (2kW), filtro NiK $\beta$ , goniômetro universal e geometria  $\theta - \theta$  com raio de 185cm, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os valores dos difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) crescentes desde um ângulo de  $5^\circ$  até  $80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e uma velocidade de  $10^\circ/s$ . Recorreu-se ao programa PDXL da Rigaku com o banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data) para efetuar a identificação das fases.

#### **3.3.2. PROPRIEDADE TEXTURAL**

O procedimento experimental teve início com a secagem do sólido, em mufla, a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas. Posteriormente, se pesou a amostra e se iniciaram as medições que foram realizadas a  $-196^\circ\text{C}$  num aparelho ASAP 2010 da Micromeritics. Antes de se realizar a adsorção as amostras foram degaseificadas sob vácuo a  $90^\circ\text{C}$  durante 1 hora; após este tempo a temperatura foi aumentada para  $350^\circ\text{C}$  permanecendo nestas condições por mais 4 horas. Este procedimento é efetuado para desadsorver todas as moléculas que se encontram

adsorvidas na superfície do sólido. Depois de todo este processo as amostras foram novamente pesadas juntamente com a célula, para não contaminar a amostra, e colocadas no aparelho para efetuar a análise.

A determinação da área específica dos sólidos foi feita por aplicação do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [82].

### 3.3.3. TERMOGRAVIMETRIA

Neste trabalho, foi utilizado a técnica de termogravimetria para determinar a quantidade de CO<sub>2</sub> adsorvido a 50 °C, Para efetuar os ensaios se usou um analisador térmico TG-IRIS da Netzsch e cadinhos de alumina com capacidade de 85µL. A tabela 4 resume as condições do ensaio por TG.

#### Dados experimentais:

- Gás He puro (PG)
- Gás Oxidante: CO<sub>2</sub>/He (P1)
- Gás inerte: He puro (P2)
- Massa de amostra: 10mg
- Cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volume de 85µL

Tabela 4. Resumo das condições dos ensaios da determinação de CO<sub>2</sub> Adsorvido.

SEGMENTO	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =50°C	He (35mL/min)
2	Aquecimento de 50-500°C a 10°C/min	P2=He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
3	Isoterma 30 minutos	P2=He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
4	Resfriamento de 500-50°C a 5°C/min	P2=He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
5	Isoterma 30 minutos	P2=He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
6	Isoterma 60 minutos	P1=CO <sub>2</sub> (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
7	Aquecimento de 50-700°C a 10°C/min	P2=He (45mL/min) + PG= He (35mL/min)
Massa de amostra		20mg

### 3.3.4. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Para esta análise foi utilizado o aparelho Infinity Plus-400 equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de catalisadores no estado sólido. Duas condições

experimentais foram aplicadas nas análises. A primeira empregou a técnica de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS) que, apesar de não ser uma técnica quantitativa, pode ser utilizada comparativamente quando os catalisadores analisados são semelhantes, além de fornecer perfis com boa relação sinal/ruído. A segunda utilizou a seqüência de pulsos chamada “Non Quaternary Supression” (NQS) que mostra somente os carbonos quaternários e metílicos presentes no catalisador.

### **3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X (XPS)**

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, se efetuou 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.

### **3.3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Foi utilizado um espectrômetro de massas da marca MKS - “Mass Spectrometer MKS model PPT430”. As razões de massa/carga ( $m/z$ ) acompanhadas foram: 2( $H_2$ ), 4(He), 12(C), 14(N), 17( $H_2O$ ), 18( $H_2O$ ), 28( $^{12}CO$ ), 29( $^{13}CO$ ), 30(NO), 44( $^{12}CO_2$ ), 45( $^{13}CO_2$ ) e 46( $NO_2$ ). Somente foram representadas nas figuras dos resultados as massas mais significativas. Antes de cada análise foram realizados pulsos das misturas 5%  $O_2/He$ , 10%  $CO_2/He$  e em He para cálculo dos fatores de calibração. Para a calibração do carbono marcado foi acompanhada a decomposição do  $Na_2^{13}CO_3$ . Para identificação dos gases liberados foram utilizadas as fragmentações das moléculas  $m/z$  descritas na Tabela 5. Essas

fragmentações foram obtidas experimentalmente, a partir da injeção de cada gás apresentado no espectrômetro de massas e posterior cálculo das áreas de todos as razões massa/carga obtidas em cada injeção.

*Tabela 5- Relação entre as razões m/z e as moléculas obtidas pela fragmentação de cada gás.*

Razão m/z	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	NO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>
2	100%							
12			1,2%		4,9%			
14		6,5%		7,5%				
16					14,3%		13,8%	
17						23,0%		
18						100%		
28		100%	100%		16,9%			0%
29		0,7%						6,5%
30				100%				
32							100%	
44					100%			4,8%
45								100%

### 3.3.7. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X (FRX)

Os teores metálicos dos catalisadores foram determinados utilizando a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), num espectrofotômetro Rigaku modelo RIX3100 com tubo de Ródio (4KW).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1. PROPRIEDADES TEXTURAIIS

A propriedade textural para todos os catalisadores são apresentados na Tabela 6, mostrando que em todos os casos a área superficial diminuiu com a adição de metais do grupo I e II. A tabela também mostra o teor de coque para os catalisadores, assim como, o teor de coque por metro quadrado de catalisador. A maioria dos catalisadores apresenta um teor de coque/m<sup>2</sup> bem próximo, exceto os catalisadores com adição de vanádio. Vale ressaltar que, os teores metálicos foram obtidos FRX, e a adição de metais a alumina levou a uma diminuição da área B.E.T. para todos os metais.

Tabela 6. Propriedade textural e Teor de coque dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Metal (%p/p)	Coque	Área B.E.T. m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Coque (%p/p. m <sup>-2</sup> )
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	–	<b>2,9</b>	241	0,012
<b>K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,0	<b>1,4</b>	144	0,010
<b>Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,7	<b>0,9</b>	95	0,009
<b>Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,6	1,1	96	0,011
<b>Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,8	<b>0,9</b>	78	0,011
<b>Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,6	1,7	104	0,017
<b>V–K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,0(V), 5,0(K)	3,4	147	0,023
<b>V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,0(V)	<b>3,9</b>	101	0,039

### 4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os Perfis de difração de Raios-X de todos os catalisadores usados são apresentados na *Figura 12 A*, eles mostram claramente uma clara dependência entre o sal de cloreto usados e as diferentes fases observadas nos catalisadores.

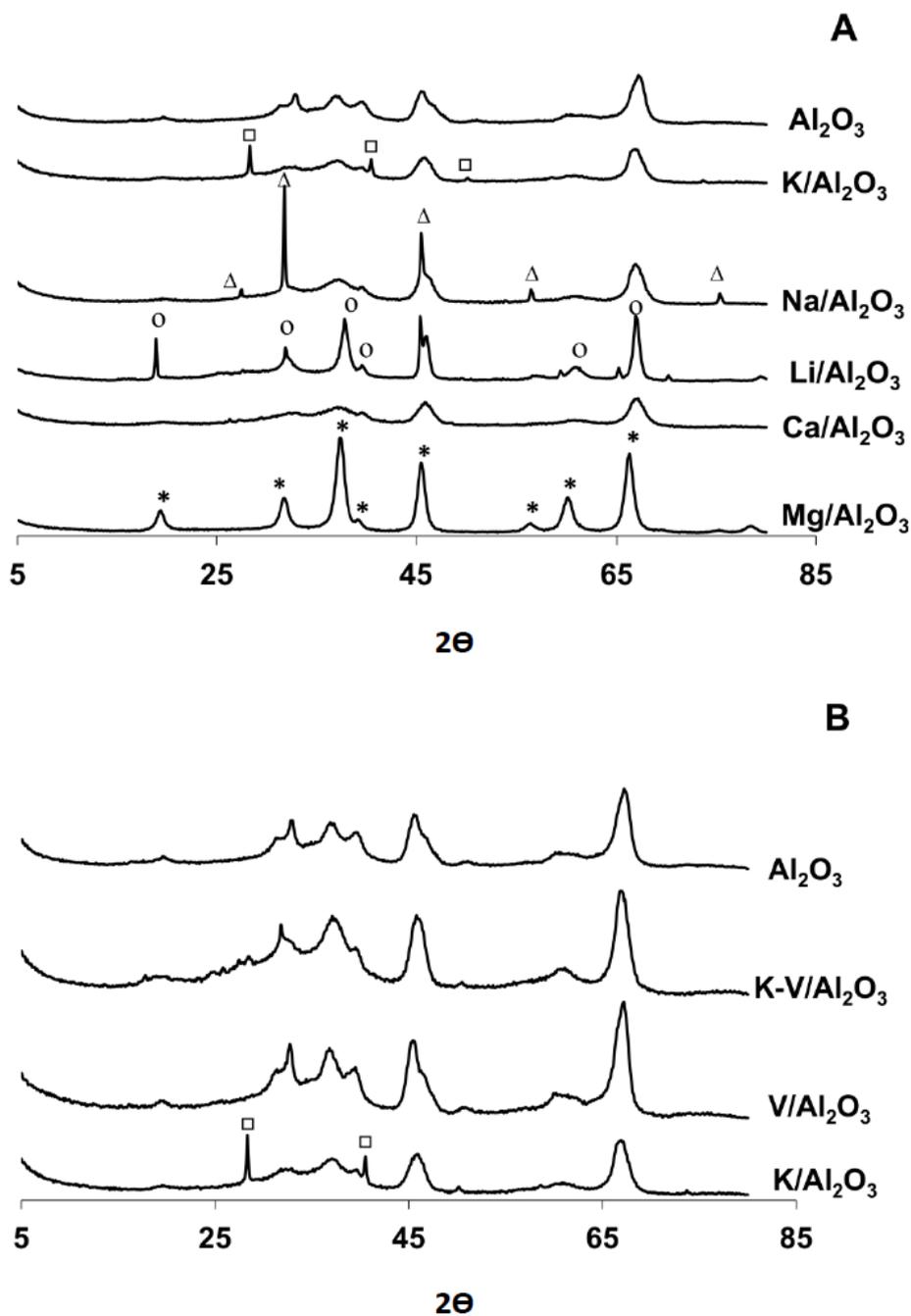


Figura 12. Difratoformas de Raios-X : (A) Alumina modificada com elementos do grupo I e II. (B) Alumina modificada com potássio e vanádio. (□) KCl; (Δ) NaCl; (O) LiAlO<sub>2</sub>; (\*) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Em particular, podemos observar nos catalisadores  $K/Al_2O_3$  e  $Na/Al_2O_3$ , a existência de picos referentes a  $KCl$  e  $NaCl$  respectivamente, que são os sais precursores. O catalisador  $Mg/Al_2O_3$  apresentou fase de  $MgAl_2O_4$  espinel. Por outro lado, o difratograma de Raios-X do catalisador  $Li/Al_2O_3$  mostrou a existência de uma mistura de alumina e óxido de lítio alumina, enquanto o catalisador  $Ca/Al_2O_3$  não apresentou perfil diferente da alumina pura, apenas ocorreu um alargamento e diminuição na intensidade dos picos. Na figura 12 B, podemos observar que a adição do vanádio no catalisador  $K/Al_2O_3$ , levou ao desaparecimento da fase que é característica a  $KCl$ .

#### 4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS - X (XPS)

O XPS foi feito apenas para os catalisadores  $Al_2O_3$ ,  $V/Al_2O_3$ ,  $K/Al_2O_3$  e  $V-K/Al_2O_3$ , e os resultados mostraram uma relação  $V/K$  medido por XPS no catalisador  $V-K/Al_2O_3$  de 0.13, enquanto a mesma relação baseada na composição do catalisador foi 0.18. Entretanto,  $V-K/Al_2O_3$  tem uma relação  $V/Al$  (XPS) 0,012, que foi 50% menor do que no catalisador  $V/Al_2O_3$ . Estes resultados sugerem que o vanádio poderia estar formando algum tipo de composto, provavelmente com potássio, o que está de acordo com os resultados de DRX e área superficial. A grande interação entre vanádio e metais alcalinos já é conhecida na literatura, e estes formam espécies como  $VO_3-MO_x$  or  $V_2O_7-MO_x$  sobre a superfície do óxido [83-85]. Entretanto, o tipo de compostos formados tem dependência direta em ambos, no metal e na quantidade de vanádio utilizado.

#### 4.1.4. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A adsorção do CO<sub>2</sub> em 50 °C também foi feita apenas para os catalisadores, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os resultados de TG, mostram um ganho de massa para estes catalisadores de 0.4, 0.3, 3.1 e 1.9 % (p/p) respectivamente, ou 68, 90, 704 e 431 μmol of CO<sub>2</sub> por grama de catalisador. A grande diferença observada entre os ganhos de massa dos catalisadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é devido a alta capacidade do potássio para absorver o CO<sub>2</sub>. Por outro lado, o catalisador V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou uma perda da capacidade de absorver o CO<sub>2</sub> 40% menor do que o catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas estes catalisadores têm uma concentração de potássio na superfície bastante similar, (conforme os resultados de XPS mostrados anteriormente), assim como eles também tem uma área superficial similar. Estes resultados reforçam a hipótese, de que o vanádio está formando algum tipo de composto com o potássio. Um outro dado importante para este trabalho, e que, não foi observada por TG a adsorção de CO<sub>2</sub> para nenhum catalisador em temperaturas maiores que 500 °C.

#### 4.1.5. CARACTERIZAÇÃO DO COQUE

A quantidade de coque nos catalisadores (tabela 6) foi maior do que na alumina pura, entretanto o valor de coque por área de catalisador (tabela 6) foram similar e aproximadamente 0.01 para a maior dos catalisadores, exceto para os catalisadores Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A natureza do coque foi investigada por dessorção térmica em hélio (discutida no tópico busca de promotores), onde podemos correlacionar a funcionalidade carbono-oxigênio do coque, pelos perfis de dessorção de CO e CO<sub>2</sub> em atmosfera de Hélio [46]. Ressalta-se, que as análises de RMN de <sup>13</sup>C (Anexo 8), apenas foram realizadas para os catalisadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os Resultados de RMN de <sup>13</sup>C se mostraram similares para os catalisadores, e que estes são compostos principalmente por carbonos poliaromáticos [61,62]. Aproximadamente 80% dos átomos de carbonos estão na faixa de deslocamento de 160 a

90 ppm, que são atribuídos a carbonos aromáticos terciários e quaternários. Os catalisadores também apresentaram deslocamentos característicos de compostos carbonílicos e alifáticos, com deslocamento na faixa de 200–160 e 50–0 ppm respectivamente, sendo que a quantidade destas espécies para o catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi ligeiramente menor do que nos catalisadores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados são similares ao encontrado no coque proveniente do catalisador de FCC, que é constituído principalmente de compostos poliaromáticos [86].

## 4.2. Efeito dos Promotores na Reação CO<sub>2</sub>/Coque

A busca por promotores para a reação do coque com o CO<sub>2</sub> se deve ao fato de sua alta endotermicidade, sendo a reação favorecida nas condições do regenerador de FCC. Além disso, a endotermicidade dessa reação pode ser compensada pela reação do coque com o oxigênio. A proposta foi então utilizar uma  $\gamma$ -alumina, componente típico do catalisador de FCC, impregnada com metais alcalinos e alcalinos terrosos. Foram preparados alguns catalisadores modelos de óxidos de metais alcalino e alcalino terrosos suportados em alumina conforme descrito na parte experimental. Esses catalisadores, após terem sido coqueados, foram oxidados com 5% O<sub>2</sub>/He, 10% CO<sub>2</sub>/He, assim como, estudou-se a decomposição do coque em atmosfera inerte de Hélio Puro.

A formação de CO e CO<sub>2</sub> sob atmosfera de 5% O<sub>2</sub>/He podem ser verificadas nas *figuras 13 e 14*, respectivamente. Para uma melhor análise qualitativa foi realizada a desconvolução dos perfis. Todos os catalisadores apresentam a contribuição de mais de um pico no perfil de formação de CO e CO<sub>2</sub>, porém se observa que existe uma alteração no perfil de formação de CO e CO<sub>2</sub> para o catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

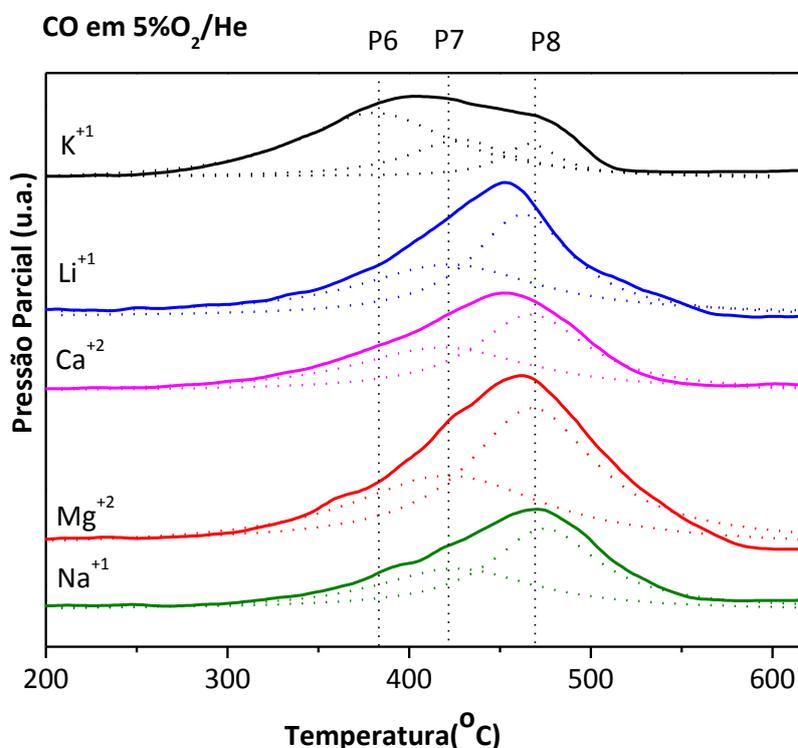


Figura 13 – Formação de CO a partir da reação de oxidação dos catalisadores modelos com 5% O<sub>2</sub>/He.

Nesta atmosfera de oxidação, para quase todos os catalisadores, se excluindo o  $K/Al_2O_3$ , a formação de CO a partir da oxidação com 5%  $O_2/He$  se dá em duas regiões de temperatura. O perfil de formação de CO para o catalisador  $K/Al_2O_3$  é melhor desconvoluído em três picos. Esse catalisador apresenta os mesmos dois picos anteriores, porém com a intensidade do pico à maior temperatura bem inferior aos demais catalisadores. Desta forma, foram definidas três temperaturas para identificação desses picos: P6 à 380°C, P7 à 420°C e P8 à 470°C. A variação máxima dessas temperaturas é menor que 2%. A diferença mais significativa, porém, está relacionada à formação de CO no pico P6 do catalisador  $K/Al_2O_3$ , que é formado com alta intensidade e em uma temperatura de aproximadamente 40°C inferior ao menor pico dos demais catalisadores.

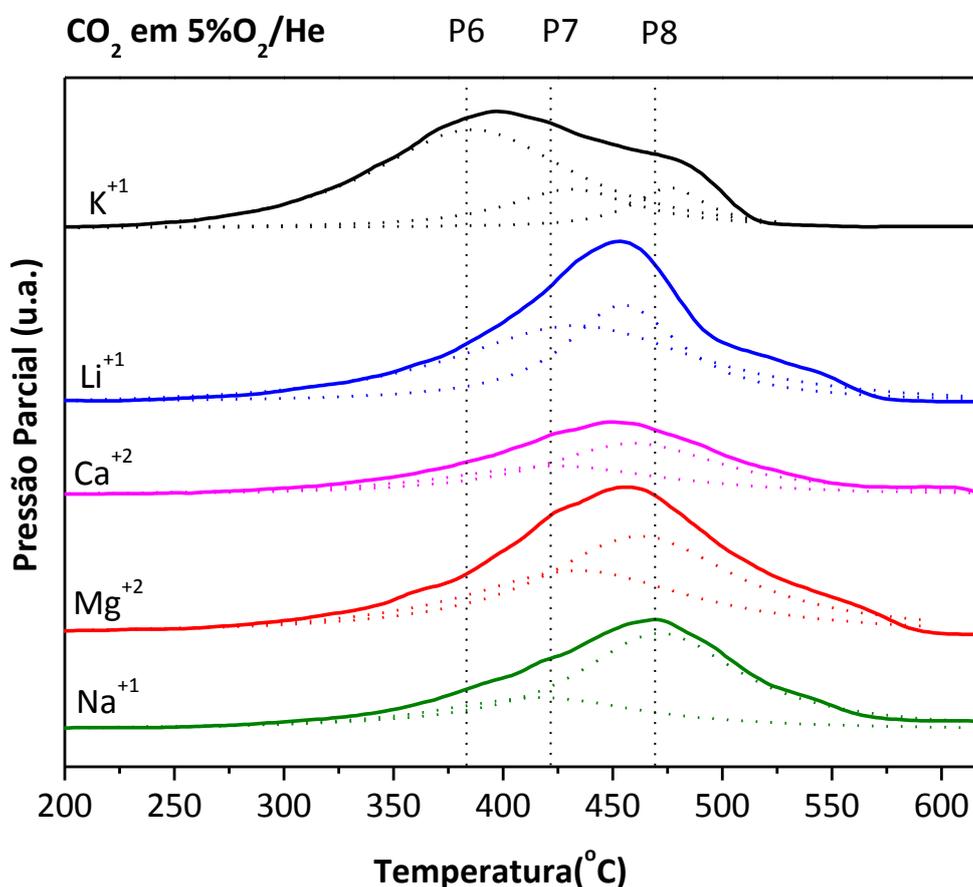


Figura 14 - Formação de  $CO_2$  a partir da reação de oxidação dos catalisadores modelos com 5%  $O_2/He$ .

Para a formação de  $CO_2$ , se observa que também existe uma grande diferença de todos os catalisadores quando comparados com o  $K/Al_2O_3$ . Assim como na formação de CO, neste caso também existe uma grande formação de  $CO_2$  na temperatura de 380°C (P6). Em

relação ao pico à 470 °C (P8), existe um maior deslocamento para as catalisadores de  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , com desvio máximo de 5%.

A formação de CO sob atmosfera de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$  é mostrada na *figura 15*. Todos os catalisadores apresentam um perfil de formação de CO com três picos, porém com variações significativas nas temperaturas. Pode se notar que os picos referentes ao catalisador  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontram bastante deslocados em relação a todos os outros catalisadores. O primeiro pico se encontra aproximadamente à 730 °C, o segundo pico à 780 °C e o terceiro à 820 °C. Para os outros catalisadores o primeiro pico fica entre 780 °C para  $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  até 805 °C para o  $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o segundo entre 835 °C para o  $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$  até 870 °C para o  $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e o terceiro entre 890 °C para o  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e 930 °C para o  $\text{Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

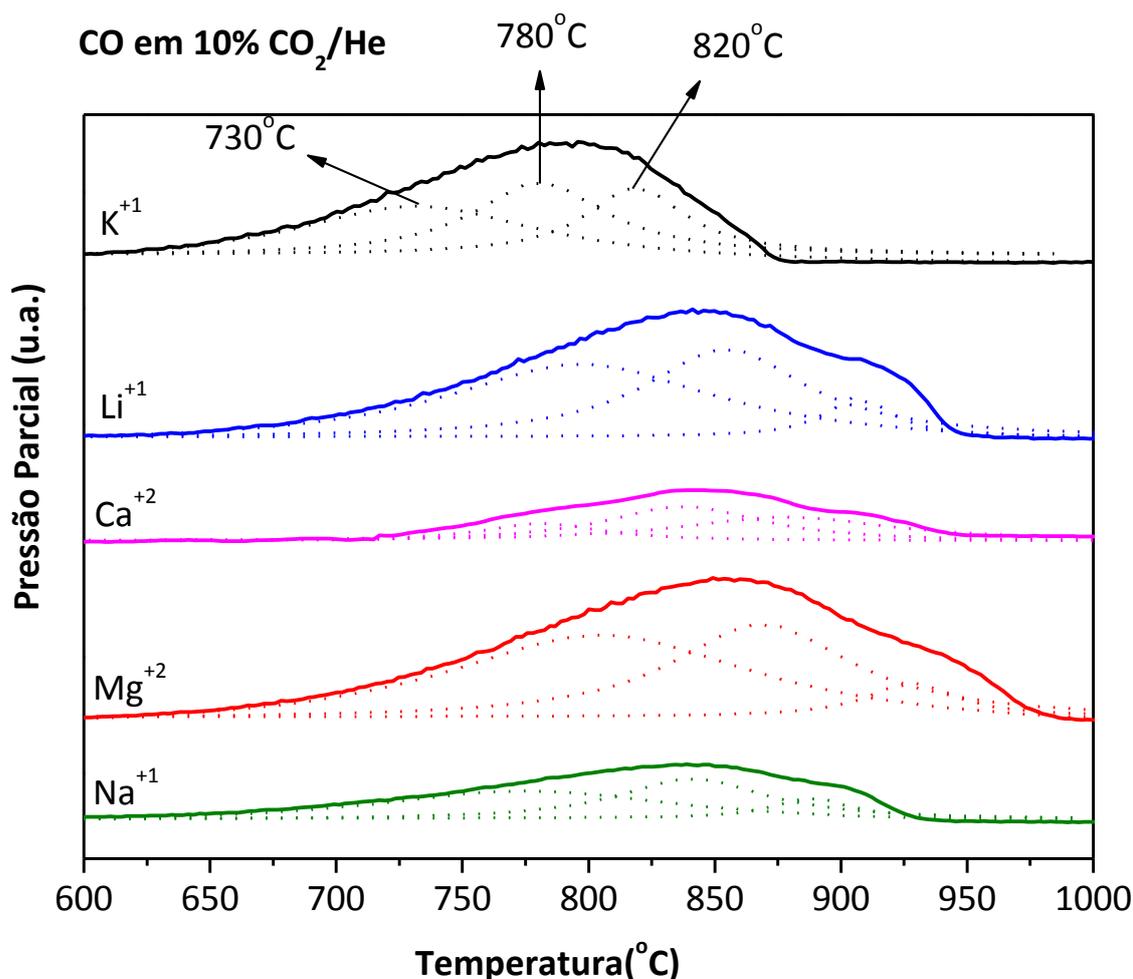


Figura 15. Liberação de CO a partir do tratamento dos catalisadores em atmosfera de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$ .

O perfil de tratamento em hélio para todos os catalisadores podem ser verificados na figura 16. O CO liberado pelo tratamento com hélio puro possui um primeiro máximo à 850 °C e um outro máximo acima de 1000 °C, com perfis bastante similares.

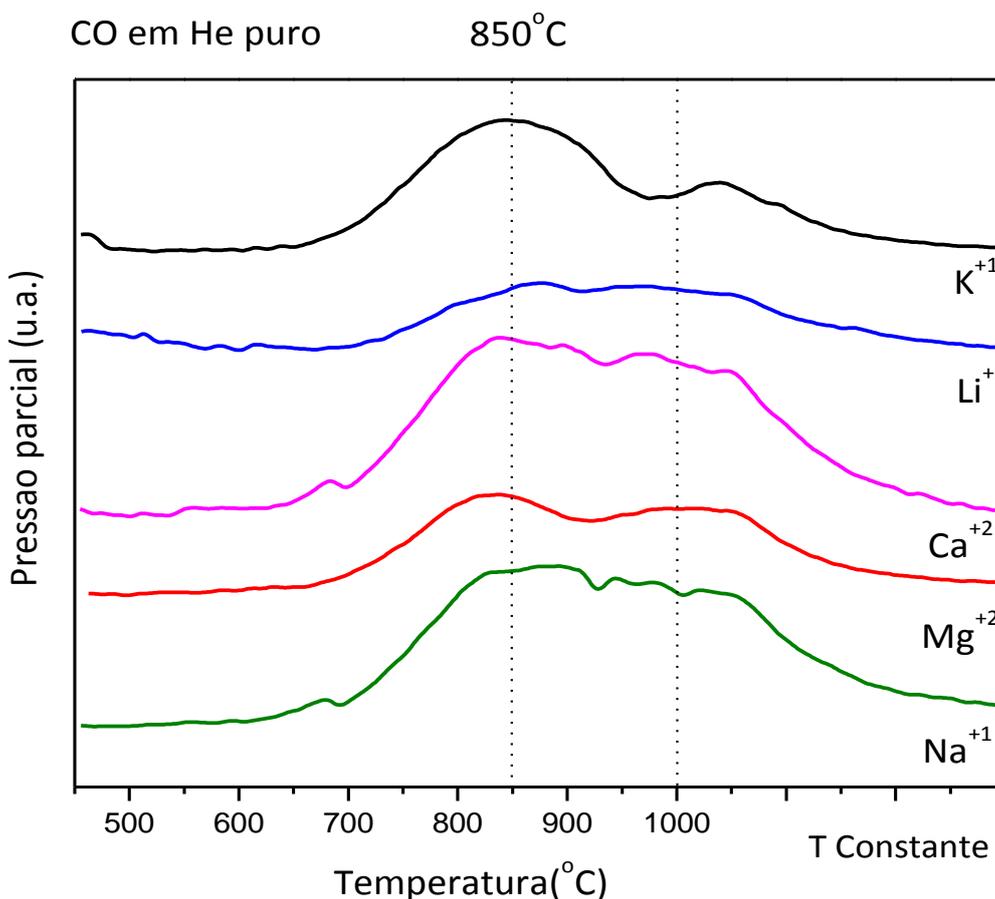


Figura 16 – Liberação de CO a partir do tratamento dos catalisadores modelos com hélio puro.

A *Figura 17* mostra a comparação de intensidade na formação do CO a partir da reação com 10% CO<sub>2</sub>/He e o CO liberado com o tratamento em hélio puro. Verifica-se que a intensidade da formação de CO em fluxo de hélio puro é muito inferior ao observado na reação sob a atmosfera 10% CO<sub>2</sub>/He, sendo esse aumento correlacionado a reação de Boudouard CO<sub>2</sub>/coque. De acordo com a literatura essa região pode ser atribuída a formação de espécies tipo carbonila e quinona [61].



Tabela 7 - Percentual de oxidação de coque após a reação com 5%O<sub>2</sub>/He e a razão CO/CO<sub>2</sub> nessa reação.

Aluminas coqueadas	Teor de Coque (%p/p) após oxidação em 5%O <sub>2</sub> /He	% Oxidado	CO / CO <sub>2</sub>	Razão carga/raio
<b>K<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,12	<b>87%</b>	0,18	0,75
<b>K<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,14	<b>84%</b>	0,14	0,75
<b>K<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,13	<b>85%</b>	0,19	0,75
<b>Na<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,21	77%	0,21	1,00
<b>Li<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,12	<b>89%</b>	0,26	1,50
<b>Ca<sup>+2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,21	76%	0,39	2,00
<b>Ca<sup>+2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,21	76%	0,42	2,00
<b>Mg<sup>+2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,21	<b>85%</b>	0,40	3,00

Na *Tabela 8*, podemos observar o teor de coque após a oxidação com 10%CO<sub>2</sub>/He. Neste caso não é possível verificar a razão CO/CO<sub>2</sub> nessa reação. Observa-se que o K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam oxidação em torno de 80% do coque total.

Tabela 8 – Teor de coque e % coque oxidado após reação dos catalisadores (aluminas trocadas) na atmosfera 10%CO<sub>2</sub>/He. A amostra de K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada em duplicata.

Aluminas coqueadas	Teor de Coque (%p/p) após oxidação em 10%CO <sub>2</sub> /He	% Oxidado
<b>K<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,18	80%
<b>K<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,18	80%
<b>Na<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,07	<b>92%</b>
<b>Li<sup>+1</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,11	<b>90%</b>
<b>Ca<sup>+2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,16	82%
<b>Mg<sup>+2</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,10	<b>93%</b>

Os outros catalisadores apresentam oxidação do coque em torno de 90%. Foi possível verificar que existe uma participação significativa do suporte na reação e que aparentemente o  $K/Al_2O_3$  apresenta o melhor resultado entre os catalisadores, diminuindo a temperatura para a formação de CO significativamente.

Os Resultados mostraram que a adição de metais do grupo I e II no catalisador de alumina, levam a uma modificação na temperatura de queima do coque com  $CO_2$ , como na alumina o máximo da curva de queima do coque com  $CO_2$  está acima de 900 °C [86], pode-se dizer que a adição metálica diminuiu a temperatura de queima da reação  $CO_2$  com o coque. Considerando que o coque depositado sobre estes catalisadores pode estar localizado em duas regiões principais: o primeiro, sobre uma área mais rica em metais alcalinos e a outra sobre alumina, poderia se esperar que os perfis de CO e  $CO_2$  refletisse pelo menos em parte, o perfil dessa alumina pura. No entanto, este não era o caso. Portanto, mesmo que o coque não esteja próximo de metais alcalinos, ainda queima a temperaturas mais baixas do que sobre alumina pura nos catalisadores com promotores metálicos, o que implica que a mobilidade de oxigênio pode estar envolvido neste mecanismo. Com efeito, Zhang et al. tem demonstrado que o spillover de oxigênio estava envolvido nos catalisadores de potássio durante a combustão catalítica [88].

O efeito dos metais alcalinos e metais alcalino-terrosos para promover a combustão em presença de  $O_2$  foi recentemente relatado [89], bem como para a promoção da gaseificação a vapor de coque de petróleo [90]. Neste último trabalho foi proposto que as espécies peróxido/ hidro-peróxido de potássio são relacionados à elevada atividade para a decomposição de poliaromáticos [90]. O catalisador que teve aparentemente uma melhor “performance/desempenho/custo” foi o catalisador  $K/Al_2O_3$ , com base nos resultados preliminares, portanto, o catalisador  $K/Al_2O_3$  foi escolhido para um estudo mais detalhado, utilizando  $CO_2$  com carbono marcado. Também foi feito a adição de vanádio neste catalisador para avaliar o seu desempenho na reação de Boudouard. No próximo tópico serão mostrados os resultados do estudo feito nesse catalisador.

### 4.3. Estudo/avaliação da reação $\text{CO}_2/\text{Coque}$

Para um melhor entendimento da reação  $\text{CO}_2/\text{Coque}$ , o catalisador a base de potássio foi escolhido e estudado em atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2$ , além disso, foi adicionado vanádio a este catalisador para avaliar seu desempenho frente a reação de Boudouard. A reação reversa de Boudouard foi estudada através de dois diferentes tipos de teste catalítico: 1- aquecimento contínuo em atmosfera de  $\text{CO}_2$  (10%)/He, 2 - reação com pulso que injeta 0,472 mmol de  $^{13}\text{CO}_2$  sob fluxo de He (30 mL min<sup>-1</sup>) durante cerca de 17 min. A Figura 18 mostra os perfis de regeneração em atmosfera de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$  para os catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

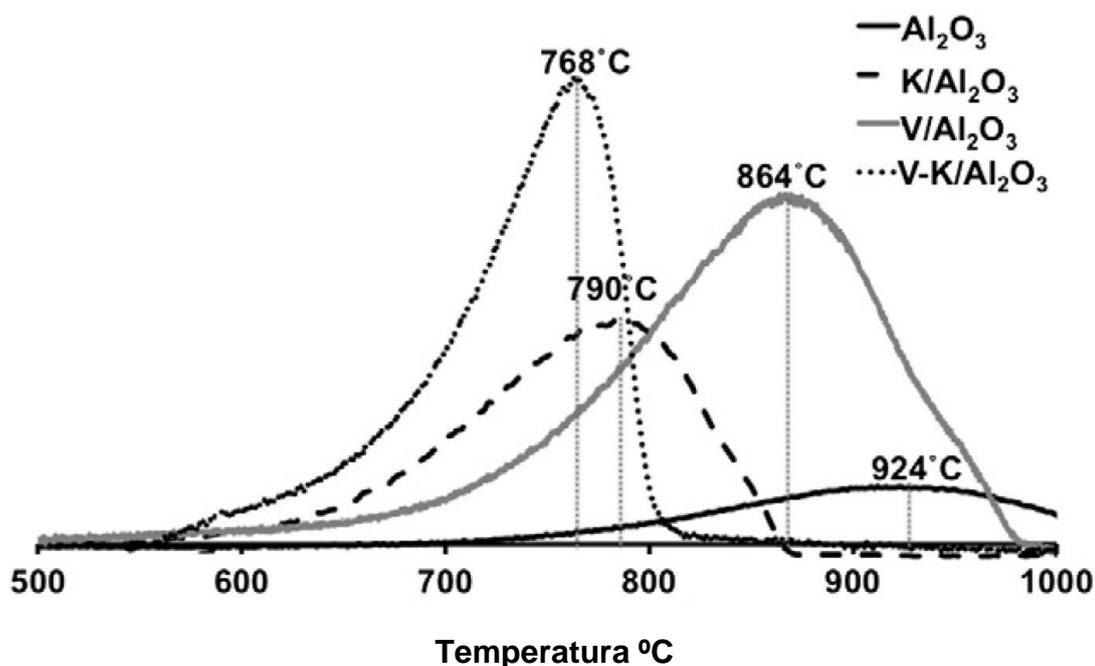


Figura 18. perfis de regeneração em atmosfera de 10%  $\text{CO}_2/\text{He}$  para os catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Conforme anteriormente citado, observa-se que somente a adição metálica leva ao abaixamento da temperatura de reação  $\text{CO}_2\text{-Coque}$  de 924 °C na alumina pura para 790 °C no catalisador  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Apesar do considerável abaixamento da temperatura de regeneração observado após adição de potássio na alumina, a simultânea adição de

potássio e vanádio (catalisador V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) levou a um marcante abaixamento da temperatura de regeneração, onde o máximo para o catalisador foi 768°C. Entretanto, o catalisador V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apesar de ter uma temperatura de regeneração (máximo em torno de 864°C) um pouco menor que o catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro, não teve o mesmo desempenho do catalisador V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que mostra claramente que existe uma sinergia entre potássio e vanádio, e quando juntos no mesmo catalisador, leva a um favorecimento da reação reversa de Boudouard.

As experiências com pulsos de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> foram realizadas numa ampla faixa de temperaturas. Um perfil típico é mostrado na Figura 19 para o melhor entendimento do processo. A reação entre <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> e os catalisadores usados produziu um pico principal de <sup>13</sup>CO acompanhado por um pequeno ombro. Quase simultaneamente ao pico de <sup>13</sup>CO foi observado um pico largo de <sup>12</sup>CO e <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. Sucessivamente, tanto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram um pico sequencial de <sup>12</sup>CO e <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>.

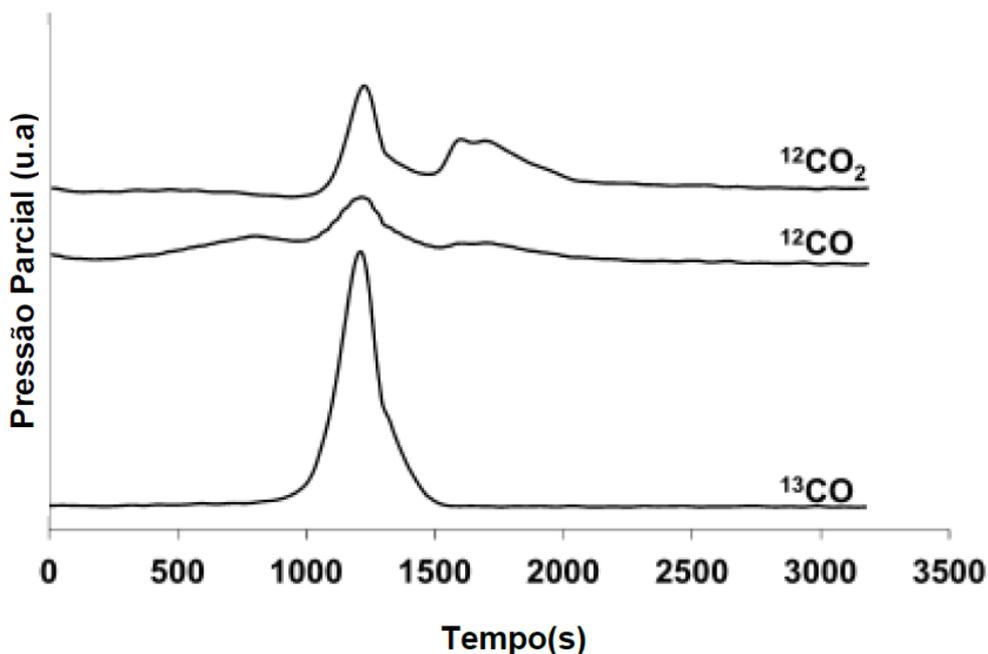


Figura 19. Regeneração do catalisador K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em atmosfera de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/He a 800 °C.

Por estes perfis, ficou claro que tanto a produção de  $^{12}\text{CO}$  quanto de  $^{12}\text{CO}_2$  são uma consequência de um caminho reacional complexo. No entanto, é importante salientar que a formação sequencial  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$  observada nos catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi marcadamente afetada pela temperatura da reação. Quanto mais elevada a temperatura de reação, mais rápido estas espécies sequenciais foram formadas. É importante notar que os segundos picos  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$  não foram observados no catalisador  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando que o caminho reacional da reação deste catalisador deve ser um pouco diferente do que no restante dos catalisadores. Figura 20 mostra o gráfico de atividade para diferentes temperaturas para os catalisadores, assim como a energia de ativação aparente ( $E_{\text{app}}$ ) destes catalisadores. Ressalta-se que todas as  $E_{\text{app}}$  foram obtidas usando a equação de Arrhenius ( $\ln(K) = \ln(A) - E_a/(RT)$ ).

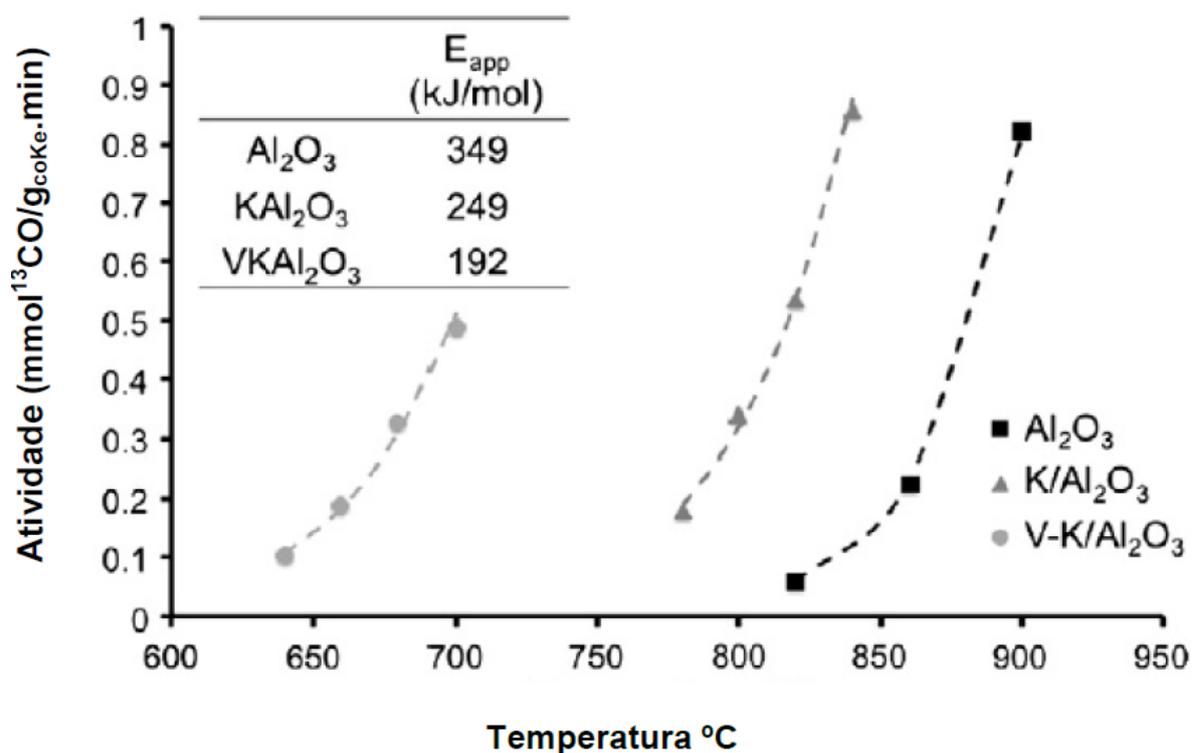


Figura 20. Taxa de consumo de  $\text{CO}_2$  expressa como função da formação  $^{13}\text{CO}$  ( $\text{mmol}_{^{13}\text{CO}}/\text{g}_{\text{coque}}\cdot\text{min}$ ). Na parte superior esquerda temos Energia de ativação aparente ( $E_{\text{app}}$ ) calculada para a redução de  $^{13}\text{CO}_2$  para  $^{13}\text{CO}$ , usando  $^{13}\text{CO}_2(1,9\%)$  em atmosfera de Hélio.

As energias de ativação aparente ( $E_{aap}$ ) calculadas para os catalisadores  $Al_2O_3$ ,  $K/Al_2O_3$  e  $V-K/Al_2O_3$  foram 349, 249 e 192 kJ/mol, respectivamente. O valor da  $E_{aap}$  para o catalisador  $K/Al_2O_3$  foi similar a quando o potássio foi introduzido em superfície de carbono [19], entretanto o valor da  $E_{aap}$  varia em função da cobertura de oxigênio, em baixa cobertura a  $E_{aap}$  é em torno de 63 kJ/mol e em alta cobertura a  $E_{aap}$  209 kJ/mol [14]. Estes valores, entretanto, podem ser usados apenas como referência, devido a diferença na reação de Boudouard quando o coque está suportado e não suportado ou na gaseificação de carbono.

O catalisador com menor  $E_{aap}$  foi o catalisador  $V-K/Al_2O_3$ , o que reforça a existência de uma sinergia entre vanádio e potássio. Este resultado está de acordo com a literatura, onde já foi mostrado o efeito catalítico do potássio em superfície de carbono, que foi atribuída à compostos de potássio-oxigênio-coque [19], entretanto, espécies de peroxocarbonatos foram evidenciadas por estudos espectroscópicos [91]. Por outro lado, como o vanádio se localiza sobre o potássio [15] no catalisador  $V-K/Al_2O_3$ , pode ser possível que ambos, potássio e vanádio participem do caminho reacional da reação de boudouard, formando uma espécie de carbonato mais reativa.

A Figura 21 mostra a conversão semiquantitativa em diferentes temperaturas para os catalisadores, a conversão foi baseada no  $^{13}\text{CO}$  produzido, a partir da reação de  $^{13}\text{CO}_2$  com o coque, utilizando a técnica de pulsos.

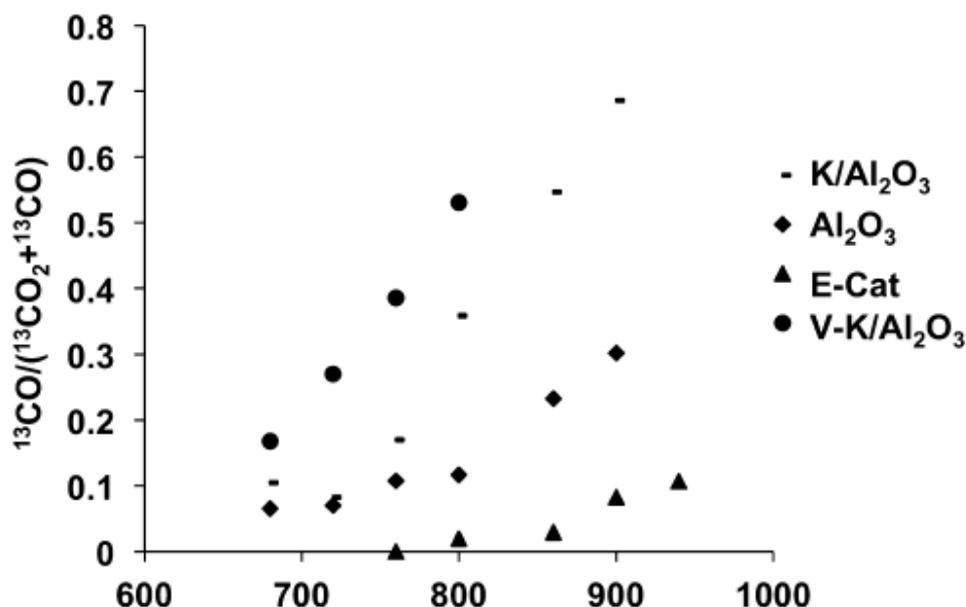


Figura 21. Conversão de  $^{13}\text{CO}_2$  em  $^{13}\text{CO}$  (expressada por  $^{13}\text{CO}/(^{13}\text{CO}_2+^{13}\text{CO})$ ) para os catalisadores:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}-\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$  e E-Cat. Ressalta-se que os valores foram corrigidos pela fragmentação de  $^{13}\text{CO}_2$  (a fragmentação de  $\text{CO}_2$  produz 7% de  $\text{CO}$ ).

A conversão foi obtida integrando a área total de cada composto e usando a seguinte equação: área de  $^{13}\text{CO}/(\text{área de } ^{13}\text{CO}_2 + \text{área de } ^{13}\text{CO})$ . A quantidade de  $^{13}\text{CO}$  foi corrigida pela fragmentação típica do espectro de massa do  $^{13}\text{CO}_2$ .

Foi adicionado no gráfico o catalisador E-Cat (descrição anexo IV), que é um típico catalisador de FCC coqueado e pode ser observado que este catalisador apresenta a menor conversão para a reação de Boudouard dentre todos os catalisadores. Este catalisador só conseguiu converter uma pequena quantidade de  $^{13}\text{CO}_2$  em  $^{13}\text{CO}$  na temperatura de 800 °C. A alumina pura também mostrou uma baixa atividade para a reação de boudouard. O catalisador  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou uma atividade bem superior que os catalisadores E-Cat e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em todas as temperaturas. Entretanto, o catalisador  $\text{V}-\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de longe o catalisador mais ativo. Em relação ao coque consumido nesta reação de boudouard, os resultados dos catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}-\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  são baseados na quantidade de  $^{13}\text{CO}_2$  consumido. O consumo de coque catalisador  $\text{V}-\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para as temperaturas de 720 °C e

800 °C foram de 50% e 90% respectivamente. Vale ressaltar que uma grande quantidade de CO (ambos  $^{12}\text{CO}$  e  $^{13}\text{CO}$ ) é formado. Por outro lado, para o catalisador  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em 800 °C foi observado um consumo em torno de 50%.

A Figura 22 mostra a relação  $^{12}\text{CO}/^{12}\text{CO}_2$  dos catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , todos os picos  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$  foram usados.

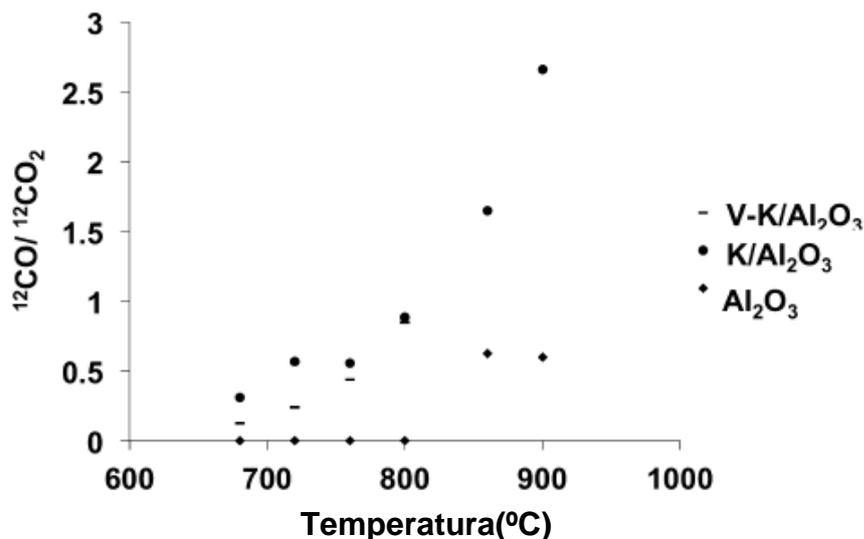


Figura 22. Relação  $^{12}\text{CO}/^{12}\text{CO}_2$  depois da reação de  $^{13}\text{CO}_2/\text{He}$  com os catalisadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 680 °C até 900 °C.

O aumento da formação de CO foi favorecido em altas temperaturas, o que é esperado de acordo com a termodinâmica (para reações endotérmicas, como é a produção de CO, o aumento da temperatura aumenta a conversão). A formação de CO e  $\text{CO}_2$  podem ser afetadas por diferentes fatores, como: a quantidade de espécies oxidadas no coque, mobilidade de oxigênio no catalisador, tipo de espécies químicas presentes e ainda, cada etapa pode ser diferentemente catalisada. Esta complexidade para comparar os catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em termos de relação  $^{12}\text{CO}/^{12}\text{CO}_2$ . Entretanto, a menor formação de  $^{12}\text{CO}$  no catalisador  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser associado a uma alta população de espécies oxidadas ou a alta migração de oxigênio no catalisador, causada pela alta conversão de  $^{13}\text{CO}_2$  em baixa temperatura, que como observado durante gaseificação de carbono, favorece bastante a liberação de  $^{12}\text{CO}_2$ . Por último, é importantíssimo mencionar que não foi observada a liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$

simultaneamente com os produtos, assim podemos eliminar a formação de  $^{12}\text{CO}_2$  através da reação gás shift.

A *figura 23* mostra a reação reversa de boudouard para os catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2$  (1.9%)/ $\text{O}_2$  (0.8%) em He, em temperatura constante de 700 °C.

Figura 23. Mostra a reação reversa de boudouard para os catalisadores  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2$  (1.9%)/ $\text{O}_2$  (0.8%) em He, em temperatura constante de 700 °C.

Analisando os gráficos da figura 23, observa-se que o potássio e o vanádio suportados sobre alumina em separado, não são efetivos para promover a conversão de  $\text{CO}_2$  em  $\text{CO}$  na presença de  $\text{O}_2$ , com a conversão de  $^{13}\text{CO}_2$  sendo negligenciada após poucos segundos do início da reação de boudouard. Por outro lado, quando combinado vanádio e potássio suportado sobre a alumina, o catalisador foi efetivo para a promoção da reação reversa de boudouard mesmo em presença de  $\text{O}_2$ . A conversão inicial de  $^{13}\text{CO}_2$  foi alta, entretanto rapidamente decresce para 17% depois de 5 minutos do início da reação.

Vale ressaltar que a formação de  $^{13}\text{CO}$  foi relatada na reação de Boudouard, e não foi evidenciado a formação de  $^{13}\text{CO}$  com óxido de vanádio em baixo estado de oxidação. Para efeito de comprovação um teste em branco foi realizado com o catalisador  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , previamente reduzido em  $\text{H}_2$  puro em 700 °C, e nenhum sinal correspondente a  $^{13}\text{CO}$  foi detectado.

Na

*Figura 23* são apresentados os perfis para o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CO}$  para a reação de Boudouard do catalisador  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sob atmosfera de  $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%)/ $\text{O}_2$ (0.8%) em hélio.

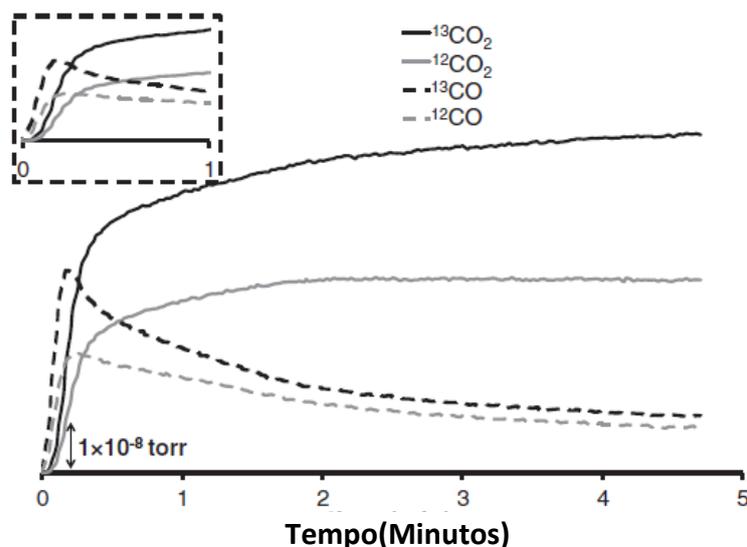


Figura 23. Reação reversa de Boudouard usando  $^{13}\text{CO}_2$  (1.9%)/ $\text{O}_2$ (0.8%) em atmosfera de hélio, para o catalisador V-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; perfis de  $^{13}\text{CO}_2$ ,  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}$ . no canto superior esquerdo é detalhado o primeiro minuto de reação.

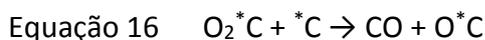
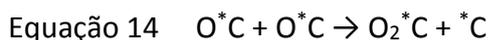
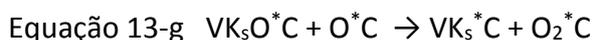
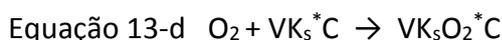
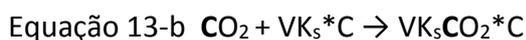
Os resultados mostram claramente que o primeiro produto da reação é o  $^{13}\text{CO}$  (Reação do Esquema 1a, página 2)( que é produto da reação do coque com o  $^{13}\text{CO}_2$  ), seguido pelo  $^{12}\text{CO}$  (que é produto da reação do  $^{12}\text{CO}_2$  como com o coque, assim como da decomposição do coque em altas temperaturas) e  $^{12}\text{CO}_2$  (que é produto da reação do  $^{12}\text{CO}_2$  como com o coque, assim como da decomposição do coque em altas temperaturas) (Reação do Esquema 1b e 1c). A conversão de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  foi estimada em 50%, tendo como base a reação do  $\text{CO}_2$  em grafite e formando 2 moléculas de  $\text{CO}$ . Foi usado a equação de gás ideal em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de 0.019 atm.

A reação foi monitorada para um tempo de reação de cinco minutos, e a conversão média foi de 25%, que é menor do que a estimada pela conversão termodinâmica. Entretanto, no início da reação, com tempo de reação menor do que 15 segundos, o valor de conversão experimental foi maior que o calculado pela termodinâmica. Vale ressaltar, que o  $\text{CO}_2$  reagiu primeiro que o  $\text{O}_2$ , mesmo tendo reatividade menor que a do  $\text{O}_2$ . A diminuição da reatividade do  $\text{CO}_2$  com o coque ao longo do tempo podem ser explicados pela dificuldade do  $\text{CO}_2$  reagir com o coque parcialmente oxidado.

#### **4.4. Proposta de mecanismo para a Reação de Boudouard CO<sub>2</sub>/Coque no Catalisador V–K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Tem sido proposto atualmente as etapas reacionais da queima do coque em atmosfera de O<sub>2</sub> [50]. Estas etapas foram estendidas para o CO<sub>2</sub> no Esquema 2. Na presença de um catalisador, a etapa 13-a pode ser descartada. A ativação de CO<sub>2</sub> é representada pela etapa 13-b e a formação do <sup>13</sup>CO está representada na etapa 13-c. A ativação de O<sub>2</sub> compreende as etapas de 13-d e 13-e. A reação do CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> com um grupo de coque oxidado estão representados nas equações 13-c e (13-e) e a mobilidade do oxigênio na superfície do catalisador está representada na etapa 13-f.

Além disso, após reação com o coque, assim como já foi proposto na literatura, para um sistema de carbono com cobertura moderada de oxigênio [14], estes grupos oxidados foram equivalentes para ambas as atmosferas. Sequencialmente, a formação  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$  estão de acordo com a literatura e são apresentadas nas etapas de 15-17 [21].



Esquema 2 Propostas das etapas reacionais para a reação reversa de Boudouard e a reação de  $\text{O}_2$  com o coque sobre o catalisador V-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A formação de  $^{12}\text{CO}$  seria favorecida quando a temperatura de reação aumenta, tal como foi observado em trabalho realizado por Kelemen e colaboradores [14], onde, um trabalho abrangente sobre superfícies de carbono, mostrou que a barreira energética para a liberação de CO diminui quando a cobertura de oxigênio sobre carbono aumenta, também foi mostrado aparente diferenças entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  em alta cobertura de oxigênio.

Durante a reação Reversa de Boudouard em  $\text{CO}_2$  puro, a proporção  $^{12}\text{CO}/^{12}\text{CO}_2$  no catalisador mais ativo (V-K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi menor do que em K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Portanto, a quantidade de espécies  $\text{O}^*C$  no coque poderia atingir uma condição de estado estacionário, estas espécies podem estar relacionadas com o oxigênio ativo, como representado na Eq. (13-f e 13-g), o que direciona a produção de elevadas quantidades de  $^{12}\text{CO}_2$ , como representado

pela Eq. (8). Finalmente, a Eq. (18) foi descartada com base nos resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  do catalisador após o mesmo ter sido exposto a  $^{13}\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_2$  [92].

#### **4.5. Reação Reversa de Boudouard na etapa de regeneração do Processo de FCC.**

O procedimento para a reação reversa de Boudouard, como anteriormente enunciado, deve envolver a realização da reação parcial entre o coque e o  $\text{CO}_2$ , seguida da queima do coque residual e ou oxidado na presença de oxigênio. Seguindo esta idéia, e baseado nos resultados aqui apresentados, a seguinte proposta pode ser apresentada: A etapa de regeneração do catalisador de FCC pode ser dividida em duas etapas de regeneração para um melhor desempenho da reação reversa de Boudouard, como mostrado na *Figura 24*.

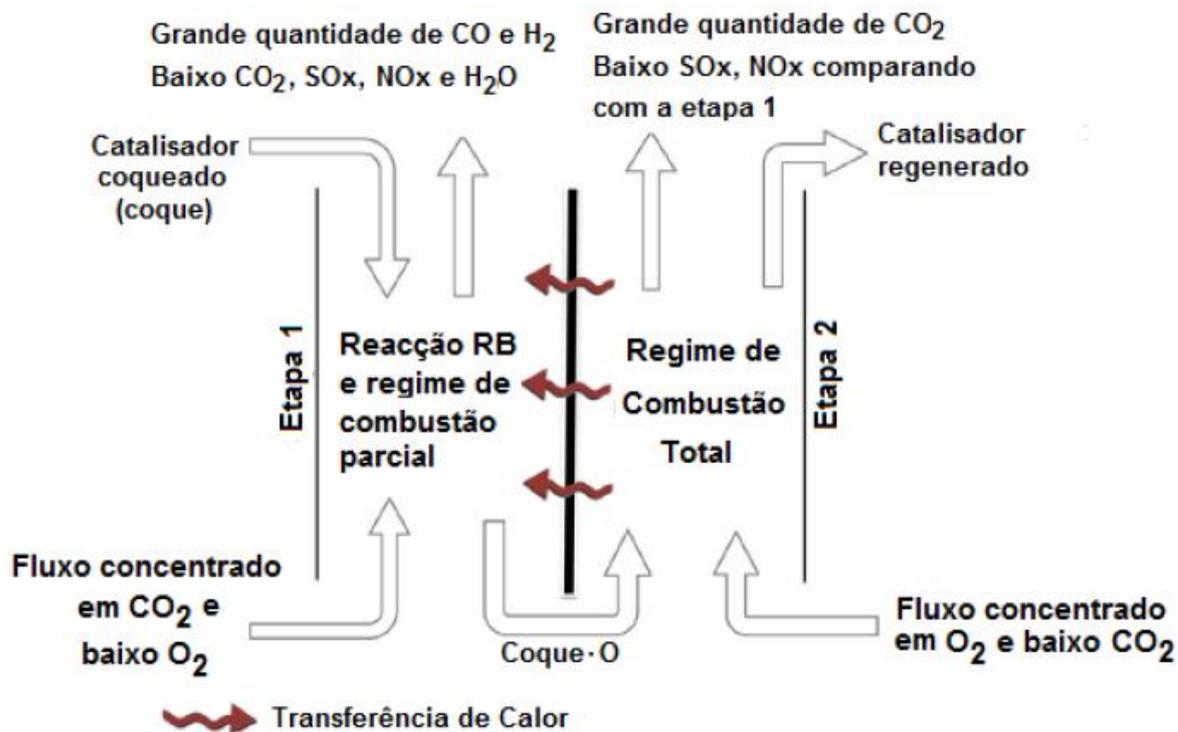


Figura 24. Possibilidade de implementação da reação reversa de Boudouard na etapa de regeneração: processo em duas etapas com uma parede diatérmica.

Na primeira etapa, teremos uma atmosfera muito concentrada em  $\text{CO}_2$ , onde ocorreria a formação de  $\text{CO}$  a partir de diversos mecanismos, tais como reação reversa de Boudouard, decomposição do coque em  $\text{CO}$  e a partir da oxidação parcial do coque com  $\text{O}_2$ . A reação RB, nesta etapa, é representada pela equação 7, os produtos desta reação além do  $\text{CO}$ , são as espécies de coque oxidado (coque  $\cdot \text{O}$ ). O  $\text{H}_2$  é formado pela decomposição do coque sob baixa pressão parcial de oxigênio na etapa de regeneração, logo a água que se iria formar nesta etapa ou na segunda etapa seria formada em menor concentração, o que diminui os danos causados no catalisador.

A outra etapa opera em maiores concentrações de  $\text{O}_2$  em  $\text{CO}_2$ , de modo a facilitar a reação entre o coque oxidado e o oxigênio, equação 9, o que irá fornecer a energia para a primeira etapa e para o processo de FCC para além de produzir  $\text{CO}_2$ .

## **5. CONCLUSÕES**

Os catalisadores metálicos se mostraram ativos para a Reação reversa de Boudouard, sendo o catalisador de potássio o de melhor desempenho. A adição de vanádio neste catalisador de potássio melhorou grandemente o desempenho frente à reação de Boudouard. Além disso, foi observado um efeito sinérgico na presença de ambos, vanádio e potássio.

Os valores de energia de ativação aparente para a reação reversa de Boudouard em alumina pura, e modificada com potássio e com potássio e vanádio foram: 349, 249 e 192 kJ / mol, respectivamente.

Na presença de  $^{13}\text{CO}_2$  (1,9%) e  $\text{O}_2$  (0,8%), se observou que durante os primeiros 5 minutos da reação  $^{13}\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  reagiram com coque na proporção molar de 1 a 1,6. Vale Ressaltar que, no início da reação com o coque o  $\text{CO}_2$  reagiu primeiro que o  $\text{O}_2$ . Estes resultados demonstram que na fase de regeneração do catalisador, a utilização de uma atmosfera com  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ , além de manter o equilíbrio térmico pela combustão do coque, pode produzir uma enorme quantidade de CO e, por conseguinte contribuir efetivamente para a mitigação das emissões de  $\text{CO}_2$ .

A reação  $^{13}\text{CO}_2$  coque sobre os catalisadores, em primeiro lugar libera  $^{13}\text{CO}$ , seguido por quase simultaneamente  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$ . O tipo de catalisador e a temperatura de reação afetam grandemente na formação das espécies  $^{12}\text{CO}$  e  $^{12}\text{CO}_2$  espécies na reação Reversa de Boudouard. Entretanto, o catalisador de vanádio e potássio mostrou todas as espécies formadas em uma região principal. Os resultados sugerem que o coque queimado por quer  $\text{CO}_2$  ou  $\text{O}_2$  é composto principalmente por duas etapas: ativação destas espécies em sítios V-K e a mobilidade do oxigênio, sendo estas afetadas pelo tipo de catalisador.

## 6. SUGESTÕES

Caracterização mais detalhada dos catalisadores, utilizando técnicas como RMN, XPS, DRS e RMN do estado sólido.

Realização de estudos de microscopia para observar a proximidade do coque com o vanádio e potássio;

Estudo da reação reversa de boudouard em diferentes teores de vanádio;

Estudo da reação reversa de boudouard em diferentes teores de coque;

Estudo da reação reversa de boudouard utilizando a técnica de Drift in-situ, na tentativa de entender o mecanismo da reação;

A partir dos resultados, tentarem desenhar um catalisador bifuncional, para a produção tanto de CO quanto de H<sub>2</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Agency, I.e. *Key world Energy Statistics*. 2012; 80]. Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,31287,en.html>.
2. Xiaoding, X. and J.A. Moulijn, *Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products*. Energy & Fuels 1996. **10**: p. 305-325.

3. Wild, O. *The Straight Facts on Forests, Carbon, and Global Warming*. 2007; Available from: <http://tinyurl.com/2by9kt>.
4. Aresta, M., *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* 2010, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 407.
5. O'Connor, P., *Catalytic Cracking: The Future of an Evolving Process*, in *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, M.L. Ocelli, Editor 2007, Elsevier B.V. p. 227-250.
6. Guisnet, M. and F.R. Ribeiro, *Deactivation and regeneration of zeolite catalysts* 2011, London: Imperial College Press.
7. Rostrup-Nielsen, J.R., L.J. Christiansen, and J.H. Bak Hansen, *Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment*, in *Applied Catalysis* 1988. p. 287-303.
8. Chinchen, G.C., et al., *Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants*. *Applied Catalysis*, 1987. **30**(2): p. 333-338.
9. Stiefel, M., et al., *Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions*. *Fuel Processing Technology*, 2011. **92**(8): p. 1466-1474.
10. Sousa-Aguiar, E.F., L.G. Appel, and C. Mota, *Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future*. *Catalysis Today*, 2005. **101**(1): p. 3-7.
11. Martinez, A., et al., *A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid CO/SiO<sub>2</sub>-zeolite Fischer-Tropsch catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2007. **249**(2): p. 162-173.
12. Mark E, D., *Fischer-Tropsch reactions and the environment*. *Applied Catalysis A: General*, 1999. **189**(2): p. 185-190.
13. Ansari, M.B. and S.-E. Park, *Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(11): p. 9419.
14. Kelemen, S.R. and h. Freund, *A comparison of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Oxidation of Glassy carbon surfaces*. *carbon*, 1985. **23**(6): p. 723-729.
15. Espinal, J.F., et al., *A DFT study of interaction of carbon monoxide with carbonaceous materials*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(3): p. 1003-1008.
16. Essenhigh, K.A., et al., *Gas-phase Boudouard disproportionation reaction between highly vibrationally excited CO molecules*. *Chemical Physics*, 2006. **330**(3): p. 506-514.
17. Olah, G.A., A. Goepfert, and G.K.S. Prakash, *Chemical Recycling off Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally*

- Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons*. Journal of Organic Chemistry, 2009. **74**(2): p. 487-498.
18. Marchon, B., et al., *Reactive an kinetic-properties of carbon-monoxide and carbon-dioxide on a graphite surface*. Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(20): p. 5744-5749.
  19. Kelemen, S.R. and H. Freund, *Model CO<sub>2</sub> gasification reactions on uncatalyzed and potassium catalyzed glassy carbon surfaces*. Journal of Catalysis, 1986. **102**(1): p. 80-91.
  20. Pereira, M.M. and L. Benoit, *Carbon dioxide, chemical valorization, and mitigation in the refinery*, in *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis for remediation and environmental concerns*, S.L. Suib, Editor 2013, Elsevier. p. 535-562.
  21. Li, C.e., C.L. Minh, and T.C. Brown, *Kinetics of CO and CO<sub>2</sub> evolution during the temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(1): p. 275-283.
  22. LeMinh, C., et al., *Temperature-programmed oxidation of coke deposited on cracking catalysts: Combustion mechanism dependence*. Energy & Fuels, 1997. **11**(2): p. 463-469.
  23. Blasco, T. and J.M.L. Nieto, *Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts*. Applied Catalysis a-General, 1997: p. 117-142.
  24. Resini, C., et al., *A study of the reaction pathway upon propane oxidation over V-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. chemical Engineering Jpurnal, 2002. **89**: p. 75-87.
  25. Escobar, A.S., et al., *Role of nickel and vanadium over USY and RE-USY coke formation*. Applied Catalysis a-General, 2006. **315**: p. 68-73.
  26. Escobar, A., et al., *Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2005. **286**(2): p. 196-201.
  27. dos Santos, R.P., et al., *Investigation of the nature of V-species on alumina modified by alkali cations: Development of multi-functional DeSO<sub>x</sub> catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2012. **449**: p. 23-30.
  28. *Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas* [cited 2011 20/07/2011]; Available from: <http://www.ipcc.ch>.
  29. Desjardins, R.L., *"Climate Change - A Long-term Global Environmental Challenge"*. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 2013(77): p. 247 – 252.
  30. Metz, B., et al., *Climate Change 2007: Mitigation of climate change 2007*.
  31. <http://www.esrl.noaa.gov/>.

32. D. Archer, M.E., 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,, 2009. **37**: p. 117-134.
33. W. G. I, "IPCC Fourth Assessment Report Climate Change 2007: The Physical Science Basis".
34. [www.epa.gov/climatechange/indicators](http://www.epa.gov/climatechange/indicators).
35. W. G. III, "Climate Change: Mitigation of Climate Change,". Cambridge University Press, New York,, 2014.
36. Correia, N., Mesquita, L.,, *Mercado do carbono*. Instituto Nacional da Propriedade Intelectual, 2011.
37. <https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/04/Acordo-de-Paris.pdf>.
38. [http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2015/12/151212\\_acordo\\_paris\\_tq\\_rb](http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2015/12/151212_acordo_paris_tq_rb).
39. ESTIMATIVAS ANUAIS DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 2014.
40. Guisnet, M., *Um Nanomundo ao Serviço da catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
41. Cerqueira, H.S., et al., *Deactivation of FCC catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2008. **292**(1-2): p. 1-13.
42. H. Cerqueira, A.R., 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, 2001. **139**: p. 29-36.
43. D. M. Bibby, R.F.H.e.G.D.M., *Coke formation in high-silica zeolites,* Applied Catalysis A: General. Applied Catalysis A: General, 1992. **93**: p. 1-34.
44. Guisnet, M. and P. Magnoux, *Organic chemistry of coke formation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 83-96.
45. Bjørgen, M., *Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion*. Journal of Catalysis, 2003. **215**(1): p. 30-44.
46. Wallenstein, D., B. Kanz, and 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, 2000. **192**(1): p. 105-123.
47. M. Guisnet, H.S.C.e.F.R.R., *Desativação e Regeneração de Catalisadores* 2008.
48. Li, C. and T.C. Brown, *Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation*. Carbon, 2001. **39**(5): p. 725-732.

49. Le Minh, C., C.E. Li, and T.C. Brown, *Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of deactivated cracking catalysts*, in *Catalyst Deactivation 1997* 1997. p. 383-390.
50. Li, C.e. and T.C. Brown, *Temperature-programmed oxidation of coke deposited by 1-octene on cracking catalysts*. *Energy & Fuels*, 1999. **13**(4): p. 888-894.
51. S. Luo, S.H., 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*, 2015. **129**: p. 156–161.
52. B. Sánchez, M.S.G., B. D. Costa e C. A. Querini, *Coke analysis by temperature-programmed oxidation: Morphology characterization*. *Applied Catalysis A: General*, 2009. **364**: p. 35-41.
53. Schmal, M., *Chemical Reaction Engineering: Essentials, Exercises and Examples*. Londres: CRC Press/Balkema, 2014.
54. J. V. Doorn, R.V., 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*, 1986. **65**: p. 1383-1387.
55. Bayraktar, O. and E.L. Kugler, *Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation*. *Applied Catalysis a-General*, 2002. **233**(1-2): p. 197-213.
56. S. R. Kelemen, H.F., *O<sub>2</sub> Oxidation studies oh the edge surface of Graphite*. *Carbon*, 1986: p. 619-625.
57. P. A. Nikolaychuk, A.V.K., *The study of compensation effect in reverse Boudouard reaction on graphite in presence of activating additives*. *ChemXpress* 2014. **3**(5): p. 78-88.
58. Montoya, A., Mondragón, F., Truong, T.N., *CO<sub>2</sub> adsorption on carbonaceous surfaces: a combined experimental and theoretical study*. *Carbon*, 2003. **41**: p. 29-39.
59. Mellor, J.W., *Química Inorgânica, Rio de Janeiro: Editora Globo 3ª Ed.* 1955.
60. Fritz, O.W., Huttinger, K. J., *Active Sites and Intrinsic Rates of Carbon-Gas Reactions- A Definite Confirmation With The Carbon-Carbon Dioxide Reaction*. *Carbon*, 1993. **31**: p. 923-930.
61. Almarri, M., X.L. Ma, and C.S. Song, *Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compounds on Carbon-Based Adsorbents*. *Energy & Fuels*, 2009. **23**(8): p. 3940-3947.
62. Almarri, M., Na, L. I., Xiao-liang, M. A., Qing-fang, Z. H. A., *The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon* *New Carbon Materials*, 2011. **26**: p. 470-478.

63. Figueiredo, J.L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfão, J. J. M., *Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. **46**: p. 4110-4115.
64. Figueiredo, J.L., Pereira, M. F. R., *The role of surface chemistry in catalysis with carbons* Catalysis Today, 2010. **150**: p. 2-7.
65. Busca, G., *The surface of transitional aluminas: A critical review*. Catalysis Today, 2014. **226**: p. 2-13.
66. Wefers, K. and C. Misra, *oxides and hydroxides of aluminum* A.T. Paper, Editor 1987. p. 1-92.
67. Auroux, A., Gervasini, A. , *Infrared Spectroscopic Study of the Acidic Character of Modified Alumina Surfaces*. Adsorption Science & Technology, 2003. **21**(8): p. 721-737.
68. Santos, P.S., Coelho, A. C. V., Santos, H.S., Kiyohara, P.K. , *Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes*. Cerâmica, 2009. **55**: p. 135-144.
69. Cheng, Z., Wu, Q., Li, J., Zhu, Q., *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, 1996. **30**: p. 147-155.
70. I. L. A. Xue e W. Chen, *Influence of additives on the  $\gamma$ -to- $\alpha$  transformation of alumina* Journal of Materials Science Letters, 1992. **11**: p. 443-445.
71. Okada, K., Hattori, A., Kameshima, Y., Yasumori, A., *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, 2000. **83**: p. 1233-1236.
72. Okada, K., Hattori, A., Taniguchi, T., Nukui, A., Das, R.N., , *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 2000. **83**: p. 928-932.
73. Hu, B., Minahan, D. M., Beatrice, C. R. R., Ortego, C., Simon, D. E., Xie, S. , *Stabilized alumina supports, catalysts made therefrom, and their use in partial oxidation* , . . Patente WO2004043852 A1, 27 Maio 2004.
74. Calvino-Casilda, V., et al., *Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports*. Applied Catalysis a-General, 2006. **303**(1): p. 121-130.
75. Lili, M., Meijun, W., Huimin, Y., Hongyan Y., Liping, C., *Catalytic effect of alkali carbonates on CO<sub>2</sub> gasification of Pingshuo coal*. Mining Science and Technology 2011. **21**: p. 587-590.
76. Y. K. Rao, Y.K., Adjorlolo, A., Haberman, J. H. , *On the Mecahnism of Catalysis of the Boudouard Reaction by alkali-metal compounds*. Carbon, 1982. **20**: p. 207-212.

77. Walspurger, S., et al., *The Crucial Role of the K<sup>+</sup>-Aluminium Oxide Interaction in K<sup>+</sup>-Promoted Alumina- and Hydrotalcite-Based Materials for CO<sub>2</sub> Sorption at High Temperatures*. *Chemosuschem*, 2008. **1**(7): p. 643-650.
78. Cortez, G.G., J.L.G. Fierro, and M.A. Banares, *Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation*. *Catalysis Today*, 2003. **78**(1-4): p. 219-228.
79. Sakurai, Y., Suzaki, T., Nakagawa, K., Ikenaga, N., Aota, H., Suzuki, T., *Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide*. *Journal of Catalysis* 2002. **209**: p. 16-24.
80. Chamberlain, O.R., Azevedo, F.L., Moure, G.T., Cerqueria, H.S., Gilbert, W.R., O'Connor, P., *A sustainability approach for brazilian petroleum refining process presented at the World Energy Congress in Sydney,*" Australia., 2004.
81. <http://www.co2captureproject.org/index.html>.
82. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Journal of the American Chemical Society*, 1938. **60**: p. 309-318.
83. J. Scholz, A.W., T. Ressler, *Influence of MgO-modified SBA-15 on the structure and catalytic activity of supported vanadium oxide catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2014. **309**: p. 105–114.
84. J. Liu, Z.Z., C. Xu, A. Duan, L. Zhu, X. Wang, *The structures of VO<sub>x</sub>/MO<sub>x</sub> and alkali-VO<sub>x</sub>/MO<sub>x</sub> catalysts and their catalytic performances for soot combustion*. *Catalysis Today*, 2006. **118**(3-4): p. 315–322.
85. H. García, J.L.N., E. Palomares, B. Solsona, *Photoluminescence of supported vanadia catalysts: linear correlation between the vanadyl emission wavelength and the isoelectric point of the oxide support*. *Catalysis Letters*, 2000. **69**(3): p. 217-221.
86. Santos, L.T.d., et al., *Mechanistic insights of CO<sub>2</sub>-coke reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **336**(1-2): p. 40-47.
87. A. Maia, V.O., *Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – do Processo Solvay ao Diagrama Tipo Ellingham*. *Química Nova*, 2003. **26**(4): p. 595-601.
88. Zhang, Z., et al., *Catalytic performance and mechanism of potassium-promoted Mg–Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with O<sub>2</sub>*. *Journal of Catalysis*, 2010. **271**(1): p. 12-21.
89. L. Castoldi, R.M., L. Lietti, P. Forzatti, *Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot*. *applied Catalysis B: Environmental* 2009. **90**: p. 278-285.
90. Wu, Y., et al., *Potassium-catalyzed steam gasification of petroleum coke for H<sub>2</sub> production: Reactivity, selectivity and gas release*. *Fuel Processing Technology*, 2011. **92**(3): p. 523-530.

91. Voigts, F., et al., *The adsorption of CO<sub>2</sub> and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS*. Surface Science, 2009. **603**(1): p. 40-49.
92. Estevão, A.P.S.S., et al., *Regeneration of Spent HY Zeolite Obtained after Bio-Oil Cracking in the presence of CO<sub>2</sub>*. Advanced Chemistry Letters, 2013. **1**: p. 1-9.

## **8. ANEXOS**

### **8.1. Anexo I - Resultados de RMN 13C**

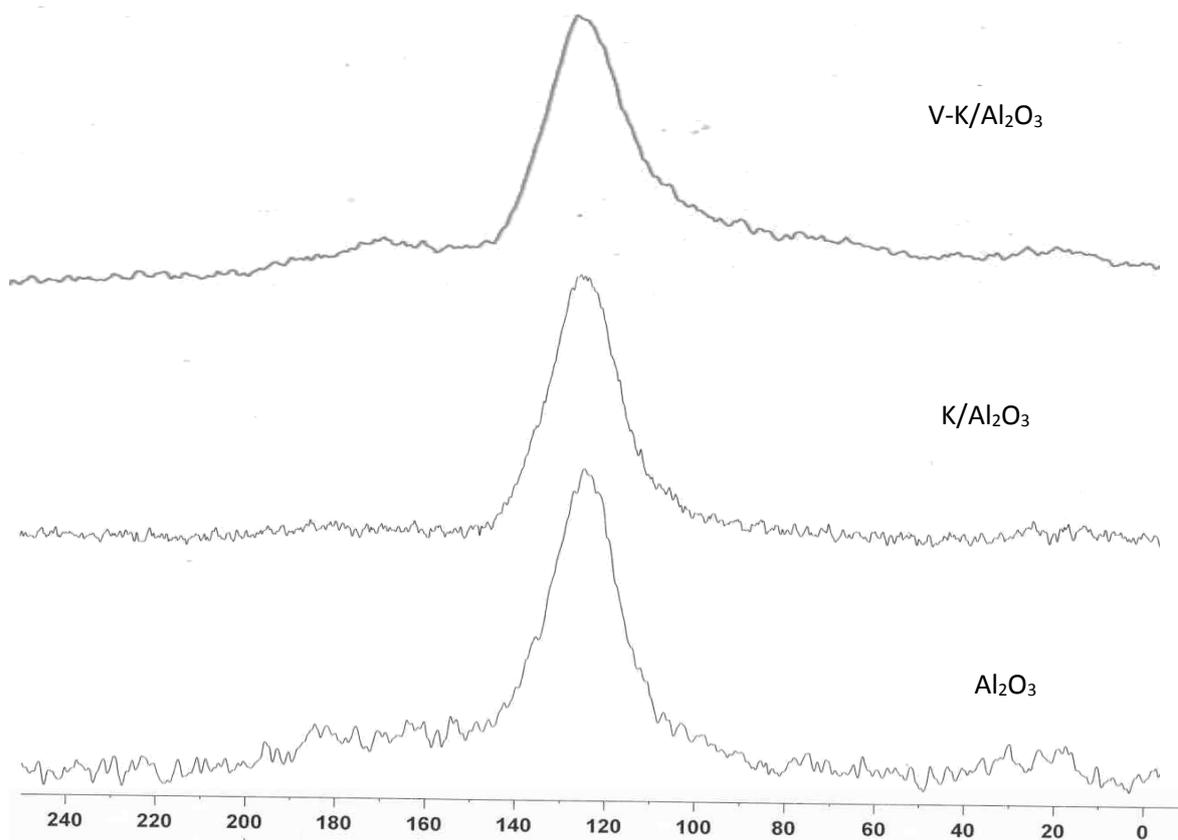


Figura 25 Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do coque extraído dos catalisadores:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{V-K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

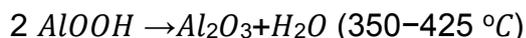
## 8.2. Anexo II – Preparação dos catalisadores

Os cálculos efetuados para a preparação dos catalisadores com um teor metálico de 5%p/p encontram-se em 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 calculada por:

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

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 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.

### 8.3. Anexo III –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:

$$P.V=n.R.T \leftrightarrow 6 \times 1 = n \times 8,2057 \times 10^{-2} \times 273,15 \quad n=0,268 \text{ moles}$$

Onde P é a pressão (atm), V é o volume (L), R a constante universal dos gases perfeitos (L.atm.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) 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:  $m\text{Na}_2\text{CO}_3^{13} = n\text{Na}_2\text{CO}_3^{13} \times MM(\text{Na}_2\text{CO}_3^{13}) = 0,268 \times 0,02 \times 106,99 = 0,572 \text{ g}$

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. Em 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  $^{13}\text{CO}_2$  ( $\sim 0,8\%$ ). 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.

#### 8.4. Anexo IV – Descrição do Catalisador E-Cat

O catalisador industrial, aqui denominado E-Cat foi coqueado na unidade de FCC industrial (Craqueamento catalítico fluidizado) da Refinaria de Capuava, onde são processados 3000 m<sup>3</sup>/d de resíduo atmosférico puro. A temperatura de reação foi de 540°C e a relação catalisador/óleo de 6 - 7%p/p. As características do catalisador de FCC coqueado (E-Cat) encontram-se na Tabela 9.

*Tabela 9– Caracterização físico-química do catalisador de FCC (E-Cat).*

Análise	Resultado
S BET (m <sup>2</sup> /g)	115
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	43
Fe (%)	0,40
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,82
Na (%)	0,36
Coque (g C / g catalisador)	1,27
Total de óxidos de terras raras <sup>a</sup> (%p/p)	2,6
V (ppm)	5700
Ni (ppm)	5000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	1,1
<sup>a</sup> Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Tabela 10 - Características da carga utilizada no coqueamento do catalisador E-Cat.

Propriedade da carga	Valor	Propriedade da carga	Valor
Asfaltenos	1,8	<b>PIE (°C)</b>	212,1
Densidade	0,955	<b>05% recuperados</b>	330,6
°API	16,0	<b>10% recuperados</b>	377,5
Ponto de anilina	88,17	<b>20% recuperados</b>	423,2
RCR (%p)	6,64	<b>30% recuperados</b>	451,8
S total	0,58	<b>40% recuperados</b>	481,7
N básico (ppm)	1778	<b>50% recuperados</b>	515,5
Na (ppm)	1,88	<b>60% recuperados</b>	555,2
Fe (ppm)	7,92	<b>70% recuperados</b>	599,6
Ni (ppm)	9,15	<b>80% recuperados</b>	650,4
V (ppm)	14,4	<b>90% recuperados</b>	688,3
Teor de sal (%)	2,5	<b>95% recuperados</b>	710,6
Viscosidade cinemática (50°C)	785,4	<b>40% recuperados</b>	481,7
Viscosidade cinemática (60°C)	500,6	<b>50% recuperados</b>	515,5
Viscosidade cinemática (99°C)	49,3	<b>60% recuperados</b>	555,2
		<b>70% recuperados</b>	599,6
		<b>80% recuperados</b>	650,4
		<b>90% recuperados</b>	688,3
		<b>95% recuperados</b>	710,6

## 9. PUBLICAÇÕES

1- 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 164 \(2015\) 225–233](#)

2 - Alumina modificada com elementos do grupo I e II e vanádio, para promover a reação do CO<sub>2</sub> e o coque, no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, 19 congresso brasileiro de catálise.