

Maria L. Gonzalez O. Madureira Pinto

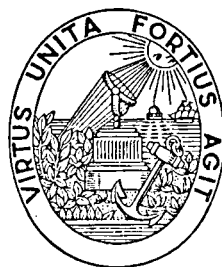
Desactivação de Catalisadores
de "Cracking" (FCC)

DEQ
FEUP
1995

Maria Leonor Gonzalez Oliveira Madureira Pinto

(Mestre em Engenharia dos Processos Químicos)

DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES DE "CRACKING" (F. C. C.)



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

1995

MARIA LEONOR GONZALEZ OLIVEIRA MADUREIRA PINTO

(Mestre em Engenharia dos Processos Químicos)

DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES DE "CRACKING" (FCC)

TESE DE DOUTORAMENTO

REALIZADA NO LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS
E APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

SUPERVISOR: PROF. DR. JOSÉ LUÍS C.C. FIGUEIREDO

62(013)/PTD/m

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA
N.º
CDU
Data 25 10 1996

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

1995

À minha FAMÍLIA

“Onde quer que exista a árvore do conhecimento é sempre o Paraíso ”: assim falam as mais novas e as mais velhas serpentes.

F. Nietzsche

“ Além do Bem e do Mal”

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor José Luís Figueiredo desejo expressar o maior reconhecimento pela forma como superiormente orientou e supervisionou o presente trabalho.

Menção de profundo agradecimento é igualmente devida ao Doutor José Orfão pela disponibilidade sempre demonstrada e por todas as sugestões e críticas feitas durante a elaboração da tese.

Ao Doutor Francisco Lemos e sua equipa agradeço a amabilidade com que se prestaram a colaborar na execução dos testes de microactividade.

Agradecimentos devem, igualmente, ser dirigidos a Paula Cristina Silva, Maria Madalena Freitas e Luís Manuel Silva, meus companheiros de trabalho no laboratório, pelo bom ambiente de trabalho que sempre proporcionaram e pela constante disponibilidade para auxiliar na execução de algumas determinações experimentais, aliviando assim um pouco a tarefa que me competia.

Um agradecimento é também devido ao extinto Instituto Nacional de Investigação Científica pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

Uma palavra de reconhecimento ainda para meu Filho João Carlos que na parte final da elaboração do presente trabalho se dedicou a torná-lo um pouco mais legível e interessante.

E, finalmente, quero expressar o profundo agradecimento pelo apoio moral prestado por meu Marido e Filhos ao longo dos anos dedicados à realização deste trabalho.

RESUMO

A deposição de coque constitui um dos principais mecanismos de desactivação dos catalisadores usados na conversão de hidrocarbonetos. Em catalisadores ácidos, o coque resulta da desidrogenação de compostos aromáticos policíclicos formados a partir de uma sequência de reacções de "cracking", oligomerização, ciclização e transferência de hidrogénio, podendo todas as reacções ser catalisadas pelos centros ácidos do catalisador.

No presente trabalho estudou-se a desactivação de um catalisador industrial de FCC ("Fluid Catalytic Cracking") por deposição de coque a partir da decomposição de propeno numa gama de temperaturas de 50 °C a 500 °C. Para a determinação da cinética da reacção de formação de coque bem como para o estudo da reactividade dos depósitos de coque formados usaram-se sobretudo técnicas termoanalíticas - termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Investigou-se a influência de condições operatórias, tais como a temperatura de reacção e a concentração de propeno sobre a velocidade inicial (velocidade máxima) da reacção de formação de coque.

Estudou-se também a regeneração do catalisador coqueficado, determinando-se a cinética da reacção de gasificação do coque com dióxido de carbono e, fundamentalmente, com ar. Realizaram-se ainda alguns ciclos de coqueificação - regeneração, depositando coque diversas vezes sobre a mesma amostra de catalisador, com gasificações intermédias com ar, observando-se a desactivação contínua do catalisador.

O ar foi, também, o meio oxidante usado para a determinação da reactividade dos depósitos de coque formados sobre o catalisador por reacção de propeno a diferentes temperaturas. Observou-se, igualmente, o comportamento dos depósitos de coque quando aquecidos em atmosfera de azoto, com especial atenção para os depósitos obtidos a baixas temperaturas (entre 50 °C e 200 °C).

Concluiu-se a caracterização do coque depositado a temperaturas entre 100°C e 500°C com a determinação da sua composição elementar (teor em carbono e hidrogénio) confirmando-se o aumento do seu carácter aromático face a temperaturas de reacção crescentes.

A partir de ensaios de microactividade obtiveram-se informações sobre a composição da fase gasosa efluente, após a decomposição do propeno em presença do catalisador de FCC, bem como sobre o tipo de reacções envolvidas e sua evolução ao longo da reacção. Determinou-se ainda a variação da actividade total do catalisador durante a reacção.

Como a formação de coque está intimamente relacionada com o número, a força e o tipo dos centros activos ácidos, de Brønsted e de Lewis, existentes sobre a superfície do catalisador, determinou-se a acidez do catalisador de FCC por adsorção de duas aminas (n-butilamina ou 2,6-dimetilpiridina) com posterior desorção, em atmosfera de azoto e com subida gradual da temperatura.

Efectuou-se ainda a determinação da acidez do catalisador após deposição de coque por reacção de propeno a diversas temperaturas, bem como a determinação da actividade residual do catalisador após envenenamento selectivo com qualquer uma das aminas mencionadas, procurando associar a formação de coque com o tipo e a força dos centros activos ácidos existentes.

Este estudo foi complementado com a observação de amostras de catalisador virgem e coqueificado no microscópio electrónico, bem como com a realização de alguns ensaios, análogos aos mencionados, sobre amostras do mesmo catalisador de FCC exausto ou regenerado provenientes de uma refinaria.

ABSTRACT

Coke deposition is one of the main mechanisms of deactivation of the catalysts used in the hydrocarbon processing industries. On acid catalysts, coke results from dehydrogenation of polycyclic aromatic compounds, formed through a sequence of cracking, oligomerization, cyclization and hydrogen transfer reactions; all these reactions can be catalyzed by the acid sites of the catalyst.

In this work deactivation of an FCC (Fluid Catalytic Cracking) industrial catalyst was studied by coke deposition, formed by decomposition of propene in the temperature range from 50°C to 500°C. Thermoanalytical methods - thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) - were used to determine the kinetics of coke formation as well as the reactivity of the coke deposits.

The influence of the operating conditions, such as reaction temperature and propene concentration on the initial (maximum) rates of coke deposition was investigated.

Coke gasification was studied and its kinetics determined by reaction with carbon dioxide and with air. Coking / decoking cycles where several coke deposition reactions on the same catalyst sample were followed by intermediate air gasifications, resulted in progressive catalyst deactivation.

Air was also used as oxidant in the study of the reactivity of coke deposited at different temperatures. The behaviour of coke deposits upon heating in nitrogen atmosphere was also observed, special attention being given to deposits obtained at low reaction temperatures (from 50°C to 200°C).

The characterization of coke deposits obtained from propene reaction at temperatures from 100 °C to 500 °C was additionally based on the determination of elemental composition (hydrogen and carbon contents) confirming the increase in aromatic character with increasing reaction temperature.

Information on the effluent gas phase subsequent to propene decomposition in the FCC catalyst, as well as the kind of reactions involved and their evolution during reaction was obtained by microactivity tests.

As coke formation is intimately related to the number, force and type of acid sites (Brönsted and Lewis sites) the acidity of the catalyst was determined by adsorption of two amines (n-butylamine and 2,6-dimethylpyridine) followed by temperature programmed desorption under nitrogen flow.

The remaining catalyst acidity upon coke deposition at various temperatures, as well as the residual activity after selective poisoning with both amines, were additionally investigated in order to correlate coke formation with the nature and strength of the acid sites.

The study was complemented with examination of fresh and coked catalyst samples in the scanning electronic microscope.

RÉSUMÉ

Le dépôt de coke constitue un des principaux mécanismes de désactivation des catalyseurs usés dans la conversion des hydrocarbures. Pour les catalyseurs acides le coke résulte de la deshydrogénation de composés aromatiques polycycliques formés comme résultat d'une séquence de réactions de "cracking", oligomérisation, cyclisation et de transfert d'hydrogène, toutes ces réactions pouvant être catalysées par les centres acides du catalyseur.

Ce travail présente l'étude de la désactivation d'un catalyseur industriel de FCC (" Fluid Catalytic Cracking ") par dépôt de coke dû à la décomposition de propène dans une gamme de températures, allant de 50°C à 500°C. Pour la détermination de la cinétique de la réaction de formation de coke aussi bien que pour l'étude de la réactivité des dépôts de coke formés, on a utilisé des techniques thermoanalytiques - thermogravimétrie (TG) ainsi que calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

On a étudié l'influence des conditions opératoires, telles que la température de réaction et la concentration de propène sur la vitesse initiale (vitesse maximale) de la réaction de formation de coke.

La régénération du catalyseur cokefié a aussi été étudiée, avec la détermination de la cinétique de la réaction de gasification du coke avec le dioxyde de carbone et avec de l'air. On a également réalisé des cycles de dépôt de coke et de gasification. Ceci a été réalisé en déposant du coke plusieurs fois sur le même échantillon de catalyseur et en effectuant des réactions intermédiaires de gasification avec de l'air. Ces expériences mettent en évidence la constante désactivation du catalyseur.

L'air a aussi constitué l'atmosphère oxydante pour la détermination de la réactivité des dépôts de coke formés sur le catalyseur par réaction du propène à différentes températures. On a aussi observé le comportement des dépôts de coke quand ils ont été chauffés sous atmosphère d'azote, en portant une attention particulière aux dépôts obtenus à basses températures (entre 50 °C et 200 °C).

On a complété la caractérisation du coke déposé à températures entre 100 °C et 500 °C avec la détermination de sa composition élémentaire (teneur en hydrogène et carbone). Cette analyse a permis de confirmer l'augmentation de son caractère aromatique en fonction d'une augmentation de la température de la réaction .

A partir d'essais de microactivité on a obtenu des informations sur la composition de la phase gazeuse effluante après la décomposition du propène, ainsi que sur le type de réactions engagées et leur évolutions au cours de la réaction globale. On a également déterminé la variation de l'activité totale du catalyseur pendant la réaction.

Comme la formation de coke est intimement liée avec le nombre, la force et le type des centres actifs acides (de Brönsted et de Lewis) existant sur la surface du catalyseur, on a déterminé l'acidité du catalyseur de FCC par adsorption de deux amines (n-butylamine et 2,6-diméthylpyridine) et désorption en atmosphère d'azote et avec programmation de température.

On a aussi étudié l'acidité résiduelle du catalyseur après le dépôt de coke à plusieurs températures ainsi que l'activité résiduelle du catalyseur après empoisonnement sélectif avec les deux amines, essayant d'associer la formation de coke avec le type et la force des centres actifs acides existants.

Cet étude a été complétée par l'observation du catalyseur vierge et cokefié au microscope électronique à balayage.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	
1.1. GENERALIDADES	1
1.2. UNIDADE DE FCC	4
1.2.1. Descrição do Processo	4
1.2.2. Reacções de "Cracking"	8
1.2.3. Catalisadores de FCC	12
1.3. ZEÓLITOS	17
1.3.1. Zeólitos do Tipo Y	25
1.4. DESACTIVAÇÃO DOS CATALISADORES DE FCC	29
1.5. DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES POR DEPOSIÇÃO DE COQUE	33
1.5.1. Formação de Coque	34
1.5.1.1. Reacções Químicas	34
1.5.1.2. Influência da Natureza dos Reagentes	37
1.5.1.3. Influência das Condições Operatórias	38
1.5.1.4. Influência dos Centros Activos	39
1.5.1.5. Influência da Estrutura dos Poros	42

1.5.2. Caracterização do Coque. Formação de Coque	45
1.5.2.1. Métodos para Caracterização do Coque	45
1.5.2.2. Formação do Coque	48
1.5.3. Modos de Desactivação	54
1.5.4. Regeneração	59

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. INTRODUÇÃO	62
2.2. EQUIPAMENTO	64
2.2.1. Microbalança e Reactor	64
2.2.2. Análise Térmica	67
2.2.3. Determinação da Área Específica	68
2.2.4. Análise Elementar	69
2.2.5. Estudo Microestrutural	69
2.2.6. Actividade Catalítica	69
2.3. MATERIAIS	70
2.3.1. Catalisador	70
2.3.2. Gases	71
2.3.3. Aminas	72
2.4. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS	73
2.4.1. Pré-Tratamento do Catalisador	73
2.4.2. Ensaio de Deposição de Carbono	74
2.4.3. Ensaio de Gasificação	74
2.4.4. Adsorção de Aminas	75

2.4.5. Ensaio Termogravimétricos	75
2.4.6. Ensaio de Microactividade	76
2.4.7. Análise Elementar	76
3. RESULTADOS	
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	77
3.1.1. Determinação da Área Específica	77
3.1.2. Observação no Microscópio Electrónico	78
3.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEPOSIÇÃO E GASIFICAÇÃO DE COQUE	80
3.2.1. Ensaio Preliminares	80
3.2.1.1. Pré - Tratamento	80
3.2.1.2. Definição das Condições Experimentais	81
3.2.2. Deposição de Coque	83
3.2.2.1. Efeito da Temperatura da Reacção	87
3.2.2.2. Efeito da Concentração de Propeno	88
3.2.2.3. Efeito da Temperatura de Pré-Tratamento	89
3.2.3. Gasificação dos Depósitos de Coque com Dióxido de Carbono	91
3.2.4. Gasificação dos Depósitos de Coque com Ar	94
3.2.4.1. Ensaio Isotérmicos	94
3.2.4.2. Ensaio não Isotérmicos	98
3.2.4.3. Estudo Termoanalítico	100
3.2.5. Ciclos de Deposição e Gasificação	103
3.2.6. Estudo de Amostras de Catalisador Regenerado e Exausto	105

3.3.	ENSAIOS DE MICROACTIVIDADE	107
3.4.	ESTUDO DA ACIDEZ DO CATALISADOR	110
3.4.1.	Determinação da Acidez com n - Butilamina	110
3.4.2.	Determinação da Acidez com 2,6-Dimetilpiridina	118
3.4.3.	Determinação da Acidez após Deposição de Coque	124
3.4.4.	Estudo da Acidez do Catalisador após Deposição - Gasificação de Coque	125
3.4.5.	Determinação da Actividade Residual do Catalisador após Envenenamento com Aminas	126
3.4.6.	Determinação da Acidez do Catalisador Regenerado	130
3.5.	CARACTERIZAÇÃO DO COQUE	132
3.5.1.	Observação no Microscópio Electrónico	132
3.5.2.	Comportamento do Coque em Atmosfera de Azoto	134
3.5.3.	Análise Elementar de Depósitos de Coque	138
4.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	
4.1.	CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR	142
4.2.	DEPOSIÇÃO DE COQUE	144
4.2.1.	Efeito da Temperatura de Pré-Tratamento	146
4.2.2.	Efeito da Temperatura de Reacção	146
4.2.3.	Interpretação Cinética	149

4.3.	GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE COQUE	157
4.3.1.	Gasificação com Dióxido de Carbono	157
4.3.2.	Gasificação com Ar	159
4.3.3.	Ciclos de Deposição - Gasificação	163
4.3.4.	Catalisador Regenerado e Exausto	164
4.4.	ENSAIOS DE MICROACTIVIDADE	166
4.5.	ESTUDO DA ACIDEZ DO CATALISADOR	171
4.5.1.	Determinação da Acidez do Catalisador por Adsorção de Bases	174
4.5.2.	Determinação da Acidez por Métodos Calorimétricos	176
4.5.3.	Estudo da Desorção de Aminas em Patamares de Temperatura	179
4.5.4.	Acidez do Catalisador após Deposição e Gasificação de Coque	183
4.5.5.	Actividade Residual do Catalisador após Envenenamento com Aminas	184
4.6.	AQUECIMENTO DO COQUE EM ATMOSFERA DE AZOTO	188
5.	CONCLUSÕES	191
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

Os aumentos dos preços do petróleo verificados a partir de 1973 revolucionaram a indústria petrolífera que teve de se adaptar às novas condicionantes do mercado, o que implicou uma diminuição notável do consumo de ramos de petróleo e o aumento da produção de gasolina e gásóleo por "cracking" do resíduo.

O "cracking" catalítico é, actualmente, o processo de tratamento de petróleos mais importante em termos de quantidade de carga tratada e de quantidade de catalisador consumido anualmente. O principal objectivo deste processo é a conversão de cargas pesadas em compostos mais leves e, em particular, a produção de gasolina de boa qualidade.

Este facto justifica, portanto, o contínuo e crescente interesse por este processo, que não tem cessado de sofrer alterações e melhoramentos, relacionados com a sua tecnologia bem como com o catalisador, em permanente evolução.

Este processo é muito complexo, não só pelas reacções de "cracking", nas quais são quebradas moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa produzindo moléculas mais pequenas de alcanos, alcenos e cicloalcanos, e suas relações com as propriedades características do catalisador, mas também devido ao grande número de reacções paralelas que ocorrem.

No "cracking" catalítico podem ser utilizadas três tecnologias: leito fixo, leito móvel, TCC, e leito fluidizado, FCC; a primeira foi abandonada há muitos anos e, entretanto, também o processo TCC foi completamente suplantado pelo "cracking" catalítico em leito fluidizado.

A primeira unidade de FCC iniciou a sua produção em 1942 (Exxon) e, actualmente, este processo de refinação de petróleos tem um papel de primordial importância, verificando-se que cerca de um terço do total de gasolina produzida em refinarias provém de unidades de "cracking" catalítico em leito fluidizado.

Em Portugal, a nova Unidade de FCC da Refinaria de Sines tem uma capacidade de 35000 barris/dia e uma utilização de ramos de petróleo na ordem dos sete milhões de toneladas/ano e a carga para o FCC são os gasóleos de vácuo fraccionados na Unidade de Destilação de Vácuo da Refinaria.

Uma das razões para o sucesso observado por este processo é, precisamente, a flexibilidade demonstrada no tratamento de uma larga variedade de cargas e a possibilidade de maximizar a produção de gasolina e gasóleo.

Para além da gasolina, são também produzidas por este processo quantidades significativas de outros compostos, alguns dos quais com valor comercial, como os gases liquefeitos (LPG) e gasóleo leve (LCO) e outros subprodutos como o gasóleo pesado (HCO) e gases combustíveis, com taxas de conversão bastante elevadas (cerca de 60 a 70%). Sobre as partículas de catalisador verifica-se sempre a deposição de coque [1 - 4].

Os produtos da unidade de FCC referidos podem constituir a carga de outros processos de refinação tais como alquilação, "reforming", "hydrocracking", etc.

Na Tabela 1.1 apresenta-se um exemplo de composição média dos produtos de uma unidade de FCC [4].

Tabela 1.1 - Composição dos produtos de uma unidade de FCC

Alimentação : Gasóleo e Resíduo de Vácuo

Componentes	%(em peso)
Gases Leves (H ₂ ; C ₁ ; C ₂) e	
LPG (C ₃ ; C ₃ [≡] ; C ₄ ; C ₄ [≡])	10 - 15
Gasolina	40 - 50
Gasóleo leve	15 - 20
Resíduo	15 - 25
Coque no Catalisador	1 - 3

A optimização da unidade de FCC é, conseqüentemente, vital para a economia das modernas indústrias de refinação do petróleo verificando-se, por isso, um investimento crescente no seu desenvolvimento.

Como o sucesso desta operação está grandemente dependente da eficiência do catalisador utilizado, devido à sempre crescente exigência da qualidade da gasolina (maior índice de octano), bem como à necessidade de transformar cargas contendo cada vez maiores proporções de resíduos destilados pesados, os catalisadores estão a sofrer constante desenvolvimento e aperfeiçoamento.

Por este facto, durante a última década os fabricantes de catalisadores para o processo de FCC desenvolveram um número significativo de catalisadores com características específicas para satisfazer as pretensões das diferentes refinarias, visando uma combinação óptima do rendimento em gasolina com a sua qualidade, em termos de índice de octano.

Para além desta preocupação de melhoria da quantidade e da qualidade da gasolina produzida, hoje em dia procura-se também a satisfação da procura crescente de produtos menos nocivos em termos ambientais, como, por exemplo, gasolinas com um reduzido teor em aromáticos, principalmente benzeno que é um composto carcinogénico.

Assim, alguns dos desafios que se colocam às refinarias petrolíferas dos anos 90 são, entre outros [5]:

- ⇒ a mudança de cargas, para cargas mais pesadas e com teores em enxofre e metais mais elevados,
- ⇒ a mudança das especificações dos combustíveis sob o ponto de vista da protecção do ambiente, como a redução de emissões de óxidos de enxofre e azoto, a dessulfurização da gasolina, a reformulação da gasolina, etc,
- ⇒ conseguir matérias primas económicas.

A tecnologia actual envolve a formulação de catalisadores de "cracking" amorfos e cristalinos multifuncionais, compostos por diferentes funções ácidas, com distribuição de tamanhos de poros diferentes, para promoverem o craqueamento dos diversos componentes das cargas (desde os mais pesados aos mais leves), passivadores metálicos (para remoção de SO_x), promotores de combustão total (muito importante na etapa de regeneração), aditivos para melhorar o índice de octano, etc [6].

1.2. UNIDADE DE F. C. C.

1.2.1. Descrição do Processo

Uma unidade de "cracking" em leito fluidizado, FCC, é constituída fundamentalmente por duas secções : a secção catalítica, onde se processam as reacções de "cracking", e a secção de fraccionamento onde são separados os produtos das reacções anteriores.

Na instalação de "cracking", a alimentação consiste, essencialmente, numa mistura de hidrocarbonetos com pontos de ebulição na gama de 200 - 550°C ou superior, e com moléculas constituídas por um elevado número de átomos de carbono (12 a 40).

Os hidrocarbonetos presentes em tais cargas são essencialmente parafinas de cadeia linear, naftalenos (alquil-cicloparafinas) e compostos aromáticos com um a cinco anéis e com cadeias laterais alquílicas, não contendo, em geral, olefinas.

Quando economicamente favorável, a alimentação de unidades de FCC pode incluir fracções mais pesadas como resíduos de destilação atmosférica ou de vácuo.

Estas cargas apresentam, geralmente, uma maior aromaticidade e altos níveis de contaminantes (estruturas heterocíclicas contendo azoto e enxofre e espécies metálicas, como níquel ou vanádio) e são, por isso, mais difíceis de quebrar do que o gasóleo; para além disso, tendem a provocar mais facilmente a deposição de coque na superfície do catalisador, desactivando-o mais rapidamente.

Tais alimentações exigem, portanto, catalisadores com maior actividade catalítica, baixa selectividade ao coque e capacidade para combater os efeitos nocivos dos diferentes contaminantes.

Na instalação de FCC, representada na Figura 1.1, a carga após ser pré-aquecida é introduzida na base de um tubo vertical longo chamado elevador, que nas actuais instalações funciona como reactor, e que termina num separador. Neste ponto, a carga é misturada com as partículas de catalisador provenientes do regenerador a uma temperatura muito elevada

(a cerca de 600 - 700 °C); a mistura resultante tem uma razão catalisador / carga com um valor entre 5 e 6, em peso, e a sua temperatura é aproximadamente 500 - 530 °C [4].

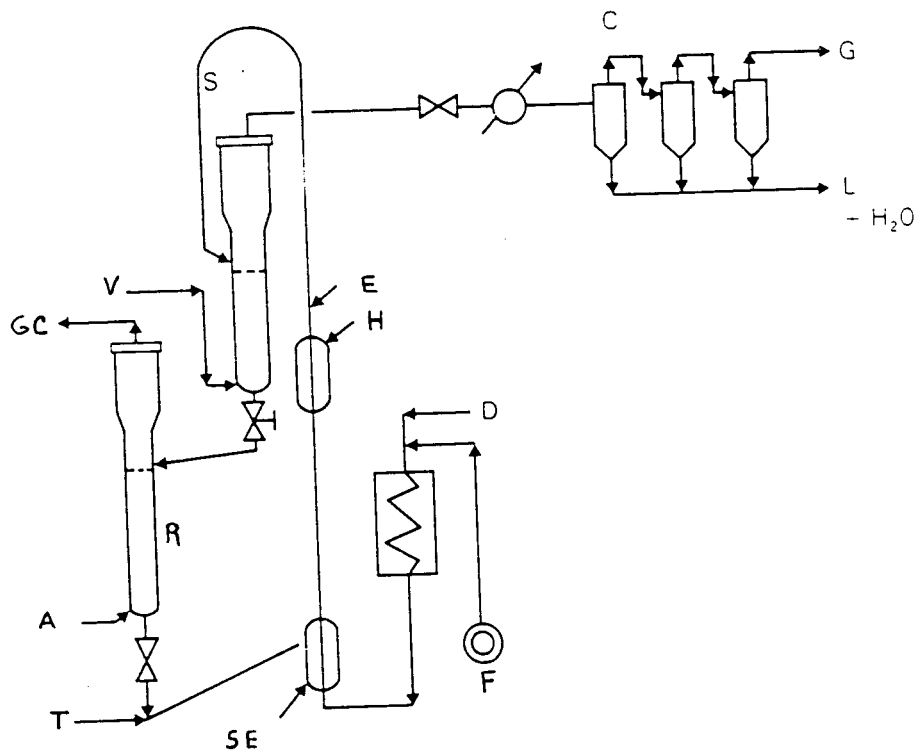


Figura 1.1 - Unidade de FCC { adaptada da referência [7] }

Legenda :

A - Ar	H - Permutador de Calor
C - Secção de arrefecimento	L - Produtos líquidos
D - Vapor de dispersão	S - Stripper
E - Elevador	R - Regenerador
F - Carga	SE - Secção de Expansão
G - Produtos gasosos	T - Vapor e/ou Azoto
GC- Gases de Combustão	V - Vapor de "stripping"

Devido ao aquecimento produzido pela mistura com o catalisador, a carga é vaporizada e sofre "cracking" ainda dentro do elevador o que promove o aumento do volume da fase gasosa, com o consequente arrastamento das partículas de catalisador ao longo do tubo elevador.

Nas instalações de FCC mais modernas, em que se utilizam catalisadores zeolíticos muito activos, todas as reacções de "cracking" têm lugar no tubo elevador. O tempo de residência neste reactor é apenas de cerca de três segundos e, após este curto tempo de reacção, o catalisador está completamente desactivado devido à deposição de coque.

No topo do elevador, e após uma separação preliminar efectuada por um deflector à saída do elevador, dois ciclones em série completam a separação entre os componentes gasosos (produtos da reacção de "cracking" e carga não transformada), que são enviados para a secção de fraccionamento, e as partículas de catalisador coqueificado. O catalisador cai então num "stripper" onde é tratado com vapor de água para remoção de hidrocarbonetos após o que é introduzido no regenerador. O nível de catalisador no "stripper" é mantido constante, mediante a abertura controlada de uma válvula .

No regenerador processa-se a combustão completa do coque mediante reacção com ar a uma temperatura na gama de 700 - 760 °C, produzindo dióxido de carbono e vapor de água. O tempo de residência do catalisador no regenerador é de 10 a 20 minutos.

O calor desenvolvido neste estágio é transportado pelo catalisador e usado para promover a reacção de "cracking", que é endotérmica ; os gases de combustão efluentes do regenerador passam em dois ciclones, para remoção de partículas de catalisador, e devido à sua elevada temperatura podem ainda ser usados para produzir energia, antes de descarregados para a atmosfera.

Por este motivo, é sempre desejável uma quantidade mínima de coque para manter o balanço calorífico mas, para além disso, a quantidade total de carga que pode ser processada é, também, automaticamente controlada pelo nível de coque depositado no catalisador.

Na Figura 1.2 representa-se um esquema simplificado dos principais fluxos de circulação numa unidade catalítica de FCC.

A quantidade total de catalisador em circulação no processo pode ser tão elevada que resulte numa velocidade de cerca de 30 a 40 toneladas por minuto; tais velocidades conduzem a uma abrasão contínua

do catalisador e os finos resultantes podem ser perdidos, continuamente, na corrente de produtos de "cracking" ou nos gases efluentes do regenerador.

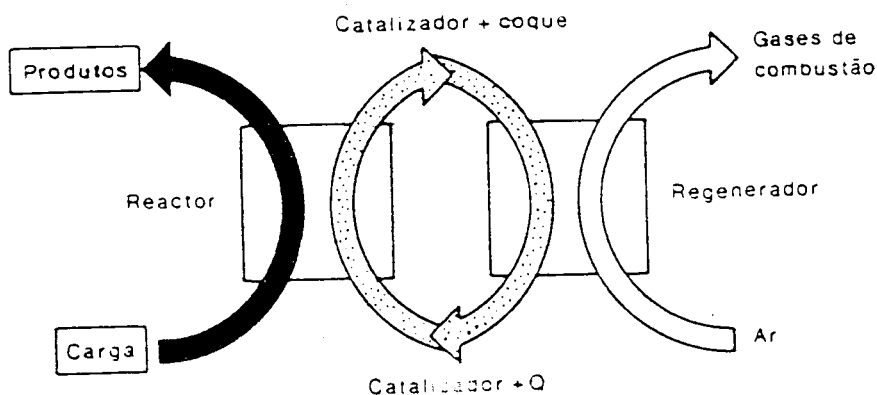


Figura 1.2 - Principais fluxos em Unidade de FCC [1].

Como ao longo do processo o catalisador é sempre mantido no estado de fluidização, quer por acção do ar de combustão, no regenerador, ou dos gases de "cracking" e vapor, no reactor, as suas partículas deverão apresentar diâmetros com valores na gama de 40 a 80 μm , para se atingirem boas condições de fluidização.

Devido às condições de trabalho quer no reactor, quer no regenerador, os catalisadores de FCC devem, portanto, apresentar elevada resistência ao atrito aliada a uma boa estabilidade térmica e hidrotérmica.

A secção de fraccionamento é constituída por colunas de destilação que efectuam a separação dos diversos componentes gasosos produzidos no reactor, essencialmente, gasolinas (leve e pesada), gasóleos leves (LCO) e pesados (HCO) e gases combustíveis.

Além das secções de reacção e regeneração e de fraccionamento, uma unidade de FCC ainda é constituída por secções de concentração de gases, de tratamento por aminas e merox, esta última para remoção ou transformação de compostos de enxofre (mercaptanos).

1.2.2. Reacções de "Cracking"

Durante o processo de "cracking" catalítico podem ocorrer diversos tipos de reacções que poderemos separar em três classes [1]:

- ⇒ reacções pretendidas - "cracking" e isomerização
- ⇒ reacções a limitar, mas a não eliminar, como as de transferência de hidrogénio e de condensação, por exemplo,
- ⇒ reacções parasitas, a eliminar, que são o "cracking" térmico e a desidrogenação promovida por contaminantes metálicos.

Considera-se, geralmente, que os principais intermediários das reacções de "cracking" catalítico sobre catalisadores ácidos são os carbocátions formados nos centros activos ácidos do catalisador a partir dos hidrocarbonetos constituintes da carga.

A formação de carbocátions a partir das moléculas da alimentação pode ocorrer de acordo com diferentes mecanismos, dependendo, entre outros factores, da natureza da carga e das propriedades acídicas do catalisador [8]; como se sabe, e dado que o passo inicial é a formação de um carbocátion, a reactividade dos hidrocarbonetos constituintes da alimentação é decrescente na série: olefinas, alquilaromáticos e isoparafinas, n-parafinas e naftalenos e, finalmente os aromáticos [1].

Deve referir-se que os carbocátions formados durante a conversão de hidrocarbonetos saturados podem apresentar-se segundo duas formas distintas, iões alquilcarbónio ou alquilcarbénio, residindo a diferença no tipo de coordenação apresentado pelo átomo de carbono carregado positivamente.

Enquanto que nos iões alquilcarbénio o átomo de carbono se apresenta com um grau de coordenação três, nos iões alquilcarbónio o átomo de carbono carregado positivamente é pentacoordenado, com pelo menos uma ligação a um átomo de hidrogénio [9, 10].

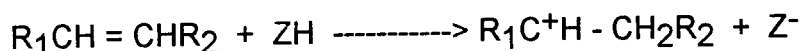
Quanto ao mecanismo da reacção de "cracking" de parafinas ou de olefinas, pode considerar-se um processo semelhante a uma reacção em cadeia incluindo, portanto, etapas de iniciação, propagação da cadeia e, finalmente de terminação [9 - 14].

No que respeita à primeira etapa, de iniciação, há diversas teorias para a explicar envolvendo os centros ácidos do catalisador, sendo geralmente bem aceite que quando o hidrocarboneto reagente é uma olefina a formação do carbocatião inicial se processa por protonação em centros ácidos de Brönsted (Al-O-Si) .

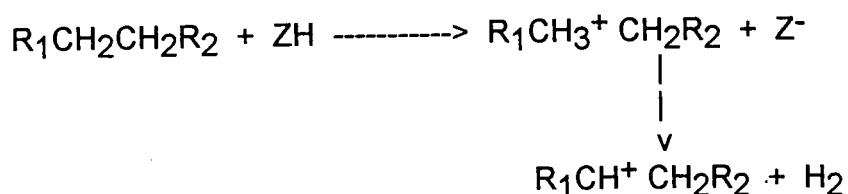
No caso do reagente ser uma parafina, pode formar-se um ião alquilcarbónio por protonação de uma ligação C-C num centro ácido de Brönsted (mecanismo monomolecular), ou pode formar-se um ião alquilcarbénio, por eliminação de um ião hidreto num centro ácido de Lewis (mecanismo bimolecular).

Estudos mais recentes sugerem que a reacção se desenvolve segundo estes dois mecanismos, a decorrerem frequentemente em simultâneo [11 - 13, 15 - 21]

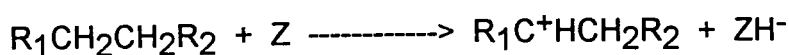
Um primeiro mecanismo possível de iniciação é, portanto, aquele em que um centro protónico do catalisador (centro ácido de Brönsted) cede um protão a uma molécula insaturada da alimentação (numa ligação C=C) produzindo um ião alquilcarbénio :



Uma segunda possibilidade de iniciação, denominada como "cracking" protolítico e correspondendo a um mecanismo monomolecular, envolve a adição de um protão do catalisador (cedido por um centro ácido de Brönsted) a uma molécula saturada, do que resulta a formação de um ião alquilcarbónio; este ião facilmente se transforma num ião alquilcarbénio mais pequeno, libertando uma pequena molécula para o estado gasoso (geralmente hidrogénio ou um alcano mais pequeno). Podemos escrever como exemplo :

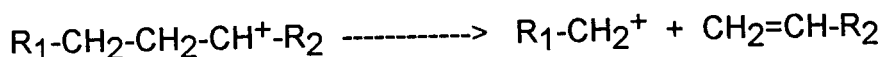


Finalmente, uma terceira forma de se produzir a iniciação de uma reacção de "cracking" consiste na eliminação de um ião hidreto a partir de uma molécula parafínica da carga, o que envolve a participação de um centro ácido do catalisador do tipo Lewis :



Todos os iões alquilcarbénio formados podem, em seguida, sofrer diversos tipos de reacção como, por exemplo, cisão- β , isomerização (com ou sem alteração do grau de ramificação), alquilação (resultando iões mais longos), transferência de hidreto intermolecular, desprotonação etc, dependendo a sua reactividade principalmente da respectiva natureza [22-25]. As velocidades relativas das diferentes reacções dependem, para além das condições de temperatura, pressão parcial e tempo de contacto dos reagentes, das condições físico-químicas do catalisador.

A reacção de "cracking" propriamente dita resulta da cisão - β (ruptura da ligação C-C em posição β relativamente ao átomo de carbono carregado positivamente) do carbocatião inicial, produzindo uma olefina de cadeia mais curta no estado gasoso e um outro ião carbónio, mais pequeno, adsorvido no catalisador:



O mecanismo de "cracking" protolítico é o único que possibilita a formação de hidrocarbonetos com um ou dois átomos de carbono, pois a sua obtenção segundo o mecanismo bimolecular envolve a formação de carbocatiões primários, altamente improváveis.

Para iões alquilcarbénio com longas cadeias de átomos de carbono há diversas possibilidades de cisão- β , dependendo da posição das diferentes cadeias laterais relativamente ao átomo de carbono carregado positivamente.

O carbocatião resultante da cisão- β , sendo sempre um ião primário é altamente instável pelo que, ou desorve, aceitando um ião hidreto do centro activo, ou sofre um rearranjo de forma a produzir um ião secundário mais estável [8 -14].

A forma da cadeia dos hidrocarbonetos saturados reagentes pode também ter influência no desenrolar das reacções de "cracking" catalítico; verificou-se, por exemplo, que o "cracking" de alcanos lineares é inibido pela formação de produtos insaturados pois os centros ácidos de tipo Lewis produzidos pela adsorção destes alcenos em centros Brønsted, são muito menos eficientes para o "cracking" (via processos de transferência de hidrogénio) do que os centros ácidos originais [26].

Para os alcanos ramificados o mesmo autor, J. Abbot [26] verificou ser verdadeira a situação inversa, ou seja, os centros ácidos de Lewis gerados por adsorção de alcenos (produtos) em centros de Brønsted são mais eficientes para o "cracking" do que os iniciais. Neste caso, uma

vez iniciada a reacção, a propagação efectua-se por eliminação de hidreto, envolvendo os centros ácidos de Lewis.

As etapas de propagação em reacções de "cracking" dão-se, em geral, por reacções de transferência de hidreto (reacções bimoleculares), entre moléculas no estado gasoso e iões carbénio adsorvidos em centros activos da superfície do catalisador, seguidas por cisão- β ; podem ainda ocorrer reacções de alquilação e de transferência de hidrogénio. Durante o "cracking" de parafinas podem também ocorrer reacções de transferência de cadeia, que contribuem para a propagação, e reacções de transferência de hidrogénio que produzem as moléculas extra de parafinas, observadas nestas reacções [12 - 13] .

A reacção de terminação de uma cadeia pode envolver a desorção de um ião carbénio presente na superfície sob a forma de uma olefina, libertando o centro activo.

O passo controlante do processo de "cracking" catalítico pode variar com a temperatura da reacção e, também, com as características do zeólito presente no catalisador [11,12,20,27].

Como se referiu anteriormente, as olefinas sofrem "cracking" muito mais rapidamente do que as parafinas correspondentes e, apesar de o "cracking" das olefinas ter sido menos estudado até agora, vários trabalhos efectuados permitem concluir que estes hidrocarbonetos se transformam muito rapidamente na superfície de catalisadores ácidos, tais como os zeólitos, em particular nos seus centros ácidos de Brönsted [25, 28 -31].

No caso de pequenas moléculas de alcenos (C_2 a C_5) verifica-se, contudo, que as reacções de "cracking" são menos importantes do que reacções envolvendo transferência de hidrogénio e polimerização, que conduzem à formação de alcanos e de coque [6].

Para além disso, observou-se que todos os catalisadores com centros ácidos fortes, tipo Brönsted, favorecem as reacções de transferência de hidrogénio [10], podendo escrever-se que

Naftenos + Olefinas « ----- » Aromáticos + Parafinas

Este tipo de reacções é promovido especificamente pelos zeólitos e constitui a base do enorme desenvolvimento técnico verificado no processo de FCC catalisado por zeólitos.

1.2.3. Catalisadores de FCC

Como se referiu atrás, os actuais catalisadores de FCC consistem geralmente num sistema multicomponente constituído essencialmente por um zeólito e uma matriz, podendo ainda conter um terceiro tipo de compostos, em geral aditivos para melhorar determinadas características requeridas pelas aplicações específicas do catalisador.

Os aditivos usados podem, por exemplo, promover o aumento da produção de gasolina, aumentar o índice de octano da gasolina, aumentar a resistência do catalisador a metais, reduzir as emissões de óxidos de enxofre ou facilitar a oxidação do monóxido de carbono, etc. Estes aditivos podem ser incorporados nas partículas de catalisador ou podem ser usados como partículas físicas distintas [2, 3, 4].

A Tabela 1.2 apresenta esquematicamente a composição ponderal de um catalisador de FCC, bem como as matérias primas usadas na sua produção [3].

A matriz, actuando como um agente contínuo de ligação das cristalites do zeólito, determina as propriedades físicas do catalisador; ela corresponde geralmente a cerca de 50 a 90 % do catalisador e tem como principais funções conferir uma macroporosidade apropriada ao catalisador, diluir a actividade catalítica do zeólito e protegê-lo dos riscos de sobreaquecimento durante o processo de regeneração [32].

Recentemente, a função da matriz foi alargada, podendo possuir actividade catalítica para efectuar o "cracking" de grandes moléculas, de modo a obterem-se fragmentos suficientemente pequenos para penetrarem no sistema de poros do zeólito [4]. Adicionalmente, as propriedades da matriz podem incluir actividade de retenção de metais como o níquel e vanádio e, ainda de metais alcalinos.

O tipo de matriz determina o comportamento dos catalisadores comerciais após diferentes pré-tratamentos; é possível, por exemplo, uma melhoria da actividade e da selectividade do catalisador por um tratamento com vapor, em condições suaves [32].

Os componentes da matriz podem ser alumina, sílica amorfa ou aluminossilicatos ou, mesmo, argilas naturais ou argilas sujeitas a pré-tratamentos químicos ou térmicos.

Tabela 1.2 - Composição de um Catalisador de FCC.

Matérias Primas	Produtos Intermediários	Produto Final
Sílica Alumina Hidróxido de Sódio	10 - 50 %	
-----	ZEÓLITO	
Cloretos Terras Raras Sulfato de Amónio		
Argila Alumina Sílica	50 - 90 %	
	MATRIZ	
Alumina Platina Terras Raras Antimónio Etc.	0 - 10 %	
	ADITIVOS	
		CATALISADOR DE FCC

Os zeólitos usados nos catalisadores de FCC são, fundamentalmente, zeólitos sintéticos do tipo faujazite, ou seja, zeólitos do tipo Y, na sua forma ácida; estes compostos são os principais responsáveis pela actividade catalítica e pela selectividade dos catalisadores. A maior parte dos catalisadores comerciais de FCC contém entre 10 e 40 % de zeólito.

A aplicação de zeólitos nos catalisadores de "cracking" tornou possível um grande acréscimo da sua actividade catalítica e, simultaneamente, o processo tornou-se muito mais selectivo em favor dos produtos desejados, como a gasolina [33].

Cada tipo de zeólito quebra os hidrocarbonetos constituintes da alimentação a velocidades relativas diferentes, em consequência das diferenças verificadas na sua adsorção competitiva, nas velocidades relativas de difusão e na força dos centros ácidos [34].

Como se disse atrás, a grande maioria dos catalisadores industriais contém aditivos até uma percentagem de cerca de 10 %, variando a sua composição consoante o papel específico que lhes é destinado.

Assim, por exemplo, algumas companhias petrolíferas, como a Mobil, a Exxon e a Gulf, utilizam como aditivo um zeólito, o zeólito ZSM-5, para aumentar o índice de octano da gasolina, visto este material promover as reacções de isomerização e, por consequência, ocasionar o aumento da concentração de isómeros olefínicos ramificados [35 - 39].

Metais como o antimónio, o estanho ou o bismuto podem ser usados para a passivação de metais pesados existentes na carga, como níquel ou vanádio, que depositando-se na superfície do catalisador ocasionam a sua desactivação [37].

A composição global do catalisador de "cracking" utilizado em determinado processo pode alterar significativamente a importância relativa das reacções secundárias possíveis e, portanto, afecta a selectividade dos produtos.

Todos os catalisadores de FCC, independentemente das suas aplicações específicas, são projectados para apresentarem as seguintes propriedades catalíticas fundamentais: actividade, selectividade e estabilidade.

A primeira característica, a actividade, é devida à presença de centros acídicos no catalisador, em particular no componente zeólito.

A selectividade do catalisador é determinada por diversos factores como o tipo de zeólito constituinte; tipo de centros ácidos, sua força, concentração e distribuição; distribuição do tamanho de poros na matriz e no zeólito; presença de aditivos e contaminantes, etc.

A estabilidade do catalisador, que determina a sua longevidade na unidade de processamento, é afectada tanto pela sua composição como pelas características estruturais dos seus componentes. Para além disso, as condições do processo na unidade de FCC e o tipo de componentes da carga também podem afectar o comportamento do catalisador.

A grande competitividade existente actualmente entre as diferentes refinarias, aliada às crescentes limitações de controlo ambiental obriga os produtores de catalisadores quer a melhorar os existentes quer a desenvolver novos compostos catalíticos, de modo a responderem aos requisitos futuros.

Alguns dos requisitos económicos previsíveis serão, entre outros, a melhoria do rendimento em gasolina, o aumento do índice de octano e o aumento da actividade dinâmica (definida pela razão conversão nos produtos desejados / produção de coque).

Actualmente, para satisfação das crescentes exigências ambientais verificadas em grande número de países, estuda-se a possibilidade de reduzir o grau de poluição ocasionado pelo funcionamento das instalações de FCC e pela composição dos seus principais produtos, como a gasolina e o gasóleo.

Assim, no que diz respeito à qualidade da gasolina produzida, procura-se uma redução gradual do uso de promotores de octanagem baseados em chumbo e manganês, uma diminuição da pressão de vapor da gasolina, e a limitação do teor em benzeno para 1% no máximo, da aromaticidade total (máximo de 25%), do teor em enxofre, etc, [40-42].

Nas instalações de FCC procura-se efectuar um controlo cada vez mais rigoroso sobre a emissão para o exterior de partículas sólidas e de gases poluentes. As partículas sólidas poluidoras são os "finos" de catalisador (produzidos pela abrasão das partículas de catalisador) arrastados pelos gases efluentes do reactor e do regenerador, que se procura minimizar com a utilização de ciclones, electrofiltros ou "scrubbers".

Quanto aos poluentes gasosos provenientes de uma unidade de FCC, os dois compostos que exigem maior controlo são o monóxido de carbono e o dióxido de enxofre.

Para controlar as emissões do primeiro faz-se, em geral, a sua combustão directa ou regeneração a alta temperatura, no próprio regenerador, mediante a utilização de materiais catalíticos específicos, como metais (platina, paládio ou irídio) presentes em pequenas concentrações no catalisador de "cracking", promotores sólidos (misturados com o catalisador) ou aditivos líquidos injectados no regenerador [43].

Com respeito às emissões de dióxido de enxofre, a hidrogenodessulfuração da carga da unidade de FCC constitui a técnica primária usada para o seu controlo; os gases efluentes do reactor são, posteriormente, mantidos com níveis aceitáveis de dióxido de enxofre por passagem em "scrubbers" ou por regeneração a alta temperatura [44].

Outro aspecto a ter também em atenção é a poluição das águas do processo, procurando-se otimizar a remoção de compostos tóxicos como fenóis, cianetos, etc. .

1.3. ZEÓLITOS

Como se referiu no ponto anterior, a actividade catalítica dos catalisadores de "cracking", em particular dos catalisadores de FCC, deriva fundamentalmente da presença de zeólitos na sua composição.

Estes compostos constituem uma grande classe de materiais microporosos cristalinos, naturais ou sintéticos e, tradicionalmente, são alumino-silicatos cristalinos de elementos dos grupos IA e IIA, tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio. Devido à sua estrutura cristalina, com tamanho de poros uniforme e da mesma ordem de grandeza das dimensões moleculares, os zeólitos são usados como peneiros moleculares.

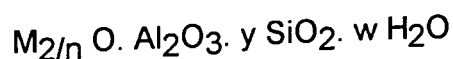
No grupo de zeólitos naturais podemos destacar a mordenite, a chabazite e a erionite, por exemplo, enquanto que do volumoso grupo de zeólitos sintéticos, em constante evolução, podem citar-se os zeólitos dos tipos A, X e Y, apenas alguns exemplos de uma vasta gama de compostos zeolíticos com estrutura alumino-silicatada.

Nas últimas quatro décadas, o enorme impacto na tecnologia da catálise heterogénea foi, sem dúvida, a introdução de novos materiais catalíticos. O uso de zeólitos protónicos, com elevada acidez, inspirou, nos últimos anos, a descoberta de uma gama mais lata de cristais microporosos com cavidades e poros intercristalinos bem definidos.

Na última década iniciou-se o desenvolvimento de novas classes de sólidos microporosos cristalinos, com estrutura zeolítica, mas em que os átomos de alumínio e/ou silício foram substituídos por outros elementos trivalentes (boro, ferro, gálio, etc) ou, no caso do silício, por elementos tetravalentes como o titânio, germânio, etc. De entre estes novos compostos podemos citar, por exemplo, os SAPO, AIPO, MeAPO, etc.

Em catálise heterogénea os zeólitos mais usados são a mordenite, os zeólitos de tipo Y e o zeólito ZSM-5 ou seja, da classe de zeólitos com estrutura de aluminossilicato.

Quimicamente, estes zeólitos podem ser representados pela fórmula empírica genérica [40]:



em que , n = valência do catião ; $y = 2$ a 10 ; e w = água contida nos vazios.

Estruturalmente, os zeólitos são polímeros inorgânicos complexos e cristalinos baseados numa rede tridimensional constituída por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]$ e de alumina $[\text{AlO}_4^-]$ ligados entre si pelos vértices de oxigénio, originando uma estrutura microporosa que pode apresentar as mais variadas formas conforme o arranjo dos tetraedros [45,46].

As unidades secundárias formadas pelos tetraedros podem ser poliedros simples, tais como cubos, octaedros ou prismas hexagonais; a estrutura final do zeólito resulta da reunião das unidades secundárias.

Fundamentalmente há dois tipos de estruturas possíveis : uma, que apresenta um sistema interno de poros com cavidades interligadas e, outra, que apresenta um sistema de canais uniformes que podem, em alguns casos, constituir um sistema de canais unidimensionais ou multidimensionais. Os zeólitos preferidos são os que apresentam um sistema de canais bi- ou tridimensionais, que asseguram uma difusão intercrystalina rápida em qualquer tipo de aplicação.

As áreas de aplicação dos zeólitos são muito vastas, podendo destacar-se, por exemplo, em permuta iónica, em adsorção - secagem e purificação de gases (remoção de dióxido de carbono, de compostos de enxofre, óxidos de azoto ou de enxofre, etc) e na separação de hidrocarbonetos - e, principalmente em catálise industrial ("cracking" catalítico, "hydrocarking", isomerização, etc) [47,48].

Conhece-se uma enorme variedade de estruturas zeolíticas (mais de 50), com dimensões de poros entre 0,3 e 0,8 nm e volume de poros de cerca de 0,10 a 0,35 cm^3 / g . Na Figura 1.3 [45] apresentam-se tamanhos de poros característicos, observando-se zeólitos com poros pequenos (anéis de 8 elementos), zeólitos com poros médios, formados por anéis com 10 átomos (caso do zeólito ZSM-5, por exemplo) e, finalmente, zeólitos com grandes poros, constituídos por 12 átomos (zeólitos tipo X ou Y).

A mordenite, por exemplo, apresenta uma estrutura porosa (Figura 1.4) sem cavidades, com dois tipos de canais paralelos de abertura elíptica, com poros formados por anéis de 12 átomos, interligados por pequenos canais. Como a maior parte das moléculas orgânicas não consegue penetrar nos pequenos canais, a estrutura porosa da mordenite pode ser considerada monodimensional [49].

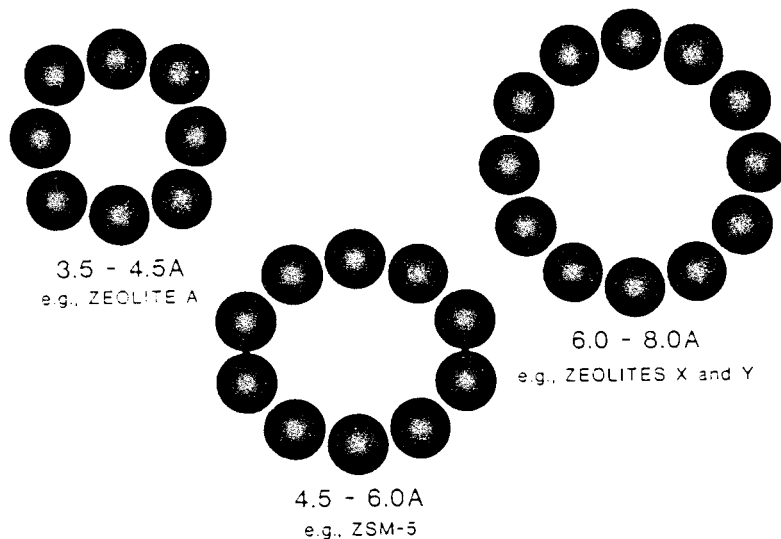


Figura 1.3 - Anéis de átomos de oxigênio presentes em Zeólitos A, ZSM-5 e X/Y

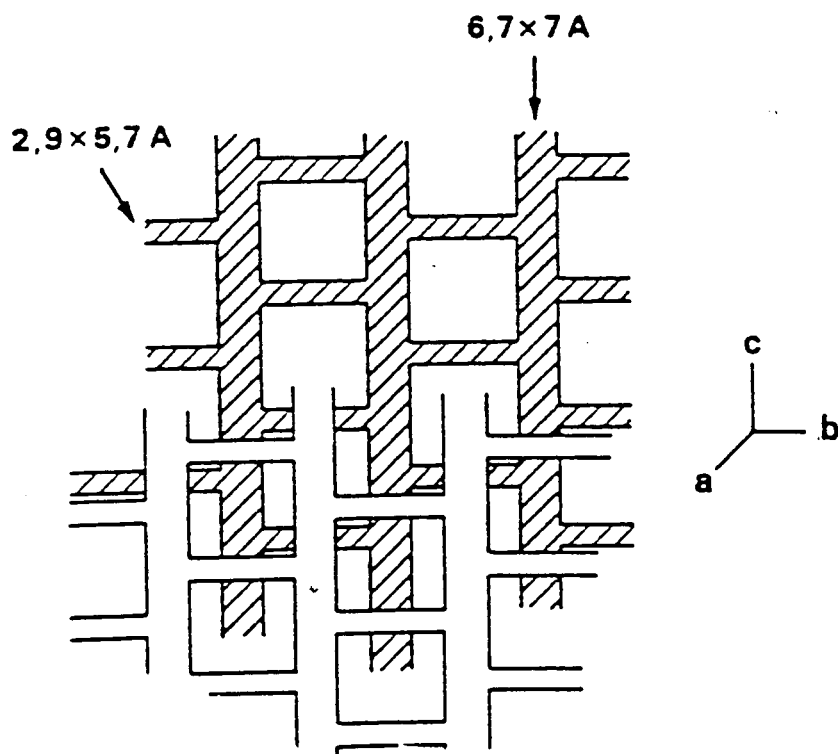


Figura 1.4 - Estrutura porosa da Mordenite

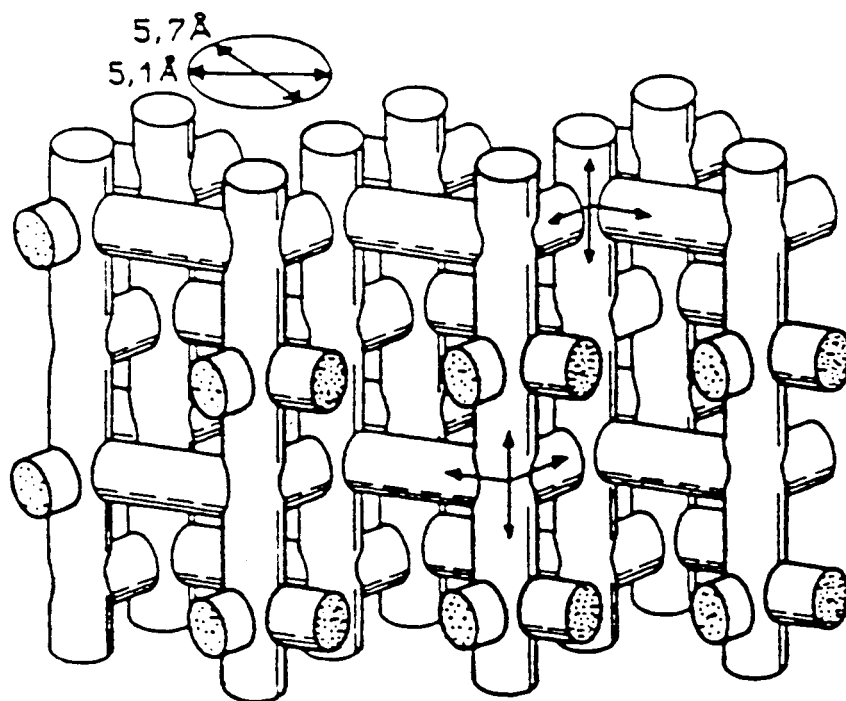


Figura 1.5 - Estrutura porosa do Zeólito ZSM-5 [1]

O zeólito ZSM-5 não apresenta cavidades mas tem um sistema de canais lineares (com poros formados por anéis de 10 átomos) interligados por canais semelhantes em zig-zag. A sua estrutura microporosa, apresentada na Figura 1.5, é tridimensional, tal como a da faujazite.

A faujazite, mais especificamente o zeólito Y, constitui o tipo de zeólito mais usado nas unidades de FCC e, por essa razão a sua estrutura será discutida mais adiante com detalhe.

Em geral, a estrutura da rede cristalina dos zeólitos contém canais, ou cavidades, interligados que estão ocupados pelos cátions e moléculas de água. Os cátions são móveis e sofrem, frequentemente, permuta iônica e as moléculas de água podem ser removidas reversivelmente, geralmente por aplicação de calor, o que deixa intacta a estrutura cristalina aberta permitida pelos microporos e canais e que pode somar cerca de 50 % dos cristais, em volume.

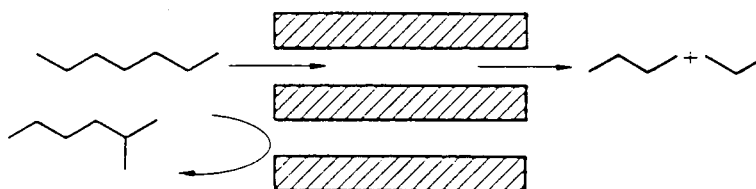
A razão da importância dos zeólitos face a outros materiais cristalinos constituídos por óxidos inorgânicos, pode derivar da combinação de propriedades tão importantes como o seu carácter microporoso com dimensão de poros uniforme, as propriedades de permuta iônica, a

capacidade de desenvolver acidez interna e a sua elevada estabilidade térmica [49 -53].

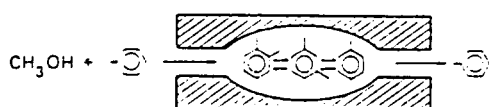
Como a maior parte dos prótons nos zeólitos ácidos estão confinados no volume intracristalino, os produtos de uma reacção com catálise ácida deverão ser influenciados pela estrutura porosa do zeólito.

Efectivamente, a forma e dimensões dos seus canais e cavidades determinam a sua selectividade de forma ou seja, limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem circular no seu interior, quer sejam moléculas de reagentes ou de produtos ou, ainda de espécies de transição [10, 49, 50, 52-59]. Na Figura 1.6 encontram-se representados os diferentes tipos de selectividade de forma.

(A) Selectividade para os Reagentes



(B) Selectividade para os Produtos



(C) Selectividade para os Estados de Transição

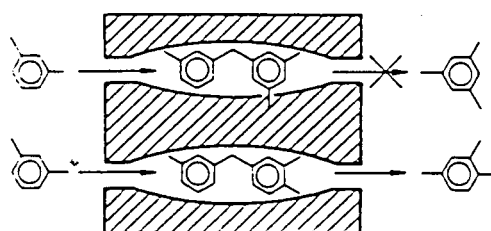


Figura 1.6 - Diferentes tipos de selectividade de forma [37]

A razão Sílica/Alumina (ou Si/Al) na rede cristalina influencia a actividade e a estabilidade de um zeólito, observando-se que quanto maior for esta razão maior estabilidade térmica apresenta o zeólito, o que é extremamente importante para um catalisador de FCC, devido às elevadas temperaturas a que está sujeito durante o processo de regeneração.

Numa determinada estrutura de zeólito pode modificar-se quer o tamanho dos poros quer o conteúdo em alumínio, por ataques ácidos ou tratamentos térmicos na presença de vapor de água ("steaming") de forma a optimisar as suas propriedades catalíticas.

Após o tratamento com vapor, e devido à remoção de átomos de alumínio da rede cristalina do zeólito, processo representado na Figura 1.7, o tamanho da célula unitária diminui o que afecta a actividade catalítica. Haverá, então, que conseguir um tamanho de célula unitária de equilíbrio dependente da severidade da desaluminação e da presença de catiões metálicos no zeólito, de forma a obter-se um catalisador com o máximo possível de actividade e selectividade.

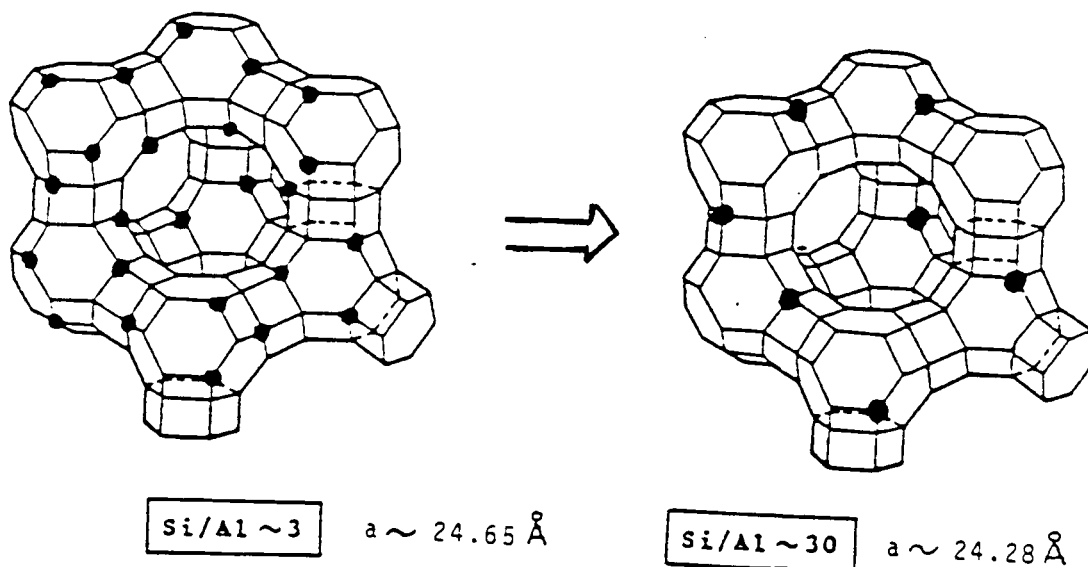


Figura 1.7 - Estabilização do Zeólito Y por "steaming" [1]

Diversos investigadores se têm dedicado ao estudo da síntese e da caracterização de zeólitos, do desenvolvimento das suas propriedades e ainda das possibilidades de aplicação, em particular no que respeita à sua capacidade de permuta iónica, modificação da rede cristalina, alteração dos valores da razão Sílica/Alumina e do tamanho da célula unitária, etc, com as

consequentes implicações nas propriedades catalíticas para as reacções de "cracking" [60 -73].

Uma outra propriedade dos zeólitos, extremamente importante no caso particular de catalisadores de "cracking", é a sua acidez, visto as diversas reacções envolvidas no "cracking" catalítico ocorrerem em centros ácidos de tipo Brönsted ou Lewis (Figura 1.8) existentes na superfície dos zeólitos [8, 10 -29, 74 - 81].

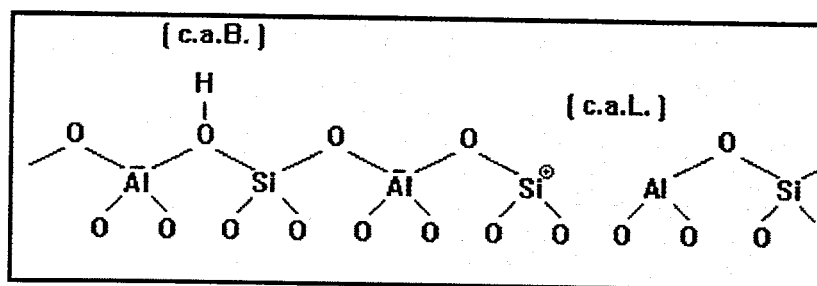


Figura 1.8 - Representação esquemática de centros ácidos de Brönsted e de Lewis existentes na superfície de um catalisador

Efectivamente, os centros ácidos de Brönsted, protónicos, são os responsáveis pelas transformações mais difíceis dos hidrocarbonetos, tais como a isomerização de olefinas, isomerização e "cracking" de alcanos, isomerização e dismutação de aromáticos.

Os centros ácidos de Lewis, iões receptores de electrões, não parece terem grande actividade catalítica quando isolados, mas associados aos centros de Brönsted reforçam a sua força e actividade. Além disso, como se referiu no ponto anterior, este tipo de centros ácidos pode participar na reacção de iniciação, promovendo a formação de carbocatiões por abstracção de um ião hidreto de moléculas da alimentação.

Assim, as principais características ácidas de um catalisador, determinantes para o seu comportamento, são, conseqüentemente, a natureza, a força e a densidade dos seus centros ácidos.

Em face da sua grande importancia, desenvolveram-se diversos métodos químicos e físicos para a determinação da acidez e das características dos centros ácidos de catalisadores.

Os principais métodos de caracterização da acidez são métodos aquosos, como titulações, adsorção de bases, métodos espectroscópicos (infravermelhos - IR ou FTIR, ressonância magnética nuclear - NMR, etc), métodos de análise térmica (desorção ou oxidação-redução com subida programada da temperatura, TPD ou TPR, calorimetria diferencial, etc), cromatografia em fase gasosa, e, ainda a aplicação de algumas reacções modelo, que têm sido desenvolvidos por diversos investigadores [82 -92] .

Deve, contudo, notar-se que a utilização de um só método não permite a determinação de todas as características ácidas de um catalisador (natureza, força e densidade dos centros ácidos) pelo que se requer a aplicação de vários métodos se se pretende a identificação completa das propriedades ácidas do catalisador.

Para melhorar a sua actividade catalítica podem preparar-se zeólitos com centros activos ácidos mais fortes permutando os catiões sódio originalmente presentes na estrutura zeolítica por protões (ou precursores de protões, como é o caso da amónia, NH_4^+) ou por catiões di ou trivalentes.

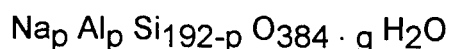
Como a acidez de Brønsted está essencialmente associada aos átomos de alumínio da rede cristalina, o seu valor está estreitamente relacionado com o valor da razão Sílica/Alumina e, portanto, outra forma de aumentar a acidez pode ser por desaluminação.

Verifica-se que os átomos de alumínio retirados da rede cristalina pelo tratamento com vapor, e que permanecem no exterior da rede não parecem contribuir de forma apreciável para a acidez. Contudo, estas espécies afectam a actividade catalítica do zeólito e a sua selectividade. Por um lado, apresentam um efeito positivo, aumentando a actividade e, portanto, a conversão mas, por outro lado, ocasionam a produção de maiores quantidades de coque e de gases ou seja, diminuem a selectividade para a gasolina [3] .

1.3.1. Zeólitos do Tipo Y

Os zeólitos presentes nos catalisadores utilizados em FCC são, como se disse no ponto anterior, fundamentalmente zeólitos sintéticos do tipo Y, tipo faujazite, na sua forma ácida.

A composição global dos cristais deste tipo de zeólitos é



com p a variar entre 48 e 74 e g com valores de 250 a 270.

A razão sílica / alumina varia entre 3,2 e 6,0 [8].

A sua estrutura está baseada em justaposições de prismas hexagonais e de cubooctaedros, o que conduz a uma estrutura porosa muito aberta e encontra-se representada na Figura 1.9.

Os poros são definidos por anéis de doze átomos e o seu diâmetro tem um valor de cerca de 0,8 nm; a estrutura porosa é bem definida, sendo constituída por canais interligados numa rede tridimensional, em cujas intersecções se encontram grandes cavidades (supercavidades - alfa, com diâmetros da ordem de 1,2 nm) . Cada cavidade está ligada a outras quatro através de aberturas com doze elementos [46-50] .

Este tipo de estrutura porosa desempenha um papel muito importante nas propriedades catalíticas do zeólito, nomeadamente no que diz respeito à sua selectividade e à desactivação por deposição de coque .

Como esta estrutura apresenta cerca de 50 % de volume poroso, com poros de grandes dimensões, ela é acessível a uma grande variedade de moléculas presentes no petróleo derivando deste facto uma das razões pelas quais este zeólito tipo Y é tão utilizado no "cracking" catalítico.

Este zeólito raramente é utilizado directamente na forma HY, em virtude da sua baixa estabilidade térmica. Para aumentar a estabilidade bem como a sua resistência ao ataque ácido pode efectuar-se um tratamento térmico (ou químico), designado por estabilização ou desaluminação.

Neste tratamento, alguns átomos de alumínio são retirados da rede cristalina e substituídos por átomos de silício; o alumínio assim deslocado permanece no espaço intracristalino sob a forma de catião ou de espécies de hidroxialumínios mais ou menos polymerizados, neutras ou com baixa carga [93].

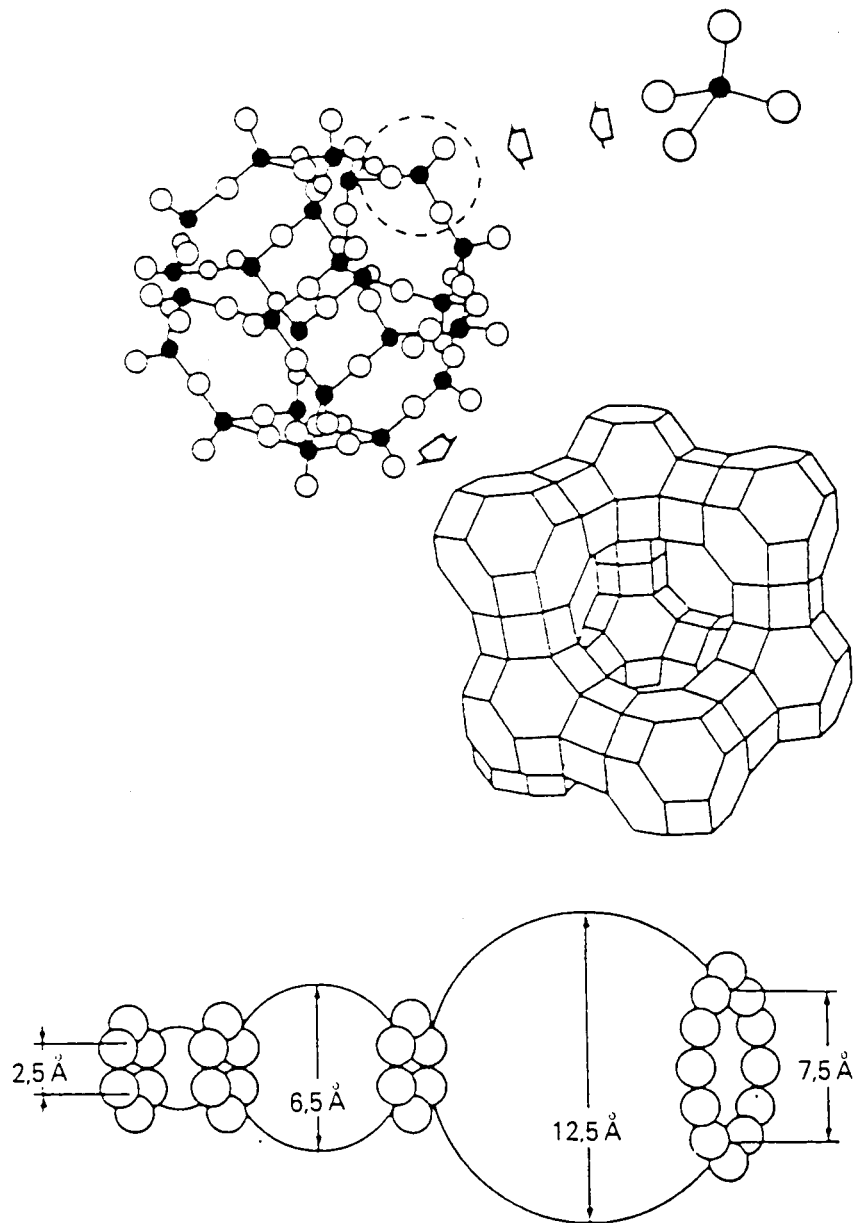


Figura 1.9 - Estrutura porosa de Zeólitos Y, com cortes nas diferentes cavidades [48]

Esta deslocação provoca o enriquecimento da rede cristalina em silício, com o conseqüente aumento da razão sílica / alumina, o que se traduz no aumento da estabilidade face aos tratamentos térmicos e da resistência ao ataque ácido [32, 41, 49, 55,56].

Nos anos 70, o zeólito do tipo Y usado nos catalisadores de FCC era sujeito, em larga escala, a uma permuta iónica com iões de terras raras. Sabia-se, na altura que estes iões, substituindo protões, faziam diminuir o número de centros ácidos mas, também, bloqueavam o processo de extracção dos átomos de alumínio, o que significa que os centros ácidos eram preservados apesar das severas condições hidrotérmicas reinantes no regenerador.

Os catalisadores de FCC em cuja composição figuravam zeólitos com iões de terras raras apresentavam maior actividade catalítica [94] mas ocasionavam a produção de grande quantidade de coque e uma gasolina de qualidade medíocre.

Na última década, iniciou-se a procura de catalisadores de FCC mais resistentes à produção de coque e uma maior capacidade para favorecer o índice de octano da gasolina.

Os zeólitos Y mais usados hoje em dia são designados como ultraestáveis, USY, e para além de apresentarem uma razão sílica / alumina razoavelmente alta (a remoção de átomos de alumínio é de cerca de 50 %), têm células unitárias menores e um baixo teor em terras raras [95 -98].

Estas características levam a que os catalisadores industriais que contêm zeólitos USY apresentem uma menor actividade para as reacções de transferência de hidrogénio, o que significa uma maior concentração de olefinas na gasolina e, portanto, a produção de gasolina com um maior índice de octano. Demonstra-se, portanto, que são mais selectivos com respeito aos produtos primários do "cracking" e, por essa razão, a produção de coque no processo também apresenta uma diminuição sensível [37, 40, 99].

Verifica-se ainda que a actividade catalítica dos catalisadores com zeólitos USY é tanto maior quanto mais elevado é o seu teor em alumínio exterior à rede cristalina [100,101] , promovendo um maior rendimento em gasolina, mas com o inconveniente de levar à produção de maiores quantidades de coque sobre o catalisador .

O comportamento catalítico final vai depender, em última instância, da composição da rede cristalina, da composição do seu exterior e da acessibilidade dos centros ácidos activos [102,103].

Estas características dos zeólitos USY fazem com que os catalisadores de FCC de que são constituintes sejam vantajosos para o processamento de cargas pesadas e para a produção de gasolina , com bom rendimento, e com elevado índice de octano .

Como conclusão, podemos dizer que se tomarmos em conta factores como a actividade, a selectividade e o custo de produção, os zeólitos do tipo Y e, em particular os USY, são os melhores zeólitos conhecidos para o processo de FCC. Contudo, não se tem dúvidas de que a combinação dos efeitos dos zeólitos Y com os de outros zeólitos pode ser conveniente para melhorar quer os produtos, quer as suas características, rentabilizando ainda mais as unidades de FCC.

1.4. DESACTIVAÇÃO DOS CATALISADORES DE FCC

A escolha de um catalisador para actuar em determinada reacção depende, não só da necessidade de converter a alimentação nos produtos desejados, como também do facto do catalisador ter de permanecer activo durante um período de tempo considerado indispensável à reacção.

No processo de "cracking" catalítico em leito fluidizado, FCC, constata-se que o catalisador sofre uma desactivação significativa imediatamente a seguir à sua introdução na unidade; esta desactivação é devida, em parte, às condições de temperatura muito elevada observadas na etapa de regeneração, mas também, por outro lado, é devida ao efeito provocado por contaminantes metálicos existentes na alimentação.

Ainda no caso dos catalisadores de FCC, a desactivação não só se traduz na redução da sua actividade como também provoca, habitualmente, uma alteração da sua selectividade.

Em termos gerais, os processos de desactivação dos catalisadores, que têm como resultado evidente a redução da velocidade da reacção, envolvem :

(1) o envelhecimento do catalisador, devido a fenómenos de sinterização, com a conseqüente diminuição da área específica e da porosidade das partículas,

(2) envenenamento de centros activos e

(3) a formação de depósitos sobre as partículas de catalisador [104].

Como o "cracking" catalítico em leito fluidizado é um processo com regeneração contínua do catalisador, como se viu no ponto 1.2.1, poderá ser conveniente distinguir-se entre formas de desactivação reversível e de desactivação irreversível [105].

Como desactivação reversível pode considerar-se, fundamentalmente, a deposição sobre o catalisador de matérias carbonosas (designadas genericamente por coque) produzidas por reacções secundárias, o que ocasiona a perda de centros activos e restrições à difusão de reagentes e produtos devido ao bloqueamento dos poros e à

consequente redução das possibilidades de acesso aos centros activos ácidos, essenciais ao processo de "cracking" catalítico.

Este fenómeno de deposição de coque pode acarretar ainda grandes diferenças na selectividade dos catalisadores, devido a alterações na sua estrutura microporosa. A deposição de coque vai ser estudada de forma mais detalhada no ponto seguinte, já que constitui um fenómeno de extrema importância na desactivação de catalisadores de FCC.

Pode ainda considerar-se como desactivação reversível o envenenamento dos centros activos do catalisador devido a uma adsorção fácil e forte de coque ou de compostos básicos polares, contendo por exemplo azoto ou enxofre, que podem ocasionar uma desactivação instantânea, embora temporária [105].

A maior perda de actividade irreversível dos catalisadores de FCC resulta da desactivação térmica do seu componente fundamental, o zeólito, devido à perda de cristalinidade quando sujeito a temperaturas muito elevadas (que podem atingir durante o processo de regeneração valores pontuais de cerca de 1100 °C).

Para além do efeito da temperatura, também a presença de vapor de água (15 a 25 %, em volume) durante a combustão do coque provoca uma perda irreversível da área específica de todos os constituintes do catalisador, incluindo o zeólito e a matriz (geralmente de sílica/alumina). A rápida degradação é seguida por uma progressiva, embora mais lenta, mudança que culminaria com a perda total de actividade do catalisador em pouco tempo se não se procedesse a uma substituição contínua de catalisador. Para a matriz, a diminuição da sua área específica, numa extensão de cerca de 50 a 60 %, é devida principalmente à sinterização das partículas.

Em suma, a desactivação devida a efeitos térmicos vai provocar a redução do número e da força dos centros ácidos e a diminuição da estabilidade do zeólito e da matriz do que resulta um decréscimo notável da actividade do catalisador e, também, da sua selectividade.

Actualmente, com a utilização nos catalisadores de FCC de zeólitos do tipo USY, que apresentam uma rede cristalina mais pobre em alumínio e mais rica em silício, consegue-se minimizar este tipo de desactivação, do que resulta uma estabilização razoável do catalisador, nas condições usadas no regenerador.

A outra causa de desactivação irreversível de catalisadores de FCC é o seu envenenamento com espécies metálicas como o vanádio, níquel e sódio e, ainda, embora em menor escala, com ferro e cobre. Estes compostos podem influenciar o catalisador imediatamente após a sua

primeira passagem pelo reactor, mas não são facilmente removidos nas etapas de "stripping" e/ou de regeneração [106-108].

Os metais desactivantes mais importantes são o níquel e o vanádio, que estão presentes na carga do processo sob a forma de compostos organo-metálicos, como por exemplo porfirinas. No reactor, durante as reacções de "cracking", estes compostos decompõem-se rapidamente libertando as funções orgânicas que são removidas na corrente gasosa e os dois metais fixam-se (quantitativamente) na periferia das microesferas do catalisador .

Os mecanismos da desactivação provocada pelo vanádio e pelo níquel não estão ainda completamente esclarecidos mas crê-se que, no regenerador e na presença de vapor de água, o vanádio é oxidado e, na forma de óxido ou de oxi-hidróxido, migra e ataca as partículas de zeólito destruindo-o progressiva e irreversivelmente [109]. As partículas de níquel não sendo tão móveis permanecem localizadas na superfície do catalisador. Qualquer um destes metais pode, também, surgir sob a forma de silicatos e/ou aluminatos [108, 110] .

Nas unidades de FCC, o vanádio é o responsável pelo aumento da produção de hidrogénio, devido a favorecer a desidrogenação dos hidrocarbonetos da carga e é especialmente o responsável pela diminuição da actividade do catalisador por destruição do zeólito. A presença de níquel provoca a produção de maiores quantidades de coque e de hidrogénio o que, por consequência, faz diminuir a selectividade do catalisador.

Outros contaminantes metálicos importantes são os metais alcalinos, em particular o sódio, que provocam a redução da estabilidade e da actividade catalítica dos zeólitos.

O sódio pode estar presente no catalisador processado em quantidades residuais mas é também um contaminante vulgar da carga quando a sua dessalinização é deficiente. Este metal tem um efeito particularmente destrutivo, na presença de vapor de água e a temperaturas elevadas (no regenerador) devido à sua acção como promotor de sinterização; para além deste efeito, o sódio envenena os centros activos ácidos e provoca o bloqueamento da desaluminação da rede. Verifica-se, ainda, que a presença de sódio acelera a destruição do zeólito efectuada pelo vanádio [1, 105].

Em face do exposto anteriormente pode constatar-se que o mecanismo de desactivação de catalisadores, e dos catalisadores de FCC em particular, é extremamente complexo e pode resultar de diversos tipos de fenómenos que actuam isolados ou com interacções , como na grande maioria dos casos acontece. Contudo, podemos afirmar que hoje em dia o principal responsável pela rápida desactivação dos catalisadores de FCC é,

sem dúvida, a retenção de produtos secundários pesados, geralmente designados por coque, nos poros e na superfície externa dos grãos do catalisador.

A prevenção da desactivação dos catalisadores em geral e dos zeólitos em particular, bem como o estudo das condições da sua regeneração, constitui um problema de importância fundamental que continua a ser alvo de intensas investigações.

1.5. DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES POR DEPOSIÇÃO DE COQUE

Os catalisadores contendo zeólitos são, como se referiu atrás, largamente usados nos processos petroquímicos e de refinação e a sua desactivação é fundamentalmente devida à deposição de produtos carbonosos secundários, muito desidrogenados e de elevado peso molecular na sua superfície e à sua retenção nos poros dos zeólitos [8, 111-118].

A influência desactivante destes depósitos depende muito da natureza química dos compostos carbonosos, da sua estrutura e morfologia e, finalmente, da localização exacta da sua deposição na superfície do catalisador.

A velocidade de desactivação do catalisador, devida à formação destes depósitos, depende, obviamente, da velocidade relativa de formação destes sub-produtos que, por sua vez, pode variar com os diferentes sistemas catalíticos (conjunto de catalisador e reacção) e com as condições operatórias e depende também da localização e da cinética da deposição de coque.

Por exemplo, verifica-se que o efeito desactivante do coque é mais pronunciado quando a desactivação é devida ao bloqueamento dos poros do que quando é devida à cobertura de centros activos [119].

Em contraste com o que ocorre em catalisadores não-zeolíticos, os produtos carbonosos secundários de elevado peso molecular, vulgarmente designados por "coque", nem sempre apresentam uma estrutura poliaromática, muitas vezes associada à estrutura da grafite, embora o seu índice de desidrogenação seja sempre muito elevado.

Efectivamente, os poros de alguns zeólitos são demasiado pequenos para permitirem a formação de tais compostos e acomodá-los. Para além deste facto, verifica-se frequentemente, em reacções com hidrocarbonetos efectuadas a temperaturas relativamente baixas, que a desactivação do catalisador é causada sobretudo pela deposição de resíduos carbonosos que, devido à baixa temperatura da reacção, dificilmente podem apresentar uma estrutura grafítica.

Em resumo, verifica-se que os compostos carbonosos depositados em catalisadores diferentes podem apresentar composições e estruturas também bastante diferentes, pelo que a designação "coque" terá, necessariamente, que abarcar uma vasta gama de compostos.

Assim, uma definição possível para o coque, e que passaremos a utilizar, poderá ser: "compostos carbonosos, poliaromáticos ou não poliaromáticos, formados durante uma reacção e que são responsáveis pela desactivação" [112].

Uma outra definição, mais geral, refere que o "coque consiste em depósitos carbonosos que são deficientes em hidrogénio face às moléculas reagentes que lhes deram origem" [120].

O ponto de vista económico da formação de coque no processamento de hidrocarbonetos também não pode ser subestimado, visto que o processo de regeneração é frequentemente incompleto e provoca sempre a diminuição da actividade do catalisador, pelo que se requerem investimentos adicionais.

Importa, portanto, limitar a velocidade de desactivação por deposição de coque do catalisador usado em qualquer sistema catalítico e, para se obter este resultado, é essencial compreender-se qual ou quais os mecanismos de formação de coque bem como os modos de desactivação que podem ocorrer.

1.5.1. Formação de Coque

1.5.1.1. Reacções Químicas

O mecanismo da formação do coque sobre catalisadores contendo zeólitos é muito complexo e envolve inúmeras reacções podendo ocorrer de forma semelhante em todos os zeólitos.

Na Figura 1.10 faz-se uma representação esquemática da formação de coque em zeólitos com poros pequenos ou intermédios (onde a razão C/H dos depósitos carbonosos não ultrapassa, normalmente, o valor

de 2) e poros grandes, onde se verifica a formação de compostos poliaromáticos, com uma razão C/H com um valor de 0,5 [49].

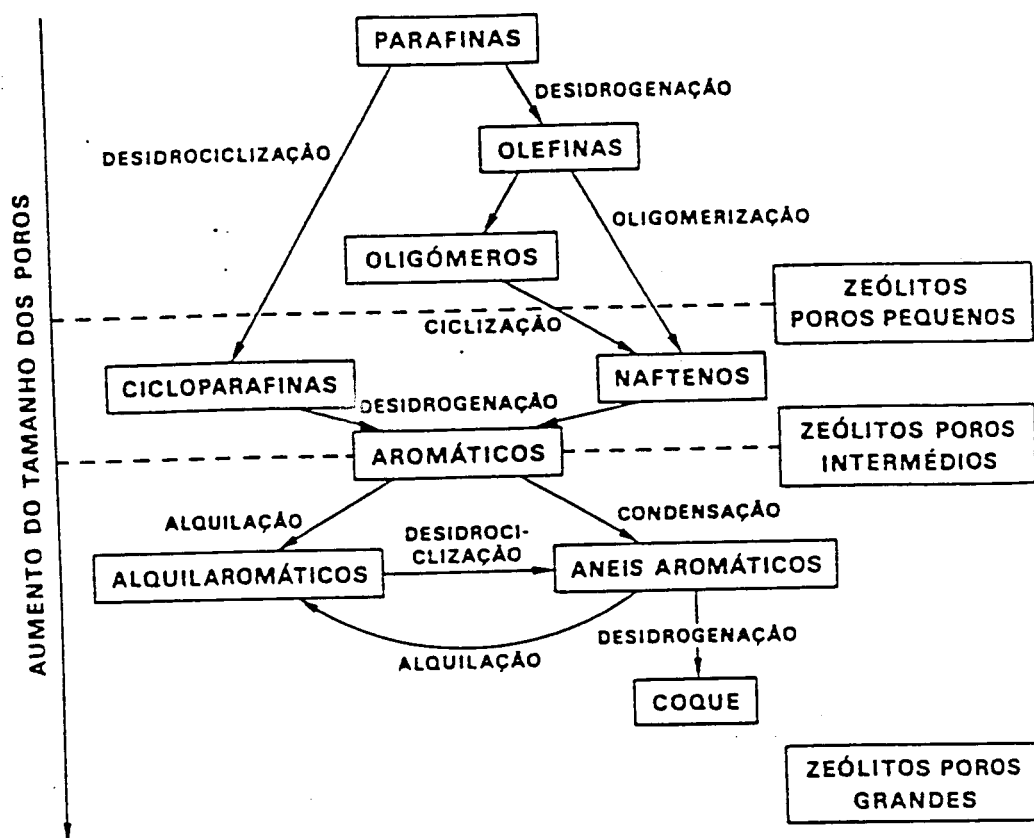


Figura 1.10 - Representação esquemática da formação de Coque em Zeólitos [49].

Estudos efectuados sobre os mecanismos de formação de coque utilizando hidrocarbonetos puros mostram a existência de diferenças apreciáveis na sua tendência para a produção de coque, embora a estrutura do coque resultante seja bastante semelhante.

A formação de coque, que ocorre em simultâneo com as reacções pretendidas, pode ser competitiva ou consecutiva relativamente a estas, verificando-se que, por vezes, tanto os produtos desejados como o coque se formam através dos mesmos intermediários. Em sistemas

complexos de reacções, como acontece no processo de FCC, observa-se que a formação de coque é simultaneamente competitiva e consecutiva relativamente às reacções de "cracking" pretendidas [121].

O primeiro passo do complexo mecanismo que leva à formação de coque é sempre a adsorção de moléculas de compostos precursores de coque em centros activos ácidos da superfície do catalisador com a consequente formação de um ião carbónio.

Nestas condições, poderá, por exemplo, ocorrer o "cracking" de uma parafina com produção de uma parafina mais pequena e de olefinas. As olefinas resultantes podem sofrer rapidamente oligomerização e, por ciclização dos oligómeros obtidos, podem ser produzidos naftenos que, por sua vez e mediante reacções de transferência de hidrogénio, dão origem a compostos monoaromáticos. A alquilação destes monoaromáticos seguida de ciclização e transferência de hidrogénio levará à produção de diaromáticos, triaromáticos, etc. [112,122]. Deve notar-se que todas estas reacções podem ser catalisadas pelos centros activos ácidos existentes nos zeólitos.

Este processo está esquematicamente representado na Figura 1.11, adaptada da referência [112].

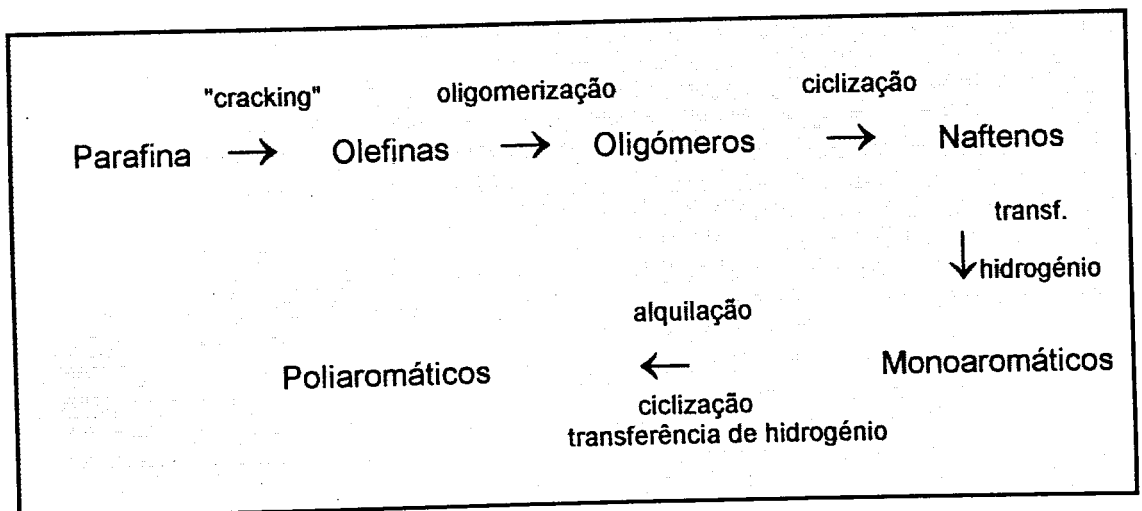


Figura 1.11 - Formação de Coque a partir de uma Parafina .

Um estudo da formação de precursores de coque a partir de moléculas de olefinas e de diolefinas realça a importância das reacções de transferência de hidrogénio e de ciclodimerização; enquanto as primeiras reacções originam à superfície do catalisador formas muito reactivas, a ciclodimerização destes compostos vai produzir espécies sucessivamente mais pesadas, aumentando assim, progressivamente, a massa molecular dos precursores do coque [123].

Obviamente, as reacções envolvidas na formação do coque e as suas velocidades, bem como a composição das moléculas de coque e a sua retenção nas partículas de catalisador dependem fortemente de diversos factores tais como a natureza dos hidrocarbonetos presentes no processo, a temperatura da reacção, a acidez do catalisador (força e densidade dos centros ácidos) e a estrutura porosa do catalisador (principalmente da forma e do tamanho dos poros), pelo que se procederá em seguida à análise da sua influência.

1.5.1.2. Influência da Natureza dos Reagentes

Verifica-se que, na presença de catalisadores ácidos, as olefinas e os hidrocarbonetos poliaromáticos presentes na alimentação ou formados durante as reacções de "cracking" podem ser os maiores responsáveis pela rápida formação de coque, dependendo a velocidade desta reacção da estrutura dos hidrocarbonetos presentes [111, 124].

A coqueificação verificada a partir de alcanos, naftenos e monoaromáticos ocorre mais lentamente, visto a sua transformação em olefinas e poliaromáticos ocorrer a baixa velocidade.

Verificou-se uma relação entre a basicidade dos hidrocarbonetos cíclicos e a sua actividade na formação de coque, o que confirma que a formação de coque em catalisadores ácidos se processa através de uma reacção clássica do tipo ácido - base .

No caso da coqueificação a partir de olefinas ou de hidrocarbonetos policíclicos a justificação anterior é insuficiente e a rápida formação de coque observada pode ser devida à grande reactividade das espécies adsorvidas provenientes das olefinas e à forte adsorção no caso dos poliaromáticos [102].

Não só a velocidade de formação de coque mas também a quantidade de coque (Figura 1.12), a composição e localização do coque

depositado sobre catalisadores depende da natureza dos hidrocarbonetos presentes e ainda, do tamanho das suas moléculas [125].

1.5.1.3. Influência das Condições Operatórias

A temperatura da reacção é um factor determinante quer para a velocidade de coqueificação quer para a composição do coque formado, verificando-se que a sua influência pode estar relacionada com a acção da temperatura sobre a termodinâmica das reacções do processo e, ainda, sobre as causas da retenção do coque nas partículas de catalisador.

Na Figura 1.12, adaptada da referência [121], está representada a quantidade de coque (%) depositado sobre um zeólito USHY a diversas temperaturas e a partir de diferentes hidrocarbonetos.

Quando as reacções com os hidrocarbonetos se processam a temperaturas baixas, da ordem de 100 - 120 °C, as reacções de condensação são favorecidas termodinamicamente e o coque é formado por reacções de oligomerização; neste caso, a sua retenção e, portanto, a desactivação do catalisador é devida principalmente à baixa volatilidade dos oligómeros formados e à sua forte adsorção [113, 121, 126 - 128].

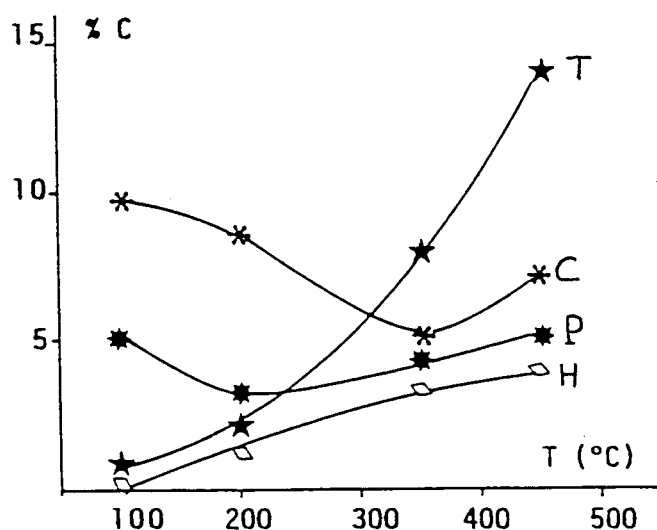


Figura 1.12 - Quantidade de Coque (%C) depositado em Zeólito USHY, em função da temperatura da reacção T (°C) e com diversos Hidrocarbonetos.

{ C = ciclohexeno; H = n-heptano; P = propeno e T = tolueno }

A temperaturas mais elevadas, visto que as reacções de condensação são exotérmicas, formam-se pequenas quantidades de produtos de condensação e a formação de coque será devida também a reacções de ciclização, alquilação e, principalmente, de transferência de hidrogénio que são as principais responsáveis pela formação de hidrocarbonetos aromáticos, compostos muito estáveis a temperaturas altas. Neste caso, a desactivação do catalisador dever-se-á fundamentalmente ao bloqueamento dos poros [112, 113].

Consequentemente, para se estudar o efeito global da temperatura terá de se ter em conta não só a natureza das reacções químicas que ocorrem, mas também a influência da difusão e, por consequência, da mobilidade das várias espécies presentes na mistura reaccional.

Como a formação de coque envolve numerosas reacções bimoleculares, um aumento da pressão parcial dos hidrocarbonetos reagentes provoca um aumento significativo da velocidade de coqueificação bem como da quantidade de coque depositado.

1.5.1.4. Influência dos Centros Activos

A velocidade das reacções que conduzem à produção de coque a partir de hidrocarbonetos na presença de catalisadores ácidos é fortemente influenciada pelas características dos centros activos ácidos do catalisador ou seja, pelo seu número, natureza, força e densidade.

Verifica-se que a formação de moléculas de coque depende essencialmente da actividade protónica do catalisador ou seja, dos seus centros activos ácidos do tipo Brønsted [121,129,130], sendo a formação de coque directamente proporcional ao consumo (irreversível) de grupos hidroxilo do catalisador .

Efectivamente, considera-se que os centros ácidos de Brønsted contribuem de forma muito importante para a formação de coque devido ao facto de catalisarem as reacções de transferência de hidrogénio que levam à formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e coque. Verifica-se, efectivamente, que o coque obtido sobre catalisadores com grupos hidroxilo apresenta um teor aromático mais elevado [130] .

A actividade dos centros ácidos de Brønsted pode variar com a sua localização nas cristalites dos zeólitos, tendo-se verificado que os

grupos hidroxilo externos possuem menor actividade do que os internos e são consumidos apenas a temperaturas elevadas [129].

Contudo, embora muito importantes, os centros ácidos de Brønsted não serão os únicos responsáveis pela actividade catalítica dos catalisadores. Os centros ácidos de Lewis, associados aos átomos de alumínio da rede cristalina, não parecem ter qualquer actividade catalítica quando isolados mas, quando presentes na vizinhança de centros ácidos protónicos eles podem aumentar a sua força e, conseqüentemente, a sua actividade.

Os centros ácidos de Lewis catalisam reacções de adição do tipo Diels-Alder conduzindo à formação de hidrocarbonetos não aromáticos que, por subseqüentes reacções de transferência de hidrogénio, catalisadas pelos centros ácidos de Brønsted, produzem hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e coque [131].

O aumento da acidez do catalisador, ou seja, o aumento do número e/ou da força dos seus centros ácidos é, portanto, responsável pela produção mais rápida de maiores depósitos de coque.

Quanto mais ácido é o catalisador, mais forte é a adsorção dos reagentes e, portanto, com um tempo de contacto mais longo as reacções secundárias tornam-se mais importantes, em particular as que conduzem à formação de moléculas de coque [112]. Centros ácidos mais fortes ocasionam, igualmente, a retenção por adsorção dos compostos intermediários da coqueificação e das moléculas de coque.

O estudo da desactivação de catalisadores por deposição de coque relativamente ao seu teor em alumínio indica que a velocidade de coqueificação diminui substancialmente quando se reduz o conteúdo em alumínio da rede cristalina, ou seja, quando se aumenta a razão Sílica/Alumina [126,132]. Este comportamento dos catalisadores sugere que a formação de depósitos carbonosos é controlada pela densidade dos centros ácidos, sabendo-se que os átomos de alumínio presentes na rede cristalina actuam como centros ácidos do tipo Lewis e reforçam a acção dos centros ácidos protónicos.

Durante o "cracking" de n-heptano a 450 °C na presença de um zeólito Y desaluminado verificou-se que a razão das velocidades das reacções de formação de coque e de "cracking" (C/P) aumentava quando as amostras de catalisador apresentavam átomos de alumínio no exterior da rede cristalina e também quando aumentava a densidade dos centros ácidos (Figura 1.13).

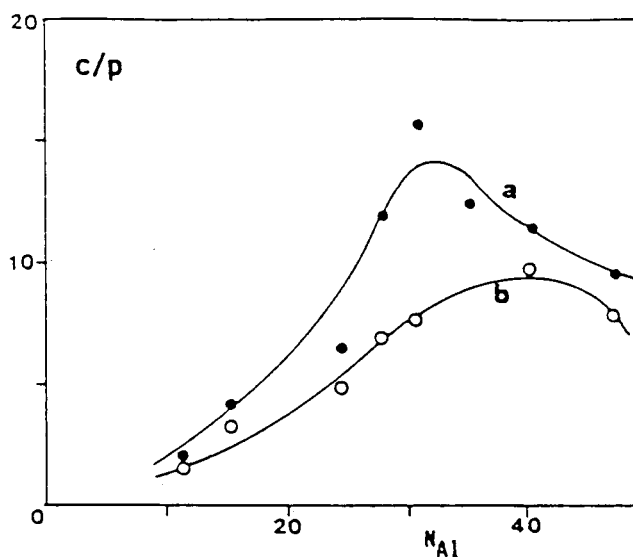


Figura 1.13 - Razão das quantidades de n-heptano transformadas em coque e em produtos desorvidos (C/P) como função de N_{Al} , número de átomos de Alumínio/célula unitária. Amostras com grande (a) e com pequena (b) quantidade de Alumínio no exterior da rede cristalina [121].

O efeito positivo para a deposição de coque exercido pela maior densidade de centros activos ácidos parece estar relacionado com o tipo de reacções envolvidas na sua formação. Efectivamente, sendo as reacções de oligomerização, ciclização e transferência de hidrogénio, responsáveis pela formação de coque, reacções bimoleculares, e requerendo elas vários centros ácidos, quanto maior for a densidade de centros ácidos mais rápidas serão aquelas reacções e a deposição de coque.

O efeito da densidade dos centros activos ácidos pode, também, estar relacionado com o elevado número de reacções sucessivas requeridas na formação de moléculas constituintes do coque; na verdade, quanto maior for o número de centros ácidos encontrados pelas moléculas reagentes durante a sua difusão pelas cristalites do zeólito, maior será o número de reacções sucessivas que podem sofrer [121].

Em todos os zeólitos, e sob o ponto de vista da formação de coque, o parâmetro mais importante é, sem dúvida, a densidade dos centros activos ácidos; este efeito é mais importante ainda do que as limitações difusionais ocasionadas pela estrutura porosa do zeólito.

Estas características dos catalisadores, relacionadas com os seus centros ácidos, podem ser facilmente modificadas por tratamentos dos zeólitos (desaluminação e permuta iónica, por exemplo) mas nunca de forma independente, o que torna mais difícil a discriminação dos seus efeitos.

1.5.1.5. Influência da Estrutura dos Poros

A velocidade de coqueificação e, acima de tudo, o efeito desactivante da deposição de coque são determinados, de forma relevante, pela estrutura porosa dos catalisadores e, particularmente, dos zeólitos componentes.

Efectivamente, verifica-se que tanto a velocidade de formação de coque como a sua composição são muito dependentes do espaço livre disponível dentro das partículas dos zeólitos, em particular nas vizinhanças dos centros activos.

Assim, a velocidade de coqueificação apresenta valores mais elevados quando o espaço disponível é maior e, conseqüentemente, não se verificam limitações difusionais. A composição do coque também está relacionada com o espaço livre em torno dos centros activos, constatando-se que na ausência destas limitações o coque tende a ser poliaromático e de elevado peso molecular e, nas condições opostas o coque é menos aromático e mais leve [133, 134].

Na maior parte das reacções catalisadas por zeólitos, a deposição de coque ocorre principalmente dentro dos seus poros. Como o tamanho das espécies intermediárias envolvidas na formação de moléculas de coque é bastante próximo do tamanho do espaço disponível, na vizinhança dos centros activos ácidos (cavidades e intersecções de canais), as limitações difusionais vão forçosamente prejudicar a formação destes intermediários.

Estas limitações difusionais dependem não só dos tamanhos relativos dos intermediários e das cavidades livres mas também da sua forma.

Efectivamente, pode considerar-se que a formação de coque é uma reacção espacialmente exigente, reacção controlada directamente pela estrutura dos poros do zeólito [111].

A existência de limitações difusionais pode explicar porque zeólitos com uma estrutura porosa monodimensional, em que os reagentes e produtos da reacção podem circular numa só direcção, ou que apresentam grandes cavidades com aberturas pequenas, sofrem desactivação por deposição de coque muito mais rapidamente do que zeólitos com uma estrutura tridimensional [132, 134].

Conforme se pode observar na Figura 1.14, adaptada da referência [112], a velocidade de desactivação observada na mordenite é muito elevada, pois como a circulação das moléculas é monodimensional, a deposição de coque provoca o rápido bloqueamento dos poros. Em contrapartida, em zeólitos que permitem uma circulação tridimensional (HY, Ofretite e ZSM-5) a velocidade de desactivação é média ou lenta, dependendo da quantidade de coque depositado ser elevada ou baixa (caso do ZSM-5).

A velocidade de coqueificação em zeólitos depende assim, em larga medida, do tamanho e da forma dos poros.

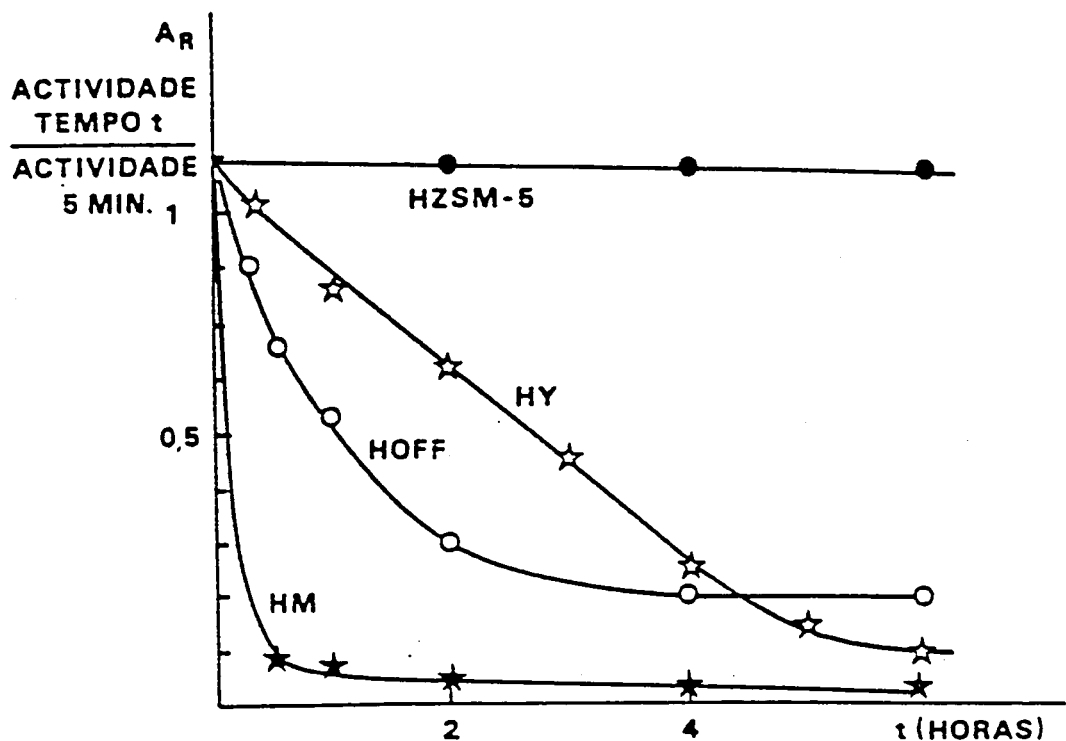


Figura 1.14 - Variação de A_R em função do tempo de reacção, para a transformação de n-heptano a 450 °C em zeólitos com estruturas porosas diferentes.

A determinação do Índice de Impedimento (CI - Constraint Index) [135] é um dos métodos mais usados para caracterizar a estrutura porosa dos zeólitos e, particularmente, avaliar a selectividade de forma face a um determinado processo catalítico. Este índice de impedimento é definido como o quociente das velocidades de "cracking" a 350 °C do n-hexano e do 3-metilpentano.

Assim, sob iguais condições operatórias estabeleceu-se uma correlação entre a percentagem de coque formado e o índice de impedimento dos zeólitos verificando-se que, para zeólitos de poros grandes (índice de impedimento 0,4) o teor em coque pode atingir valores de 1 % (em peso), enquanto que zeólitos de poros intermédios ou pequenos, com um índice de impedimento 8, o teor em coque não ultrapassa 0,05 % (em peso) [136].

A composição e a localização do coque também dependem da estrutura dos poros do zeólito, particularmente do espaço disponível para a sua formação na vizinhança de centros activos ácidos.

Assim, nos zeólitos com grandes cavidades como os HY, por exemplo, o coque deposita-se dentro das cavidades e é constituído essencialmente por compostos poliaromáticos, enquanto que no zeólito HZSM-5 só se observam compostos polialquílicos mono ou difuncionais nas intersecções dos canais ou nas aberturas dos anéis [137, 138].

Quanto ao mecanismo da reacção de deposição de coque, num estudo efectuado com n-propilbenzeno e com zeólitos USY e ZSM-5, observou-se que enquanto que no primeiro zeólito a reacção segue uma cinética bimolecular, com ZSM-5 a reacção é monomolecular [138].

O tamanho do espaço livre disponível perto dos centros activos ácidos tem efeitos contraditórios na velocidade de formação de coque: quanto mais apertado for o espaço, mais fortes são as limitações difusionais na formação de intermediários volumosos de reacções bimoleculares (efeito negativo) mas, será maior o efeito da concentração, o que corresponderá a um efeito muito positivo nas reacções bimoleculares.

Contudo, em reacções efectuadas a elevadas temperaturas, o principal efeito da estrutura porosa diz respeito à retenção de moléculas de coque nos poros dos zeólitos. Quanto maior for a diferença entre os tamanhos das cavidades (ou intersecções de canais) e as aberturas dos seus poros mais fácil será o bloqueamento das moléculas dos precursores de coque e, portanto, mais rápida a coqueificação [113].

Contudo, a estrutura porosa dos zeólitos não tem efeito apenas nas limitações difusionais impostas aos compostos intermediários da

formação de coque. Na verdade, o tempo de contacto das moléculas orgânicas reagentes com os centros ácidos depende da velocidade de difusão destas moléculas e, por consequência, das características dos percursos de difusão dentro das cristalites do zeólito : comprimento (relacionado com o tamanho da cristalite), tamanho da abertura dos poros e das cavidades (ou intersecções de canais), tortuosidade dos canais e densidade dos centros ácidos [121].

O coque, ao depositar-se perto da superfície externa do zeólito vai contribuir, também, para o aumento das limitações difusionais dos compostos que intervêm na reacção, o que vai agravar a desactivação do catalisador [139].

Quanto mais lentamente se efectuar a difusão das moléculas dos reagentes, maior poderá ser a velocidade de formação de coque e, consequentemente, mais rápida a desactivação do catalisador.

1.5.2. Caracterização do Coque . Formação de Coque

1.5.2.1. Métodos para Caracterização do Coque

Para se proceder à caracterização completa do coque existem dois tipos de métodos, que permitem determinar (1) a natureza química dos componentes do coque e (2) a composição quantitativa do coque .

(1) Métodos para a Determinação da Natureza do Coque

A razão entre o hidrogénio e o carbono (H/C) do coque é geralmente determinada por análise dos compostos produzidos pela sua reacção de oxidação: água e dióxido de carbono. Principalmente no caso de coque depositado sobre zeólitos este método nem sempre fornece valores muito correctos devido aos erros resultantes da adsorção de água da atmosfera e, por esta razão, esta técnica tem sofrido constante evolução de modo a ultrapassar as possíveis causas de erros [120, 133, 140, 141].

Para se proceder à caracterização completa do coque têm-se utilizado diversas técnicas espectroscópicas, constantemente aperfeiçoadas de forma a produzirem informações progressivamente mais fiáveis.

A espectroscopia de infravermelho (IR) apresenta a vantagem de permitir a investigação da formação de coque sem destruição da matriz do zeólito. Pode, também, ser usada com sucesso no estudo da formação de coque *in situ*, isto é, seguindo a deposição de matérias carbonosas no catalisador directamente no reactor [129, 142, 143].

A técnica de FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier) é particularmente aconselhável no estudo da desactivação de catalisadores por coqueificação, visto fornecer uma informação simultânea sobre a quantidade de coque depositado e a identidade química dos seus componentes (compostos olefínicos, saturados ou aromáticos) e, ainda, sobre as propriedades da superfície do catalisador e suas alterações [129, 130, 142, 144, 145].

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) é uma técnica muito importante para a investigação da natureza do coque e dos seus precursores e permite uma avaliação válida dos problemas relacionados com a localização dos depósitos carbonosos em zeólitos coqueificados [142, 144, 146 - 148].

Tendo-se verificado a existência de radicais livres durante a formação de coque em zeólitos desenvolveu-se a utilização de espectroscopia de ressonância de spin electrónico, ESR ou EPR, para a sua caracterização e para a obtenção de informações sobre o tipo de coque depositado [143, 146].

A coqueificação de zeólitos pode ainda ser estudada por técnicas de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS), apesar das amostras dos zeólitos exibirem habitualmente baixa transparência e, acima de tudo, a transmitância ser fortemente reduzida após a deposição de coque. Contudo, este método de análise revelou-se, apesar de tudo, sensível e capaz de fornecer informações válidas sobre a identidade química de intermediários e de precursores de coque e, ainda, sobre as estruturas do coque final [120].

Só recentemente se começaram a aplicar técnicas de espectroscopia fotoelectrónica (XPS e AES) e espectroscopia electrónica de perda de energia (EELS e CEELS) no estudo da formação de coque sobre catalisadores; estas técnicas têm permitido distinguir entre a formação de coque no interior do sistema de poros do catalisador e a formação de coque na superfície externa. A técnica de CEELS (core electron energy loss spectroscopy) consegue ainda fazer a distinção entre compostos de carbono com hibridização sp^3 e sp^2 [149,150], verificando-se uma boa concordância com resultados obtidos por outras técnicas.

Para quantificar a deposição relativa de materiais carbonosos no interior de zeólitos faz-se, muitas vezes, a comparação entre a capacidade de adsorção de amostras de catalisador virgem e coqueificado. Mais especificamente, estas medidas de adsorção podem clarificar se o coque está predominantemente nos poros do zeólito ou na sua superfície externa [141, 151, 152].

Os adsorbatos mais usados neste tipo de determinações são o azoto, vapor de água, amoníaco, trimetilamina, etc, sendo, contudo também usadas moléculas mais volumosas tais como a piridina, benzeno substituído, etc, que não têm acesso ao volume interno do zeólito e podem, conseqüentemente, fornecer indicações sobre o grau de deposição de coque sobre a sua superfície [120].

(2) Métodos para a Determinação da Composição do Coque

A determinação da distribuição quantitativa completa dos componentes do coque depositado sobre um zeólito, ou seja, a sua composição, requer a extracção do coque e sua posterior análise por métodos adequados.

A extracção directa do coque pode ser efectuada por diversos processos, mas a forma mais comum é a utilização de solventes orgânicos [124, 133] tais como o sulfureto de carbono ou o clorofórmio. Este processo de extracção directa tem, contudo, o grande inconveniente de fazer uma recolha muito incompleta dos componentes do coque.

Mais recentemente desenvolveu-se um processo que permite recolher todo o coque depositado num zeólito, inclusivamente o que se encontra nas cavidades zeolíticas; segundo este método, procede-se à destruição prévia da rede cristalina do zeólito mediante tratamento com soluções alcalinas ou, mais frequentemente, com soluções de ácidos inorgânicos, seguida de extracção do coque e sua análise posterior [112, 133, 141, 153].

Um problema sério relacionado com este método de extracção é, contudo, a possibilidade da ocorrência de alterações na natureza química original do coque, após o tratamento com ácidos inorgânicos. Guisnet e colaboradores [112, 133, 141] efectuaram diversos testes que parecem confirmar que o processo por eles usado (dissolução do zeólito com ácido fluorídrico a 40 %) não ocasiona alterações na natureza do coque, desde que se observem certos cuidados na sua utilização.

Mediante a acção de solventes orgânicos como, por exemplo, diclorometano sobre o coque extraído do zeólito, procede-se à sua separação em duas fracções, de acordo com a sua solubilidade: o coque solúvel e o coque insolúvel.

A determinação da composição dos componentes da fracção solúvel de coque faz-se através de análises tradicionais de cromatografia (GC ou HPLC), ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia de massa (MS), etc.

Os compostos retidos na fracção insolúvel de coque são identificados através de análises químicas (determinação da razão H/C, por oxidação) e determinação física da sua natureza e forma, por microscopia electrónica ou espectroscopia electrónica de perda de energia (EELS) [154].

1.5.2.2. Formação do Coque

Como se referiu atrás, em reacções com hidrocarbonetos, particularmente em reacções de "cracking", a deposição de coque sobre catalisadores zeolíticos é fortemente influenciada pela temperatura da reacção, quer no que diz respeito à velocidade de formação de coque quer quanto à sua natureza e composição.

Sabe-se, por exemplo, que para reacções de hidrocarbonetos realizadas a baixas temperaturas (próximas de 100 °C) a razão entre o hidrogénio e o carbono (H/C) do coque depositado é próxima da verificada nos reagentes, independentemente dos reagentes e dos zeólitos usados [140] e os componentes do coque não são, em geral, aromáticos.

Observa-se, contudo, que com o aumento da temperatura da reacção e com o aumento do tempo de contacto, isto é, com conteúdos crescentes em coque a razão atómica entre hidrogénio e carbono (H/C) dos resíduos carbonosos vai diminuindo consecutivamente e, por consequência, a sua aromaticidade vai aumentando, conforme se pode observar nas Figuras 1.15 e 1.16, adaptadas da referência [140].

Quando as reacções se efectuem a temperaturas muito elevadas (superiores a 450-500 °C), a razão H/C do coque formado apresenta valores médios próximos de 0,4-0,5, semelhantes aos valores verificados em compostos poliaromáticos [140, 141].

Contudo, a informação obtida sobre a aromaticidade global do coque pode ser bastante ambígua visto que dentro dos poros dos zeólitos ou na sua superfície podem coexistir compostos carbonosos de composição completamente diferente, dependendo a sua importância relativa das condições da reacção.

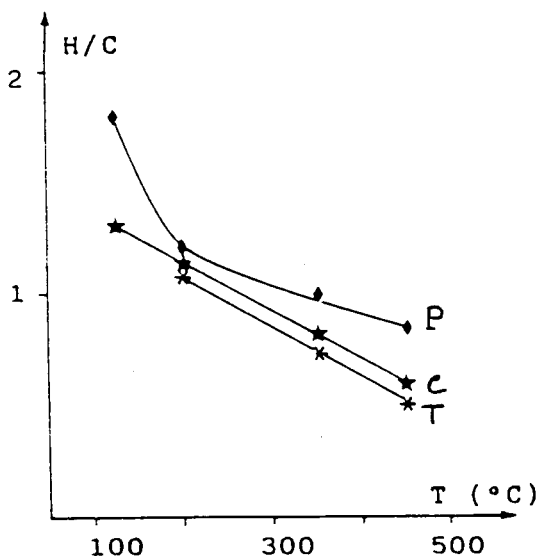


Figura 1.15 - Razão atômica Hidrogénio/Carbono (H/C) do coque depositado em zeólito USHY em função da temperatura de reacção T (°C).

Reagentes : C = ciclohexeno ; P = propeno e T = tolueno.

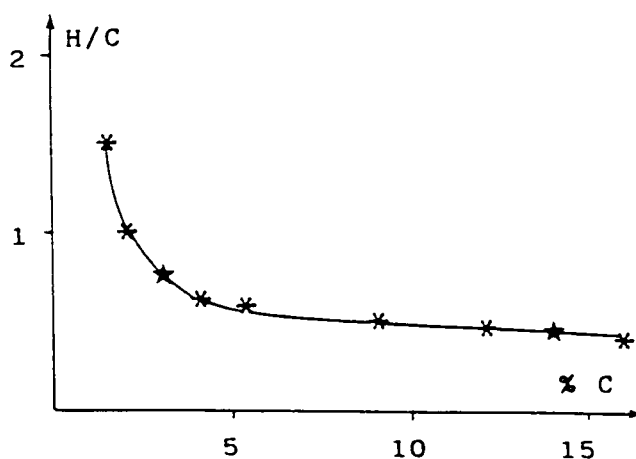


Figura 1.16 - Razão atômica Hidrogénio/Carbono (H/C) do coque depositado em USHY a 450 °C, em função da quantidade de coque (%C).

Reagentes : * - n-heptano ; ★ - tolueno.

A baixas temperaturas a coqueificação de qualquer catalisador zeolítico ocorre muito rapidamente, principalmente quando reagem olefinas ou hidrocarbonetos poliaromáticos e, portanto, o modo de formação do coque depende dos hidrocarbonetos reagentes.

Nestas condições, com a temperatura a variar entre 120 e 350 °C e na reacção de transformação de propeno sobre zeólito USHY, foi observado por Magnoux e colaboradores [141] que todo o coque depositado é solúvel, enquanto que quando a mesma reacção se efectua à temperatura de 450 °C apenas 30 % do coque extraído é solúvel.

Embora a composição da fracção de coque solúvel dependa dos hidrocarbonetos intervenientes na reacção e do tipo de zeólito utilizado no estudo, bem como do seu conteúdo em coque, verifica-se que este tipo de coque é sempre constituído por uma mistura muito complexa de compostos carbonosos e quanto mais elevada é a temperatura da reacção mais difícil se torna seguir a evolução dos seus componentes.

No estudo atrás mencionado, observou-se que os depósitos carbonosos obtidos a 120 °C são constituídos principalmente por compostos alifáticos muito ramificados e, possivelmente, com uma ou duas ligações duplas e um ou dois ciclos saturados. A análise destes compostos sugere que a sua formação possa ser explicada pelo esquema reaccional expresso na Figura 1.17, adaptada da referência [140].

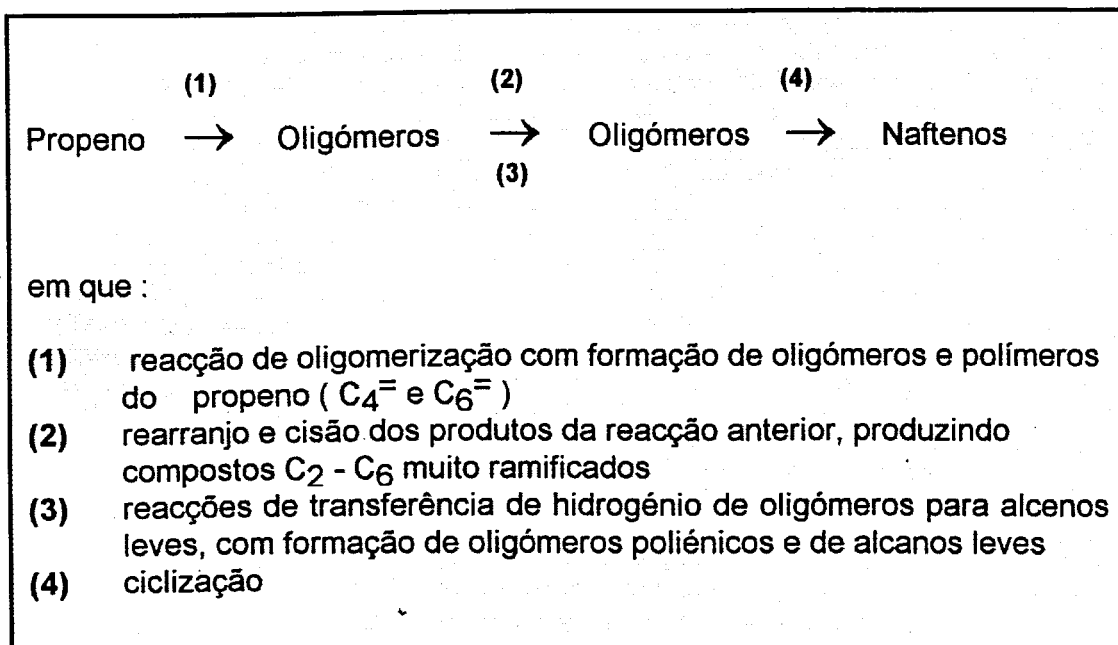
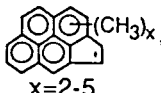


Figura 1.17 - Formação de compostos carbonosos a partir de Olefinas e sobre Zeólito USHY, a 120 °C .

O diâmetro molecular dos constituintes do coque formado a esta temperatura de 120 °C é significativamente inferior ao diâmetro dos poros do zeólito e, não sendo compostos muito básicos, eles não são fortemente adsorvidos nos centros ácidos, pelo que a sua retenção nos poros fica a dever-se apenas à sua baixa volatilidade, como já foi referido no ponto 1.5.1.3 [141].

Na Tabela 1.3 apresenta-se a composição do coque formado a partir da reacção de propeno a 120°C e a 450 °C em presença de zeólito USHY.

Tabela 1.3 - Composição do Coque formado a partir de Propeno em USHY.
{ Adaptada da referência [128] }.

Temperatura (°C)	120	450
Razão atómica H/C	1,8	0,4 - 0,8
n C	25 - 40	20 , 28
Famílias z = (C _n H _{2n+z})	-6, -4, -2, 0, +2	-26 , -36 + coque não solúvel
Principais componentes	C _n H _{2n-4} C _n H _{2n-6}	 x=2-5 C _n H _{2n-26}
Tamanho (Å)	(4,3 × 25-40)	(8,5 X 9,5)
p.e. 760 (°C)	350 - 530	> 450

Quando a temperatura da reacção aumenta, as reacções de cisão são favorecidas, comparativamente com as de polimerização, e os produtos, correspondendo a moléculas mais pequenas, são mais voláteis e podem ser facilmente desorvidos do zeólito.

Para temperaturas mais elevadas, superiores a 450 °C, aumentam também as reacções de ciclização e de transferência de hidrogénio, observando-se nos componentes do coque um número crescente de anéis aromáticos , com numerosos grupos laterais alquilo ramificados ; estes componentes, sendo cada vez mais volumosos, apresentam uma tendência crescente para bloquear as cavidades (ou as intersecções de canais) dos zeólitos e são os principais responsáveis pela desactivação do catalisador [119, 155].

A Figura 1.18 apresenta um esquema das várias etapas envolvidas na formação de coque sobre zeólito USHY a temperaturas superiores a 450°C, durante o "cracking" de alcanos ou mesmo de olefinas leves, em que se verificam diversos tipos de reacções como "cracking", alquilação, ciclização, transferência de hidrogénio, etc. .

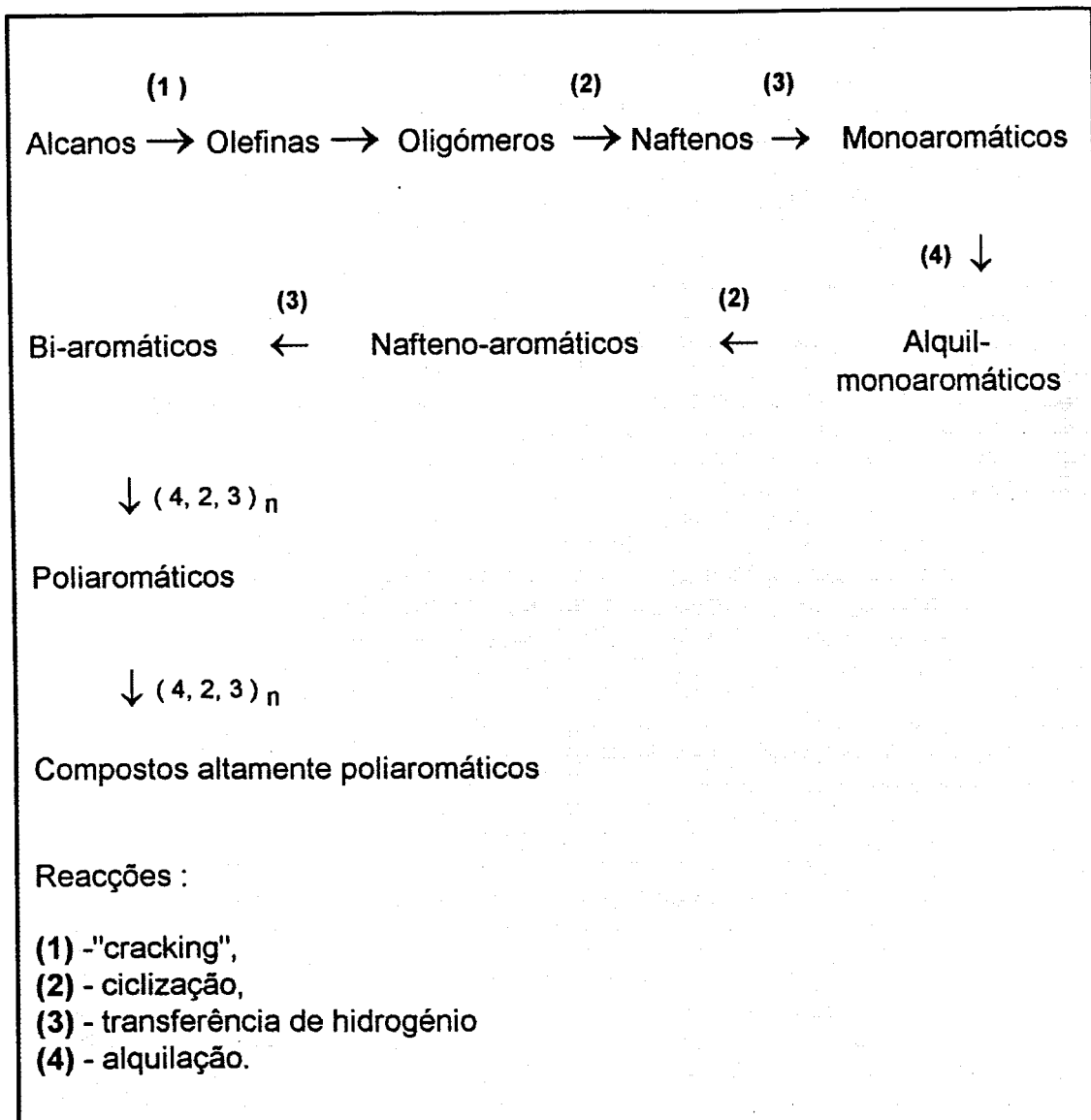


Figura 1.18 - Formação de coque durante o "Cracking" de Alcanos sobre um Zeólito USHY, a 450 °C { adaptada da referência [140] } .

Conclusões genéricas semelhantes foram obtidas em estudos efectuados sobre a deposição de coque em diversos catalisadores

zeolíticos e a partir de vários compostos orgânicos [123, 126, 137, 138, 156-158].

Por determinação do número de moléculas de coque solúvel por grama de zeólito, para diferentes teores em coque e em diversos zeólitos, pôde concluir-se que as moléculas de coque solúvel são intermediárias na formação do coque insolúvel o que permitiu supôr que este não se forma quando o teor em coque é baixo [112].

Para reacções com hidrocarbonetos efectuadas a altas temperaturas verifica-se que, independentemente do zeólito presente e para elevados conteúdos em coque, os componentes do coque insolúvel são sempre compostos poliaromáticos pesados [112,140,141], embora o grau de aromaticidade dependa do zeólito.

O coque insolúvel apresenta-se sobre o zeólito com a forma de partículas negras e a sua natureza e localização podem ser obtidas por microscopia electrónica ou espectroscopia electrónica de perda de energia (EELS), como se referiu no ponto anterior.

Assim, por exemplo, verifica-se que no zeólito ZSM-5 coqueificado a temperaturas elevadas, e para baixos teores em coque, os seus cristais se apresentam envolvidos exteriormente por camadas de coque amorfo; para teores em coque mais elevados, o depósito de coque é constituído por extensas camadas aromáticas alinhadas paralelamente à superfície do catalisador, com uma estrutura pregrafítica [154,159].

Em zeólito USHY, observa-se que parte do coque insolúvel está sob a forma de filamentos muito delgados (com uma espessura de cerca de 1nm) emergentes dos microporos do zeólito [154], o que vem confirmar que o coque insolúvel resulta do crescimento de moléculas de coque solúvel retidas nos poros. A estrutura destes filamentos é linear e poliaromática.

Genericamente podemos, então, concluir que a formação de coque sobre catalisadores zeolíticos é uma reacção que apresenta selectividade de forma ou seja, depende da estrutura porosa do zeólito. Depende também de outros factores como, por exemplo, da natureza dos reagentes, das condições operatórias e das características dos centros activos do zeólito.

Um estudo efectuado com propeno a várias temperaturas e sobre três zeólitos diferentes, HY, HZSM-5 e HM (H-Mordenite), mostra que, para baixas temperaturas e para o primeiro zeólito, o propeno ocasiona a formação de oligómeros muito ramificados que se transformam directamente em coque a temperaturas superiores a 200 °C. Os restantes zeólitos, a baixas temperaturas ocasionam a formação de oligómeros; a temperaturas superiores a 200 °C e no zeólito HZSM-5 os oligómeros produzem

compostos aromáticos simples, enquanto que, no caso da mordenite estes compostos se formam a 250 °C e, para temperaturas superiores se obtêm compostos com elevado grau de aromaticidade e ainda coque [160 - 162].

Aparentemente, as moléculas de coque formam-se no interior dos poros dos zeólitos e o coque que se apresenta na superfície resulta do "transbordar" do excesso de coque presente nas cristalites [152, 158].

Quanto à retenção das moléculas de coque dentro dos poros dos zeólitos, verifica-se que a baixas temperaturas o coque se forma de início dentro dos poros, bloqueando as suas entradas; conforme a quantidade de coque vai aumentando dá-se também a supressão de alguns centros activos por deposição dos precursores de coque.

Para temperaturas de reacção mais elevadas as moléculas de coque ficam presas no interior das cavidades ou nas intersecções dos canais e o mecanismo de desactivação predominante é a supressão de centros activos [112, 157].

1.5.3. Modos de Desactivação

Considera-se em geral que os depósitos de coque afectam a actividade dos catalisadores porosos devido a dois processos diferentes :

(i) por envenenamento dos centros activos, resultante da adsorção de moléculas de coque nos centros, e

(ii) por bloqueamento progressivo dos poros, que dificulta, ou mesmo impede, o acesso dos reagentes aos centros activos.

Contudo, como se referiu atrás, as moléculas dos componentes do coque são muito pouco básicas e, a temperaturas relativamente elevadas, não ficam retidas nos centros ácidos; assim sendo, a desactivação não resultará do envenenamento dos centros activos ácidos do catalisador mas apenas do bloqueamento do acesso dos reagentes a esses mesmos centros.

A estrutura porosa dos zeólitos determina, em larga medida, o efeito desactivante do coque que depende, obviamente, da sua localização no interior das cavidades zeolíticas ou nas intersecções de canais ou, ainda, na superfície exterior da estrutura porosa.

Enquanto que o efeito desactivante do coque depende muito do tipo de zeólito presente no catalisador, a desactivação deste ocorre independentemente do zeólito e segundo três formas diferentes, conforme o seu conteúdo em coque [121]:

- (1) - limitações do acesso das moléculas de reagentes aos centros activos
- (2) - bloqueamento do acesso aos centros activos existentes nas cavidades (ou nas intersecções de canais) onde estão localizadas as moléculas de coque
- (3) - bloqueamento do acesso aos centros activos do volume interno de poros: por bloqueamento de canais ou por bloqueamento do acesso às cavidades (ou intersecções de canais) onde não há moléculas de coque.

O modo de desactivação referido em (1) ocorre, provavelmente, em todos os zeólitos mas apenas quando o seu teor em coque é tão baixo que nem sempre é possível observar o seu efeito. Neste caso, as moléculas de coque são ligeiramente maiores do que as aberturas dos poros e ficam então bloqueadas nas intersecções de canais. Contudo, estas moléculas, sendo de tamanho inferior ao das intersecções de canais e muito pouco básicas podem movimentar-se para as intersecções, limitando, mas não bloqueando, o acesso dos reagentes aos centros ácidos [112, 121].

No segundo caso, o volume acessível às moléculas de reagentes é praticamente igual ao volume das cavidades ou das intersecções dos canais do zeólito, onde se encontram as moléculas de coque, pelo que fica bloqueado o acesso aos centros activos. É este modo de desactivação que predomina nos zeólitos com conteúdos médios de coque [112].

O modo de desactivação referido em (3) verifica-se para altos teores em coque e, principalmente, em zeólitos sem canais interligados (HMOR, por exemplo) ou com cavidades com aberturas muito pequenas (como o zeólito HERI). No primeiro caso a desactivação ocorre por bloqueamento dos canais por moléculas de coque e, no segundo caso, devido à formação de moléculas de coque (ou precursores) nas cavidades próximas da superfície externa, seguida pela deposição de moléculas de coque na superfície [112].

As Figuras 1.19 a 1.22 mostram estes três modos de desactivação para catalisadores com diferentes tamanhos de poros.



Figura 1.19 - Modos de desativação de um zeólito com canais independentes (Mordenite) [112] .

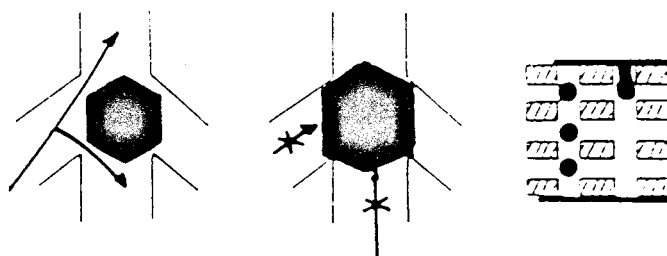


Figura 1.20 - Modos de desativação de um zeólito com canais interligados e sem cavidades (ZSM-5) [112] .

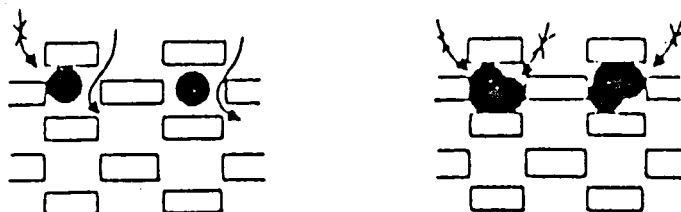


Figura 1.21 - Modos de desativação de um zeólito com cavidades e com aberturas pequenas (HEFI) [112] .

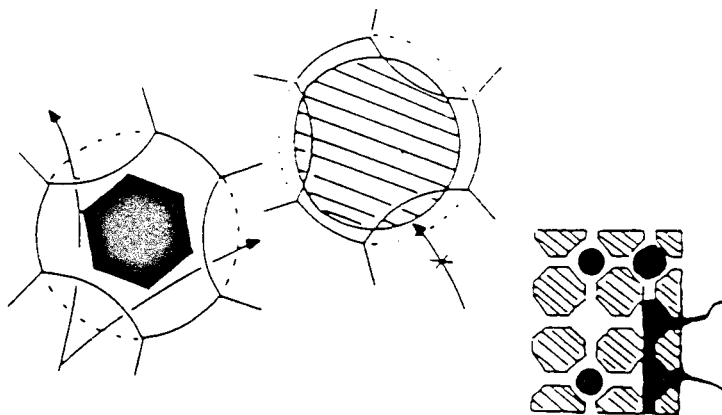


Figura 1.22 - Modos de desactivação de um zeólito com cavidades de grandes aberturas e interligadas (USHY) [112].

O teor em coque a partir do qual o modo de desactivação varia depende muito da estrutura porosa do zeólito. Assim, por exemplo, o bloqueamento dos poros em zeólitos com grandes cavidades de pequenas aberturas, ou zeólitos em que as moléculas se difundem numa só direcção, ocorre para teores em coque muito baixos.

Na Figura 1.23 [112] mostra-se a variação da actividade residual (A_R) de diversos zeólitos no "cracking" de n-heptano em função de ΔC - diferença entre a percentagem de coque determinada e a percentagem de coque após dois minutos de reacção. Pode observar-se que a "toxicidade" do coque, expressa em gramas de zeólito desactivado por grama de coque, e tomando como referência o zeólito HZSM-5, é cerca de 40 vezes maior em HERRI, 15 vezes maior na mordenite e ainda o triplo no zeólito USHY.

O efeito desactivante do coque torna-se mais evidente se a coqueificação é muito rápida; neste caso, as moléculas de coque formam-se e depositam-se na superfície externa das cristalites do zeólito e vão bloquear a difusão das moléculas de reagentes para os centros ácidos existentes no interior, com consequente desactivação imediata [113].

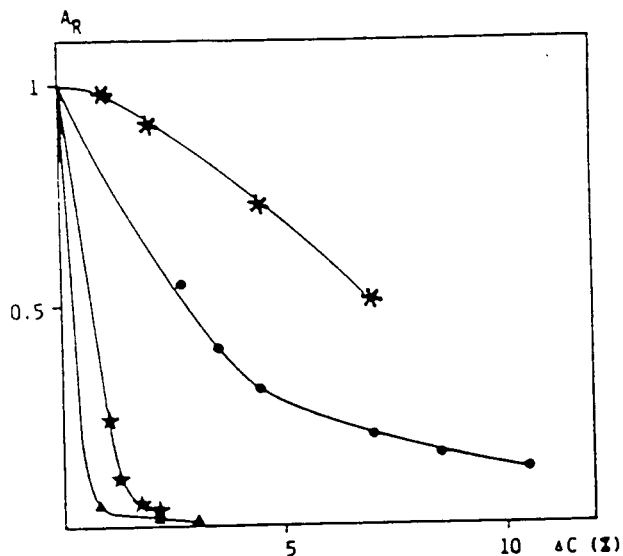


Figura 1.23 - Variação da Actividade Residual de Zeólitos (A_R) em função de ΔC . Reagentes : (*)HZSM-5; (●) USHY ; (★)HMOR ; (▲)HERI [112].

Com este tipo de bloqueamento das aberturas dos poros, uma pequena quantidade de coque é suficiente para desactivar o zeólito [160]. Este processo de desactivação é altamente provável quando as moléculas reagentes são olefinas ou outros compostos que produzem coque muito facilmente.

O modo de desactivação de um catalisador depende, finalmente, do tipo de hidrocarbonetos presentes na reacção, conforme se deduz de um estudo recente efectuado com zeólito ZSM-5 à temperatura de 475 °C e com três hidrocarbonetos insaturados diferentes; os autores observaram que, nas mesmas condições operatórias, a deposição de coque se verificava em pontos distintos do zeólito (superfície externa e/ou volume interno de poros) com resultados distintos na desactivação consequente [125].

A desactivação de um catalisador pode também depender da estrutura do coque formado. Camadas de coque amorfo depositadas sobre um catalisador com zeólito HZSM5, por exemplo, ainda permitem a entrada de moléculas de reagentes e saída das moléculas dos produtos da reacção. Contudo, se o coque depositado apresenta uma estrutura com elevado grau de cristalinidade, as entradas dos canais ficam bloqueadas não permitindo o acesso das moléculas dos reagentes [159].

1.5.4. Regeneração

A técnica mais habitual de regeneração de catalisadores coqueificados é a oxidação dos depósitos carbonosos, usando-se em geral a sua combustão com ar ou com uma mistura de ar e um gás inerte, de modo a baixar a concentração de oxigénio e evitar que uma temperatura demasiadamente elevada danifique o catalisador.

O método de regeneração utilizado depende de vários factores, que incluem a sensibilidade do catalisador às temperaturas elevadas, ao vapor ou ao dióxido de carbono, o tipo de reactor usado no processo, a aptidão para a remoção do calor gerado durante o processo de regeneração, etc.

No processo de "cracking" catalítico em leito fluidizado, FCC, em face da rápida coqueificação do catalisador, a sua regeneração é efectuada continuamente. Nestas unidades de FCC o calor gerado pela combustão do coque é utilizado para compensar a endotermicidade das reacções de "cracking", para vaporizar a carga, elevar a sua temperatura até à temperatura da reacção, etc.

Contudo, a combustão do coque não apresenta apenas as vantagens referidas, pois o catalisador, submetido a elevadas temperaturas na presença de vapor de água, sofre alterações da sua estrutura porosa (sinterização) e não consegue recuperar a actividade inicial. A escolha das condições operatórias é, pois, muito importante para limitar os efeitos nocivos que o vapor de água produzido na regeneração tem sobre o catalisador [113].

A remoção do coque pode também, em certos casos, ser efectuada por tratamentos não oxidativos como a desorção em vácuo, solubilização por solventes ou tratamento em atmosfera de hidrogénio [130].

Os mecanismos da oxidação do coque depositado sobre vários zeólitos tem sido estudado recentemente por alguns investigadores [160,163-166] com resultados satisfatórios para a compreensão desta reacção.

A temperatura necessária para a reacção de oxidação pode também depender da quantidade de coque depositado no catalisador, observando-se que para um zeólito HY com baixos teores em coque (apenas 5 %) a oxidação pode iniciar-se a 250 °C, embora só se complete para temperaturas superiores a 450°C. Quando o conteúdo em coque é

mais elevado, a oxidação só se inicia a temperaturas da ordem dos 350 °C [137].

No coque podem existir quantidades apreciáveis de hidrogénio e, sendo assim, a sua remoção verifica-se preferencialmente nas primeiras etapas da regeneração. Se algum depósito apresentar estrutura polimérica, pode ser decomposto e volatilizado nos poros sendo os produtos posteriormente queimados no exterior dos poros.

Assim, verifica-se que para qualquer zeólito e independentemente do seu conteúdo em coque, a oxidação das moléculas de coque começa pelos seus átomos de hidrogénio, com formação de intermediários oxigenados (idênticos aos observados na oxidação homogénea de hidrocarbonetos aromáticos).

Os compostos oxigenados são, em geral, cetonas, aldeídos, anidridos, compostos fenólicos, etc e foram identificados por oxidação parcial de zeólitos coqueificados [137].

Imediatamente a seguir, estes compostos intermediários oxigenados decompõem-se produzindo apenas dióxido de carbono e água, se a temperatura de oxidação aumentar lentamente. Contudo, quando a temperatura da regeneração sobe muito rapidamente, observa-se a formação de quantidades apreciáveis de monóxido de carbono que, em princípio, deve resultar da decomposição térmica dos intermediários oxigenados [121].

Verifica-se também que as razões entre as quantidades de monóxido e dióxido de carbono observadas na oxidação de diferentes zeólitos coqueificados são diferentes, o que parece indicar um papel importante da estrutura porosa dos zeólitos no processo de regeneração [125].

A velocidade de oxidação do coque depende um pouco do conteúdo do catalisador em coque, mas depende sobretudo do tipo de zeólito empregado. Como as diferenças observadas na oxidação do coque depositado em catalisadores diferentes não são explicadas pela composição ou pela localização do coque, pode confirmar-se que as diferenças observadas derivam da estrutura dos poros do zeólito.

Poderia então concluir-se que, tal como a deposição de coque e a desactivação, a regeneração dos catalisadores por oxidação do coque é um processo que apresenta selectividade de forma [137].

Contudo, investigações mais recentes parecem apontar para o facto de não ser a estrutura porosa dos zeólitos o parâmetro determinante para a velocidade da oxidação do coque, mas sim a densidade dos centros

ácidos ; quanto maior fôr a densidade dos centros ácidos mais rápida se apresenta a reacção de oxidação do coque.

Como intermediários da oxidação do coque existente em zeólitos ácidos podem estar envolvidos catiões radicalares formados por reacção de oxigénio molecular com moléculas de coque adsorvidas nos centros ácidos protónicos [113].

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. INTRODUÇÃO

Os estudos cinéticos foram realizados à pressão atmosférica num conjunto constituído por uma microbalança e reactor associado, forno e programador de temperatura e, ainda, um sistema de doseamento e alimentação dos diversos gases reagentes, sendo a temperatura e as variações de peso registadas continuamente.

O esquema da instalação está representado na Figura 2.1.

A análise térmica dos depósitos de coque, bem como a desorção térmica de aminas foi realizada por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Para a caracterização do catalisador determinou-se a sua área específica por adsorção de azoto e realizaram-se algumas observações morfológicas por microscopia electrónica de varrimento.

A actividade do catalisador foi determinada num reactor tubular, com análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa *on-line*.

Fez-se ainda a análise elementar (C e H) de amostras de catalisador virgem e após deposição de coque a diversas temperaturas.

Nas secções seguintes faz-se uma descrição mais pormenorizada do equipamento e materiais, bem como dos métodos experimentais usados.

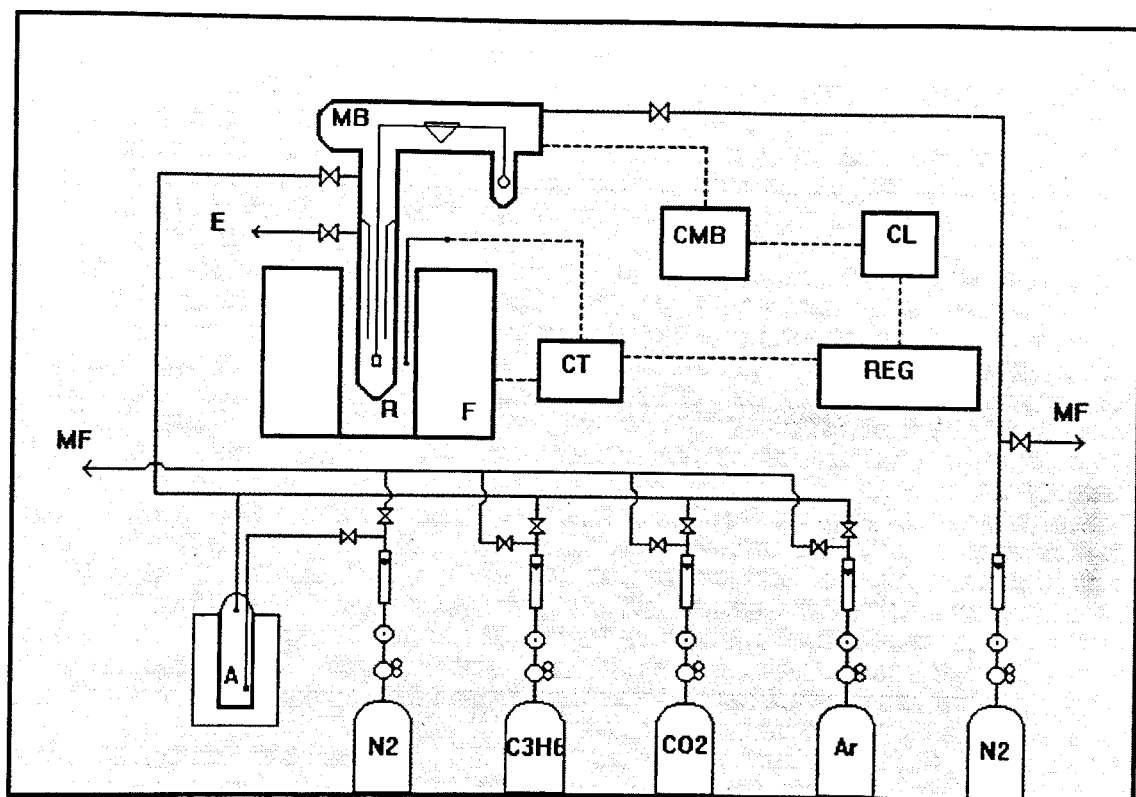


Figura 2.1 - Esquema da instalação

LEGENDA

MB - Microbalanço
 CMB - Controlo da Microbalanço
 CT - Controlador de Temperatura
 R - Reactor
 MF - Medidor de Fluxo
 A - Saturador

T - Termopar
 F - Forno
 REG - Registor
 CL - Caixa de Ligação
 E - Escape

2.2. EQUIPAMENTO

2.2.1. Microbalança e Reactor

Os ensaios cinéticos de deposição e gasificação de coque foram realizados numa microbalança C.I. Electronics MK 2B com um reactor tubular associado. Esta balança está dividida em duas partes distintas :

- um compartimento de pesagem onde se encontra a cabeça da balança, neste caso um recipiente de vidro pyrex com dois esmerilados cónicos B34 e onde se pode fazer o vácuo.
- a unidade de controlo, onde se pode escolher a gama de pesagem e se faz a taragem.

A cabeça da balança está ligada à unidade de controle e, para obter continuamente os registos de peso e temperatura , a um registador Hitachi , modelo 561 - 4203, através de uma interface que permite fazer a expansão de escala e amortecimento das vibrações.

A microbalança utilizada apresenta as seguintes características:

Capacidade	1g de amostra; 1g de contrapeso
Sensibilidade	0,5 %
Reprodutividade	$\pm 0,5 \mu\text{g}$

Das cinco gamas de pesagem disponíveis (de 0 - 25 μg a 0 - 100 mg) neste trabalho apenas se utilizaram duas : 0 - 2,5 mg e 0 - 10 mg .

Para suportar o catalisador utilizou-se um pequeno cesto de sílica, com cerca de 140 mg, que se suspendia do braço esquerdo da balança através de filamentos de sílica, enquanto que no braço direito se

colocava o contrapeso (pequenos fragmentos de arame de níquel ou filamentos de vidro).

O reactor associado a esta microbalança é uma modificação do "Universal Attachment" da C.I.Electronics e foi concebido para minimizar os efeitos do fluxo de reagentes gasosos sobre a amostra, bem como para evitar condensações na cabeça da balança. Na Figura 2.2 encontra-se representado este reactor, cujo volume total é de 180 cm³, e é constituído por três partes distintas :

- corpo principal, em vidro pyrex
- tubo interior, em sílica, através do qual passam os filamentos suspensores da amostra ; este tubo apresenta no topo superior um anel que isola a parte inferior do reactor do corpo principal
- tubo exterior, em sílica, unido ao corpo principal por uma ligação cónica B34 arrefecida por uma camisa de água .

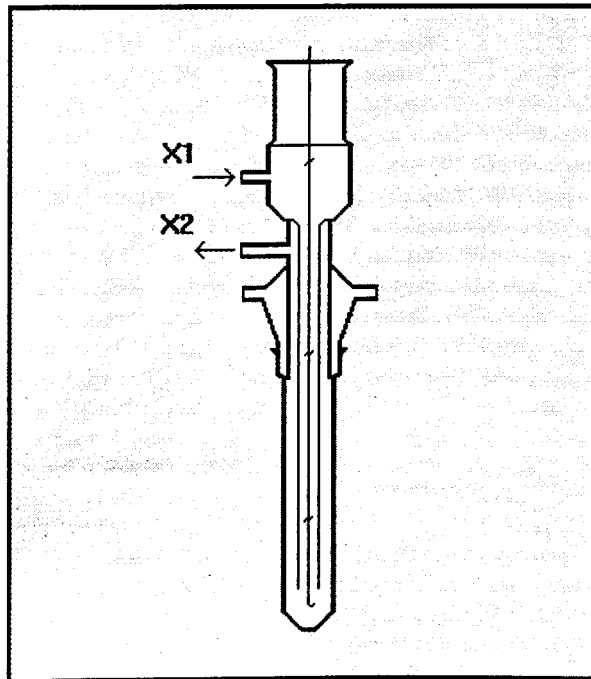


Figura 2.2 - Reactor associado à Microbalança

Os gases reactivos são admitidos por uma tubuladura lateral (X1) enquanto que o azoto entra no sistema pelo compartimento da cabeça da balança ou seja, entra no reactor pela parte superior. A mistura gasosa flui através do tubo interior, passa na zona da amostra e, após reacção química, a mistura dos produtos gasosos sobe pelo espaço entre o tubo interior e a parede do reactor, saíndo por outra tubuladura lateral (X2), o escape.

Os gases utilizados - Azoto, Dióxido de Carbono, Propeno e Ar - encontram-se em garrafas, sob pressão, e cada um deles é admitido no reactor após passagem por um manoredutor (pressão relativa de 1 bar à saída), uma válvula de agulha e um rotâmetro calibrado (Figura 2.1). A calibração dos rotâmetros foi feita medindo num fluxímetro de bolha de sabão os caudais volumétricos correspondentes a diferentes posições dos flutuadores.

As aminas usadas na determinação da acidez do catalisador, n-butilamina e 2,6-dimetilpiridina, são introduzidas no reactor na fase gasosa e por arrastamento com azoto. As aminas são colocadas em frascos borbulhadores mergulhados em gelo, onde se faz borbulhar o azoto para arrastar o vapor produzido conduzindo-o ao reactor.

Este tipo de reactor tem-se mostrado bastante satisfatório para fluxos moderados, até cerca de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, pois a circulação em contra corrente permite que haja um pré-aquecimento dos gases frios que circulam no tubo interior efectuado pelos gases quentes que sobem em direcção à saída.

Dado que as conversões dos reagentes gasosos, obtidas nas diversas experiências realizadas, foram baixas (em consequência da diluição e das pequenas quantidades de catalisador presentes) o reactor pode ser considerado diferencial.

O forno utilizado é do tipo tubular, vertical, constituído por um enrolamento de fio de Khantal (25 % Cr, 5 % Al e 3 % Co em Fe) com 0,70 mm de diâmetro, sobre um cilindro oco de cerâmica refractária com 20,5 cm de altura e 3,8 cm de diâmetro; a resistência total conseguida é de 40 ohm, podendo atingir os $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conhecido o perfil de temperatura do forno, na execução experimental, coloca-se o cesto de sílica portador do catalisador sempre na mesma posição, na zona de temperatura uniforme.

Nos ensaios isotérmicos usa-se um controlador Eurotherm, modelo 020, com acção proporcional, integral e derivativa (PID) que permite controlar a temperatura com um erro máximo de $\pm 0,5$ °C.

Nos ensaios com programação de temperatura usa-se um programador RKC, modelo PS - 962C, com programação electrónica possível para oito segmentos, podendo operar até temperaturas de 1000 °C entre 0 e 999 minutos por segmento. A precisão alcançada é de $\pm 0,5$ % para a temperatura e 0,01 % para o tempo.

Em qualquer tipo de ensaios utilizam-se termopares de cromel - alumel (10% Cr em Ni e 2 %Al em Ni), que permitem trabalhar até temperaturas da ordem dos 1000 °C. Em cada ensaio o termopar é colocado no interior do tubo do forno, junto das paredes do reactor, e exactamente à mesma altura que a parte inferior do cesto contendo o catalisador.

2.2.2. Análise Térmica

Para efectuar a análise térmica dos depósitos de coque sobre o catalisador, ou das aminas adsorvidas, utiliza-se um Termoanalizador Mettler TA 4000, que consiste num Processador TC 11 TA, unidade de controle e avaliação, e numa série de células de medida. Aplicaram-se as técnicas de DSC - calorimetria diferencial de varrimento e TG - termogravimetria, em que o fluxo calorífico e o peso da amostra, respectivamente, são medidos em condições de temperatura controlada.

O Processador TA é usado para introduzir os parâmetros dos sistemas de DSC e/ou TG e controla o forno na célula de medida. Para além disso, esta unidade adquire e armazena os dados obtidos, analisa as curvas medidas e calcula os resultados numéricos finais. Os parâmetros experimentais, as curvas medidas e calculadas bem como os resultados finais são enviados para uma impressora anexa.

O Calorímetro Diferencial de Varrimento DSC 25 é constituído por uma célula de medida equipada com um sensor standard de alta sensibilidade, e tem uma resolução digital do fluxo calorífico de, aproximadamente, 900 pontos por mW e uma gama de medida de ± 17 mW.

A amostra a analisar é colocada num cadinho de alumínio (para temperaturas até 600 °C) com um volume de 40 μ l e deve ser preparada de forma a reduzir a resistência térmica do sensor, evitando gradientes de temperatura na amostra e a consequente dispersão do sinal do DSC. Na célula de medida deve ser usado um gás de purga, para retirar o oxigénio atmosférico e evitar uma indesejável oxidação da amostra, e ainda para assegurar a remoção de gases e vapores formados durante a análise na célula.

O sistema termogravimétrico, TG 50 / M3-TG, consiste numa termobalança e num forno controlado por um processador. A quantidade de amostra a utilizar deve ser tão pequena quanto possível para que a sua temperatura seja uniforme e o seu contacto com a atmosfera envolvente seja mais fácil, do que resulta uma reacção mais rápida e reproduzível. As amostras são normalmente colocadas em cadinhos de alumina com um volume de 0,07 ml ou de alumina com um volume de 0,15 ml. Dado que a atmosfera gasosa que envolve a amostra tem grande influência na análise TG, deve usar-se gás de purga para retirar gases ou vapores indesejáveis na célula de medida.

2.2.3. Determinação de Área Específica

A superfície específica (BET) de amostras de catalisador virgem, regenerado e exausto foi determinada num analisador Micromeritics 2200 A, por adsorção de azoto a 77 K. Este aparelho permite determinar áreas específicas com valores entre 0,5 e 1500 m^2/g , com uma precisão de $\pm 3\%$ e uma reprodutibilidade de $\pm 0,5\%$, fazendo apenas uma medida de adsorção (método do ponto único).

2.2.4. Análise Elementar

Para a determinação do conteúdo em carbono e hidrogénio do catalisador virgem e do catalisador após reacção com propeno a diversas temperaturas utilizou-se um Analisador Elementar CHNS-O , Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108. Este aparelho permite a determinação de qualquer um dos elementos indicados numa gama de medidas entre 10 e 100 ppm, com uma precisão absoluta de 0,3 % .

2.2.5. Estudo Microestrutural

Fizeram-se algumas observações morfológicas do catalisador virgem e do catalisador após deposição de carbono num Microscópio Electrónico de Varrimento Jeol JSM - 35C existente no CEMMUP (Centro de Metalurgia e Ciência dos Materiais da Universidade do Porto) que permite uma gama de ampliações de 10 a 180000 vezes e com o qual se podem obter imagens topográficas com resoluções da ordem dos 10 nm. Acoplada ao microscópio existe uma sonda de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia.

2.2.6. Actividade Catalítica

Os ensaios de actividade catalítica do catalisador foram efectuados numa instalação existente no Instituto Superior Técnico , constituída por um reactor tubular dinâmico isotérmico de leito fixo, em vidro pyrex, colocado num forno associado a um controlador do tipo PI, com análise dos produtos gasosos *on-line* num cromatógrafo Perkin-Elmer Sigma 300 e um integrador Shimadzu, modelo CR - 3A .

2.3. MATERIAIS

2.3.1. Catalisador

O catalisador industrial de FCC usado neste estudo foi produzido pela Akzo Chemicals BV, com a designação KOB 617 3AX .

Da sua composição química pode destacar-se:

29,9 0 % Al_2O_3

0,66 % TiO_2

0,18 % Na

0,40 % SO_4

1,44 % TR_2O_3 , sendo TR terras raras como Lantânio ou Cério

Algumas características físicas, fornecidas pela empresa fabricante :

Difracometria de Raios X (%) = 29,2

Massa Específica Absoluta (kg/m^3) = 760

Volume de Poros (ml/g) = 0,29

Efectuaram-se também alguns ensaios sobre amostras do mesmo catalisador de FCC regenerado e exausto, provenientes da Refinaria de Paulínia, SP Brasil.

2.3.2. Gases

Os gases usados neste trabalho, fornecidos por Ar Líquido, apresentam as características mostradas na Tabela 2.1 .

Tabela 2.1 - Listagem e Pureza dos Gases Utilizados

Gás		Designação	Composição Volumétrica
Azoto	N ₂	N46	N ₂ > 99,996 % O ₂ < 3 ppm H ₂ O < 3 ppm
Propeno	C ₃ H ₆	N25	C ₃ H ₆ > 99,5 %
Dióxido de Carbono	CO ₂	N45	CO ₂ > 99,995 % O ₂ < 5 ppm H ₂ O < 10ppm N ₂ < 30ppm
Ar		Reconstituído K	O ₂ 20 - 21 % N ₂ 79 - 80 % H ₂ O < 3 ppm

2.3.3. Aminas

Na determinação da acidez do catalisador utilizaram-se duas aminas :

1) n - butilamina , $C_4H_{11}N$

Massa molar = 73,14 g / mol

Densidade (20 °C) = 0,736

Conteúdo (CG) > 99 %

H₂O < 0,2 %

2) 2,6 dimetilpiridina , C_7H_9N

Massa molar = 107,15 g / mol

Densidade (20 °C) = 0,924

Conteúdo (CG) > 99 %

2.4. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como os estudos cinéticos envolvem sempre a medição de velocidades, é importante saber se a velocidade medida corresponde efectivamente à velocidade da reacção química ou se ela é influenciada por processos de difusão, em particular de difusão externa.

Considerou-se, portanto, conveniente verificar se, nas condições operatórias geralmente utilizadas na microbalança, havia problemas de limitações difusionais externas à transferência de massa.

Para esse efeito procedeu-se a uma série de ensaios de deposição de coque sobre amostras de catalisador, por pirólise de propeno, variando o caudal de gás e a massa de catalisador, de forma a manter constante o tempo de contacto. Verificou-se que, na gama de valores usados para a massa de catalisador e caudal da mistura gasosa, não há problemas de limitações difusionais.

2.4.1. Pré - tratamento do Catalisador

Dada a pequena granulometria do catalisador de FCC estudado, o seu pré-tratamento apenas consistiu num aquecimento, durante duas horas, às temperaturas de 600 ou 900 °C, em atmosfera de azoto. indicado o seu peso permanece constante .

Após pesagem do catalisador num pequeno cesto de sílica este é suspenso na microbalança e coloca-se o tubo exterior do reactor ; tendo seleccionado a gama de pesagem pretendida faz-se o ajustamento dos contrapesos, de forma a colocar a pena do registador na posição mais conveniente (próxima da posição máxima , visto haver posterior perda de peso).

Em seguida faz-se entrar azoto pela cabeça da balança, com um caudal de 200 cm³ / min, para proceder à limpeza do reactor bem como do sistema de admissão de gases. Entretanto, o forno é colocado na posição

correcta, ou seja, de modo que o cesto de sílica se situe na zona de temperatura uniforme. O termopar é introduzido entre as paredes do reactor e do forno, à mesma altura.

Efectuada a limpeza liga-se o forno para a temperatura de pré-tratamento desejada, que se mantém durante duas horas.

2.4.2. Ensaios de Deposição de Carbono

Concluído o pré-tratamento, programa-se a temperatura desejada para o ensaio a efectuar e aguarda-se a sua estabilização, após o que se ajusta o fluxo de azoto introduzido pela cabeça da microbalança e se faz entrar no reactor o propeno, com um caudal previamente fixado. A deposição de carbono começa a processar-se imediatamente após a chegada do propeno à zona da amostra, concluindo-se o ensaio apenas quando deixa de haver variação do peso do catalisador.

2.4.3. Ensaios de Gasificação

Em geral procede-se à gasificação dos depósitos de carbono imediatamente a seguir à sua obtenção. Para isso, enquanto se ajusta a temperatura desejada efectua-se uma limpeza de todo o sistema com azoto, após o que, encontrando-se a temperatura estabilizada, se introduz no reactor o agente de gasificação (dióxido de carbono ou ar) com um fluxo previamente fixado.

Nos ensaios em que se estudou a reactividade dos depósitos de carbono com subida programada de temperatura (geralmente a 5 ou 10°C/min), a metodologia seguida foi a mesma.

2.4.4. Adsorção de Aminas

Nestes ensaios, em que se pretende estudar a acidez do catalisador, procede-se previamente ao pré-tratamento da forma descrita em 2.4.1. Enquanto se processa este tratamento, coloca-se o frasco borbulhador que contém a amina no termostato com gelo e deixa-se estabilizar a temperatura.

Concluído o pré-tratamento, ajustada e estabilizada a temperatura desejada para a adsorção da amina, fixa-se um caudal bastante baixo para o azoto a entrar pela cabeça da balança e faz-se a admissão da amina no reactor pela tubuladura lateral, arrastada por uma corrente de azoto com um caudal previamente estabelecido. A adsorção da amina é imediata e o ensaio decorre até se obter um peso de catalisador constante.

2.4.5. Ensaios Termogravimétricos

Nos ensaios efectuados no Calorímetro Diferencial de Varrimento, DSC 25, para estudo do catalisador após deposição de carbono ou adsorção de aminas, as amostras, provenientes da microbalança, são colocadas em pequenos cadinhos de alumínio, pesadas e os cadinhos são cobertos (e selados) por uma tampa perfurada; em geral, a tampa é furada antes de ser colocada e selada ao cadinho para evitar a sua deformação.

Em todas as medições usa-se um cadinho de referência, de forma e dimensões idênticas ao da amostra a analisar, com igual quantidade de catalisador pré-tratado à mesma temperatura.

Após a inserção dos dois cadinhos na célula de medida procede-se a uma purga durante cerca de 5 minutos por uma corrente de azoto com um fluxo de $100 \text{ cm}^3 / \text{min}$ à temperatura inicial. Durante o ensaio usa-se, em geral, um fluxo de azoto de $50 \text{ cm}^3 / \text{min}$.

Nos ensaios efectuados na Termobalança as amostras, com cerca de 10 mg, são colocadas em cadinhos de alumina com um volume de $0,07 \text{ cm}^3$. Usa-se um fluxo constante de gás, em geral $200 \text{ cm}^3 / \text{min}$, para obter um sinal com pouco ruído.

2.4.6. Ensaios de Microactividade

Os ensaios de microactividade realizam-se por reacção de uma mistura gasosa sobre amostras de catalisador, num reactor contínuo, isotérmico e de leito fixo.

O efluente gasoso do reactor passa através de um circuito de amostragem de gases que, periodicamente, injecta amostras num cromatógrafo de fase gasosa; os cromatogramas são tratados num integrador que, após cálculo de áreas, envia os dados mais relevantes para um microcomputador, para posterior processamento.

2.4.7. Análise Elementar

A determinação da composição elementar de amostras de catalisador e de coque é executada num Analisador Elementar CHNS - O sobre amostras preparadas previamente na microbalança: pré-tratamento a 600°C durante duas horas, seguido de reacção de pirólise de propeno a diversas temperaturas.

As amostras são colocadas na estufa, a 100°C , imediatamente após a sua retirada da balança, devendo efectuar-se a pesagem da amostra a analisar mais rapidamente possível.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.1.1. Determinação da área específica

No analisador Micromeritics 2200 A determinou-se a área específica de várias amostras de catalisador virgem e de catalisador submetido, durante duas horas, a aquecimentos prévios a 600 e a 900 °C, designados, respectivamente, por (C 600) e (C 900).

Analisaram-se ainda algumas amostras do mesmo catalisador de FCC regenerado e exausto, provenientes de uma refinaria. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

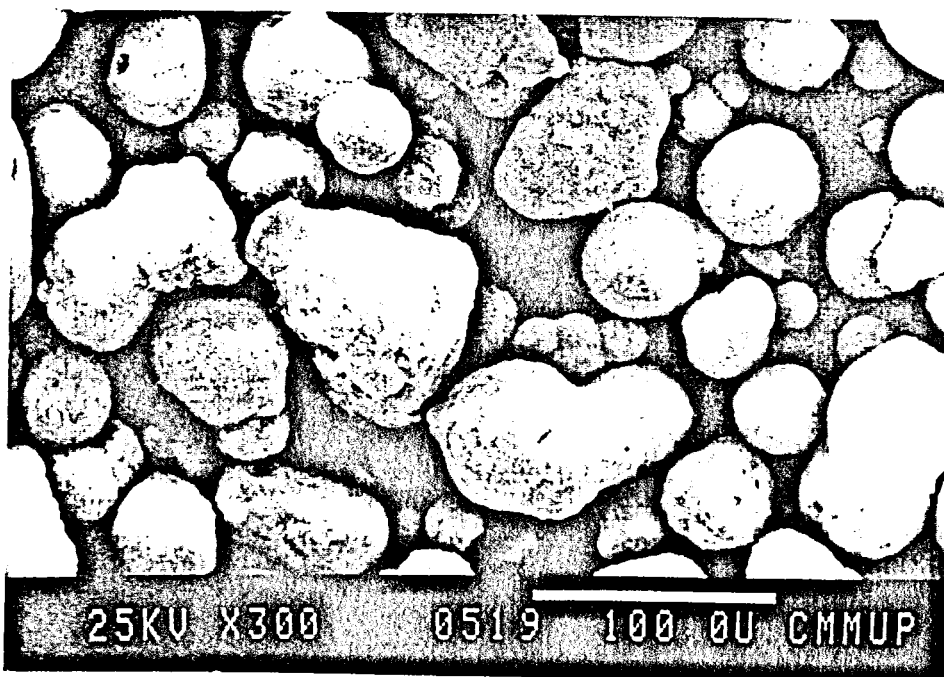
Tabela 3.1 - Áreas específicas dos catalisadores de FCC (m² / g)

Catalisador	C Virgem	C (600)	C (900)	Regenerado	Exausto
S (m ² / g)	200	199	191	148	151

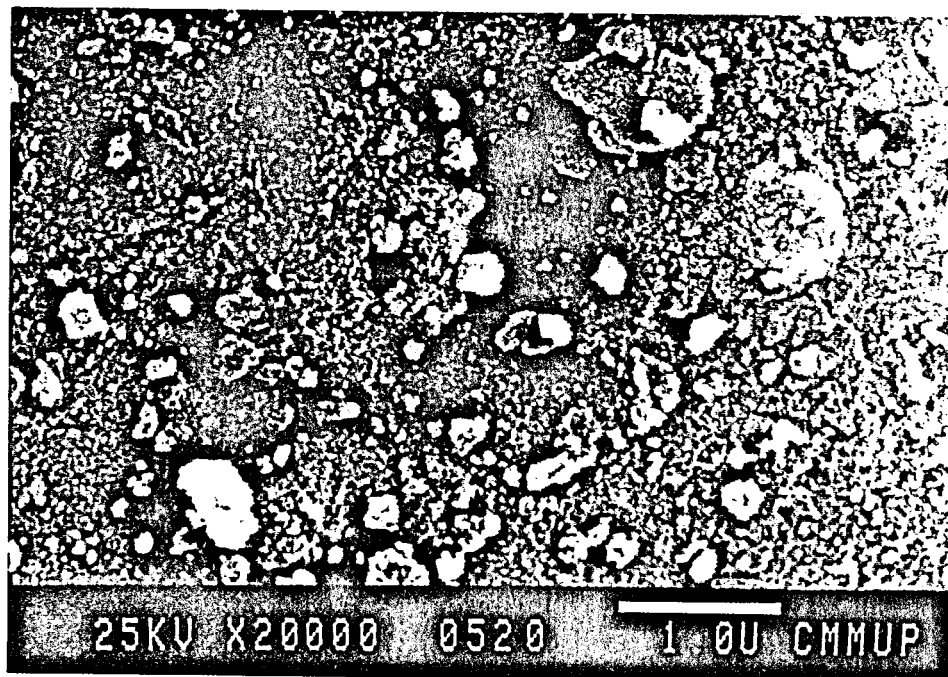
3.1.2. Observação no Microscópio Electrónico

A observação de amostras de catalisador virgem no microscópio electrónico mostra-nos grãos de diversos tamanhos, com uma superfície irregular, conforme se pode observar na Fotografia 1. As partículas de maiores dimensões apresentam-se como aglomerados de outras partículas mais pequenas, com diâmetro inferior a 0,1 microns, e com uma textura muito fina; a Fotografia 2 corresponde à observação da superfície de uma das partículas de maiores dimensões.

A análise da composição química destas amostras indica quantidades apreciáveis de silício e alumínio e, ainda, lantânio.



Fotografia 1 - Aspecto geral do catalisador



Fotografia 2 - Aspecto da superfície de uma partícula de catalisador

3.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEPOSIÇÃO E GASIFICAÇÃO DE COQUE

3.2.1. Ensaio Preliminares

3.2.1.1. Pré - Tratamento

Tendo-se constatado nos primeiros ensaios que o catalisador perdia peso quando aquecido, foi necessário submeter as amostras de catalisador a um tratamento térmico em atmosfera de azoto antes de proceder a qualquer estudo.

Realizaram-se ensaios com subida programada da temperatura, com uma velocidade de 10 °C / min, em atmosfera de azoto, com um caudal de 200 cm³/min. Na Figura 3.1 representa-se a evolução do peso da amostra de catalisador com o aumento de temperatura; nesta figura pode observar-se que a perda de peso da amostra se verifica essencialmente em duas zonas distintas de temperatura: entre 100 e 150 °C e, de novo, entre 400 e 500 °C. Para temperaturas superiores a 500°C não se verifica posterior perda de peso, sendo a percentagem da perda total de cerca de 12 -13 %.

Tendo obtido estes resultados, chegou-se à conclusão de que todos os estudos a efectuar sobre este catalisador deveriam ser precedidos de um aquecimento das amostras, em atmosfera de azoto, durante duas horas e a uma temperatura não inferior a 600 °C.

Para além da perda de água adsorvida, que deverá ocorrer no primeiro período da perda de peso, durante o aquecimento verificam-se algumas modificações estruturais dos compostos que constituem o catalisador, em particular do zeólito HY. Sabe-se efectivamente que quando um zeólito deste tipo é aquecido a temperaturas superiores a 400 °C perde grupos hidroxilo ligados aos átomos de alumínio, com a resultante formação de alumínio tricoordenado e a eliminação de moléculas de água [8,66,167].

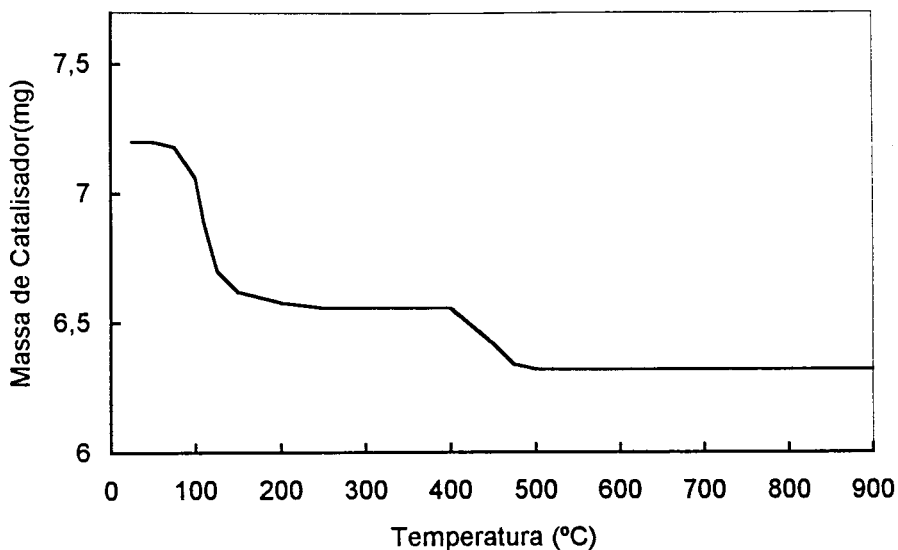


Figura 3.1 - Perda de peso do catalisador devida à subida de temperatura

3.2.1.2. Definição das Condições Experimentais

Realizou-se um conjunto de ensaios preliminares com o objectivo de definir um protocolo experimental adequado. Em particular, estudou-se o efeito da massa de catalisador colocada no cesto e do caudal de gás, pois dada a geometria do reactor é necessário assegurar que a deposição de coque ocorre sem limitações difusionais externas. Com efeito, se a massa de catalisador for excessiva, só as camadas superficiais estarão em contacto com o gás, já que este não é forçado a atravessar o leito.

De acordo com resultados anteriores sabe-se que a massa de catalisador não deve exceder cerca de 10 miligramas e, efectivamente, o conjunto de ensaios (n^{os} 11,15,52,60,67,70-72), referidos adiante, comprovam este resultado. Em particular, quando a massa de catalisador é superior a 30 miligramas observa-se um decréscimo apreciável na velocidade de coqueificação.

Para verificar a ausência de limitações externas à transferência de massa realizaram-se alguns ensaios em que se manteve o tempo de contacto constante, mas variando simultaneamente a massa de catalisador e o caudal de gás.

Assim, para um tempo de contacto igual a $0,04 \text{ mg} \cdot \text{min} / \text{cm}^3$ e uma temperatura de 500°C , registaram-se as velocidades iniciais de deposição de coque, expressas em $\text{mg} / \text{min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}$, em função do caudal utilizado.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.2 e pela sua análise pode concluir-se que usando amostras de catalisador com uma massa superior a 7 miligramas e um caudal da mistura gasosa de cerca de 250 centímetros cúbicos por minuto, a velocidade inicial se mantém constante, o que corresponde à ausência de limitações difusionais externas à transferência de massa.

Tabela 3.2 - Deposição de coque sobre amostras de catalisador, com tempo de contacto constante

Massa Cat.(mg)	2,5	5,1	7,5	10,1	11,1	12,5
Caudal(cm^3/min)	62,5	125	187,5	250	277,5	312,5
Velc. inic. ($\text{mg}/\text{min} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}$)	0,014	0,015	0,017	0,017	0,017	0,017

Na sequência destes ensaios preliminares definiram-se as seguintes condições experimentais standard :

Pré-tratamento	- 2 horas a 600°C , atmosfera de azoto ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$)
Alimentação	- 20 % de propeno e 80 % de azoto (percentagem em volume)
Caudal total	- $250 \text{ cm}^3 / \text{min}$ (a P e T ambientes) , ou seja, $0,625 \text{ mol/h}$
Catalisador	- massa cerca de 10 mg.

A partir destas condições standard realizaram-se ensaios para determinação do efeito da temperatura de reacção, composição da mistura gasosa e temperatura do pré-tratamento mantendo constantes, em cada caso, as restantes variáveis.

3.2.2 Deposição de Coque

Na gama de temperatura de reacção investigada (50°C a 500 °C) verificou-se que a deposição de coque se processava sempre segundo curvas como as apresentadas na Figura 3.2 , para reacções de deposição de coque efectuadas a 300, 400 e 500 °C, onde se representa a variação da percentagem total de coque (% Coque) com o tempo.

Após um curto período de tempo, correspondente ao tempo necessário para a chegada da mistura gasosa reagente à zona da amostra, na parte inferior do reactor, inicia-se a deposição de coque, observando-se que a sua velocidade diminui muito rapidamente com o tempo (em média, após 5 minutos de reacção a quantidade de coque depositada é cerca de 85 - 90 % da total) acabando por se anular. Isto significa que o catalisador sofre desactivação de uma forma extremamente rápida , acabando por perder a sua actividade .

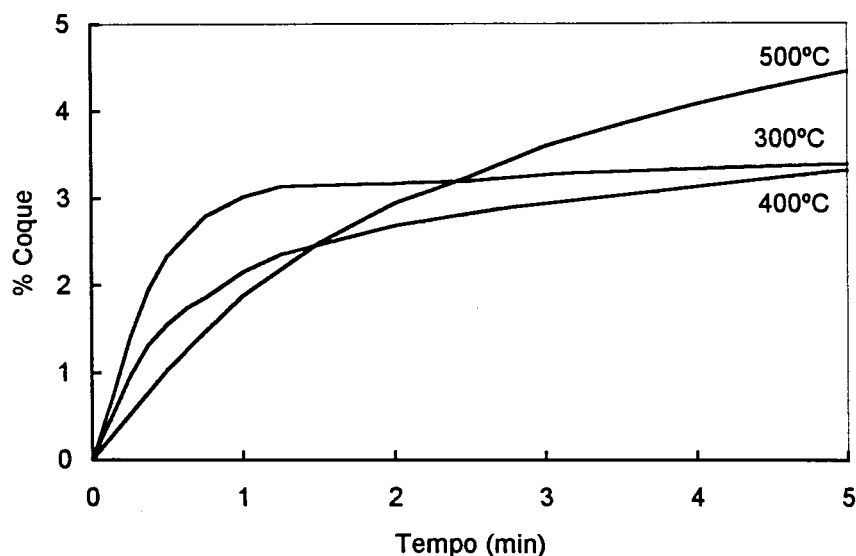


Figura 3.2 - Curvas de deposição de coque

O estudo cinético e o efeito das condições operatórias baseou-se nas velocidades iniciais, ou seja, nas velocidades máximas.

Na Tabela 3.3 apresentam-se as condições experimentais usadas em alguns ensaios efectuados neste estudo - temperaturas de pré-tratamento e de reacção de deposição (T_{p-t} e T_{dep} , respectivamente), peso da amostra (w_a), caudal e composição da mistura reagente, bem como as correspondentes velocidades máximas (iniciais) de deposição de coque e a quantidade total de coque depositado, relativamente ao peso inicial da amostra (%C).

O catalisador, originalmente de cor bege muito claro, escurece após a reacção com o propeno, adquirindo uma coloração desde o cinzento claro a negro (ensaios a 100 e a 500 °C, respectivamente).

As quantidades de coque depositadas a diferentes temperaturas sobre amostras de catalisador submetidas ao mesmo pré-tratamento não apresentam diferenças apreciáveis, embora se verifique um ligeiro acréscimo com o aumento da temperatura da reacção.

Os valores de velocidade de deposição de coque não são inteiramente reprodutíveis; na Tabela 3.4 apresenta-se, para as três temperaturas de deposição mais utilizadas (300, 400 e 500 °C) a velocidade média bem como o respectivo desvio padrão.

Tabela 3.3 - Deposição de Coque sobre amostras de catalisador de FCC
Condições experimentais e resultados

Ensaio nº	w a (mg)	Tp-t (° C)	Tdep (° C)	Caudal (cm3/min)	C ₃ H ₆ (%)	Veloc. inicial (µg/mg.min)	% C
1	7,7	800	500	250	20	3,48	4,6
2	6,7	800	350	250	20	17,4	2,4
3	7	300	300	250	20	14,2	4,6
4	6,9	400	400	250	20	34,2	4,6
5	7,2	980	400	250	20	2,3	1,7
6	7,1	600	500	250	20	23,3	5,9
7	6,7	980	500	250	20	1	3
8	6,9	600	500	250	20	21,2	5,8
9	6,2	600	300	250	20	73,6	6
10	6,8	600	400	250	20	38	5,1
11	6	600	400	250	20	40,6	5,8
12	6,6	600	400	250	30	62,3	6,1
13	6,5	600	400	250	40	76,9	5,5
14	6,6	600	400	250	10	11,5	5,2
15	6,5	600	500	250	20	23,6	8,9
16	15,9	600	300	350	20	63,7	3,8
17	16	600	400	350	20	32,6	4,4
18	6,1	600	400	350	20	36,3	4,3
19	6	600	400	50	20	11,1	4,6
20	9,8	600	300	250	20	56	3,7
21	9,6	600	500	250	20	21,9	5,4
22	9,5	600	300	250	20	56,7	4,1
23	9,6	600	500	250	20	22,6	5,7
24	9,7	600	300	250	20	58,7	3,6
25	9,7	600	300	250	20	60,4	4
26	9,5	600	300	250	20	63,2	3,9
27	9,7	600	300	250	20	58,4	3,8
28	9,5	600	500	250	20	21	5,9
29	9,7	600	400	250	20	42,2	5,3
30	9,8	600	400	250	20	36,6	5,2
31	9,7	600	50	250	20	185	4,8
32	9,7	600	50	250	30	276	4,8
33	9,7	600	50	250	40	309	5
34	9,7	600	50	250	55,5	324	5,1
35	9,7	600	50	250	55,5	295	5

Ensaio nº	w a (mg)	Tp-t (° C)	Tdep (° C)	Caudal (cm3/min)	C ₃ H ₆ (%)	Veloc. inicial (µg/mg.min)	% C
36	9,8	600	500	250	20	21,5	5,8
37	9,5	600	150	250	20	178	3,9
38	9,5	600	150	250	20	160,2	3,7
39	9,5	600	300	250	20	61,8	3,8
40	9,7	600	200	250	20	109	4
41	9,5	600	400	250	20	40,6	5,3
42	9,6	600	400	250	20	37,8	5,2
43	9,6	600	400	250	20	40	5,3
44	9,9	600	400	250	20	39,2	5,1
45	9,6	600	400	250	20	38,6	5,3
46	8,5	600	100	250	20	190	6,6
47	8,3	600	100	250	20	189	5,7
48	7,5	600	300	250	20	56,3	4,6
49	9,4	600	100	250	20	210	6,5
50	9,4	600	300	250	20	56	4,2
51	9,3	900	100	250	20	22,3	4,2
52	9,1	600	400	250	20	39,2	5,8
53	9,2	900	300	250	20	15,1	1,5
54	9	900	400	250	20	4,5	1,9
55	9,3	900	400	250	20	4,7	2,2
56	9,3	600	300	250	20	69	4,3
57	9,6	900	100	250	20	10,6	3,8
58	9,8	900	300	250	20	18,4	1,5
59	9,8	900	500	250	20	3,1	4,2
60	9,4	600	500	250	20	22,6	7,3
61	9,7	600	100	250	20	186	6,2
62	9,6	600	300	250	20	56,6	4,3
63	9,6	600	400	250	20	46,1	5,2
64	9,5	600	400	250	20	40,9	5,8
65	9,7	600	400	250	20	40,1	6,8
66	137,5	600	100	250	20	45	6,4
67	137,2	600	500	250	20	3,8	6,7
68	9,9	900	200	250	20	18,2	1,7
69	9,8	600	200	250	20	94,5	3,7
70	66	600	500	250	20	7,4	5,9
71	35,5	600	500	250	20	10,5	6
72	50,8	600	500	250	20	7,5	5,9
73	61	600	400	250	20	7,9	5,2

Tabela 3.4 - Reprodutibilidade das velocidades de deposição de coque

T dep (°C)	Veloc.inicial média (µg/mg.min)	Desvio Padrão σ
300	60,6	5,4
400	40	2,3
500	22,5	1,7

3.2.2.1 - Efeito da Temperatura de Reacção

Nas condições standard de alimentação (20 % de propeno em azoto) estudou-se, em diversos ensaios, o efeito da temperatura sobre a velocidade máxima de deposição de coque (velocidade inicial); verificou-se que o aumento da temperatura da reacção se traduz numa diminuição da velocidade máxima de deposição, na gama de temperaturas estudada, ou seja, entre 100 e 500 °C . Este efeito pode ser observado na Figura 3.3 onde se representam as velocidades iniciais de deposição de coque a temperaturas entre 50°C e 500 °C em coordenadas de Arrhenius.

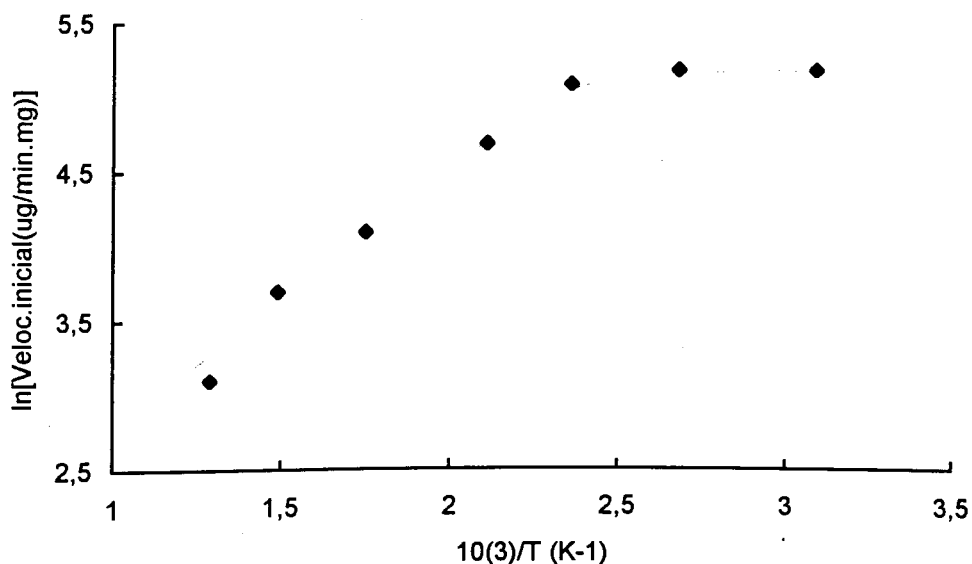


Figura 3.3 - Representação em coordenadas de Arrhenius das velocidades iniciais de deposição de coque

3.2.2.2 - Efeito da Concentração de Propeno

Para uma temperatura de reacção 400 °C , e mantendo constante o caudal total, estudou-se a dependencia da velocidade inicial de deposição de coque relativamente à concentração de propeno na mistura gasosa (variando entre 10 e 40 % , em volume), verificando-se uma cinética de 1ª ordem para a deposição do coque.

Para a reacção de formação de coque a 50 °C, efectuada em condições idênticas de caudal total e variando a concentração de propeno na mistura gasosa entre 20 e 55,5%, em volume, verifica-se uma cinética de 1ª ordem para concentrações de propeno até 30% , com tendência para estabilizar e atingir uma ordem de reacção zero para concentrações de propeno superiores.

Essa relação encontra-se expressa na Figura 3.4, onde se representa a velocidade inicial em função da concentração de propeno (escalas logarítmicas) .

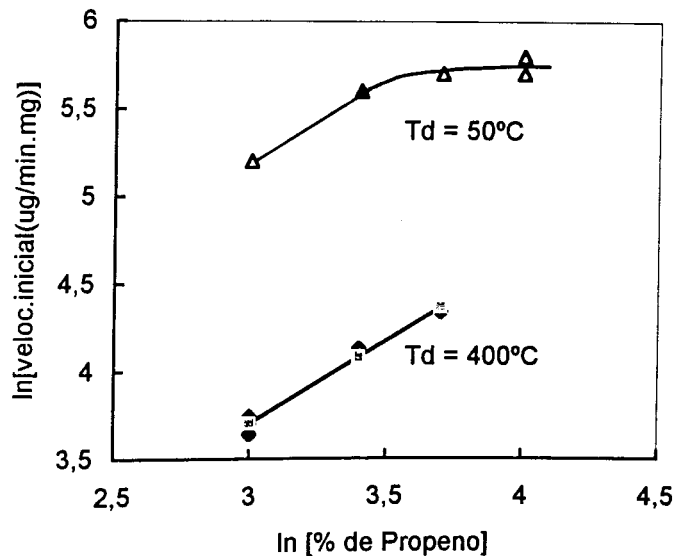


Figura 3.4 - Efeito da concentração de propeno na velocidade inicial de deposição de coque

A deposição de coque em ensaios com uma mistura gasosa mais rica em propeno apresenta uma velocidade inicial mais elevada mas a quantidade final de coque depositado não sofre alteração apreciável.

3.2.2.3 - Efeito da Temperatura de Pré - Tratamento

Efectuaram-se ensaios de deposição de coque nas condições standard sobre amostras de catalisador submetidas a temperaturas de pré - tratamento crescentes, verificando-se que, para cada temperatura de deposição (300, 400 e 500 °C), as velocidades iniciais são sucessivamente menores, conforme se pode observar na Figura 3.5 .

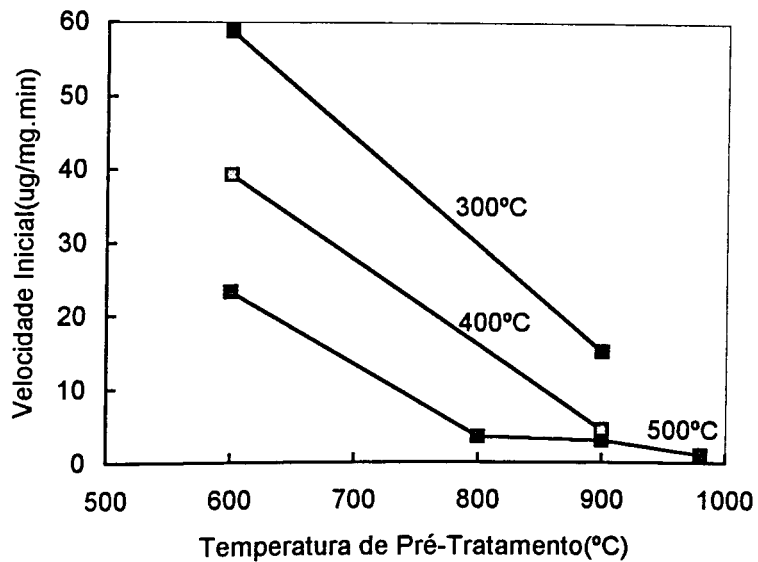


Figura 3.5 - Efeito da temperatura de pré-tratamento na velocidade inicial de deposição de coque a diferentes temperaturas

Em condições idênticas, a quantidade de coque depositado verifica-se ser, igualmente, sucessivamente menor (Figura 3.6).

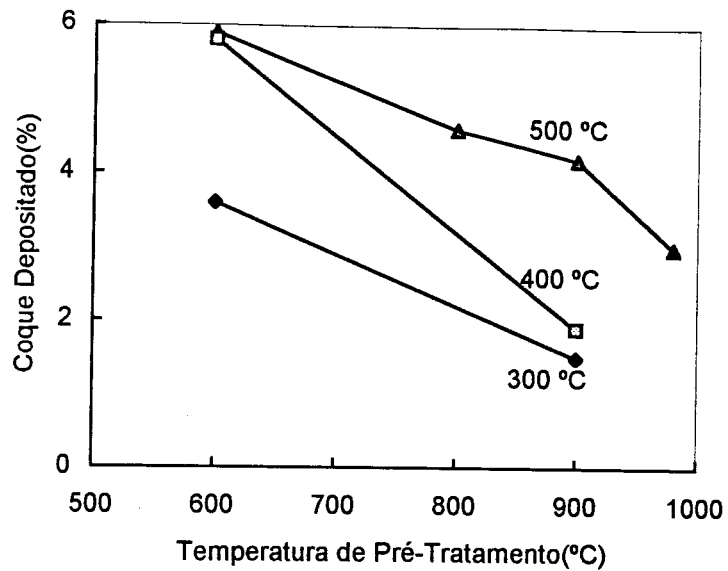


Figura 3.6 - Efeito da temperatura de pré-tratamento na quantidade de coque depositado a diversas temperaturas

3.2.3. Gasificação dos Depósitos de Coque com Dióxido de Carbono

Os ensaios de gasificação efectuaram-se sobre os depósitos de coque obtidos sobre amostras de catalisador de FCC por pirólise de propeno (20 % em azoto) tendo-se usado como agentes de gasificação dióxido de carbono e ar.

Uma vez que a velocidade de gasificação varia no decurso do ensaio (diminui continuamente) a análise cinética baseou-se nas velocidades máximas $[r_g = -(dw/dt)_{max}]$ determinadas a partir das curvas experimentais.

Para determinar a gama de temperatura mais adequada para a gasificação dos depósitos começou por se efectuar um termograma com dióxido de carbono a um caudal de $230 \text{ cm}^3 / \text{min}$ sobre uma amostra de catalisador com coque depositado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Verificou-se que a gasificação apenas se iniciava cerca dos $900 \text{ }^\circ\text{C}$, e se prolongava para além dos $990 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a que se terminou o ensaio.

Em face dos resultados observados, realizaram-se ensaios isotérmicos de gasificação a temperaturas entre 900 e $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

As curvas de gasificação apresentam o aspecto representado na Figura 3.7, onde se indica a conversão do depósito de coque em função do tempo, a partir das quais se pode observar que a velocidade máxima de gasificação ocorre no início da reacção, diminuindo depois lentamente até atingir um patamar ($r_g \cong 0$).

A Tabela 3.5 resume os principais resultados alcançados em ensaios de gasificação de coque. Verifica-se que as velocidades máximas de gasificação, expressas em $\mu\text{g}/\text{mg}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$, apresentam sempre valores bastantes baixos atingindo-se, contudo, percentagens de remoção de coque razoavelmente elevadas.

Como se pode observar também na Figura 3.7, a velocidade máxima de gasificação com dióxido de carbono aumenta com a temperatura.

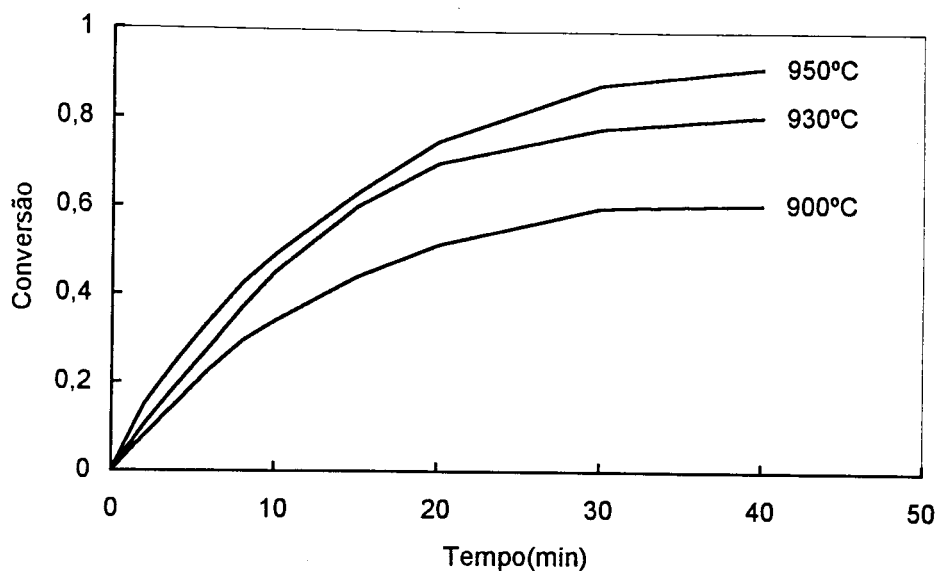


Figura 3.7 - Curvas de gasificação com dióxido de carbono de depósitos de coque obtidos a 400 °C

Tabela 3.5 - Gasificação de Depósitos de Coque com Dióxido de Carbono. Condições experimentais e resultados

Ensaio n°	wa (mg)	Tp-t (°C)	Tdep (°C)	Cdep (%)	Tgas (°C)	Caudal (cm ³ /min)	CO ₂ (%)	Vel.gasif. (µg/mg.min)	Cgas (%)
1	7,1	600	500	5,9	950	230	100	3	64,7
2	6,9	600	400	5,5	950	250	90	5,4	93,1
3	6,9	600	500	5,8	950	250	90	3,6	87,5
4	6	600	400	5,1	900	250	90	1	62,6
5	6,8	600	400	5,4	930	250	90	1,4	63,7
6	6,6	600	400	5,8	930	250	90	1,2	70
7	6,5	600	400	5,5	930	250	90	2,8	81,5
8	6,9	600	400	5,2	930	250	90	2,8	75,4
9	6,4	600	500	6,2	930	250	90	1,4	32,2

Estudou-se o efeito da temperatura de gasificação sobre depósitos de coque obtidos a 400°C estando essa relação expressa num gráfico de Arrhenius representado na Figura 3.8. A energia de activação correspondente verificou-se ser de 31,5 kJ/mol.

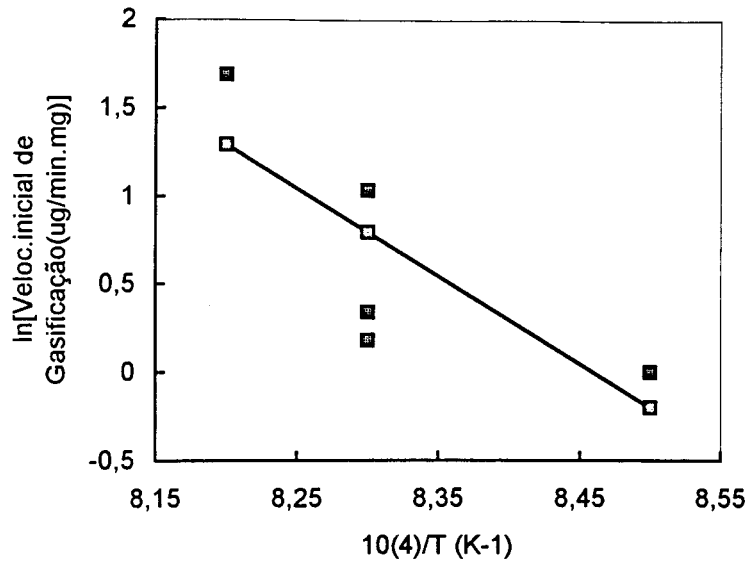


Figura 3.8 - Gráfico de Arrhenius para a gasificação com dióxido de carbono

3.2.4. Gasificação dos Depósitos de Coque com Ar

3.2.4.1. Ensaio Isotérmicos

Para determinar a gama de temperaturas mais adequada para a gasificação com ar de depósitos de coque obtidos a temperaturas superiores a 300 °C, efectuou-se primeiramente um termograma, entre 300 e 750 °C (com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min), com uma mistura gasosa com 90% de ar e 10 % de azoto, em volume, e um caudal de 230 cm³ / min.

Verificou-se que a gasificação começava a processar-se após os 400 °C e estava praticamente concluída a 600 °C.

Em face destes resultados, os ensaios isotérmicos de gasificação com ar foram efectuados entre 450 e 600 °C, apresentando-se na Figura 3.9 algumas curvas típicas de gasificação com ar de depósitos de coque obtidos a 400 °C.

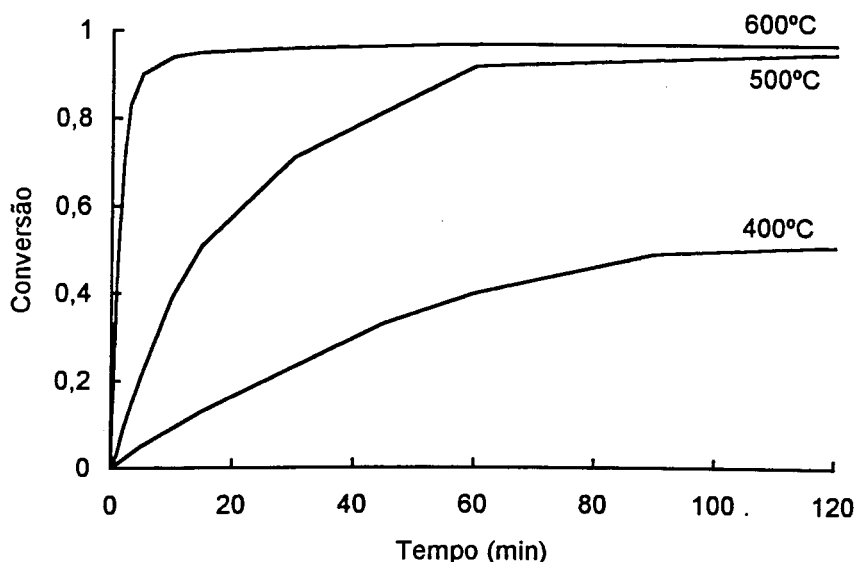


Figura 3.9 - Curvas de gasificação com ar de depósitos de coque obtidos a 400 °C

A Tabela 3.6 resume os principais resultados alcançados nos ensaios de gasificação com ar de depósitos de coque obtidos a 300, 400 e 500°C, observando-se que, como seria de esperar, a velocidade máxima de gasificação, expressa em $\mu\text{g}/\text{min.mg}_{\text{cat}}$, aumenta com a temperatura.

Repare-se que a velocidade máxima de gasificação obtida a 450 °C é extremamente baixa . A esta temperatura , após a oxidação, o catalisador continha ainda 30 - 55 % de coque, pelo que permanecia bastante escuro ; aliás, só por reacção com ar a 600 °C , após a qual a oxidação do coque era quase completa, o catalisador aparecia mais claro, em geral de côr cinzento amarelado.

Tabela 3.6 - Gasificação de Depósitos de Coque com Ar
Condições experimentais e resultados

Ensaio nº	wa (mg)	Tp-t (°C)	Tdep (°C)	Cdep (%)	Tgas (°C)	Caudal (cm ³ /min)	Ar (%)	Vel.Gasif. ($\mu\text{g}/\text{mg.min}$)	Cgas (%)
1	9,6	600	500	5,5	500	230	90	1,6	69,2
2	9,5	600	300	4,1	500	230	90	1,2	56,4
3	9,6	600	500	5,7	600	230	90	24,7	96,4
4	9,7	600	300	3,6	600	230	90	13,4	82,9
5	9,5	600	300	3,9	400	230	90	0,4	2,7
6	9,7	600	300	3,8	450	230	90	0,5	30,1
7	9,5	600	500	5,9	450	230	90	0,5	28,6
8	9,7	600	400	5,3	450	230	90	0,6	54,9
9	9,7	600	400	5,2	500	230	90	2,2	96
10	9,8	600	400	5,2	600	230	90	27,5	96,1
11	9,8	600	500	5,8	450	230	90	0,5	50,9
12	9,6	600	400	5,2	500	230	70	1,9	88
13	9,6	600	400	5,3	600	230	70	19,5	90,2
14	9,9	600	400	5,1	500	230	50	1,7	88,4
15	9,6	600	400	5,3	600	230	50	15,6	98,7
16	9,6	600	400	5,2	500	230	70	2,3	85,6
17	9,5	600	400	5,3	600	230	70	23,5	95,8

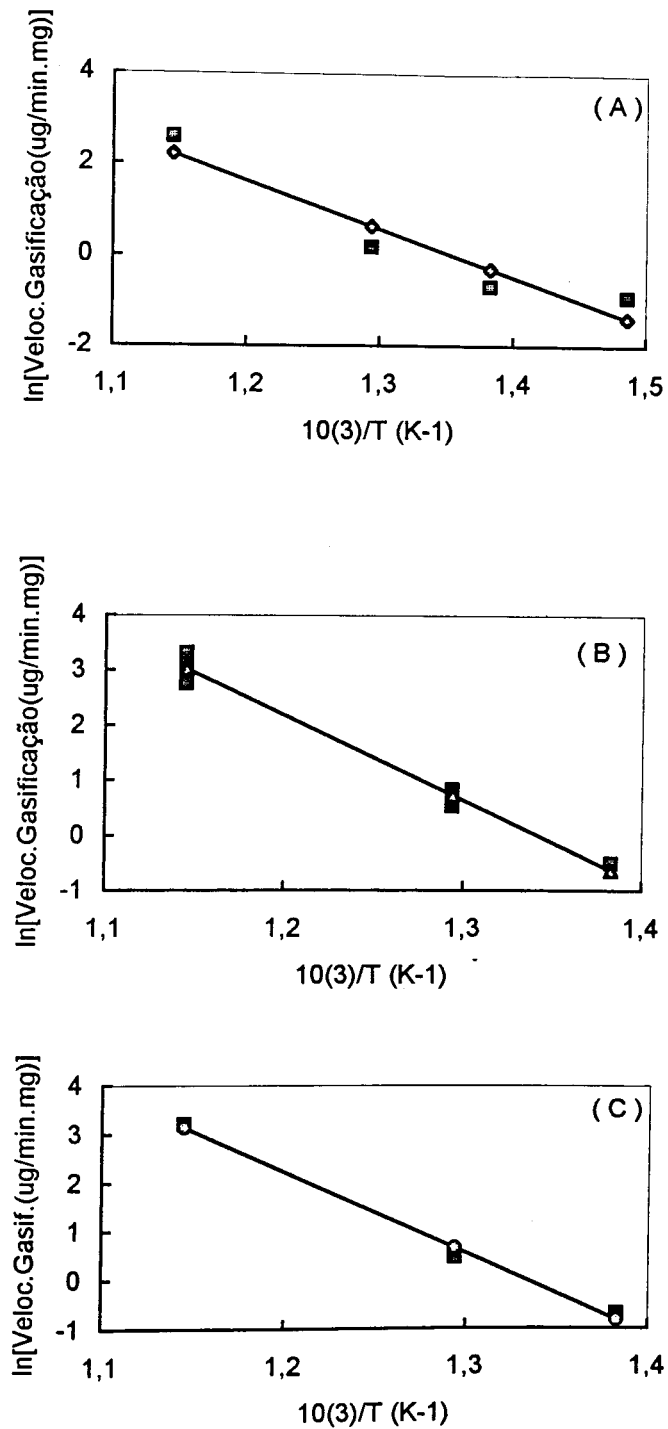


Figura 3.10 - Gráficos de Arrhenius para a gasificação com ar de depósitos de coque obtidos a 300°C (A), 400°C (B) e 500°C (C)

Na gama de temperaturas 450 - 600 °C estudou-se a relação entre a temperatura e a velocidade máxima de gasificação de depósitos de coque obtidos a diversas temperaturas ; essa relação está expressa em gráficos de Arrhenius apresentados na Figura 3.10. As energias de activação (E) correspondentes a coque depositado a diversas temperaturas (T_{coque}) são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Energias de Activação para a Gasificação de Coque com Ar

T_{coque} (°C)	E (kJ / mol)
300	114
400	135
500	155

Estudou-se, ainda, a dependencia da velocidade máxima de gasificação com a concentração de oxigénio , na gama de 10 a 18 % , para temperaturas de 500 e 600°C e sobre amostras de catalisador com coque depositado a 400°C (Figura 3.11) verificando-se ordens de reacção de 0,4 e 0,9, respectivamente.

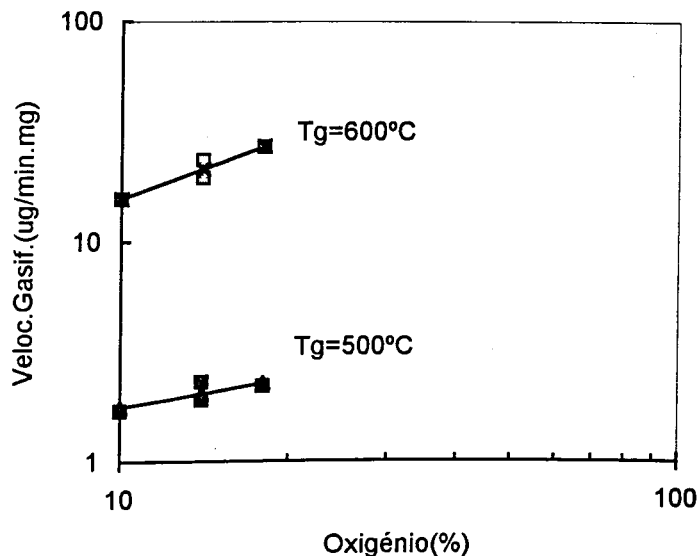


Figura 3.11 - Influência da percentagem de Oxigénio na velocidade inicial de gasificação

3.2.4.2. Ensaio não Isotérmicos

Efectuou-se na microbalança uma série de ensaios de gasificação de amostras de catalisador (com pré-tratamento a 600 °C) com coque depositado a temperaturas na gama 100-300 °C, nas condições standard de alimentação e caudal .

Quando se processa o aquecimento destes depósitos com subida programada de temperatura até 600 °C, à velocidade de 5 °C/min, numa atmosfera contendo 90% de ar e 10% de azoto (percentagens em volume), os termogramas obtidos nestas condições revelam que a perda de peso ocorre em duas fases distintas.

Como se pode verificar na Figura 3.12, que apresenta o termograma de um depósito de coque obtido a 100 °C, na primeira fase, até 230 °C, há uma perda de cerca de 75% de peso, sendo os restantes 25% removidos a temperaturas superiores a 430 °C. O máximo do segundo pico da curva derivada (DTG) apresenta-se a cerca de 530 °C.

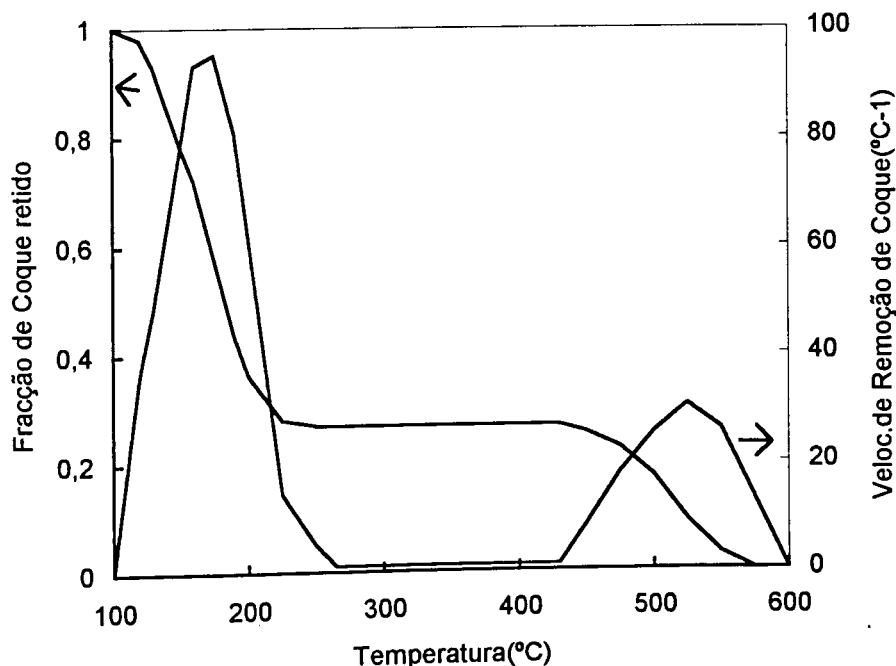


Figura 3.12 - Termograma em 90% de ar e 10% de azoto de coque depositado a 100 °C

Ensaio de gasificação, efectuados em condições semelhantes, de depósitos de coque obtidos a temperaturas entre 300 e 500 °C, permitem o registo de curvas DTG, apresentadas nas Figuras 3.13 e 3.14, onde se pode verificar que a temperatura do pico correspondente à velocidade máxima de gasificação se situa no intervalo 505-520°C.

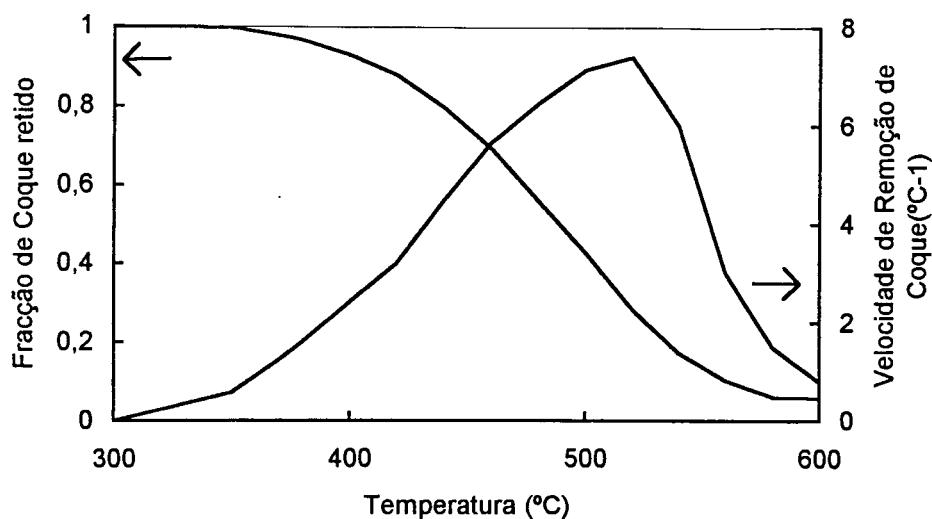


Figura 3.13 - Termograma em 90% de ar e 10% de azoto de coque depositado a 300 °C

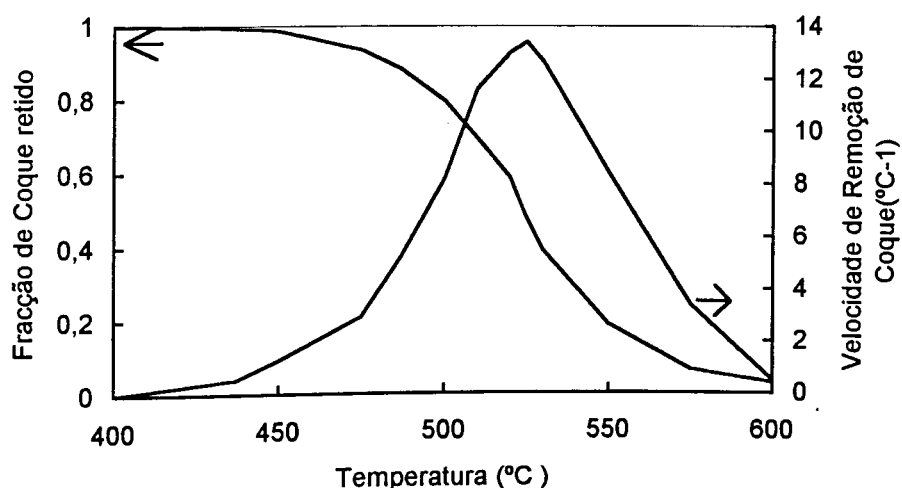


Figura 3.14 - Termograma em 90% de ar e 10% de azoto de coque depositado a 500 °C

3.2.4.3. Estudo Termoanalítico

Executou-se uma série de ensaios de gasificação com ar e subida programada da temperatura, para análise de depósitos de coque obtidos na microbalança a temperaturas na gama 100 - 500 °C (com uma mistura gasosa contendo 20 % de propeno) sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600°C, por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termogravimetria (TG).

Na Figura 3.15 apresentam-se as curvas derivativas termogravimétricas (DTG) obtidas na termobalança, a partir de amostras de catalisador com coque depositado a temperaturas entre 100 e 500 °C, processando-se os ensaios nas condições descritas em 2.4.5. Note-se que as curvas apresentadas sofreram translação relativa, para poderem ser descritas numa só figura, representando-se, por esse motivo, apenas o sentido crescente da velocidade de gasificação, em ordenadas.

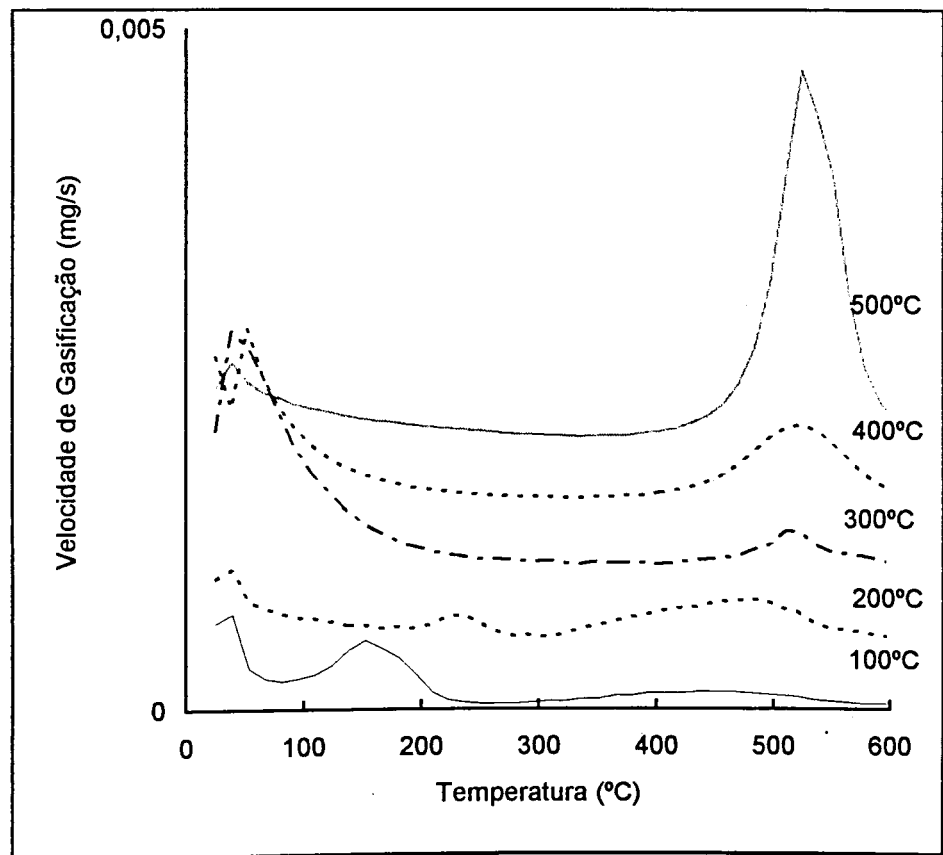


Figura 3.15 - Curvas DTG de coque obtido a diversas temperaturas

Conforme se pode verificar, as amostras com coque depositado a 100 e 200 °C apresentam curvas DTG com dois picos de gasificação; pode observar-se uma deslocação, no sentido de temperatura crescente, dos valores máximos dos picos da curva correspondente a 200 °C, relativamente aos verificados para 100 °C.

As curvas derivativas termogravimétricas correspondentes à análise de amostras de catalisador com coque depositado a temperaturas superiores (entre 300 e 500 °C) apresentam apenas um pico de gasificação. Contudo, pode observar-se que apenas na curva correspondente ao coque obtido a 500°C se verifica um pico estreito e intenso, enquanto que todas as outras amostras originam picos mais abertos e largos, embora com os máximos na mesma zona de temperatura, a cerca de 520°C.

Nos ensaios efectuados no DSC procedeu-se segundo descrito anteriormente, usando um fluxo de ar com um caudal de 100 cm³ / min e com uma subida de temperatura, à velocidade de 5 °C / min, até 600 °C.

Conforme se pode observar na Figura 3.16, onde se apresenta a curva obtida a partir de uma amostra de catalisador com coque depositado a 100 °C, a gasificação do coque traduz-se numa curva com três picos exotérmicos, com os máximos a 260, 330 e 460 °C.

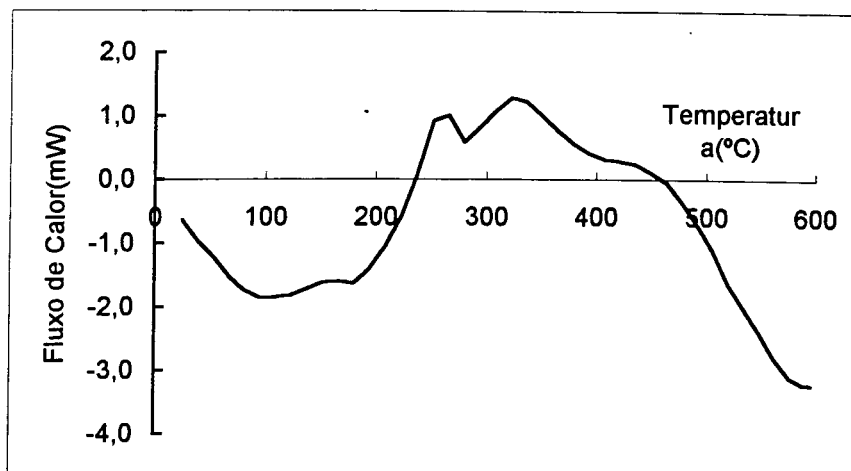


Figura 3.16 - Curva DSC para a gasificação com ar de coque obtido a 100 °C

Contudo, na Figura 3.17 (onde se representam todas as curvas previamente sujeitas a uma translação) verifica-se que as curvas correspondentes à gasificação de depósitos de coque obtidos a temperaturas entre 200 e 400 °C apresentam apenas dois picos distintos a 340 - 350 °C e 460 - 480 °C; pode observar-se que a importância relativa dos dois picos referidos varia com a temperatura de deposição de coque.

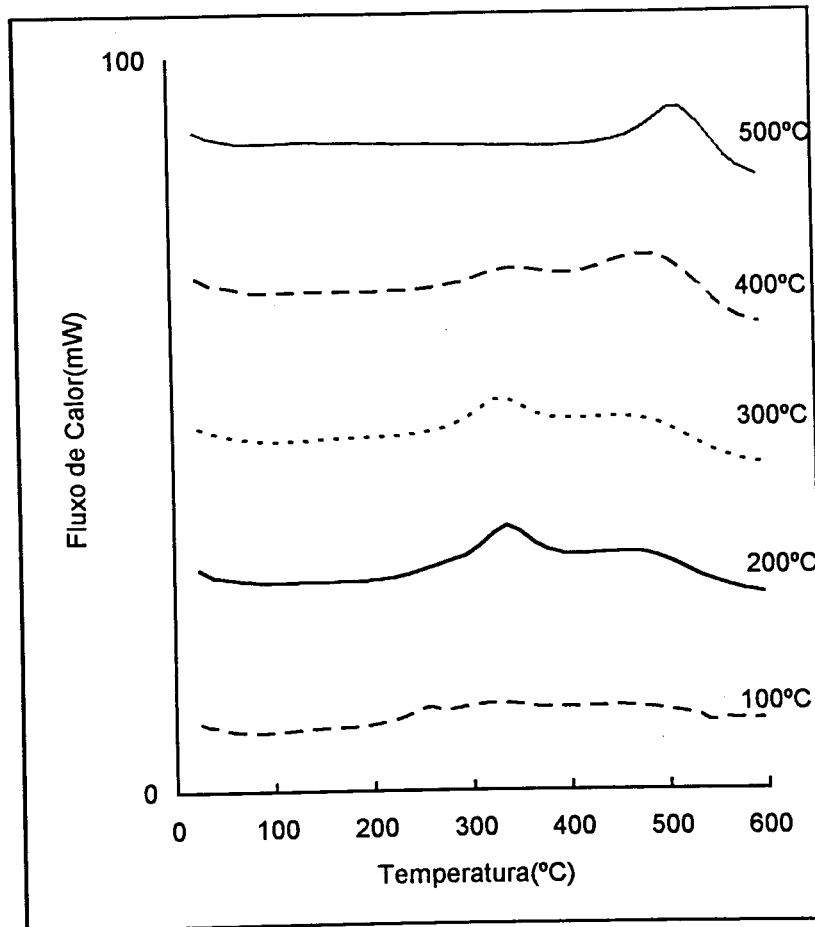


Figura 3.17 - Curvas DSC para a gasificação com ar de coque obtido a diversas temperaturas

A análise de amostras de catalisador com coque depositado a 500°C apenas revela a existência de um pico, exotérmico e bastante intenso, com o máximo a 517 °C. Na Figura 3.18 representa-se, a título de exemplo, a curva obtida directamente no DSC no decurso da análise de uma amostra de catalisador com coque depositado a 500°C.

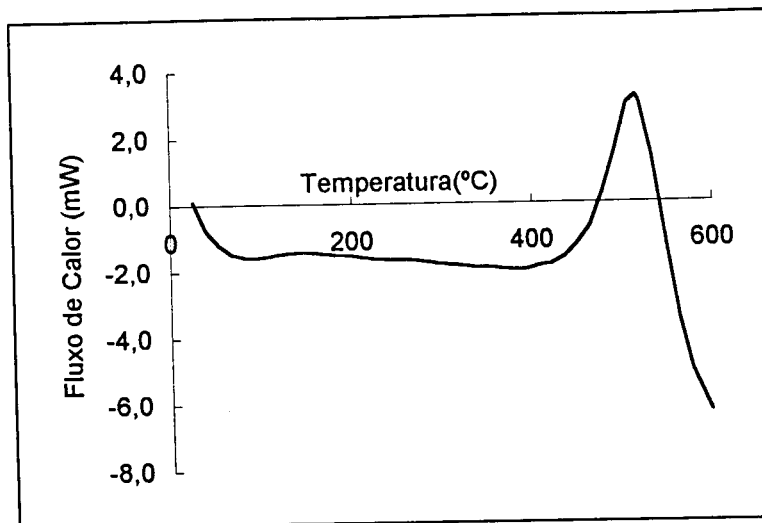


Figura 3.18 - Curva DSC para a gasificação com ar de coque obtido a 500 °C

3.2.5. Ciclos de Deposição e Gasificação

Para estudar o efeito da repetição dos processos deposição - gasificação de coque realizaram-se séries de ensaios sobre a mesma amostra de catalisador, submetida previamente a um tratamento térmico a 600 °C.

Em todos os ensaios executaram-se três ciclos de deposição - gasificação; as reacções de deposição de coque foram efectuadas nas condições standard de pré-tratamento, caudal e composição da alimentação ,

a uma temperatura de 500 °C, sobre amostras com 9,7 mg, e processaram-se até cessar a deposição .

Na primeira série de ensaios, após cada reacção de deposição efectuou-se a sua gasificação com ar a 500 °C , nas condições standard de concentração (90 %) e caudal (230 cm³/ min) ; na segunda série, as reacções de gasificação realizaram-se a 600 °C e nas mesmas condições. Na Tabela 3.8 apresentam-se os valores das velocidades máximas de deposição e de gasificação, bem como as quantidades de coque depositado e as percentagens de coque gasificado.

Tabela 3.8 - Ciclos de Deposição de Coque - Gasificação com Ar

Ensaio nº	T gas. (°C)	Ciclo	Vel.Depos. (µg/min.mg)	C dep. (%)	Vel.Gasif. (µg/min.mg)	C gas. (%)
1	500	1	17,9	6,2	2,3	94
		2	14,2	5,1	2	98
		3	10,9	4,6	1,8	98
		4	10,4	4,1		
2	600	1	21,6	7,8	29,2	99
		2	20,3	7,6	29,1	99
		3	15,9	7	29	99
		4	13,9	6,8		

Como se pode observar, o catalisador é desactivado de ciclo para ciclo mesmo quando a gasificação do coque é praticamente total.

Estes resultados estão exemplificados na Figura 3.19, que representa a variação da percentagem total de coque (sobre o peso inicial da amostra) em função do tempo, durante as sucessivas reacções de deposição de coque (a 500 °C) e de gasificação com ar a 600 °C. Analisando esta figura pode comprovar-se que a velocidade máxima de deposição de coque vai diminuindo de ciclo para ciclo, bem como a quantidade de coque depositado.

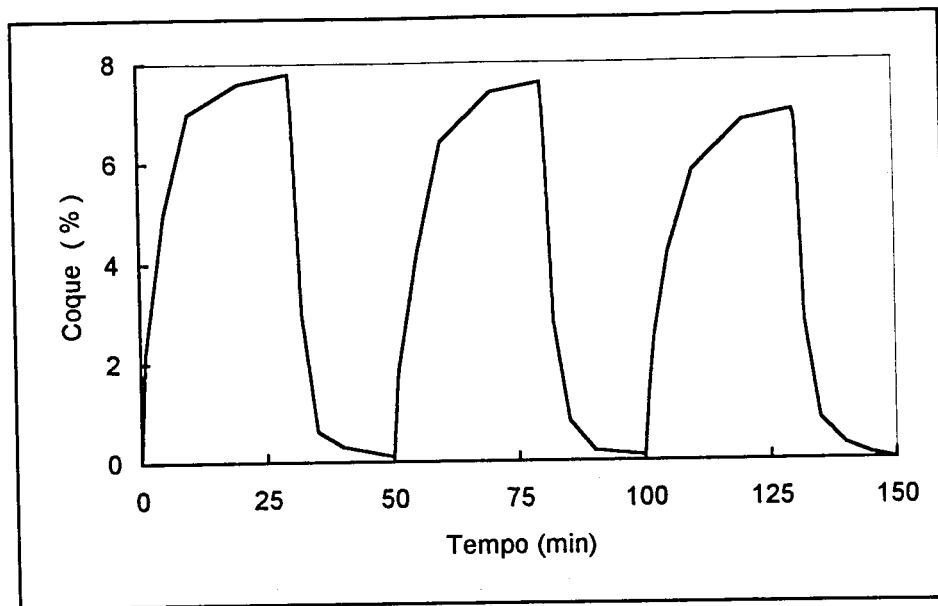


Figura 3.19 - Ciclo de deposição de coque a 500 °C e gasificação com ar a 600 °C

3.2.6. Estudo de Amostras de Catalisador Regenerado e Exausto

As amostras de catalisador de FCC exausto (E) e regenerado (R), provenientes de uma refinaria, foram submetidas a ensaios de deposição de coque nas condições standard (mistura de 20 % de propano e 80 % de azoto, com um caudal de 250 cm³/min) a temperaturas entre 100 e 500 °C.

Na Tabela 3.9 mostram-se as velocidades iniciais de deposição de coque bem como a quantidade global de coque depositado sobre amostras de catalisador exausto (E) e regenerado (R), podendo verificar-se que os valores obtidos são substancialmente inferiores aos observados, em condições idênticas, com amostras de catalisador virgem.

Tabela 3.9 - Deposição de Coque sobre Catalisador Exausto e Regenerado

Ensaio nº	w _a (mg)	T dep. (°C)	Vel. inicial (µg/min.mg)	C dep. (%)
E - 1	9,6	500	0,28	0,3
E - 2	9,6	100	0,17	0,5
R - 1	9,6	500	0,26	0,7
R - 2	9,7	300	0,28	0,4
R - 3	9,7	100	0,68	1,1

Sobre amostras de catalisador exausto executaram-se alguns ensaios de gasificação com 100 % de dióxido de carbono (caudal de 240 cm³/min) e com subida programada da temperatura entre 100 e 980 °C a uma velocidade de 5 °C / min, verificando-se que o catalisador não perde peso nessas condições.

Em ensaios de gasificação semelhantes efectuados sobre amostras de catalisador exausto, com uma mistura de ar (90 %, em volume) e azoto, entre 100 e 900°C, com subida da temperatura de 5 °C / min, detecta-se uma perda de peso muito ligeira entre 500 e 600 °C, confirmando-se em ensaios de gasificação isotérmicos a 550 °C que a perda de peso não ultrapassa os 2 % .

3.3 ENSAIOS DE MICROACTIVIDADE

Os testes de microactividade realizaram-se às temperaturas de 350 e 450°C, sobre amostras de catalisador com 0,5 g e com uma mistura gasosa com 20 % (em volume) de propeno em azoto.

Na Tabela 3.10 apresentam-se os principais resultados obtidos às duas temperaturas nos instantes iniciais, bem como a sua evolução no tempo.

Tabela 3.10 - Composição da Fase Gasosa após Reacção de Propeno sobre Catalisador de FCC

Hidrocarboneto (% vol.)	350 °C			450 °C		
	7 min	89 min	133 min	5 min	88 min	156 min
Metano	0,012	-	-	0,534	0,026	0,016
Etano	0,014	0,002	0,002	0,351	0,006	0,003
Eteno	0,214	0,006	0,005	1,29	0,021	0,012
Propano	4,503	0,12	0,095	8,048	0,1	0,061
Propeno	75,427	99,374	99,528	75,894	98,835	99,042
i - Butano	4,292	0,068	0,053	3,028	-	-
n -Butano	0,14	-	-	0,29	-	-
trans-2-Buteno	0,928	0,038	0,024	1,078	0,045	0,034
i - Buteno	0,614	0,051	0,029	0,986	0,041	0,029
cis-2-Buteno	0,439	0,017	0,011	0,492	0,018	0,013
Alcenos C5	0,7	0,051	0,035	1,1	0,064	0,053
2-Metil-Butano	3,121	0,012	-	1,404	-	-
n - Pentano	0,041	-	-	0,058	-	-
Alcanos C6	4,483	0,215	0,205	2,995	-	-
Alcenos C6	1,014	0,039	0,011	1,287	0,838	0,732
Alcanos C7	1,722	0,007	-	0,198	-	-
Alcenos C7	1,84	-	-	0,126	0,005	0,004
Metil - Benzeno	0,135	-	-	0,84	-	-

Numa primeira análise, verifica-se a formação de uma grande variedade de produtos de reacção, hidrocarbonetos de C₁ a C₇, sobretudo parafinas e olefinas com predominância de hidrocarbonetos com estruturas ramificadas (compostos "iso") sobre os normais.

Observando-se a distribuição dos produtos pode verificar-se que

- (1) a selectividade relativamente aos leves aumenta com a temperatura,
- (2) à temperatura mais baixa os principais produtos, nos instantes iniciais, são compostos saturados com três a seis átomos de carbono e
- (3) o propano, provavelmente resultante de reacções de transferência de hidrogénio entre coque e propeno, aparece em maior quantidade à temperatura mais alta mas decai rapidamente com o tempo, enquanto que a 350 °C a sua selectividade permanece aproximadamente constante.

A actividade global do catalisador sofre um decaimento muito rápido e pode verificar-se ainda que a actividade inicial é maior a 350 °C . A evolução da actividade do catalisador com o tempo, às duas temperaturas estudadas é apresentada na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Evolução da Actividade do Catalisador (mol / h.g) com o Tempo

Tempo(min)	5	7	39	56	89	133	156
350 °C		2,10E-03		8,73E-05	5,98E-05	4,53E-05	
450 °C	1,90E-03		2,58E-04		1,29E-04		1,09E-04

Como se pode observar, a actividade total do catalisador diminui quando aumenta a temperatura da reacção, mas apenas nos momentos iniciais, pois pode verificar-se que a actividade residual (actividade observada para tempos longos) é maior a 450 °C do que a 350 °C.

Na Tabela 3.12 apresenta-se a evolução com o tempo da velocidade média de conversão do propeno relativamente a reacções de "cracking", isomerização e dismutação, correspondentes ao agrupamento dos

produtos da reacção de acordo com o número de átomos de carbono (respectivamente menor, igual ou superior a três).

Tabela 3.12 - Evolução com o Tempo da Velocidade ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) de Reacções de "cracking", Isomerização e Dismutação.

Temperatura	350 °C			450 °C		
	7	89	133	5	88	156
% "Cracking"	8,21E-06	2,96E-07	2,82E-07	7,40E-05	1,67E-06	9,90E-07
% Isomerização	2,37E-04	7,26E-06	5,76E-06	4,68E-04	6,28E-06	3,84E-06
% Dismutação	1,86E-03	5,22E-05	3,93E-05	1,36E-03	1,21E-04	1,04E-4

Como se pode observar, a reacção mais importante às duas temperaturas estudadas é a de dismutação; nos instantes iniciais a velocidade desta reacção é superior à temperatura mais baixa, mas para tempos mais longos apresenta valores mais elevados quando a reacção se efectua a 450°C. A reacção de "cracking" apresenta, como seria de esperar, velocidades mais elevadas a 450 °C, embora seja sempre a menos importante.

3.4 ESTUDO DA ACIDEZ DO CATALISADOR

O catalisador de FCC em estudo apresenta na sua composição cerca de 29 % de zeólito USY numa matriz não cristalina. Ele é o principal responsável pela sua actividade catalítica devido à existência, na sua estrutura, de centros activos ácidos que promovem, entre outras, as reacções de cracking.

Procurou-se, neste ponto, estudar a influência dos centros ácidos de Brønsted e de Lewis do zeólito na formação de coque sobre o catalisador durante a pirólise do propeno. Para esse efeito, recorreu-se à adsorção química de uma base forte como a *n* - butilamina ($pK_b = 3,3$) para determinação dos centros ácidos totais e de uma base, como a 2,6 - dimetilpiridina ($pK_b = 7,6$), uma amina com uma molécula bastante volumosa que permite distinguir os centros ácidos protónicos na presença de centros ácidos de Lewis.

3.4.1. Determinação da Acidez com *n* - Butilamina

Tendo submetido previamente a amostra de catalisador ao tratamento térmico desejado e após estabilização da temperatura programada para a adsorção de amina, introduz-se azoto no frasco borbulhador que contém a amina, com um caudal de $200 \text{ cm}^3 / \text{min}$, mantendo simultaneamente a passagem de $20 \text{ cm}^3 / \text{min}$ de azoto pela cabeça da microbalança.

Imediatamente após a chegada da mistura gasosa à zona da amostra verifica-se a adsorção de moléculas de amina pelo catalisador, registando-se um aumento do peso da amostra.

Conforme se pode observar na Figura 3.20, onde se representa a variação com o tempo da quantidade de *n*- butilamina adsorvida às temperaturas de 100 e 300 °C por amostras de catalisador pré-tratadas a 900

e 600 °C , a velocidade inicial de adsorção é bastante elevada e tende a diminuir muito rapidamente com o tempo, acabando por se anular.

Atingida a saturação, ou seja, quando não se verifica aumento do peso da amostra (o que sempre acontece após quinze minutos , no máximo) cessa-se a passagem de azoto no borbulhador e, aumentando o caudal de azoto pelo topo da balança para 200 cm³/min, mantendo sempre constante a temperatura no reactor, permite-se a desorção da amina adsorvida fisicamente o que corresponde à segunda parte das curvas apresentadas na Figura 3.20 .

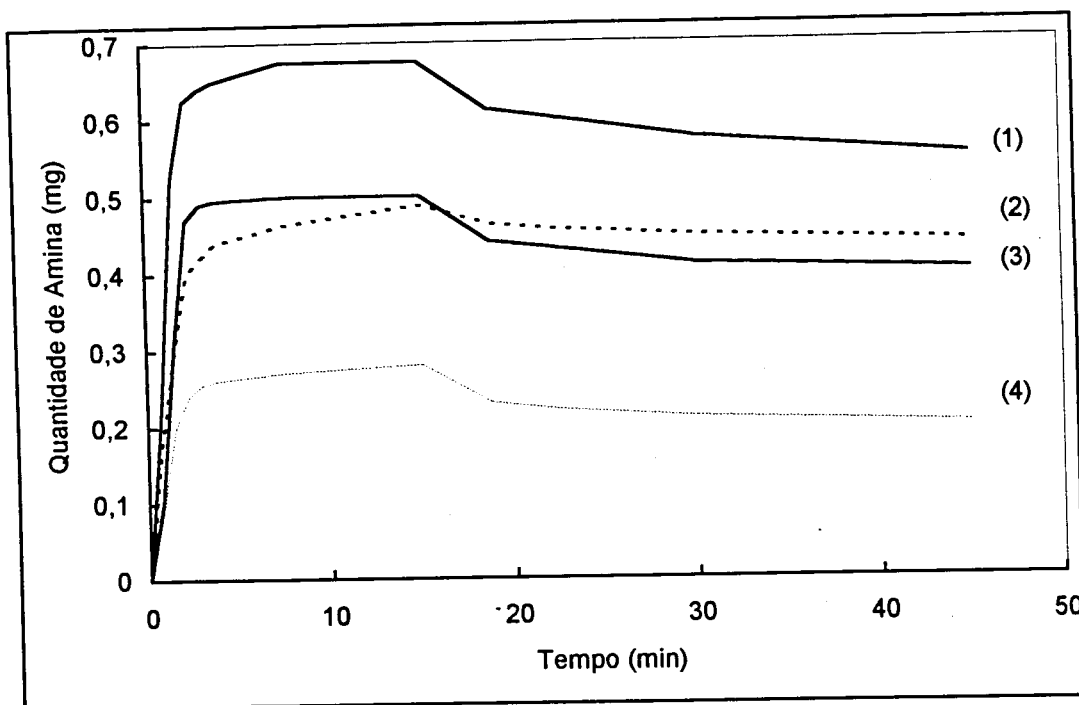


Figura 3.20 - Curvas de adsorção de n-butilamina

Legenda	Curvas	T _{pt} (°C)	T _{ads} (°C)
	(1)	600	100
	(2)	600	300
	(3)	900	100
	(4)	900	300

Na Tabela 3.13 apresentam-se as condições usadas nestes ensaios (temperatura de pré-tratamento e de adsorção, T_{p-t} e T_{ads} respectivamente) bem como a quantidade de amina quimisorvida .

Tabela 3.13 - Adsorção de n - Butilamina em Amostras de Catalisador de FCC

Ensaio	w_a	T_{p-t}	T_{ads}	Amina adsorvida
n°	(mg)	(°C)	(°C)	(mmol / g)
1	10,2	600	100	0,74
2	10,4	900	100	0,61
3	10,0	400	100	0,67
4	9,8	600	400	0,50
5	9,8	600	300	0,61
6	10,1	400	400	0,31
7	10,0	900	400	0,38
8	10,0	400	300	0,48
9	9,8	900	300	0,51
10	9,8	600	100	0,71
11	10,1	400	400	0,32
12	10,0	400	300	0,41
13	9,9	600	300	0,58
14	9,8	900	300	0,48
15	9,9	900	100	0,58
16	10,1	400	300	0,47
17	9,9	400	100	0,65
18	9,8	600	100	0,73
19	9,2	600	400	0,58
20	9,2	900	400	0,45
21	9,2	900	300	0,52
22	9,7	600	400	0,57
23	9,7	600	400	0,56
24	9,8	600	500	0,40
25	9,8	600	500	0,42

Mantendo constante a temperatura da adsorção, estudou-se o efeito da temperatura do pré-tratamento (na gama de temperatura de 400 a 900 °C) sobre a extensão da adsorção verificando-se que quanto mais elevada é esta

temperatura menor a quantidade de n-butilamina quimisorvida, correspondente à acidez total do catalisador, conforme se pode observar na Figura 3.20.

Sobre amostras de catalisador submetidas a um pré-tratamento igual estudou-se o efeito da variação da temperatura de adsorção (entre 100 e 500°C) tendo-se constatado que o aumento da temperatura conduz à adsorção de menor quantidade de n-butilamina e a uma velocidade menor.

A distribuição dos centros ácidos pode obter-se por desorção da amina quimisorvida, em corrente de azoto, com programação da temperatura. Os ensaios foram realizados na microbalança e no calorímetro diferencial de varrimento (DSC), obtendo-se resultados análogos.

Assim, na microbalança e sobre amostras de catalisador com tratamento térmico a diversas temperaturas (400, 600 e 900 °C) e adsorção química de n-butilamina a 100 e 300 °C, efectuaram-se ensaios de desorção da amina com subida programada de temperatura (10 °C / min) em atmosfera de azoto (caudal de 200 cm³ / min). Os termogramas obtidos, que mostram a evolução da perda de peso da amostra com a subida da temperatura, são apresentados nas Figuras 3.21 e 3.22 para amostras de catalisador com pré-tratamento efectuado a 600 e 900 °C, respectivamente, e para adsorção de amina conduzida a 100 °C.

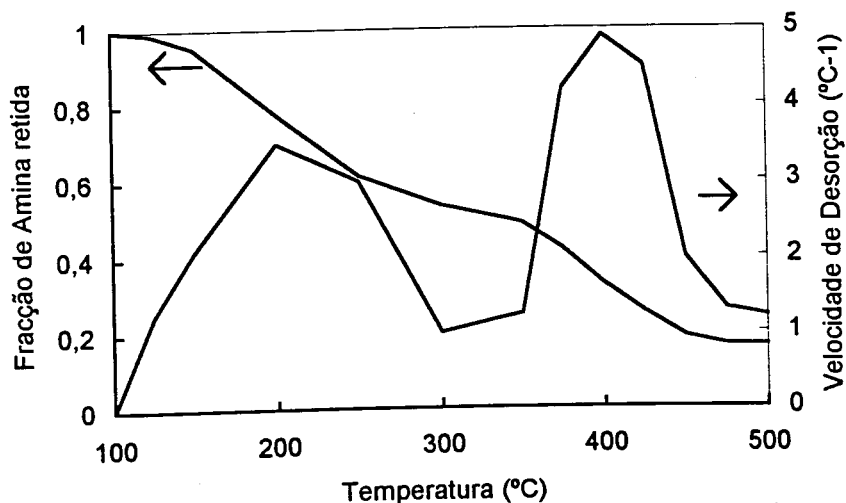


Figura 3.21 - Termograma de desorção de n-butilamina adsorvida a 100°C, em catalisador pré-tratado a 600 °C

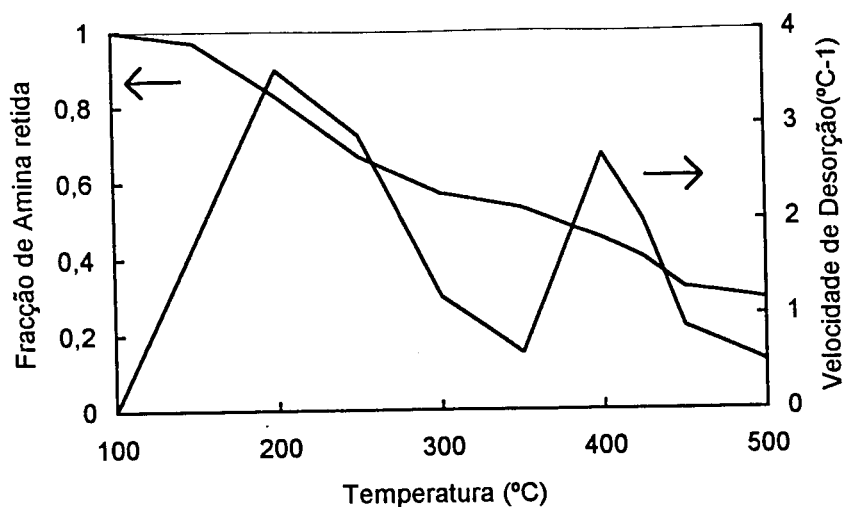


Figura 3.22 - Termograma de desorção de n-butilamina adsorvida a 100°C em catalisador pré-tratado a 900 °C

Nos ensaios efectuados no calorímetro diferencial utilizaram-se amostras de catalisador sobre as quais se efectuou, na microbalança, o pré-tratamento e a adsorção de n-butilamina a diversas temperaturas, seguida de desorção da amina adsorvida fisicamente, à mesma temperatura. Após arrefecimento, em atmosfera de azoto, retira-se uma pequena amostra que é colocada num cadinho apropriado para o DSC, tapa-se com uma tampa perfurada e procede-se à selagem na prensa.

O cadinho contendo a amostra é colocado no forno, ao lado de um outro cadinho semelhante contendo igual quantidade de catalisador, submetido previamente ao mesmo tratamento térmico que a amostra em estudo.

Durante os ensaios no DSC faz-se passar no forno uma corrente de azoto com um caudal de 50 cm³ / min, aumentando-se a temperatura até 600°C com uma velocidade de 10 °C / min.

Nestas condições estudaram-se amostras pré-tratadas a 600 e 900°C e com n-butilamina adsorvida a 100, 300 e 500 °C ; na Tabela 3.14 resumem-se os principais resultados obtidos neste tipo de ensaios. Nesta tabela, T₁, T₂ e T₃ representam as temperaturas correspondentes aos

máximos dos picos exotérmicos obtidos e ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_3 , expressos em J/g de amostra, as correspondentes variações da entalpia.

Tabela 3.14 - Caracterização dos Centros Ácidos do Catalisador de FCC por Desorção de n - Butilamina no DSC

Ensaio	T p-t	T ads	Centros Ácidos					
			T1 (°C)	ΔH_1	T2 (°C)	ΔH_2	T3(°C)	ΔH_3
1	600	100	97,1	76,4	220,1	28,5	389,4	266,7
2	600	100	96,7	79,7	221,3	32,8	389,5	250,2
3	900	100	84,8	84,7			402,7	240,8
4	900	100	88,1	78,9			398,7	247,8
5	600	300	108,0	161,6			400,1	279,0
6	900	300	87,2	53,6			404,0	268,6
7	600	100	97,0	74,2	221,0	27,8	388,5	248,4
8	600	300	98,0	175,3			402,4	328,2
9	600	500	110,4	97,1			402,6	289,6
10	600	500	108,8	109,3			403,8	302,8

A Figura 3.23 representa alguns dos resultados obtidos no DSC na desorção de n - butilamina, previamente adsorvida às temperaturas de 100 e 300 °C, em amostras de catalisador pré-tratadas a 600 e a 900 °C.

Com o catalisador pré-tratado a 600 °C observam-se três picos exotérmicos na desorção da n-butilamina adsorvida a 100 °C (curva 3) com valores máximos de 97°C, 220 °C e 389 °C; verifica-se que 18,3 % da amina é desorvida a baixas temperaturas, 8,1 % no decurso do segundo pico e, finalmente, 73,6 % é desorvida entre 270 e 600°C.

No caso da amina adsorvida a 300 °C (curva 2) e a 500 °C e nas amostras pré-tratadas a 900 °C (curvas 1 e 4) só aparecem os dois picos extremos, às temperaturas de 85 - 110 °C e 398 - 404 °C.

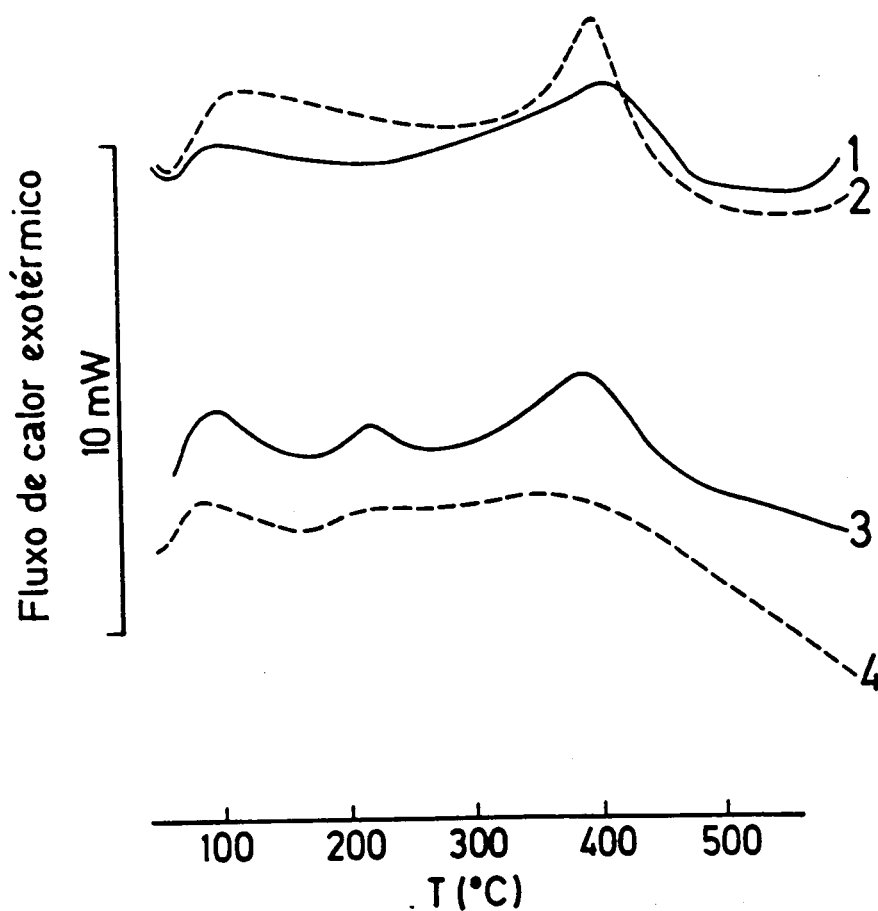


Figura 3.23 - Termograma (DSC) de desorção de n-butilamina adsorvida no catalisador

Legenda	Curvas	$T_{pt}(^{\circ}\text{C})$	$T_{ads}(^{\circ}\text{C})$
	1	900	300
	2	600	300
	3	600	100
	4	900	100

Procurando complementar os dados obtidos pelos processos descritos atrás, executou-se uma série de ensaios com desorção da amina quimisorvida com subida da temperatura em patamares de 50 °C, em atmosfera de azoto.

Neste estudo utilizaram-se amostras pré-tratadas a 350, 600 e 900°C com adsorção de n-butilamina a 50 e 200 °C, promovendo o seu aquecimento até 600 °C, em patamares de 50 °C, com a duração média de quinze minutos cada. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.24 e 3.25, onde as colunas mostram a quantidade de n-butilamina desorvida (em percentagem) em cada patamar.

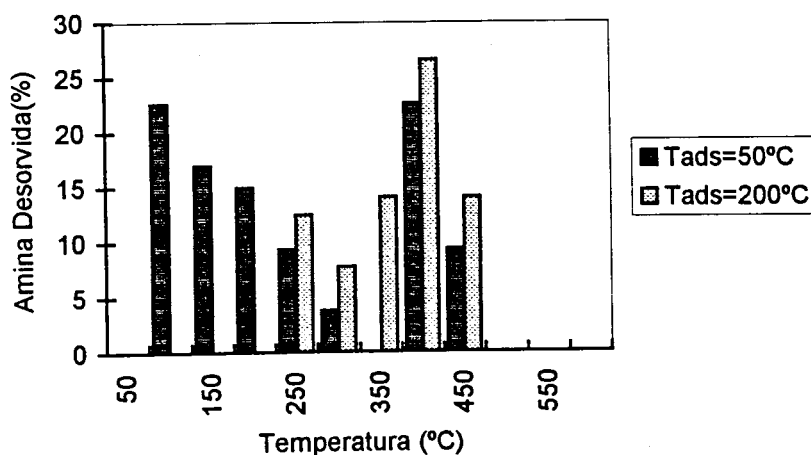


Figura 3.24 - Desorção da n-butilamina adsorvida a 50°C e a 200°C, em catalisador com pré-tratamento a 600°C, com subida da temperatura em patamares de 50°C

Como se pode observar, a amina adsorvida a 50 °C é totalmente removida por aquecimento até 450 °C, enquanto que, quando a adsorção da amina se processa a 200 °C, a quantidade desorvida não ultrapassa os 75 %.

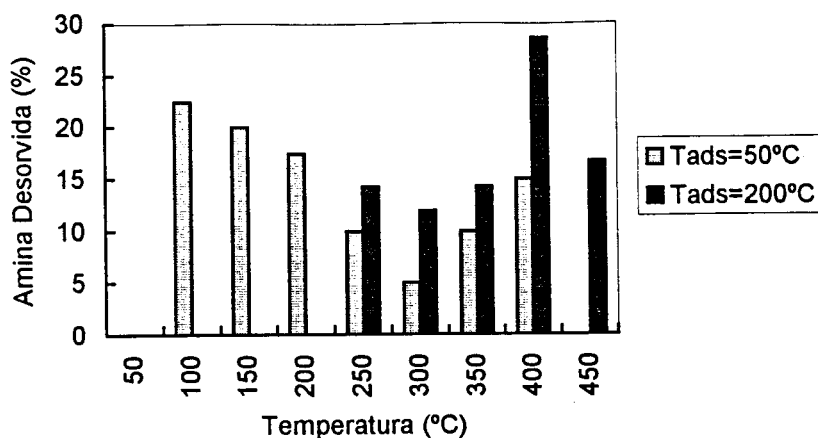


Figura 3.25 - Desorção de n-butilamina adsorvida a 50°C e 200°C em catalisador com pré-tratamento a 900°C, com subida da temperatura em patamares de 50°C

3.4.2. Determinação da Acidez com 2,6 - Dimetilpiridina

Para estudar a acidez do catalisador por quimisorção da base fraca 2,6-dimetilpiridina, procedeu-se de forma análoga à descrita no ponto anterior, observando-se que a adsorção desta amina se dá lentamente, com uma velocidade inicial máxima e sucessivamente decrescente, com o tempo, até à saturação.

As curvas correspondentes à adsorção de 2,6-dimetilpiridina e posterior desorção da amina fisicamente adsorvida, são semelhantes às descritas em 3.4.1 para a n-butilamina. Na Figura 3.26 apresentam-se as curvas correspondentes à adsorção de 2,6-dimetilpiridina às temperaturas de 100 e 300 °C sobre amostras de catalisador com pré-tratamento a 600 °C.

As velocidades de adsorção são sempre inferiores às verificadas, em condições semelhantes, com n-butilamina e a quantidade de amina quimisorvida é, como se esperava, menor.

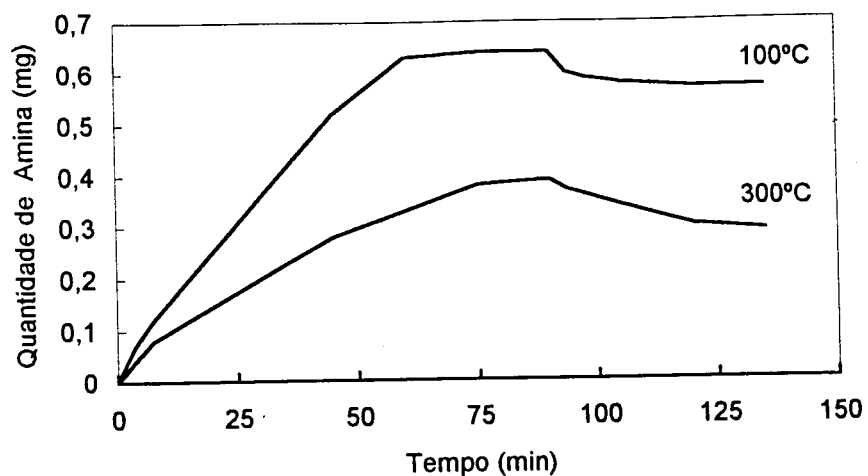


Figura 3.26 - Curvas de adsorção de 2,6-dimetilpiridina em catalisador com pré-tratamento a 600°C

Na Tabela 3.15 apresentam-se , para diferentes temperaturas de pré-tratamento e de adsorção, T_{p-t} e T_{ads} , respectivamente, as quantidades de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida na gama de temperaturas 100-500 °C .

Tabela 3.15 - Adsorção de 2,6 - Dimetilpiridina em Amostras de Catalisador de FCC

Ensaio	w_a	T_{p-t}	T_{ads}	Amina adsorv.
n°	(mg)	(°C)	(°C)	(mmol / g)
1	9,6	600	100	0,6
2	9,6	600	100	0,6
3	9,8	600	300	0,3
4	9,6	600	300	0,3
5	9,6	600	100	0,6
6	9,7	600	400	0,2
7	9,6	600	400	0,2
8	9,7	600	300	0,3
9	9,7	600	400	0,3
10	9,6	600	500	0,2
11	9,7	600	500	0,2

Após saturação, as amostras de catalisador apresentam-se sempre mais escuras, negras quando a adsorção se dá a 400 - 500 °C e esverdeadas para temperaturas até 300 °C.

A distribuição dos centros ácidos mais fortes foi obtida por desorção da amina quimisorvida, em corrente de azoto, com subida programada da temperatura, em ensaios efectuados na microbalança e no DSC.

Na microbalança realizaram-se ensaios de desorção sobre amostras de catalisador submetidas a um pré-tratamento a 600 e 900 °C e com adsorção de 2,6-dimetilpiridina a 100 °C. A subida de temperatura efectuou-se com uma velocidade de 5 °C / min, entre 100 e 600 ou 700 °C.

A Figura 3.27 representa um ensaio de desorção, com subida programada de temperatura, da amina quimisorvida a 100 °C numa amostra de catalisador pré-tratada a 900 °C; como se pode observar, a curva derivada apresenta apenas um pico, a cerca de 200 °C e a percentagem de amina desorvida nessas condições é de cerca de 65 %.

O termograma obtido, em condições idênticas, de amostras com pré-tratamento a 600 °C é semelhante, obtendo-se igualmente um pico com o máximo a cerca de 200 °C.

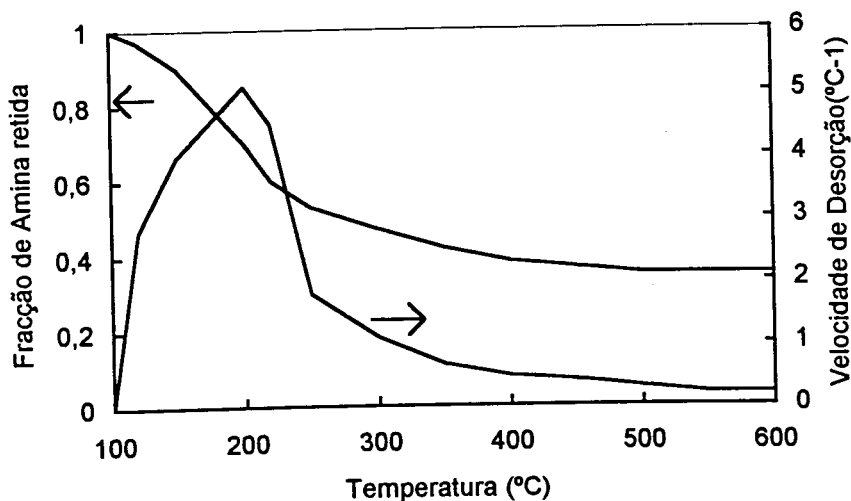


Figura 3.27 - Termograma de desorção de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida a 100°C em catalisador com pré-tratamento a 900°C

Nos ensaios de desorção efectuados por calorimetria diferencial de varrimento, realizados de forma idêntica à descrita no ponto anterior (3.4.1), estudaram-se amostras pré-tratadas a 600°C e saturadas com 2,6-dimetilpiridina a temperaturas entre 100 e 500°C, apresentando-se os principais resultados na Tabela 3.16; nesta tabela, T₁ e T₂ representam as temperaturas dos máximos dos picos exotérmicos e ΔH_1 e ΔH_2 , expressos em Joule por grama de amostra (J/g), as correspondentes variações da entalpia.

Para as diferentes temperaturas de adsorção podem observar-se, na Figura 3.28, apenas dois picos exotérmicos às temperaturas de 120 - 127°C e 404 - 436 °C.

Tabela 3.16 - Caracterização dos Centros Ácidos do Catalisador de FCC por Desorção de 2,6 - Dimetilpiridina no DSC

Ensaio nº	T p-t (°C)	T ads (°C)	Centros Ácidos			
			T1(°C)	ΔH_1 (J/g)	T2 (°C)	ΔH_2 (J/g)
1	600	100	124,3	67,4	404,3	548,7
2	600	300	119,8	178,9	418,7	443,2
3	600	500	126,7	69,4	436,4	162,8
4	600	400	123,8	273,5	406,6	133,4

Ainda na microbalança, e para complementar este estudo, executou-se uma série de ensaios de desorção da amina quimisorvida, com subida da temperatura em patamares de 50 ° C, em atmosfera de azoto, tendo-se utilizado amostras pré-tratadas a 350, 600 e 900 °C e amina adsorvida a 50 e 200 °C.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.29 e 3.30, onde as colunas mostram a quantidade de 2,6-dimetilpiridina desorvida em cada patamar de temperatura.

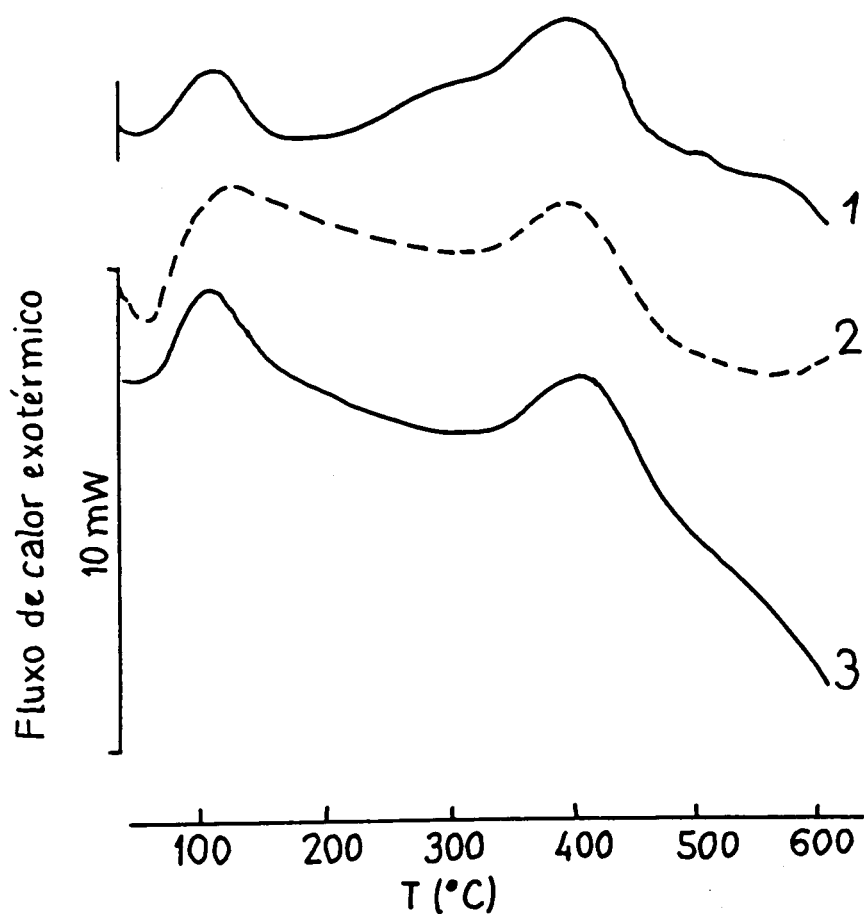


Figura 3.28 - Termograma (DSC) de desorção de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida no catalisador, com pré-tratamento a 600°C, a 100°C (curva 1), a 500°C (curva 2) e a 300 °C (curva 3)

Como pode observar-se, a 2,6-dimetilpiridina adsorvida a 50 °C é removida totalmente por aquecimento até 550 °C, enquanto que até 600 °C apenas se obtém a desorção de cerca de 75% de amina, quando adsorvida a 200°C.

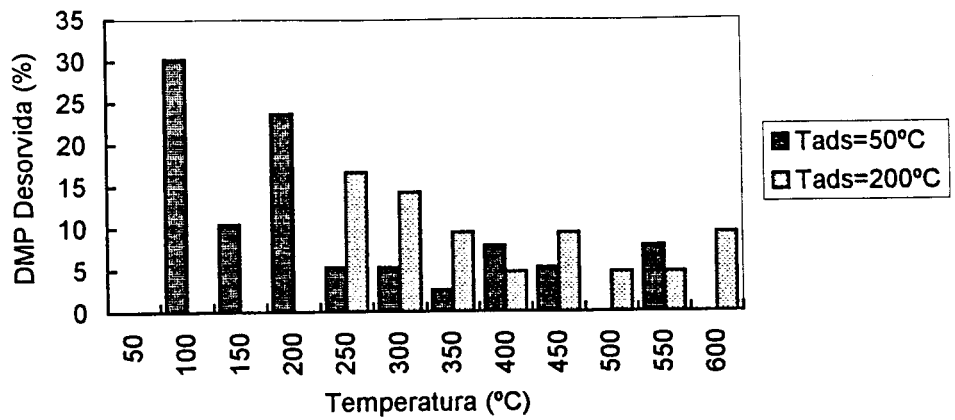


Figura 3.29 - Desorção de 2,6-dimetilpiridina adsorvida a 50°C e a 200°C em catalisador com pré-tratamento a 600°C, com subida da temperatura em paramares de 50°C

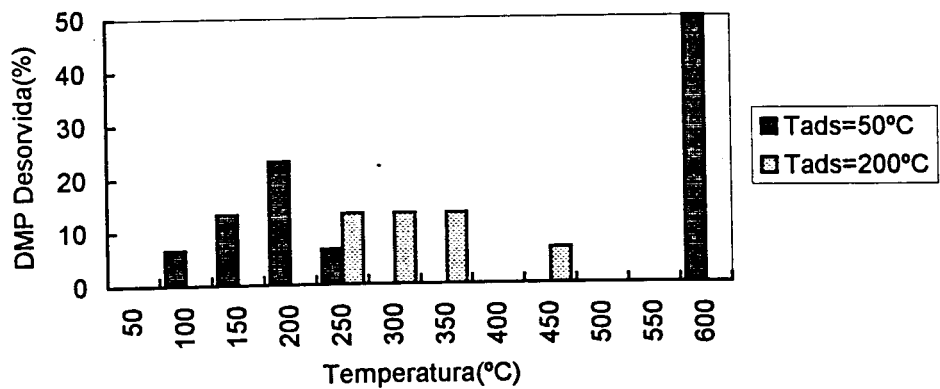


Figura 3.30 - Desorção de 2,6-dimetilpiridina adsorvida a 50°C e 200°C em catalisador com pré-tratamento a 900°C, com subida da temperatura em patamares de 50°C

3.4.3. Determinação da Acidez após Deposição de Coque

Executou-se uma série de ensaios em que a determinação da acidez total do catalisador era precedida de deposição de coque, por pirólise de propeno. Estes ensaios efectuaram-se sobre amostras de catalisador submetidas a um pré-tratamento a 600 e 900 °C e com coque depositado a 100, 300 e 400 °C, nas condições descritas anteriormente, usando uma mistura gasosa constituída por 20 % de propeno e 80 % de azoto, até não haver alteração do peso da amostra.

Terminada a deposição de coque, corta-se a entrada de propeno no reactor e, com uma corrente de azoto com um caudal de 200 cm³ / min, procede-se à limpeza da linha de gases, mantendo sempre constante a temperatura no reactor. Em seguida, faz-se entrar no reactor uma corrente de azoto saturada com n - butilamina, nas condições descritas em 3.4.1 até estabilização do peso da amostra após o que, terminada a passagem da amina, se procede à desorção da amina adsorvida fisicamente, por passagem de azoto no reactor a temperatura constante.

Os resultados obtidos nestes ensaios encontram-se resumidos na Tabela 3.17 podendo verificar-se que a quantidade de n - butilamina quimisorvida no catalisador nestas condições é sempre substancialmente inferior à adsorvida pelas amostras de catalisador virgem, em idênticas condições experimentais.

Tabela 3.17 - Adsorção de n - Butilamina em Amostras de Catalisador Previamente Coqueficado

Ensaio nº	w _a (mg)	T _{pt} (°C)	T _{dep} (°C)	C (%)	T _{ads} (°C)	Amina ads. (mmol/g)
1	9,4	600	100	6,5	100	0,26
2	9,4	600	300	4,2	300	0,26
3	9,1	600	400	5,8	400	0,24
4	9,3	900	100	4,5	100	0,26
5	9,2	900	300	1,5	300	0,24
6	9,3	900	400	2,2	400	0,23

3.4.4. Estudo da Acidez do Catalisador após Deposição - Gasificação de Coque

Sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600 °C efectuaram-se ciclos de reacções de pirólise de propeno seguidas de oxidação do depósito de coque com ar e posterior determinação da sua acidez total, por adsorção de n - butilamina.

Após o tratamento térmico, efectuado nas condições habituais, a 600 °C, ajusta-se a temperatura do forno para 500 °C e procede-se à deposição de coque nas condições standard ; terminada a deposição, procede-se à limpeza da linha de acesso dos reagentes enquanto se ajusta a temperatura pretendida para a reacção de gasificação do depósito - 500 ou 600 °C, após o que se processa a entrada da mistura oxidante constituída por 80 % de ar e 20 % de azoto, com um caudal de 230 cm³ / min.

Concluída a gasificação possível do depósito de coque (verificada por estabilização do peso da amostra) ajusta-se a temperatura do forno para 400°C , em atmosfera de azoto , efectuando simultaneamente a limpeza da linha dos reagentes, e procede-se à introdução no reactor de uma corrente de azoto saturada com n-butilamina até não se registar qualquer variação no peso da amostra. Em seguida, em corrente de azoto e à mesma temperatura, efectua-se a desorção da amina adsorvida fisicamente.

Efectuaram-se dois ciclos distintos, com temperaturas de gasificação de 500 e 600 °C, constituídos, cada um deles, por duas séries de reacções. Registaram-se as velocidades máximas de deposição de coque (r_i) e da sua gasificação (r_g), bem como as quantidades totais de coque depositado (C_{dep}), em percentagem sobre o peso inicial da amostra, e de coque gasificado (C_{gas}), em percentagem relativamente ao coque depositado e, ainda a amina quimisorvida.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 - Adsorção de n - Butilamina em Amostras de Catalisador após Deposição - Gasificação de Coque
 [$T_{p-t} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{ads} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$]

Ciclo	Tdep	ri	Cdep	Tgas	rg	Cgas	Amina ads.
n°	(°C)	(mg/min.mg)	(%)	(°C)	(mg/min.mg)	(%)	(mmol/g)
1	500	20,7	7,7	500	2,2	83,8	0,56
	500	3,6	4,2	500	1,7	100	0,33
2	500	20,8	7,1	600	21,5	87,9	0,56
	500	5,6	5,7	600	23,2	100	0,32

Conforme se pode observar, após a primeira sequência de deposição de coque e sua gasificação, a quantidade de n - butilamina quimisorvida não diverge substancialmente dos valores verificados para a adsorção sobre catalisador virgem (apenas com pré-tratamento à mesma temperatura), embora as percentagens de gasificação não atinjam os 90 %.

Contudo, pode verificar-se que na segunda sequência de ambos os ciclos as velocidades máximas de deposição de coque são nitidamente inferiores às iniciais e, apesar da gasificação ser completa observam-se valores inferiores para a quantidade de amina quimisorvida. Em cada ciclo pode também notar-se a sucessiva diminuição da quantidade de coque depositado.

3.4.5. Determinação da Actividade Residual do Catalisador após Envenenamento com Aminas

Investigou-se a actividade residual do catalisador para a formação de coque após envenenamento selectivo com n - butilamina , procedendo da seguinte forma : amostras de catalisador pré-tratadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ são envenenadas por adsorção da amina a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, com posterior

remoção (parcial) por desorção a 400 ou a 600 °C. Terminada a desorção da amina procede-se à deposição de coque à temperatura de 400 °C e nas condições standard.

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3.19 onde T_{ads} e T_{des} são, respectivamente, as temperaturas de adsorção e de desorção, A_{res} a quantidade de n-butilamina residual e r_i e %C correspondem às velocidades iniciais e quantidades totais de coque depositado.

Como se pode observar, as velocidades iniciais de deposição de coque sobre o catalisador envenenado são inferiores às obtidas nas condições standard sobre catalisador virgem (em média $40,0 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$). Os valores máximos verificam-se quando a temperatura de desorção da amina é de 600°C, o que corresponde a uma remoção de cerca de 75 % da amina quimisorvida. Quanto à quantidade total de coque depositado, não se observam diferenças apreciáveis.

Tabela 3.19 - Deposição de Coque após Envenenamento do Catalisador com n - Butilamina
[$w_a = 9,7 \text{ mg}$; $T_{p-t} = 600 \text{ °C}$; $T_{dep} = 400 \text{ °C}$]

Ensaio	T_{ads}	T_{des}	A_{res}	r_i	C
nº	(°C)	(°C)	(%)	(mg/min.mg)	(%)
1	100	400	13	17	6,7
2	100	600	10	32,7	6,6
3	400	400	37	8,8	5,6
4	400	600	28	32,4	5,5

Ainda para estudar a actividade residual do catalisador para a formação de coque, efectuaram-se ensaios semelhantes, sobre amostras pré-tratadas a 600 °C, com envenenamento por adsorção de 2,6 - dimetilpiridina às temperaturas de 100, 300 e 400 °C e sua posterior remoção parcial por aquecimento, em atmosfera de azoto, a temperaturas entre 100 e 600 °C.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.20, onde T_{ads} e T_{des} são, respectivamente, as temperaturas de adsorção e de desorção da amina, T_{dep} corresponde à temperatura da reacção de deposição de coque, com velocidades iniciais r_i e quantidades totais de coque C ; DMP_{res} representa a quantidade de 2,6-dimetilpiridina retida após a desorção.

Tabela 3.20 - Deposição de Coque após Envenenamento do Catalisador com 2,6 - Dimetilpiridina
[$w_a = 9,7 \pm 0,1$ mg ; $T_{p-t} = 600$ °C]

Ensaio	T_{ads}	T_{des}	DMP_{res}	T_{dep}	r_i	C
n°	(°C)	(°C)	(mmol/g)	(°C)	($\mu\text{g}/\text{min.mg}$)	(%)
1	100	100	0,75	100	0	0
2	100	400	0,34	100	12,9	2,5
3	100	400	0,33	400	0,3	5
4	100	600	0,3	400	24,7	6,4
5	400	400	0,48	400	0,3	0,7
6	400	400	0,56	400	0,2	0,5
7	400	600	0,3	400	10,3	5,4
8	400	600	0,26	400	13,8	5,5
9	300	350	0,23	300	0,3	0,2
10	300	400	0,19	300	0,4	0,2
11	300	450	0,17	300	1	0,4
12	300	500	0,16	300	10,4	1,3
13	300	550	0,135	300	35,7	2,2
14	300	600	0,125	300	52,7	3,1
15	300	650	0,1	300	56,5	3,1

Na Figura 3.31 pretende-se apresentar o efeito do envenenamento do catalisador com 2,6-dimetilpiridina face a nova reacção de deposição de coque. Nesta figura, a actividade do catalisador é calculada como a razão das velocidades iniciais de coqueificação sobre catalisador envenenado e virgem.

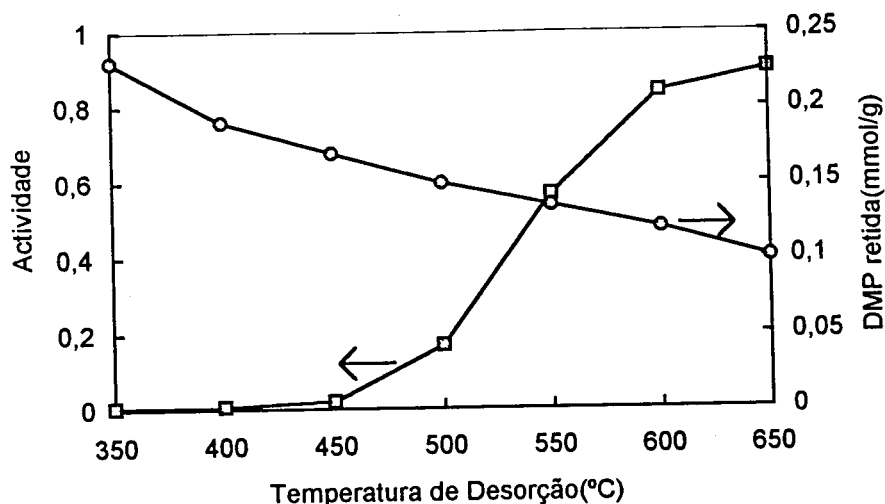


Figura 3.31 - Actividade residual do catalisador e quantidade de 2,6-dimetilpiridina retida

Procedeu-se ainda a uma série de ensaios semelhantes mas em que as amostras de catalisador, pré-tratadas a 600 °C, são sujeitas inicialmente à deposição de coque por pirólise de propeno, nas condições standard, a 300 °C; à mesma temperatura e, após limpeza da linha de acesso de reagentes com azoto, processa-se a adsorção de 2,6 - dimetilpiridina e sua posterior remoção parcial, com passagem de azoto, a temperaturas entre 350 e 600 °C.

Sobre o catalisador envenenado desta forma procede-se, finalmente, a uma nova reacção com propeno, para deposição de coque.

Os resultados são apresentados na Tabela 3.21 onde T_{ads} e T_{des} correspondem, respectivamente, às temperaturas de adsorção e de desorção da amina; DMP_{ads} e DMP_{res} representam as quantidades de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida e retida no catalisador após a desorção e r_i e C correspondem às velocidades iniciais de deposição após o envenenamento e quantidades totais de coque, respectivamente.

Tabela 3.21 - Deposição de Coque após Envenenamento , com 2,6-Dimetilpiridina, de Amostras de Catalisador Coqueficadas [$w_a = 9,7 \text{ mg}$; $T_{p-t} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{dep} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$]

Ensaio	Tads	DMPads	Tdes	DMPres	ri	C
n°	(°C)	(mmol/g)	(°C)	(mmol/g)	($\mu\text{g}/\text{min}.\text{mg}$)	(%)
1	300	0,15	350	0,12	0,3	0,2
2	300	0,14	400	0,03	1,4	0,4
3	300	0,14	500	0,01	32,5	2
4	300	0,14	600	0	39,6	2,5

Conforme se pode observar, a quantidade de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida nestas condições (após reacção de deposição de coque a 300°C) é substancialmente inferior, cerca de 50 %, à obtida sobre catalisador virgem com igual pré-tratamento.

Quando a remoção da 2,6-dimetilpiridina se processa a temperaturas sucessivamente mais elevadas, a quantidade de amina retida no catalisador vai diminuindo, com conseqüente aumento da velocidade inicial da nova reacção de deposição de coque, bem como da quantidade total de coque depositado, sem, contudo, se atingirem as velocidades observadas, nas mesmas condições, sobre amostras de catalisador virgem.

3.4.6. Determinação da Acidez do Catalisador Regenerado

Pretendeu-se determinar a acidez total de amostras de catalisador regenerado provenientes de uma refinaria por adsorção de n - butilamina, nas condições já descritas em 3.4.1 e às temperaturas de 100, 400 e 500 °C ; mostram-se na Tabela 3.22 os resultados obtidos, observando-se que, independentemente da temperatura a que se processa a adsorção, a quantidade de amina quimisorvida é diminuta.

Tabela 3.22 - Adsorção de n - Butilamina em Amostras de Catalisador Regenerado [$T_{p-t} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$]

Ensaio	w_a	T_{ads}	amina ads.
nº	(mg)	($^{\circ}\text{C}$)	(mmol/g)
1	9,6	100	0,075
2	9,7	100	0,085
3	9,7	400	0,078
4	9,4	500	0,015

Uma amostra de catalisador regenerado com n - butilamina quimisorvida a 100°C foi analisada no calorímetro diferencial de varrimento, observando-se apenas um pico exotérmico de baixa intensidade com um máximo a cerca de $108\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme se pode observar na Figura 3.32.

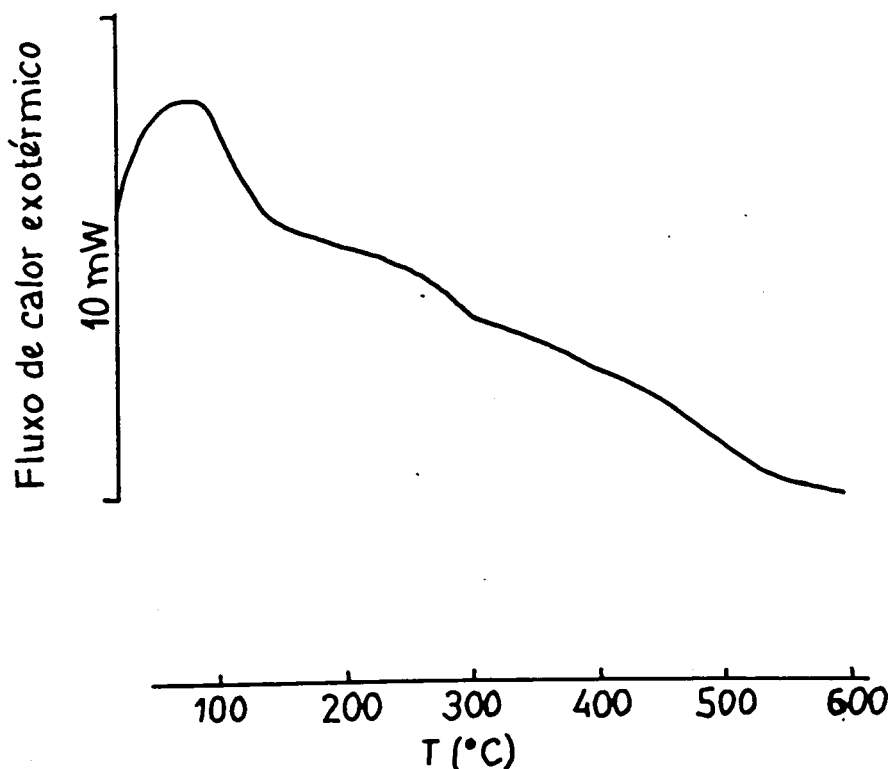
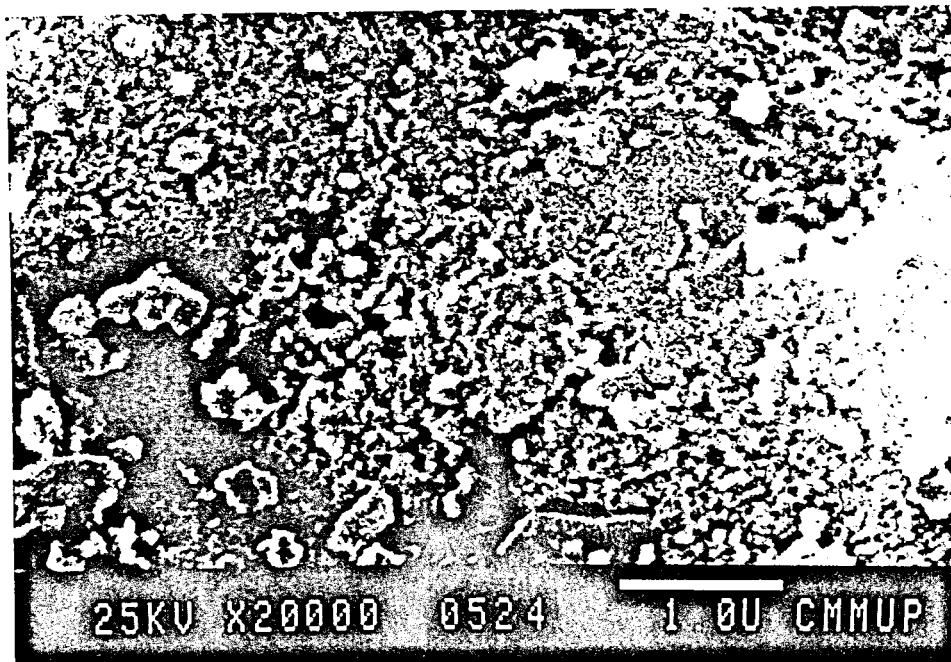


Figura 3.32 - Termograma (DSC) de desorção de n-butilamina adsorvida em catalisador regenerado a 100°C

3.5. CARACTERIZAÇÃO DO COQUE

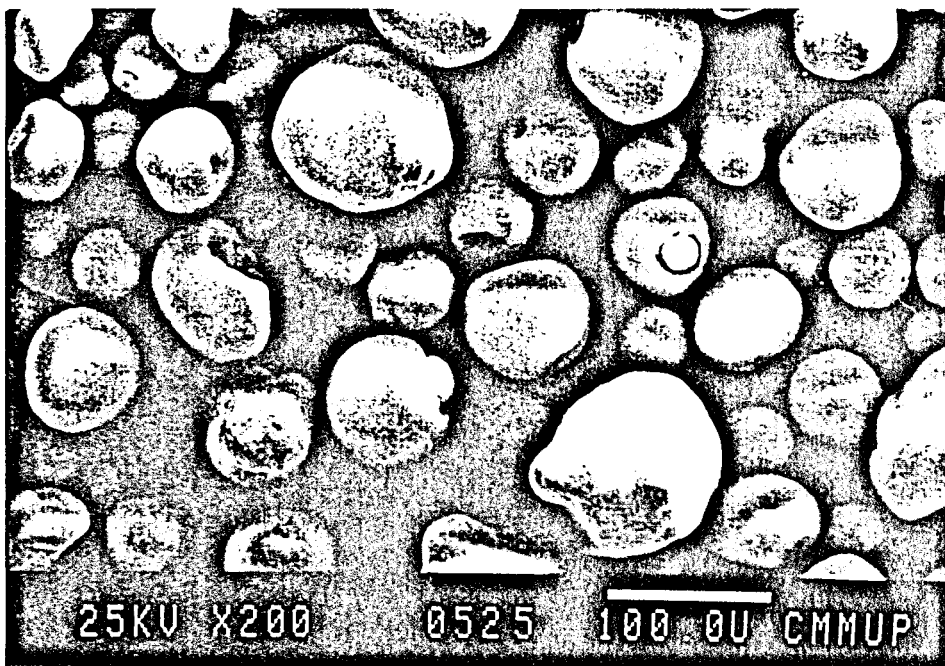
3.5.1. Observação no Microscópio Electrónico

Amostras de catalisador pré-tratadas a 600 °C e com coque depositado a 500 °C foram observadas no microscópio electrónico . Em todos os agregados de partículas notam-se fracturas, fendas, e verifica-se que não estão integralmente cobertos de carbono, como se pode observar na Fotografia 3.



Fotografia 3 - Aspecto de um aglomerado de catalisador após deposição de coque

A observação de uma amostra de catalisador regenerado (Fotografia 4) mostra-nos idêntico aspecto granular, talvez com partículas mais finas e os aglomerados apresentam cavidades com uma forma tal que, em alguns casos, sugerem a separação de dois grãos geminados.



Fotografia 4 - Aspecto de amostra de catalisador regenerado

3.5.2. Comportamento do Coque em Atmosfera de Azoto

Efectuou-se uma série de ensaios com aquecimento, em atmosfera de azoto, de amostras de catalisador pré-tratadas a 600 °C, e com coque depositado a temperaturas entre 100 e 500 °C, nas condições standard de alimentação e caudal.

Nas amostras em que a reacção com propeno se efectuou a baixas temperaturas (50 - 300 °C) verifica-se que por aquecimento em atmosfera de azoto os depósitos de coque perdem peso.

A Tabela 3.23 resume os principais resultados alcançados nestes ensaios. Nesta tabela, T_{dep} e T_{N_2} indicam, respectivamente, as temperaturas de deposição de coque e de desorção em atmosfera de azoto; r_i representa a velocidade inicial de deposição de coque e C_{dep} e C_{des} indicam as quantidades totais de coque depositado (em percentagem relativamente ao peso inicial da amostra) e a percentagem de coque removido, respectivamente.

Tabela 3.23 - Comportamento de Coque de Baixa Temperatura em Atmosfera de Azoto
[$w_{cat} = 9,6 \pm 0,1$ mg ; $T_{p-t} = 600$ °C]

Ensaio	T_{dep}	r_i	C_{dep}	T_{N_2}	C_{des}
n°	(°C)	($\mu\text{g}/\text{min.mg}$)	(%)	(°C)	(%)
1	150	178	3,9	450	80
2	150	160,2	3,7	450	77,1
3	100	186	6,2	200	90,3
4	100	190	6,6	150	58,7
5	200	109	4,5	500	56,8
6	200	105,2	4,3	450	50,8
7	300	61,8	3,8	450	4
8	400	40,6	5,3	450	0
9	50	190,6	6,7	300	100

Quando se processa o aquecimento em atmosfera de azoto de depósitos de coque obtidos a 50 °C, verifica-se que eles são totalmente removidos do catalisador, quando aquecidos até 300 °C, enquanto que, em idênticas condições, o catalisador ainda retém cerca de 10 % do coque depositado a 100 °C.

Quando os depósitos de coque são obtidos a temperaturas entre 150 e 300 °C, verifica-se que uma fracção significativa (entre 20 %, para o coque depositado a 150°C e 90 %, para o depositado a 300 °C) fica retida no catalisador, mesmo quando se processa o seu aquecimento até 600 °C.

Sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600 e a 900 °C, sobre as quais tinha sido depositado coque, nas condições standard, às temperaturas de 50 e 200 °C efectuou-se uma série de ensaios em que se procedeu a um aquecimento, em atmosfera de azoto, em patamares de 50 °C.

Os resultados obtidos, em termos de quantidade total de coque (em percentagem) removido em cada patamar de temperatura, são apresentados nas Figuras 3.33 e 3.34 onde se pode confirmar que, independentemente da temperatura a que se efectuou o pré-tratamento, os depósitos de coque obtidos a 50 °C são completamente removidos por aquecimento.

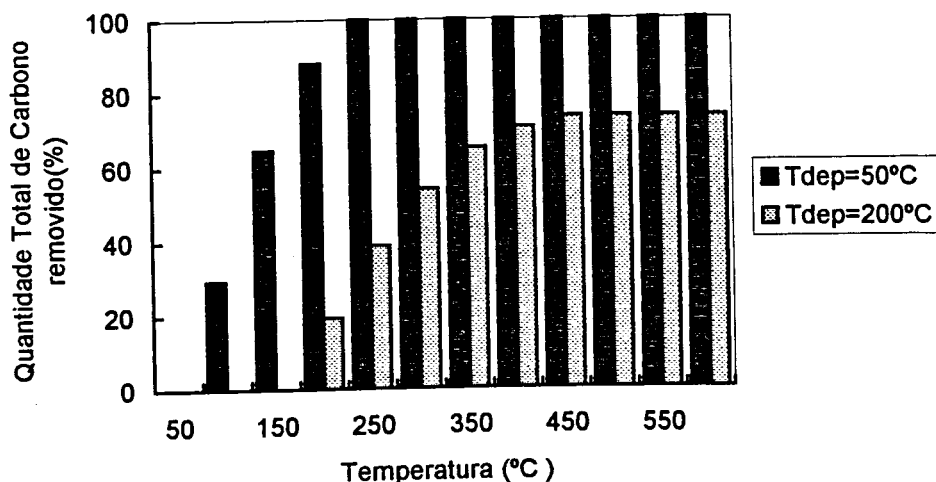


Figura 3.33 - Remoção de coque formado a 50°C e 200°C em catalisador pré-tratado a 600°C, em atmosfera de azoto e com subida da temperatura em patamares de 50°C

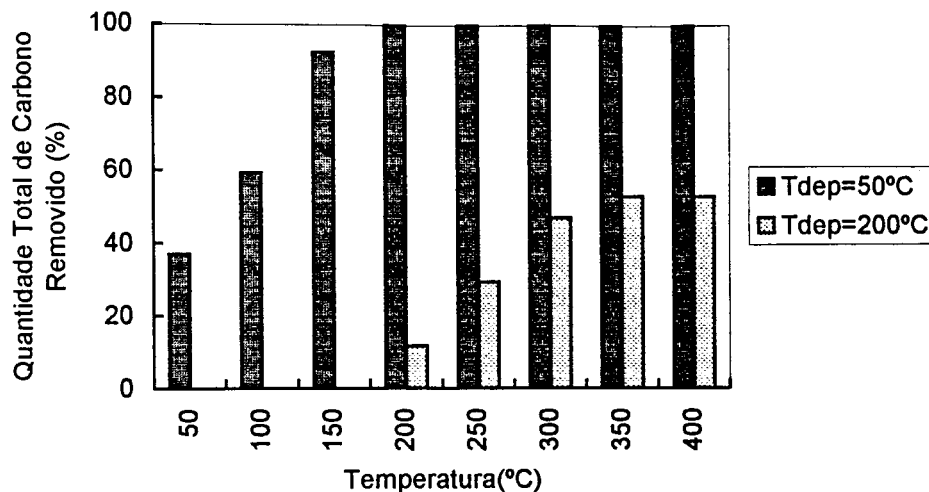


Figura 3.34 - Remoção de coque formado a 50°C e 200°C em catalisador com pré-tratamento a 900°C, em atmosfera de azoto e com subida da temperatura em patamares de 50°C

Os depósitos obtidos a 200 °C retêm, após aquecimento a temperaturas superiores a 450 °C uma percentagem significativa de coque: cerca de 30 e de 40 % para amostras de catalisador pré-tratadas a 600 e a 900 °C, respectivamente.

Em ensaios semelhantes, verifica-se que os depósitos de coque obtidos sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600°C, por reacção com propeno a temperaturas superiores a 300 °C, não perdem peso, por aquecimento em atmosfera de azoto até 600 °C.

Numa outra série de ensaios, analisaram-se no calorímetro diferencial de varrimento (DSC) depósitos de coque obtidos na microbalança a diversas temperaturas e nas condições standard (mistura gasosa contendo 20% de propeno, com um caudal de 250 cm³/min) sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600 e a 900 °C; nestes ensaios usou-se uma corrente de azoto com um caudal de 50cm³/min e processou-se o aquecimento até 600 °C, com uma velocidade de 10 °C/min, procedendo conforme o descrito em 2.4.5.

Estes resultados encontram-se expressos na Figura 3.35, podendo verificar-se que amostras de catalisador pré-tratadas a 600 °C e com coque depositado a 100 °C originam curvas com três picos exotérmicos distintos com os valores máximos a, aproximadamente, 100, 260 e 460 °C.

As curvas correspondentes à remoção de coque depositado a 300°C em amostras de catalisador com idêntico pré-tratamento e de coque depositado a 100°C ou a 300 °C em amostras pré-tratadas a 900 °C, apresentam apenas os picos extremos, com os máximos às temperaturas de 80 - 100 °C e 350 - 360°C.

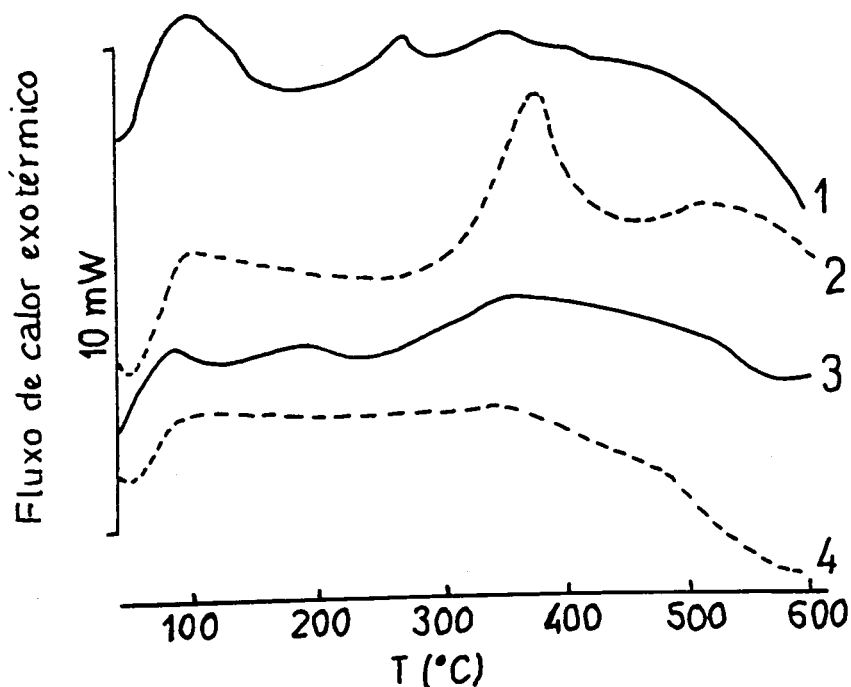


Figura 3.35 - Termograma (DSC) de remoção de coque

Legenda	Curva	T_{p-t}	T_{dep}
	1	600	100
	2	600	300
	3	900	100
	4	900	300

Na figura anterior pode observar-se, nas curvas (1) e (2), o deslocamento progressivo do pico correspondente à temperatura mais elevada, bem como o aumento da sua importância relativa, no sentido de temperaturas crescentes.

Pode ainda verificar-se que a remoção do coque depositado sobre amostras de catalisador sujeitas a pré-tratamento à temperatura mais elevada (900°C) origina curvas (3 e 4) com picos mais abertos e largos.

3.5.3. Análise Elementar de Depósitos de Coque

Num Analisador Elementar CHNS-O determinou-se o conteúdo em Carbono e Hidrogénio do coque depositado sobre amostras de catalisador pré-tratadas a 600 °C, por reacção com propeno a temperaturas entre 100 e 500°C.

Os depósitos foram obtidos na microbalança, nas condições já descritas em 3.2.2 usando uma mistura gasosa constituída por 20 % de propeno em azoto e com um caudal de 250 cm³/min. Completada a deposição de coque à temperatura pretendida, procede-se ao arrefecimento da amostra em atmosfera de azoto colocando-a depois na estufa, a cerca de 100°C, até ser analisada.

Determinou-se, igualmente, a composição elementar do catalisador virgem com pré-tratamento à mesma temperatura.

A Tabela 3.24 apresenta os principais resultados obtidos ; nesta tabela, Z - vg refere-se às amostras de catalisador virgem e Z - 100 / 500 às amostras de catalisador com coque depositado às temperaturas indicadas .

Tabela 3.24 - Composição Elementar de Catalisador Virgem e Coqueificado

Amostra	wa (mg)	Coque (%)	N (%)	C (%)	H (%)	H / C (molar)
Z - vg	2,095		0,035	0,452	0,411	10,9
Z - vg	1,571		0,047	0,493	0,467	11,4
Z - 100	1,117	5,95	0,005	4,858	1,153	2,8
Z - 100	1,682	5,95	0,01	4,879	1,186	2,9
Z - 200	1,626	5,56	0,144	5,351	0,974	2,2
Z - 200	1,516	5,56	0,006	5,299	0,995	2,2
Z - 300	1,645	5,43	0,011	4,775	0,677	1,7
Z - 300	2,569	5,43	0,021	5,154	0,696	1,6
Z - 400	2,298	6,85	0,009	5,862	0,599	1,2
Z - 400	3,493	6,85	0,014	5,59	0,613	1,3
Z - 500	2,131	4,94	0,015	5,957	0,532	1,1
Z - 500	3,759	4,94	0,016	5,697	0,525	1,1

Em face dos resultados observados, poderá concluir-se que os depósitos de coque obtidos a temperaturas crescentes devem apresentar razões atómicas Hidrogénio/Carbono (H/C) sucessivamente menores.

Na Tabela 3.25 podem verificar-se as razões atómicas H/C correspondentes apenas ao coque existente nas amostras de catalisador acima referidas (Z-100 a Z-500), depositado a diversas temperaturas, entre 100 e 500 °C, por reacção de propeno.

Tabela 3.25 - Razão Atómica Hidrogénio/Carbono (H/C) de Coque

Tdep (°C)	100	200	300	400	500
H/C	1,9	1,3	0,6	0,3	0,14
	2	1,3	0,6	0,3	0,13

Observando os valores apresentados na Tabela anterior pode concluir-se que a razão atômica H/C diminui sucessivamente quando a temperatura da reacção aumenta, o que significa, conseqüentemente, que os componentes do coque são cada vez mais desidrogenados. Pode também concluir-se que a composição do coque depende estreitamente da temperatura a que se processa a sua deposição.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O presente estudo incidiu sobre a desactivação de catalisadores industriais de FCC (Fluid Catalytic Cracking), um dos mais importantes processos industriais de conversão de hidrocarbonetos.

A investigação foi dirigida fundamentalmente para a desactivação devida à deposição de coque sobre as partículas de catalisador, analisando as condições em que se verifica a deposição, por reacção com propeno, e as condições de gasificação dos depósitos.

Em face das características ácidas do catalisador utilizado, procedeu-se igualmente a um estudo sobre os seus centros ácidos e sua influência no processo de desactivação por deposição de coque.

4.1. CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR

O catalisador de FCC utilizado neste estudo, cedido pela Refinaria de Paulínia (Brasil), apresenta uma área específica de $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ quando virgem.

Após um tratamento térmico durante duas horas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a área específica do catalisador não apresenta uma alteração apreciável; contudo, quando o aquecimento é efectuado a uma temperatura mais elevada, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por exemplo, a área específica sofre uma redução de cerca de 4,5 %.

Como seria previsível, a redução da área específica verificada em amostras de catalisador regenerado ou exausto (correspondentes ao mesmo catalisador de FCC) é bastante mais importante, da ordem dos 25 %, devido aos diversos ciclos de deposição de coque e sua posterior remoção por combustão no regenerador, a temperaturas substancialmente elevadas: da ordem de 700 a 750°C .

Por observação do catalisador no Microscópio Electrónico verifica-se que os grãos apresentam uma superfície irregular e uma dimensão média de $0,1$ micron, adequada ao processo de FCC em que é utilizado, visto permitir as condições de fluidização necessárias para que a circulação no reactor e no regenerador se processe de forma eficiente.

O aquecimento progressivo de amostras de catalisador em atmosfera inerte mostra que se verifica uma perda de peso em duas zonas distintas, como se pode observar na Figura 3.1.

Na primeira zona, no intervalo de temperaturas $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$, a perda de peso que ocorre deve-se seguramente à eliminação de moléculas de água adsorvidas pelo catalisador.

A perda de peso que ocorre na segunda região, para temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, deverá corresponder a alterações químicas na superfície dos componentes do catalisador, principalmente no zeólito e na sílica-alumina constituinte da matriz.

De facto, para temperaturas superiores a 400 °C verifica-se a perda de grupos hidroxilo ligados aos átomos de alumínio da estrutura cristalina, com a consequente eliminação de moléculas de água e a formação de átomos de alumínio tricoordenado. Estas mudanças químicas resultam em alterações significativas no número, distribuição e natureza dos centros ácidos existentes no catalisador; de facto, esta alteração vai corresponder à diminuição do número de centros ácidos do tipo Brønsted e ao consequente aumento da acidez do tipo Lewis [167].

Devido às observações anteriores, todos os estudos efectuados sobre este catalisador de FCC foram precedidos por tratamentos térmicos, efectuados quase sempre a 600 ou a 900 °C.

4.2 DEPOSIÇÃO DE COQUE

A deposição de coque sobre amostras de catalisador foi estudada no intervalo de temperaturas 100 - 500 °C, registando-se a velocidade de deposição bem como a quantidade máxima de coque formado sobre o catalisador.

As curvas típicas que representam a variação da massa da amostra de catalisador com o tempo durante a reacção com propeno, e que se apresentam na Figura 3.2, indicam que o aumento de peso se processa muito rapidamente nos momentos iniciais da reacção, tendendo em seguida para uma região em patamar.

Isto significa que a velocidade de formação do coque apresenta o seu valor máximo nos instantes iniciais da reacção e diminui de uma forma muito rápida com o tempo, acabando por se anular.

Pode, portanto, dizer-se que a desactivação do catalisador é extremamente rápida, pelo que o catalisador acaba por perder a maior parte da sua actividade ao fim de apenas alguns minutos de reacção.

Efectivamente, a deposição de coque, tal como as restantes reacções do propeno, depende dos centros activos ácidos, principalmente dos centros ácidos protónicos, existentes na superfície do catalisador, sabendo-se, por exemplo, que no início da produção de coque cada molécula do coque formado vai ocupar e desactivar um centro ácido do catalisador [168].

Por isso, a reactividade do catalisador é maior no início da reacção, quando todos os centros ácidos estão livres, e vai diminuindo rapidamente até se anular, à medida que os centros ácidos ficam ocupados e também devido à desactivação motivada pela própria deposição de coque dentro dos poros, cobrindo centros activos e bloqueando as aberturas dos poros. Este tipo de comportamento foi observado por diversos investigadores [75, 112, 124, 130, 133, 169] em reacções de diferentes hidrocarbonetos sobre zeólitos.

Verifica-se também que este comportamento se acentua no caso do zeólito presente no catalisador apresentar uma estrutura com poros grandes, como é o caso do zeólito USY existente no catalisador de FCC em estudo. Esta rápida desactivação dos zeólitos de poros grandes é devida, segundo P. Magnoux et al. [121] a uma maior velocidade de coqueificação.

Verifica-se ainda que a velocidade de desactivação dos catalisadores zeolíticos é bastante mais elevada quando o hidrocarboneto reagente é uma olefina [124, 169] visto estes compostos insaturados apresentarem uma estrutura muito reactiva e se transformarem muito rapidamente através de reacções bimoleculares como, por exemplo, reacções de oligomerização, alquilação e transferência de hidrogénio .

No presente estudo, em que o reagente é o propeno, verifica-se que após cerca de cinco minutos de reacção, a qualquer temperatura, a quantidade de coque depositado atinge já 85 a 90 % da quantidade final.

A cor apresentada pelo catalisador após a reacção com o propeno depende da temperatura a que se efectua a reacção, observando-se que varia entre o cinzento muito claro, ou acastanhado, para reacções a baixa temperatura (cerca de 100 °C), e o negro quando a reacção se processa a 500°C, sendo o escurecimento da amostra progressivo com a temperatura. Esta variação da coloração das amostras deve-se ao tipo de compostos carbonosos constituintes do coque que se deposita sobre o catalisador.

Efectivamente, a composição do coque depende fortemente da temperatura da reacção, sabendo-se que a baixas temperaturas os depósitos são constituídos fundamentalmente por compostos alifáticos e a sua estrutura vai apresentando progressivamente maior desidrogenação e aromaticidade conforme a temperatura da reacção vai aumentando, sendo o coque depositado a 500 °C constituído por compostos poliaromáticos de elevado peso molecular.

No presente estudo confirmou-se este facto, por determinação da razão atómica Hidrogénio/Carbono (H/C) do coque depositado sobre o catalisador de FCC a temperaturas entre 100 e 500 °C. Conforme se pode observar na Tabela 3.25, esta razão vai diminuindo sucessivamente, conforme a temperatura da reacção vai aumentando, variando desde 2,0 para os compostos carbonosos depositados a 100 °C, até um valor de 0,1 para coque depositado a 500 °C.

4.2.1. Efeito da Temperatura de Pré-Tratamento

Conforme se pode observar nas Figuras 3.5 e 3.6 o pré-tratamento do catalisador a temperaturas mais elevadas provoca uma deposição de coque com menor velocidade inicial, bem como conduz a uma menor quantidade total de coque.

Como se sabe, os tratamentos térmicos de zeólitos a temperaturas superiores a 400 °C provocam a saída de grupos hidroxilo da sua estrutura, do que resulta uma diminuição do número de centros ácidos do tipo Brönsted e o consequente aumento do número de centros ácidos de Lewis [124,161,167,170,171].

Sendo os primeiros centros ácidos, protónicos, os principais responsáveis pela formação de coque, é portanto justificável que temperaturas elevadas de pré-tratamento ocasionem menores velocidades de coqueificação e, também a deposição de menores quantidades totais de coque.

4.2.2. Efeito da Temperatura de Reacção

Nas condições standard de alimentação (20 % de propeno em azoto) estudou-se o efeito da temperatura da reacção na velocidade máxima de deposição de coque sobre amostras de catalisador submetidas ao mesmo pré-tratamento, verificando-se valores sucessivamente menores de velocidade para temperaturas de reacção crescentes, conforme se pode observar a partir dos valores apresentados na Tabela 3.3 e nas curvas representadas na Figura 3.2.

Efectivamente, sobre amostras de catalisador com pré-tratamento a 600 °C observam-se velocidades máximas de deposição de coque com valores entre $210\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, para a reacção efectuada a 100 °C (ensaio nº 49), e $21\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, para uma temperatura de reacção de 500 °C (ensaio nº 28).

Estes resultados, obtidos por reacção de propeno sobre um catalisador industrial de FCC, estão de acordo com conclusões apresentadas por diversos investigadores para estudos semelhantes, embora com outros hidrocarbonetos e sobre zeólitos puros.

Langner et al. [172] estudando a reacção de 1-buteno na presença de um zeólito $\text{NaNH}_4\text{-Y}$ calcinado, verificou que a desactivação do catalisador provocada pela deposição de coque é mais rápida a temperaturas mais baixas, embora as conversões aumentem com a temperatura.

Na reacção de "cracking" de outra olefina, n-hexeno, sobre um zeólito Y, Groten et al. [156] obtiveram resultados semelhantes, tendo observado que, apesar de o mecanismo de formação de coque ser idêntico a diferentes temperaturas, o mesmo não se passa com a velocidade de formação, que varia com a temperatura da forma observada no presente estudo.

Resultados semelhantes são referidos por outros investigadores [126, 131, 173 -177] para a desactivação de catalisadores zeolíticos por deposição de coque, no processo de "cracking" de outros hidrocarbonetos.

Uma possível explicação para o facto de a velocidade inicial de deposição de coque variar de forma inversa à temperatura pode ser a forte adsorção do hidrocarboneto reagente no catalisador, nos instantes iniciais e às temperaturas mais baixas. As espécies adsorvidas geralmente são estáveis e acumulam-se sobre a superfície mas podem, também, devido a reacções de polimerização produzir oligómeros que se mantêm na superfície do catalisador.

A cobertura dos centros activos do catalisador e ainda o bloqueamento das entradas dos poros efectuada por estes compostos, de natureza essencialmente alifática e muito pouco voláteis, são portanto, os responsáveis pela rápida desactivação do catalisador observada a baixas temperaturas.

O tom cinzento claro ou castanho muito claro dos depósitos de coque formados entre 100 e 200 °C corrobora a afirmação anterior de que o coque obtido a temperaturas tão baixas não é constituído por quaisquer moléculas aromáticas, mas apenas por moléculas alifáticas.

À medida que a temperatura da reacção vai aumentando, as espécies intermediárias que se formam sobre a superfície do catalisador apresentam um tempo de vida cada vez mais curto e, portanto, não ocorre uma acumulação significativa no catalisador.

Efectivamente, estas espécies intermediárias de superfície transformam-se muito rapidamente mediante reacções de transferência de hidrogénio ou de "cracking" e estas últimas reacções libertam alguns dos centros activos envenenados pela primitiva adsorção do hidrocarboneto reagente.

A altas temperaturas, as reacções de "cracking" prevalecem sobre as reacções bimoleculares de transferência de hidrogénio que ocasionam a formação de moléculas de coque e, por este motivo, a velocidade inicial de deposição de coque sobre o catalisador vai sendo sucessivamente menor. Contudo, como as reacções de "cracking" vão libertando centros activos, a deposição de coque embora se processe de forma mais lenta vai ocasionar a formação de maiores depósitos, conforme se pode observar nas Figuras 3.2 e 4.1 .

As moléculas de coque obtidas por reacção do propeno a temperaturas mais elevadas apresentam uma estrutura progressivamente mais desidrogenada e altamente poliaromática e, por isso, as amostras de catalisador apresentam-se mais escuras à medida que a temperatura da reacção aumenta. No final dos ensaios de deposição de coque, com propeno a 500 °C o catalisador apresenta-se completamente negro.

Como se sabe, as olefinas leves contribuem de forma muito importante para a formação de coque [112,121, 178], pelo que se compreendem quer as velocidades razoavelmente altas observadas com o propeno, quer as quantidades de coque depositado.

Quanto à quantidade total de coque depositado sobre o catalisador (expressa em termos de peso inicial da amostra), a sua variação com a temperatura de reacção está representada na Figura 4.1, podendo observar-se que a curva que exprime a percentagem de coque vs temperatura apresenta um mínimo no intervalo de temperatura 150-200 °C. O valor máximo de coque depositado verifica-se quando a temperatura da reacção é 100 °C.

Para esta temperatura, e como se viu atrás, os componentes do coque são retidos nos poros do catalisador devido fundamentalmente à sua forte adsorção e baixa volatilidade mas, à medida que a temperatura da reacção vai aumentando (entre 100 e 200 °C), as moléculas dos polímeros componentes do coque são constituídas por menor número de átomos de carbono devido ao incremento das reacções de cisão. Estes compostos são, então, mais voláteis e podem ser desorvidos da superfície do catalisador.

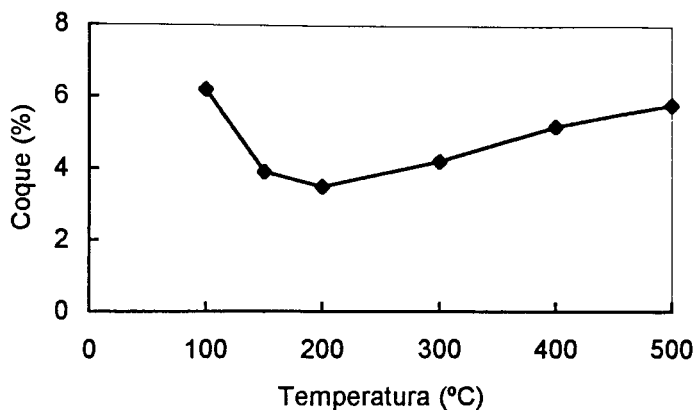


Figura 4.1 - Quantidade de coque (%) depositada a diversas temperaturas

Para reacções efectuadas a temperaturas superiores a 200 °C, os componentes do coque são sucessivamente mais volumosos e pesados, compostos poliaromáticos com dois a cinco anéis aromáticos, pelo que a quantidade final de coque vai aumentando progressivamente.

4.2.3. Interpretação Cinética

Para explicar a cinética da reacção de formação de coque sobre o catalisador de FCC considere-se o seguinte mecanismo simplificado:



representando A uma molécula de propeno (com uma pressão parcial P_A), Z um centro activo ácido da superfície do catalisador, A.Z e $A_2.Z$ espécies adsorvidas nos centros activos do catalisador. No final da reacção, o coque

depositado será representado pela soma das espécies adsorvidas $A.Z$, $A_2.Z$, $A_3.Z \dots A_n.Z$.

Considere-se ainda que a reacção de adsorção de A (1) se encontra em equilíbrio, expresso por uma constante K_A , e que k é a constante de velocidade da reacção (2); no final da reacção a constante k representará a constante cinética global das diversas reacções que conduzem à formação de coque.

Para o mecanismo proposto pode então escrever-se:

$$K_A = \frac{[A.Z]}{P_A[Z]} \quad \Rightarrow \quad [A.Z] = K_A P_A [Z]$$

$$r_{A2Z} = \frac{d[A_2.Z]}{dt} = k [A.Z] P_A$$

$$[Z] + [A.Z] + [A_2.Z] = L$$

Considerando constantes a temperatura de reacção e a pressão parcial do propeno, a partir da resolução destas equações pode concluir-se que a quantidade total de coque depositado, $q = [A.Z] + [A_2.Z]$, pode ser representada pela expressão:

$$q = L \left[1 - \frac{1}{1 + K_A P_A} \exp \left(- \frac{k K_A P_A^2}{1 + K_A P_A} t \right) \right]$$

por pelo que, no instante $t=0+$ a quantidade de coque será representada

$$q_{0+} = [A.Z]_{0+} = L \left[1 - \frac{1}{1 + K_A P_A} \right] = \frac{L K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

correspondente a uma resposta instantânea como a indicada na Figura 4.2.

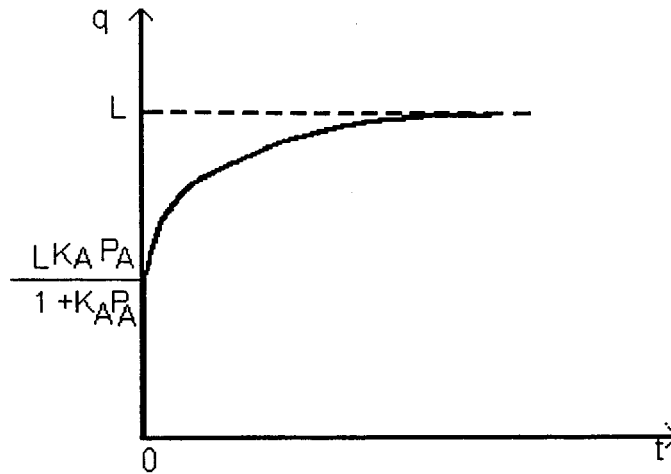


Figura 4.2 - Variação da quantidade de coque depositado em função do tempo de reacção

A velocidade de coqueificação, expressa pela equação

$$\frac{dq}{dt} = \frac{LkK_A P_A^2}{(1 + K_A P_A)^2} \exp\left(-\frac{kK_A P_A^2}{1 + K_A P_A} t\right)$$

pode ser representada graficamente como se indica na Figura 4.3 e apresenta, para o instante $t=0+$ o valor

$$\left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0+} = \frac{LkK_A P_A^2}{(1 + K_A P_A)^2}$$

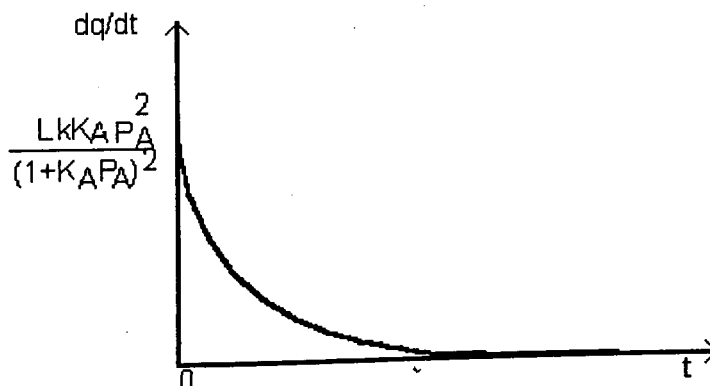


Figura 4.3 - Velocidade da reacção de coqueificação em função do tempo

Como todos os ensaios cinéticos foram realizados na microbalança e o aumento de peso da amostra de catalisador causada pela adsorção de propeno lido no registador acoplado, deve considerar-se, neste ponto, a questão da rapidez da resposta do conjunto referido, microbalança - registador, às variações ocorridas ao nível da amostra.

Como se demonstrou atrás, supondo que a adsorção de propeno é instantânea, a nível da amostra de catalisador a quantidade de coque depositada nos instantes iniciais será

$$\text{para } t = 0+ \quad q = [A.Z] = \frac{L K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Considere-se então que o sistema é de primeira ordem, sem atraso e com uma constante de tempo τ e designe-se por $y(t)$ a resposta ao nível do registador. Neste caso, pode escrever-se

$$\tau \frac{d y(t)}{dt} + y(t) = [A.Z] = \frac{L K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

$$\tau \frac{d y(t)}{dt} = [A.Z] - y(t)$$

$$\frac{d y(t)}{[A.Z] - y(t)} = \frac{dt}{\tau}$$

Para $t=0$, $y(t) = 0$ pelo que

$$y(t) = [A.Z] \{ 1 - \exp(-t/\tau) \}$$

Quando $t \rightarrow \infty$

$$y(t) \rightarrow [A.Z] = \frac{L K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Na Figura 4.4 representa-se esquematicamente a forma da curva correspondente ao aumento do peso da amostra de catalisador verificado ao nível da amostra, $q(t)$, e a forma da curva da função $y(t)$, resposta do registador.

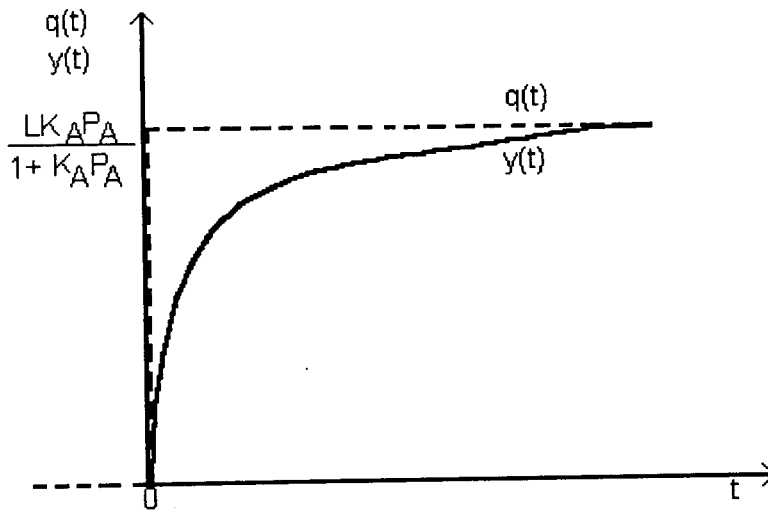


Figura 4.4 - Variação do peso de catalisador e da resposta do registrador em função do tempo de reacção

A nível do registo, a velocidade medida será expressa pela equação

$$\frac{d y(t)}{dt} = \frac{[A.Z]}{\tau} \exp(-t/\tau)$$

pelo que, para $t = 0 \rightarrow \frac{d y(t)}{dt} = \frac{[A.Z]}{\tau}$

e, para $t = \infty \rightarrow \frac{d y(t)}{dt} \rightarrow 0$

encontrando-se na Figura 4.5 a representação esquemática da evolução desta velocidade com o tempo.

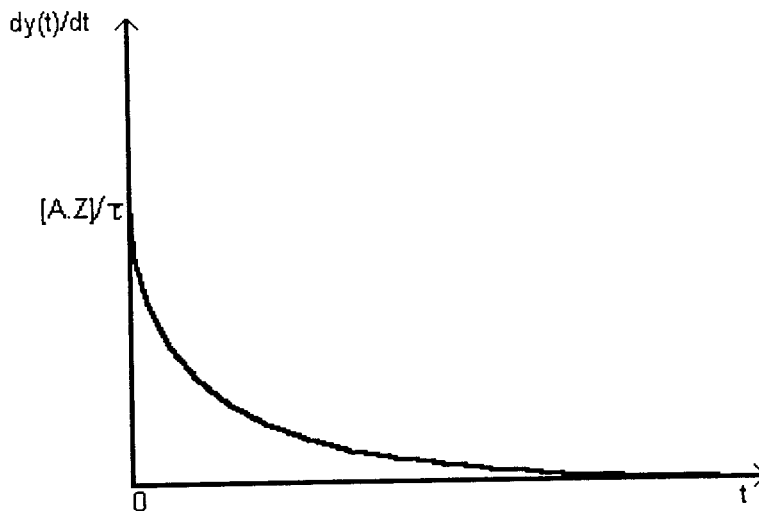


Figura 4.5 - Evolução da velocidade, a nível do registo, com o tempo

Portanto, a expressão para a “velocidade inicial” medida será :

$$r_i = \left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t=0} = \frac{[A.Z]}{\tau} = \frac{LK_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Como se vê, a “velocidade inicial” é proporcional à quantidade de propeno adsorvida a qual decresce à medida que a temperatura aumenta, pois a constante de equilíbrio de adsorção K_A diminui com o aumento da temperatura.

Para se explicar uma dependência de 1ª ordem relativamente ao propeno (A) a 400 °C, deve admitir-se que essa temperatura é suficientemente elevada para que o produto $K_A P_A$ seja bastante inferior à unidade, ou seja

$$\text{para temperaturas elevadas} \rightarrow K_A P_A \ll 1 \rightarrow r_i = \frac{LK_A}{\tau} P_A$$

$$\text{para temperaturas baixas} \rightarrow K_A P_A \gg 1 \rightarrow r_i = \frac{L}{\tau}$$

Como a expressão da constante de equilíbrio de adsorção é

$$K_A = B \exp \left\{ - \Delta H / RT \right\}$$

para uma pressão parcial de propeno (P_A) constante pode então escrever-se que :

para temperaturas elevadas $\rightarrow \ln r_i = \ln (LBP_A / \tau) + (-\Delta H / RT)$

para temperaturas baixas $\rightarrow \ln r_i = \ln (L / \tau)$

Desta forma, o gráfico que exprime $\ln r_i$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$) apresenta a forma representada na Figura 4.6.

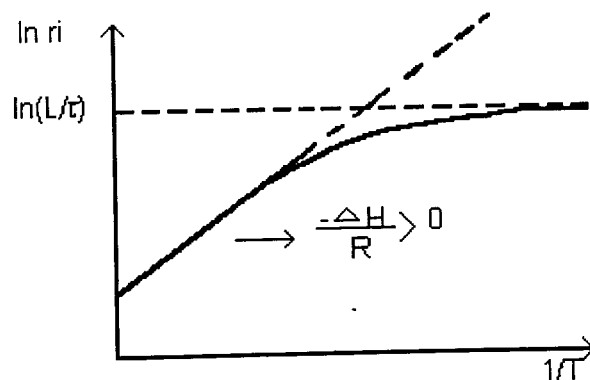


Figura 4.6 - Gráfico de Arrhenius para a deposição de coque (curva teórica)

Utilizando os valores experimentais obtidos para as velocidades iniciais de deposição de coque sobre amostras de catalisador de FCC, por reacção de propeno a temperaturas entre 50°C e 500°C pôde traçar-se um gráfico de Arrhenius, que se encontra representado na Figura 3.3, podendo observar-se que a curva experimental obtida tem um aspecto semelhante ao da curva teórica apresentada anteriormente.

Pode ainda verificar-se, para reacções a temperatura constante, e considerando a dependência em relação à pressão parcial do propeno, que

para pressões baixas $\rightarrow r_i = \frac{LK_A}{\tau} P_A \rightarrow \ln r_i = \ln (LK_A / \tau) + \ln P_A$

para pressões elevadas $\rightarrow r_i = L / \tau \rightarrow \ln r_i = \ln (L / \tau)$

o que corresponde às curvas representadas na Figura 4.7 (a) e (b), onde se expressa a variação da velocidade inicial de coqueificação em função da pressão parcial do propeno e que se verifica estarem perfeitamente de acordo com os resultados apresentados na Figura 3.4, para reacções de formação de propeno a 400 °C e a 50 °C.

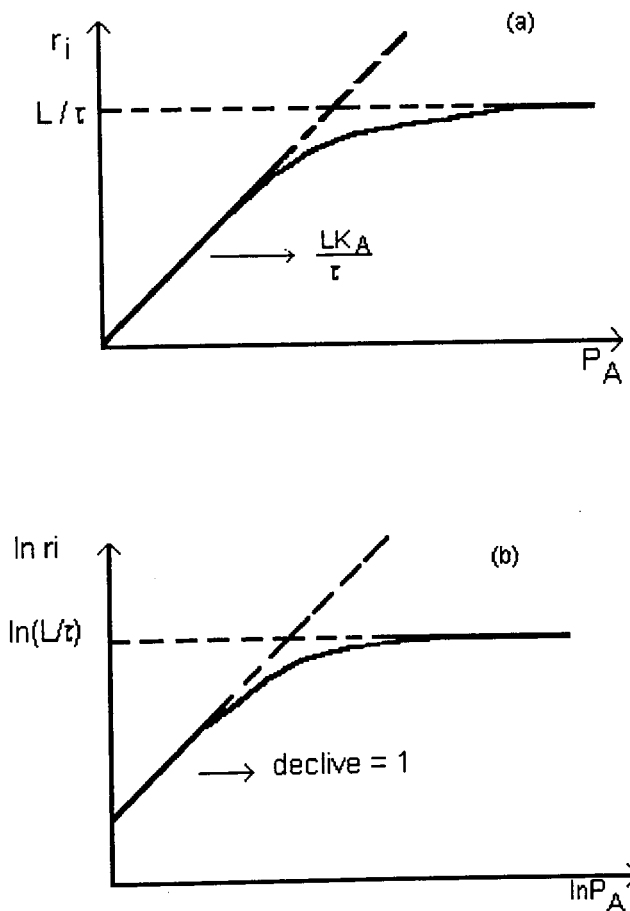


Figura 4.7 - Dependência da velocidade inicial de coqueificação com a pressão parcial de propeno

4.3. GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE COQUE

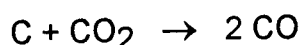
A cinética da gasificação de depósitos carbonosos tem alguns aspectos especiais que devem ser mencionados :

- a gasificação é uma reacção heterogénea entre um gás e uma fase sólida, que é consumida lentamente;
- a reactividade dos depósitos de carbono depende essencialmente da sua natureza química e, também, do número de centros activos disponíveis para o ataque químico. Durante a gasificação, os depósitos carbonosos são removidos continuamente e, portanto, o número de centros activos vai, também, variando o que dificulta a descrição cinética do processo [179].

No estudo da gasificação dos depósitos de coque obtidos sobre amostras de catalisador FCC, por reacção com propeno a 300 °C, 400°C ou a 500 °C, utilizaram-se, como agentes de oxidação, dióxido de carbono e ar.

4.3.1. Gasificação com Dióxido de Carbono

A reacção química que traduz a oxidação de carbono com dióxido de carbono é:



A gasificação dos depósitos de coque formados sobre o catalisador de FCC, promovida pelo dióxido de carbono, revelou-se de baixo rendimento e necessitando uma temperatura bastante elevada (superior a 900°C) para se iniciar.

Apesar de se processar a elevadas temperaturas, a gasificação do coque com dióxido de carbono apresenta sempre velocidades muito baixas, podendo constatar-se que a velocidade máxima de gasificação conseguida se verifica com coque depositado a 400 °C e por reacção de oxidação a 950 °C e tem um valor de apenas 4,4 $\mu\text{g}/\text{mg}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$.

Embora as velocidades máximas de gasificação apresentem valores tão reduzidos, as quantidades de coque retirado são substancialmente elevadas, conforme se pode apreciar na Tabela 3.5, pelo que este procedimento de gasificação acaba por se revelar eficaz, embora seja muito lento.

Na mesma tabela pode observar-se que os depósitos de coque obtidos por reacção do propeno a 500 °C reagem mais lentamente com o dióxido de carbono, e sofrem uma oxidação em menor extensão, do que os depósitos obtidos em iguais condições mas à temperatura de 400 °C.

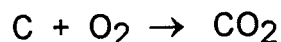
A diferença de reactividade observada para estes dois tipos de depósitos de coque deriva da sua composição química, sabendo-se que quanto mais elevada é a temperatura da reacção com o propeno mais poliaromáticas são as moléculas do coque formado e, portanto, sendo moléculas muito estáveis mais difícil é sua oxidação com o dióxido de carbono.

A gasificação dos depósitos de coque obtidos a 400 °C, apresentam uma energia de activação muito baixa (31,5 kJ/mol) no intervalo de temperaturas 900 - 950 °C (Figura 3.8).

Embora a gasificação com dióxido de carbono se revele eficaz em termos de quantidade de coque removido, as velocidades máximas da reacção são muito baixas e as elevadas temperaturas a que obrigatoriamente devem ser conduzidas podem conduzir a uma degradação muito rápida do catalisador.

4.3.2. Gasificação com Ar

A reacção química que traduz a oxidação de depósitos de coque com ar é:



A reactividade de qualquer tipo de depósitos carbonosos face ao oxigénio é sempre bastante superior à apresentada com dióxido de carbono, pelo que a gasificação em que o agente oxidante é o ar se processa de forma mais rápida a temperaturas significativamente mais baixas [180, 181] .

O modo de oxidação do coque depositado sobre catalisadores zeolíticos tem sido investigado recentemente, observando-se que a oxidação das moléculas de coque tem início nos seus átomos de hidrogénio, que serão removidos preferencialmente nas primeiras etapas da regeneração [137, 163] .

Alguns depósitos poderão, então, dar origem a intermediários oxigenados (aldeídos, cetonas ou anidridos, por exemplo) que serão posteriormente decompostos e volatilizados nos poros do catalisador; os produtos da decomposição são queimados homoganeamente no exterior dos poros, por acção do agente oxidante.

A oxidação com ar do coque depositado por reacção de propeno a 400 ou 500 °C sobre o catalisador de FCC em estudo, tem o seu início a 400°C, como foi verificado pela execução de um termograma na microbalança.

Às temperaturas usadas para a deposição de coque, este é constituído por moléculas solúveis e, em maior percentagem, por moléculas insolúveis [137]. Sabe-se também que o primeiro tipo de moléculas se formam nos centros activos em primeiro lugar, depositando-se nas supercavidades, enquanto que as moléculas de coque insolúveis se formam sobre a superfície externa do catalisador.

A oxidação deve, então, iniciar-se na superfície do catalisador, removendo o coque depositado na superfície externa do catalisador, continuando, em seguida, com a lenta remoção do coque interno e ocasionando supercavidades parcialmente descoqueficadas [160] .

No intervalo de temperaturas de gasificação entre 450 e 600 °C determinaram-se as energias de activação de depósitos de coque formados por reacção de propeno a 300, 400 e 500 °C, tendo obtido valores de 114, 135

e 155 kJ/mol, respectivamente (Tabela 3.7), que estão de acordo com outros resultados encontrados na literatura.

Efectivamente, P. Weisz et al. [182], em estudos efectuados sobre a gasificação de depósitos de coque obtiveram um valor de 157 kJ/mol para a energia de activação e W. F. Pansing [183], na regeneração de um catalisador de "cracking" com ar, determinou uma energia de activação de 146 kJ/mol.

Para confirmar que o coque obtido a temperaturas progressivamente mais elevadas é cada vez mais desidrogenado e, portanto, menos reactivo, promoveu-se o estudo do comportamento dos depósitos de coque em atmosfera oxidante, mediante ensaios não isotérmicos.

Estes ensaios foram efectuados quer na microbalança, com uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min e utilizando uma mistura gasosa constituída por 90% de ar e 10% de azoto, quer no Termoanalizador, por calorimetria diferencial de varrimento e por termogravimetria, apenas com ar e com subida programada da temperatura, à velocidade de 5 °C/min, até 600 °C.

Os termogramas obtidos, na microbalança (Figura 3.12) e no termoanalizador (Figura 3.15), para amostras de catalisador coqueificadas a 100°C mostram que uma grande parte do depósito de coque, cerca de 75%, é removido até à temperatura de 230°C e o restante apenas é oxidado a temperaturas superiores a 430 °C (na microbalança, com ar e azoto) ou a 320°C (na termobalança, só com ar).

Magnoux et al. [141], em estudo da coqueificação de zeólito USHY com propeno, por análise química dos componentes do coque observaram que para uma temperatura de reacção igual a 120 °C, os depósitos carbonosos eram constituídos essencialmente por hidrocarbonetos alifáticos muito ramificados, com uma ou duas ligações duplas e, ainda, um ou dois ciclos saturados. Uma grande parte destes compostos podem ser oxidados a temperaturas relativamente baixas como as referidas acima.

Contudo, estes hidrocarbonetos são bastante voláteis, conforme se provou no ponto 3.5.2, em que se estudou o comportamento dos depósitos de coque de baixa temperatura em atmosfera de azoto, e cujos resultados se apresentam na Tabela 3.23, pelo que a sua fácil remoção pode mascarar um pouco a reacção de oxidação.

Os componentes do coque com ponto de ebulição mais elevado, correspondentes a moléculas com uma estrutura mais estabilizada, serão apenas oxidados a temperaturas mais elevadas ou seja, apenas são removidos durante a segunda parte do termograma.

Como se observa na Figura 3.15, as amostras de catalisador com coque depositado a 200 °C produzem termogramas ainda com dois picos, mas a temperaturas mais elevadas do que no caso anterior: a cerca de 230 e 500°C.

Este facto pode ser justificado, de novo, pela composição do coque, pois é referido, por P. Magnoux et al. [141], que a esta temperatura as moléculas dos componentes do coque são mais insaturadas e apresentam já dois a três anéis aromáticos com numerosas cadeias laterais alquílicas. A determinação da razão atómica H/C para este coque dá-nos o valor 1,3 (Tabela 3.25) bastante inferior portanto, ao obtido para o depósito formado a 100 °C e que era de 2,0, idêntico ao valor correspondente para o propeno.

Os termogramas com ar obtidos na microbalança para amostras de catalisador com coque depositado a 300 e 500 °C (Figuras 3.13 e 3.14) apresentam um pico a cerca de 500 - 520°C.

Os termogramas obtidos na termobalança para amostras de catalisador coqueficadas a uma temperatura igual ou superior a 300 °C apenas apresentam um pico, em zona idêntica; conforme se pode observar na Figura 3.15. Nesta figura pode constatar-se que a intensidade do único pico vai aumentando com a temperatura da reacção. Contudo, apenas o coque produzido a 500 °C ocasiona um termograma com um pico estreito e intenso.

Associando este comportamento do coque observado por termogravimetria à sua composição, pode então referir-se que os depósitos obtidos a temperaturas superiores a 300 °C são constituídos por compostos cada vez com maior percentagem de moléculas aromáticas aliadas a algumas moléculas de hidrocarbonetos olefínicos, alifáticos ou cíclicos, em quantidades decrescentes.

O facto de os termogramas do coque formado entre 300 e 400 °C apresentarem picos muito abertos e largos sugere a presença de dois tipos de componentes que, contudo, por este processo não se conseguem distinguir.

Este problema é ultrapassado por análise no calorímetro diferencial de varrimento de amostras de catalisador coqueficado a diferentes temperaturas e cujos resultados são apresentados na Figura 3.17. Nesta figura pode observar-se que amostras com coque depositado até 400 °C, inclusivé, originam curvas com dois picos exotérmicos muito abertos e a curva correspondente ao coque formado a 500 °C apenas apresenta um pico exotérmico e bastante intenso, conforme se pode comprovar na Figura 3.18.

Então, quando a reacção de deposição de coque se processa até 400°C, o coque é constituído por dois tipos de componentes: um grupo de compostos alifáticos, olefínicos e cíclicos, com um grau de insaturação que vai aumentando com a temperatura da reacção, e outro grupo constituído por compostos aromáticos com um número de anéis sucessivamente mais elevado, conforme foi determinado por inúmeros investigadores [126, 129, 130, 161, 162]. Finalmente, o coque depositado a 500 °C é constituído apenas por compostos altamente poliaromáticos [161].

Ou seja, existem dois tipos de componentes com diferente reactividade observando-se que o grupo de componentes mais reactivos está presente em maior proporção no coque obtido até 300 °C e a sua quantidade vai diminuindo conforme a temperatura da reacção vai aumentando, ao mesmo tempo que a quantidade dos componentes menos reactivos aumenta, tornando-se o único constituinte no coque produzido a 500 °C.

Os resultados observados comprovam que, efectivamente, a composição do coque depositado sobre o catalisador de FCC é estreitamente dependente da temperatura da reacção, o que foi confirmado pela determinação da razão atómica Hidrogénio/Carbono (H/C) dos depósitos de coque obtidos a várias temperaturas.

O seu valor, apresentado na Tabela 3.25, confirma que a razão H/C do coque diminui conforme a temperatura da reacção vai aumentando, correspondendo, portanto, a compostos carbonosos cada vez mais desidrogenados.

Os valores obtidos neste estudo não são muito diferentes dos obtidos por P. Magnoux [141], principalmente no que respeita às temperaturas mais baixas - 100 e 200 °C. Os depósitos de coque obtidos a temperaturas superiores a 200 °C apresentam valores de H/C inferiores aos determinados por aqueles investigadores.

A baixas temperaturas, efectivamente, a composição do coque depende essencialmente do hidrocarboneto reagente [176] mas a temperaturas mais elevadas pode ter influência o facto de no caso presente se utilizarem amostras de um catalisador industrial, que contém apenas cerca de 29% de zeólito USY numa matriz não cristalina, enquanto que no estudo acima referido, os resultados foram obtidos com zeólito puro.

4.3.3. Ciclos de Deposição - Gasificação

Realizaram-se séries de ensaios com sucessivas reacções de deposição de coque e sua posterior gasificação, sobre uma amostra de catalisador de FCC, mantendo constantes as condições de deposição e gasificando os depósitos com ar a 500 °C (1ª série) e a 600 °C (2ª série).

A partir dos valores apresentados na Tabela 3.8, e no que respeita à formação de depósitos de coque, pode verificar-se que a deposição no primeiro ciclo se processa da forma habitual, já descrita, apresentando valores normais para a velocidade inicial.

Contudo, no segundo ciclo, embora a forma de variação da curva de deposição de coque com o tempo seja idêntica, a velocidade inicial apresenta um valor inferior ao normal, repetindo-se este efeito nos ciclos seguintes obtendo-se, portanto, velocidades iniciais de deposição sucessivamente menores, apesar de as gasificações intermédias se processarem de modo praticamente completo (percentagens de gasificação superiores a 95%).

Observa-se, também, que as quantidades finais de coque depositado em cada ciclo vão diminuindo progressivamente.

Estes resultados indicam que o catalisador perde actividade para a reacção de deposição de coque após cada ciclo. Este efeito pode ser consequência da perda de centros ácidos de Brönsted após cada etapa de gasificação a uma temperatura igual ou superior a 500 °C, e/ou pelo facto de os compostos carbonosos que não foram oxidados ocuparem os centros ácidos mais fortes, desactivando-os para a reacção de deposição seguinte.

Esta diminuição da actividade do catalisador pode também relacionar-se com a eventual perda do seu volume de poros, por degradação parcial da sua estrutura, em particular da estrutura do seu componente zeólito.

Quanto ao efeito destas reacções sucessivas na gasificação dos depósitos de coque, pode verificar-se que os valores apresentados, para além de não dependerem do ciclo a que se referem, não são substancialmente diferentes dos habituais, para cada temperatura de gasificação.

Portanto, no que respeita ao comportamento do catalisador face à regeneração por oxidação, verifica-se que o coque depositado sobre catalisador envelhecido se comporta exactamente como o coque depositado

sobre catalisador virgem; ou seja, as alterações no tamanho dos poros e estrutura física do catalisador após envelhecimento não afectam a cinética da reacção, como foi observado por P. Weisz et al. [182], em experiências de gasificação com ar de coque produzido no laboratório ou proveniente de processos industriais de "cracking".

4.3.4. Catalisador Regenerado e Exausto

Os ensaios de deposição de coque efectuados sobre amostras do mesmo catalisador de FCC provenientes de uma Refinaria, com a indicação de catalisador exausto e regenerado, apresentam resultados concordantes com os anteriormente referidos nos ciclos de deposição-gasificação.

Efectivamente, qualquer um dos tipos de catalisador referidos permite nova deposição de coque, quando presente na reacção de propeno mas a uma velocidade extremamente baixa, como se pode comprovar pelos resultados apresentados na Tabela 3.9.

Por exemplo, quando a reacção se efectua a 500°C o valor da velocidade inicial obtida para a deposição de coque é de apenas 0,26 e 0,28 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, para catalisador exausto e regenerado, respectivamente, enquanto que para o mesmo catalisador, quando virgem, se verifica um valor médio de cerca de 22 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Após as contínuas e sucessivas operações de coqueificação e de regeneração a actividade do catalisador sofre um decréscimo muito considerável devido, principalmente, às elevadas temperaturas a que é sujeito durante a segunda etapa mencionada.

Efectivamente, no regenerador de uma unidade industrial de FCC a temperatura da reacção é da ordem dos 700 - 760°C, pelo que o catalisador e, em particular, o seu componente zeólito sofrem importantes modificações estruturais, tais como a perda de centros ácidos protónicos, tipo Brønsted, com consequente redução da sua actividade para catalisar, posteriormente, não só as reacções de "cracking" mas, também, as reacções de transferência de hidrogénio que são as principais responsáveis pela formação de coque.

Como seria de esperar, em face dos resultados obtidos com amostras de catalisador virgem em ensaios semelhantes, a gasificação com dióxido de carbono dos depósitos de coque formados sobre estas amostras de catalisador exausto e regenerado não foi bem sucedida e não ocasionou qualquer perda de peso das amostras, apesar da elevada temperatura atingida (980 °C).

Usando ar como meio oxidante e em condições idênticas às usadas no estudo da gasificação de coque depositado sobre catalisador virgem, verifica-se que a perda de peso ocorre apenas a temperaturas superiores a 500 °C e em extensão muito reduzida, conseguindo-se apenas uma percentagem de gasificação de cerca de 2% , enquanto que nos ensaios referidos se alcançavam valores de gasificação entre 70 e 90 % .

4.4. ENSAIOS DE MICROACTIVIDADE

O processo de "cracking" catalítico é, como se sabe, extremamente complexo, não só pelas próprias reacções de "cracking" mas também pelas inúmeras reacções paralelas que podem ocorrer.

Quando o hidrocarboneto reagente é uma olefina leve, com poucos átomos de carbono, como é o caso do propeno, a reacção de "cracking" acaba por ser menos importante do que outras reacções envolvendo transferência de hidrogénio e polimerização, que conduzem à formação de coque [8].

Efectivamente, como se verificou anteriormente, a deposição de coque sobre o catalisador de FCC é muito intensa. Para além da formação de coque, e no que respeita à transformação do propeno em produtos gasosos, três tipos de reacções podem ocorrer - "cracking", transferência de hidrogénio e dismutação, como se constata a partir da listagem dos produtos apresentada na Tabela 3.10. A reacção mais importante às duas temperaturas estudadas é a reacção de dismutação, a partir da qual se obtêm os hidrocarbonetos com mais de três átomos de carbono.

Pode observar-se, assim, que para a reacção efectuada a 350 °C os produtos gasosos mais importantes são alcanos com seis átomos de carbono seguidos de isobutano e 2-metilbutano. Estes hidrocarbonetos são produtos de reacções de dismutação ou seja, da reacção de iões carbénio, inicialmente formados em centros ácidos do catalisador, com o propeno produzindo carbocatiões com seis átomos de carbono; estes carbocatiões sofrem, em seguida, rearranjos e posteriores reacções de transferência de hidrogénio produzindo as correspondentes parafinas [184 - 186].

Os mesmos carbocatiões (C₆) podem, após rearranjos, sofrer processos de cisão-β dando origem a compostos com maior cadeia de átomos de carbono do que os provenientes do "cracking" do propeno, e também a novos carbocatiões com diferentes possibilidades de reacção, explicando assim a grande variedade de produtos gasosos da reacção do propeno.

Para a reacção a 450 °C o produto que aparece em maior percentagem é o propano, um produto primário do propeno, resultante de uma reacção bimolecular de transferência de hidrogénio [187]. Outros produtos importantes, como os hidrocarbonetos saturados com seis átomos de carbono e isobutano, são provenientes, como se referiu anteriormente, de reacções de dismutação seguidas de transferência de hidrogénio e/ou "cracking".

As reacções de "cracking" do hidrocarboneto reagente, o propeno, produzem hidrocarbonetos mais pequenos (C_1 e C_2) e a sua actividade aumenta com a temperatura, como se pode observar na Tabela 3.12.

No presente estudo, em que o reagente é uma olefina de cadeia curta, observa-se que a razão entre as velocidades médias das reacções de isomerização e de "cracking" apresenta valores razoavelmente elevados embora diminua com o aumento da temperatura. Efectivamente :

- a 350 °C, a razão isomerização/ "cracking" é igual a 28,9

- a 450 °C , a razão isomerização/ "cracking" é igual a 6,32

o que concorda com resultados obtidos por Y. Zhao et al. [174] no decurso do processo de "cracking" de 2-metilpentano em zeólito HY, e por A. Corma et al. [177] no "cracking" de n-heptano com zeólito REHY.

No ensaio efectuado a 350 °C só aparece metano nos instantes iniciais da reacção, após os quais os produtos de "cracking" são apenas etano e etileno (C_2 e $C_2=$), aparentemente em consequência de uma cisão- β em que os dois fragmentos, parafina e olefina, apresentam uma razão molar inferior à unidade:

- a razão etano / etileno é igual a 0,057 nos instantes iniciais e após 133 minutos de reacção o seu valor é 0,5.

No ensaio efectuado a 450 °C aparecem sempre metano, etano e etileno como produtos de reacções de "cracking" ; no final deste ensaio a quantidade de metano é sensivelmente igual à soma das quantidades de etano e etileno, dando a impressão de que houve cisão térmica do propano formado.

Uma outra observação interessante sobre os resultados dos testes de microactividade apresentados na Tabela 3.10 diz respeito à variação da razão Olefinas/Parafinas (O/P) dos produtos da reacção do propeno; pode, assim, verificar-se que esta razão diminui quando a temperatura da reacção aumenta, sendo os seus valores iniciais 8,3 e 1,5 a 350 e 450 °C, respectivamente, o que significa que a selectividade das reacções de transferência de hidrogénio diminui com a subida da temperatura.

Tal como foi observado por B. E. Langner [172], também no presente estudo se verifica que a razão O/P diminui com o aumento do tamanho dos hidrocarbonetos, talvez devido à maior reactividade das olefinas de cadeia mais longa. Assim, por exemplo, nos instantes iniciais da reacção obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Razão Olefinas / Parafinas dos Produtos da Reacção (instantes iniciais)

Átomos de de Carbono	O / P	O / P
(nº)	Tr=350 °C	Tr=450 °C
2	15,3	3,68
4	0,45	0,77
5	0,22	0,75
6	0,21	0,43

Igualmente, as olefinas ramificadas devem sofrer reacções de transferência de hidrogénio mais facilmente do que as olefinas lineares correspondentes, produzindo os respectivos compostos saturados. Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores da razão O/P verificados nos instantes iniciais, para produtos de reacção com quatro átomos de carbono.

Tabela 4.2 - Razão Olefinas / Parafinas de Produtos de Reacção com quatro átomos de Carbono (instantes iniciais)

Hidrocarbonetos	O / P	O / P
	Tr=350 °C	Tr=450 °C
Isobutano / isobuteno	6,99	3,07
n-butano / n-buteno	0,1	0,18

Outro aspecto importante que se deve realçar observando os produtos de reacção apresentados na Tabela 3.10 é o facto de não serem referidos compostos cíclicos parcialmente desidrogenados, aparecendo apenas um hidrocarboneto aromático, o metil-benzeno, nos instantes iniciais.

Esta observação parece concordar com conclusões apresentadas por alguns investigadores [130, 156, 161, 171] segundo os quais a desidrogenação dos hidrocarbonetos reagentes para formar moléculas de coque polinuclear aromático ocorre sem a intervenção de intermediários cíclicos.

Quando se pretende estudar o decaimento da actividade de um catalisador não se pode esquecer que este é um processo extremamente complexo, na medida em que envolve simultaneamente o envenenamento dos centros activos do catalisador, devido fundamentalmente à formação de coque, e o possível bloqueamento dos poros efectuado pelo mesmo coque, com consequente impedimento do acesso dos reagentes aos centros activos .

Nas Tabelas 3.11 e 3.12 apresenta-se, para a reacção com propeno, a evolução da actividade total do catalisador e da actividade relativa para as várias reacções ("cracking", isomerização e dismutação) com o tempo.

Como pode observar-se, a actividade global diminui muito rapidamente com o tempo e nos instantes iniciais parece diminuir com o aumento da temperatura da reacção; contudo para tempos muito grandes pode verificar-se que a actividade total a 450 °C é superior à observada a 350 °C.

Dos diversos modelos que expressam o decaimento da actividade do catalisador: Vhoories, Froment, TOS (Time-On-Stream), etc, verifica-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos para as duas temperaturas de reacção é o modelo Exponencial Corrigido, conforme se mostra na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Comparação dos Valores da Actividade Total do Catalisador (mol. h⁻¹.g⁻¹)

	350 °C			450 °C		
t (min)	7	89	133	5	88	156
Experimental	2,10E-03	5,98E-05	4,53E-05	1,90E-03	1,29E-04	1,09E-04
Expon.Corr.	2,10E-03	5,34E-05	5,10E-05	1,90E-03	1,21E-04	1,17E-04

Este modelo considera uma desactivação de primeira ordem mas tem em conta a existência de uma actividade não nula para tempos elevados (actividade residual). A expressão da actividade do catalisador é dada por

$$A(t) = A_i \cdot e^{-\alpha t} + A_f$$

em que α = parâmetro de desactivação

A_i = valor inicial do termo dependente do tempo

A_f = actividade residual

Na Tabela 4.4 apresentam-se os valores dos parâmetros A_i , A_f e α determinados para cada temperatura de reacção do propeno.

Tabela 4.4 - Parâmetros da Actividade do Catalisador segundo o Modelo Exponencial Corrigido

T (°C)	A_i (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	A_f (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	α (min ⁻¹)
350	3,64 E-3	5,10 E-5	-8,191 E-2
450	2,59 E-3	1,17 E-4	-7,426 E-2

Como se pode observar, a partir dos valores representados nas Tabelas 4.4 e 4.5, a actividade total inicial do catalisador ($A_i + A_f$) diminui com o aumento da temperatura e o mesmo acontece com o parâmetro de decaimento, o que está de acordo com a obtenção de menores velocidades para a deposição de coque referidas e analisadas anteriormente.

Contudo, a actividade residual do catalisador (A_f), ou seja, a actividade observada para tempos grandes, para a reacção efectuada a 450 °C é maior do que a verificada para a reacção a 350 °C (com um factor de aproximadamente 2). Esta actividade residual deve resultar fundamentalmente da actividade catalítica de centros ácidos localizados na superfície externa do catalisador, que não foram desactivados pela formação de coque.

Por este facto, a actividade cumulativa, correspondente ao integral da actividade em função do tempo, no final dos ensaios é ligeiramente superior na reacção efectuada à temperatura mais elevada (9,2 E-4 e 8,9 E-4 mol/g para as reacções a 450 e 350 °C, respectivamente).

4. 5. ESTUDO DA ACIDEZ DO CATALISADOR

Como se sabe, as propriedades catalíticas características da sílica-alumina e dos zeólitos, estão estreitamente relacionadas com a acidez observada na sua superfície [188 - 191], sabendo-se que o aumento da acidez corresponde a um aumento da sua actividade catalítica.

Sobre a superfície destes catalisadores estão distribuídos centros ácidos de diferentes forças, podendo ser classificados como centros ácidos de Brönsted - se fornecem prótons aos reagentes - tais como, por exemplo, grupos hidroxilo, ou como centros ácidos de Lewis - se são receptores de pares isolados de electrões cedidos pelos reagentes - tais como, por exemplo, átomos de alumínio tricoordenados na superfície de um zeólito.

É portanto conveniente determinar a acidez da superfície bem como procurar discriminar os dois tipos de centros ácidos existentes, dadas as suas diferentes funções. Esta tarefa, contudo, nem sempre é fácil e nem sempre conduz a resultados satisfatórios.

Deve ainda notar-se que no presente estudo se investiga a acidez de um catalisador de FCC, constituído por um zeólito no seio de uma matriz que pode, eventualmente, apresentar também características acídicas. Por este motivo, a acidez do catalisador deve ser representada por uma distribuição de forças ácidas muito complexas não sendo possível, portanto, fazer uma correlação detalhada entre as várias forças ácidas presentes e o tipo de ácidos correspondentes. Vai-se, contudo, tentar distinguir as gamas de centros ácidos existentes e relacioná-los com centros ácidos de Brönsted e de Lewis.

Para a determinação da acidez de zeólitos têm sido desenvolvidos inúmeros métodos de entre quais se pode destacar, dada a sua grande versatilidade, a utilização da quimisorção de substâncias com características básicas, como o amoníaco e aminas, por exemplo, com comportamentos distintos quanto ao grau de basicidade e, principalmente, quanto ao tipo de ocupação espacial junto dos centros ácidos dos zeólitos.

A determinação da quantidade de bases adsorvidas e a identificação do tipo de centros ácidos a que se encontram ligadas pode ser efectuada por titulação [86,88,188,190,192,193], por cromatografia gasosa [189] ou por espectrometria de infravermelho [90].

Podem usar-se, ainda, métodos que avaliam o número e o tipo de centros ácidos por estudo da desorção de bases quimisorvidas mediante subida programada da temperatura, TPD, [87,194,195] ou métodos calorimétricos [89,196- 198].

No presente estudo, os métodos utilizados para o estudo da acidez do catalisador de FCC foram essencialmente a adsorção de bases e o estudo da sua desorção na microbalança e no termoanalisador.

De entre os compostos básicos que são adsorvidos facilmente por qualquer tipo de centros activos do catalisador (Brönsted e Lewis) escolheu-se uma amina alifática, a n-butilamina, visto não ser demasiado volátil e porque as suas moléculas apresentam uma cadeia linear e não são muito volumosas, pelo que podem penetrar nos poros relativamente pequenos do catalisador [189, 194, 199, 200].

Algumas aminas substituídas são tão volumosas e criam tal impedimento estéreo que não conseguem estabelecer ligações duradouras com os centros ácidos de Lewis, devido à sua colocação no catalisador (conforme esquema apresentado na Figura 4.8) pelo que são frequentemente usadas como reagentes básicos específicos para a determinação dos centros ácidos de Brönsted [86,88, 90].

Neste estudo, e com o propósito de determinar apenas os centros ácidos de Brönsted, escolheu-se como adsorbato uma piridina dissubstituída, a 2,6-dimetilpiridina, que apresenta uma molécula muito volumosa devido à presença dos dois grupos metilo nas posições 2 e 6 da piridina. Esta amina, para além de estabelecer ligações muito fracas com os centros ácidos de Lewis do zeólito, é adsorvida a uma velocidade extremamente baixa devido à dificuldade em se difundir nos poros do zeólito.

A desorção das duas aminas foi analisada mediante subida programada da temperatura, linearmente ou em patamares isotérmicos, na microbalança ou, ainda, no termoanalisador por termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento.

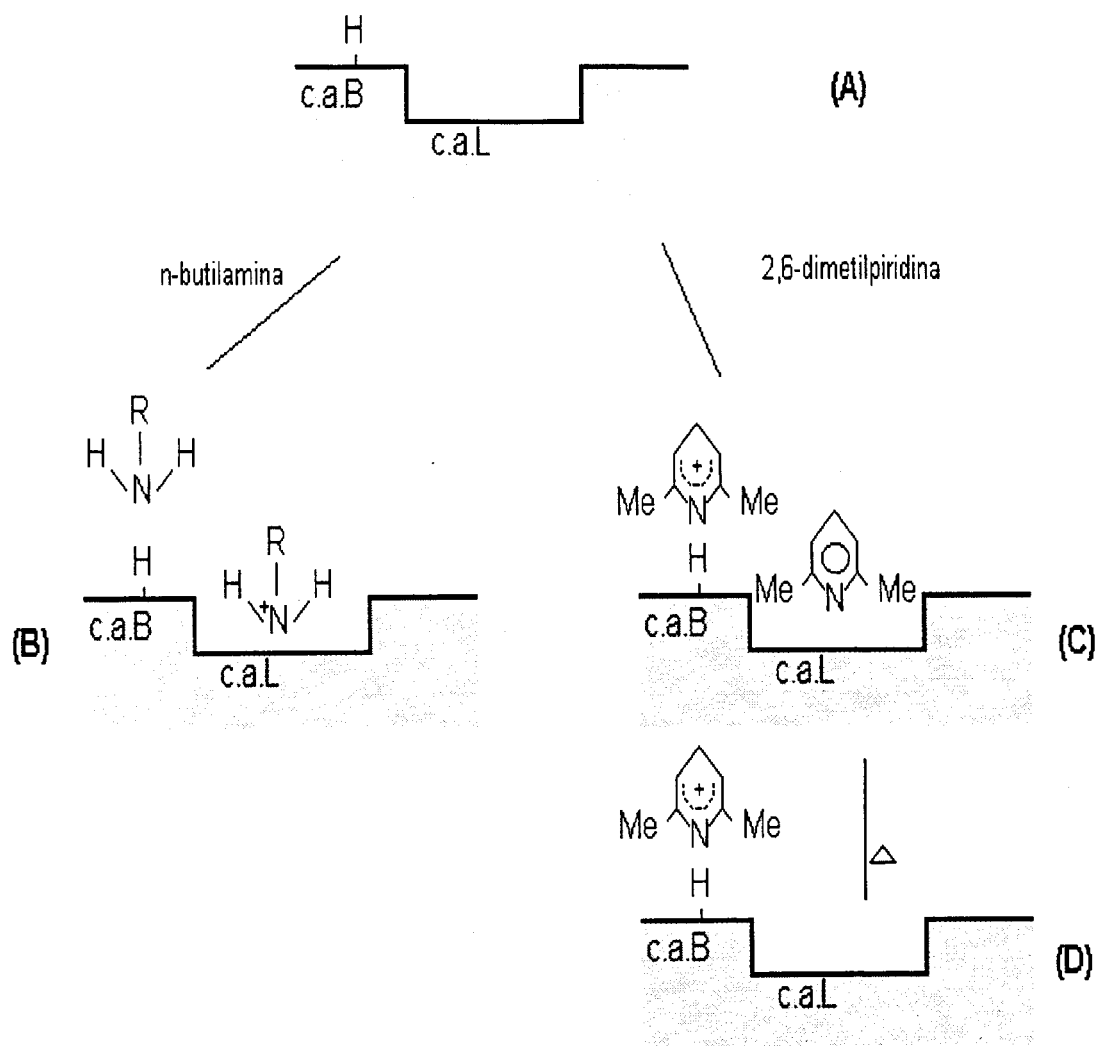


Figura 4.8 - Adsorção de aminas nos centros ácidos do catalisador

Legenda :

- (A) - Amostra não envenenada
- (B) e (C) - Amostra com centros ácidos de Brønsted e de Lewis envenenados
- (D) - Amostra com centros ácidos de Brønsted envenenados

4.5.1. Determinação da Acidez do Catalisador por Adsorção de Bases

Como se referiu atrás, efectuou-se a determinação da acidez do catalisador mediante a quimisorção de dois compostos básicos: a n-butilamina e a 2,6-dimetilpiridina.

No que respeita à adsorção de n-butilamina, efectuada nos centros ácidos de Brønsted e de Lewis, pode constatar-se que, como seria de esperar, a quantidade de amina quimisorvida diminui substancialmente quando o catalisador é pré-tratado a temperaturas mais elevadas, conforme se pode observar na Tabela 4.5 (construída a partir dos resultados expressos na Tabela 3.13), dada a redução do número de centros ácidos de Brønsted verificada no catalisador após o tratamento térmico [167, 170, 171, 201].

Tabela 4.5 - Influência da Temperatura de Pré-tratamento na Acidez Total do Catalisador

Ensaio	Tp-t	Tads	Amina Quimisv.
nº	(°C)	(°C)	(mmol.g-1)
1	600	100	0,74
2	900	100	0,61
4	600	400	0,5
7	900	400	0,38
5	600	300	0,61
9	900	300	0,51

Como se referiu anteriormente, a adsorção das duas aminas processa-se a velocidades bastante diferentes, conforme se pode observar nas curvas representadas nas Figuras 3.20 (n-butilamina) e 3.26 (2,6-dimetilpiridina), visto as moléculas da amina alifática, com cadeia linear e pouco volumosas, se difundirem mais facilmente nos poros do catalisador do que as moléculas da amina aromática que são muito mais volumosas.

Verifica-se ainda que a quimisorção quer de n-butilamina quer de 2,6-dimetilpiridina diminui com o aumento da temperatura a que se processa a adsorção, conforme se pode observar nas Figuras 3.20 e 3.26 .

A diminuição da quantidade de amina adsorvida no catalisador com o aumento da temperatura revela que os centros ácidos do catalisador apresentam forças diferentes, indicando, portanto, a presença de uma distribuição de forças ácidas no catalisador e, particularmente, no zeólito que o compõe, conforme observado por V. R. Choudhary et al. [202], em estudos efectuados com quimisorção de piridina em diversos zeólitos.

A diminuição da quantidade de amina adsorvida no catalisador com o aumento da temperatura deve estar, portanto, relacionada com o tipo e a força dos centros ácidos que estão activos às diferentes temperaturas.

Assim, a baixas temperaturas, e quando o adsorbato é a n-butilamina, a amina é adsorvida nos centros ácidos de Brønsted e de Lewis, enquanto que conforme a temperatura vai aumentando, o número de centros ácidos de Lewis activos presentes no catalisador vai diminuindo sucessivamente.

Contudo, a estabilidade térmica das espécies adsorvidas é também muito importante e pode contribuir para a diminuição da quantidade de amina adsorvida. Como a 2,6-dimetilpiridina estabelece ligações muito fracas com os centros ácidos de Lewis do catalisador, para elevadas temperaturas de adsorção o número final de moléculas desta amina quimisorvidas tende a ser sucessivamente menor.

Efectivamente, se a etapa de adsorção é seguida por uma passagem de gás inerte, como o azoto por exemplo, à mesma temperatura e até não se verificar perda de peso pela amostra, a perda de peso observada deverá corresponder à retirada da amina adsorvida fisicamente mas, também, a saída das moléculas que inicialmente estabeleceram ligações muito fracas com os centros ácidos de Lewis, permanecendo apenas as moléculas ligadas em centros ácidos de Brønsted, como se representa esquematicamente na Figura 4.8 .

4.5.2. Determinação da Acidez por Métodos Calorimétricos

Para complementar as indicações sobre a acidez do catalisador fornecidas pela quimisorção de aminas em ensaios efectuados na microbalança, estudou-se a desorção das duas aminas no Calorímetro Diferencial de Varrimento, visto que uma das vantagens desta técnica é o facto de medir directamente o calor da transformação química operada.

Como se referiu no ponto 2.4.5, nestes ensaios usou-se sempre um cadinho de referência com quantidade de catalisador igual à da amostra em estudo, para anular os efeitos provocados pela desorção de água e que poderiam, eventualmente, sobrepôr-se ou mascarar as curvas produzidas pela desorção da amina [89, 203].

Esta técnica de DSC permite obter as temperaturas a que se efectua a desorção da amina quimisorvida nos diferentes tipos de centros ácidos, bem como a variação da entalpia do sistema, ΔH .

Nos ensaios efectuados com amostras de catalisador com pré-tratamento à temperatura de 600 °C e contendo n-butilamina quimisorvida a 100°C, como se pode comprovar pelos valores apresentados na Tabela 3.14 e pela Figura 3.23, a curva de DSC apresenta três regiões distintas, correspondentes a três tipos de centros ácidos com forças diferentes.

Na primeira zona (I) verifica-se a desorção de 18,3% da amina quimisorvida, no intervalo de temperatura entre 60 e 175 °C, podendo observar-se um pico exotérmico a cerca de 97 °C e um valor médio de 77 J/g para ΔH .

A segunda zona (II), que decorre em média entre 170-180°C e 270 °C, com um pico a 220 °C, corresponde à desorção de apenas cerca de 8,1% de amina; o valor médio obtido para ΔH é de 30 J/g.

Finalmente uma terceira zona (III), na gama de temperaturas 270-500°C, onde se desorvem 73,6% de n-butilamina com um pico exotérmico a cerca de 389,5 °C e com um valor médio de 255 - 258 J/g para ΔH .

Numa primeira análise podemos associar a zona I à desorção de amina de centros ácidos extremamente fracos que podem, eventualmente, corresponder a ligações de hidrogénio estabelecidas entre o átomo de azoto da amina e o átomo de hidrogénio de grupos hidroxilo da superfície do catalisador, como foi sugerido por M. C. Kung et al. [204] e por N. Cardona-Martinez et al. [205], em medições calorimétricas após adsorção de aminas em zeólitos.

A zona II, observada apenas quando a n-butilamina é adsorvida a 100°C, estará relacionada com a desorção de centros ácidos com uma força intermédia, provavelmente centros ácidos de Lewis muito fracos. Atendendo ao valor extremamente baixo da variação da entalpia, ΔH , pode considerar-se que nesta zona existe um pequeno número de centros ácidos deste tipo.

Na zona III, onde se efectua a maior percentagem de desorção de n-butilamina, deverá verificar-se a desorção da amina ligada aos centros ácidos mais fortes, do tipo Brønsted, dado a elevada temperatura a que surge o pico correspondente. Contudo, não se pode excluir a hipótese de nesta região se verificar também a desorção de amina adsorvida em centros ácidos de Lewis muito fortes.

O elevado valor médio de ΔH obtido (255-258 J/g), em princípio proporcional ao número de centros ácidos mais fortes existentes, está aliás de acordo com a percentagem de n-butilamina desorvida nessa gama de temperaturas.

Pode verificar-se, inclusivamente, que existe uma relação muito próxima entre a percentagem de amina desorvida em cada zona com os valores de ΔH obtidos na mesma região.

Os restantes ensaios de desorção de amina no DSC foram efectuados com amostras de catalisador pré-tratado a 600 ou a 900 °C, mas com n-butilamina quimisorvida a 300 ou a 500 °C, e os resultados encontram-se expressos na Tabela 3.14. As curvas obtidas (Figura 3.23) apresentam apenas dois picos exotérmicos em zonas de temperatura semelhantes às zonas I e III referidas anteriormente.

Assim, para a adsorção a 300 °C, observa-se uma zona I entre 50 e 250 °C e uma segunda região onde a desorção da amina se processa entre 250 e 547°C.

A n-butilamina quimisorvida a 500 °C origina uma curva DSC também com duas regiões distintas; uma zona de desorção estreita, entre 80 e 240 °C, e uma outra entre 220 e 460 °C, após o que aparentemente se poderia iniciar um novo pico exotérmico, ainda não definido no termo do ensaio, a 600°C, temperatura máxima conseguida no calorímetro utilizado.

Ou seja, verifica-se a desorção de n-butilamina em duas zonas correspondentes a centros ácidos de forças bastante distintas.

Pode associar-se a primeira zona a uma região de centros ácidos fracos, em que a temperatura do pico de desorção é cerca de 100 °C, que se poderá atribuir a centros ácidos que estabelecem ligações de hidrogénio com a amina.

A segunda zona de desorção corresponde a uma região com uma densidade razoável de centros ácidos mais fortes visto a temperatura do pico correspondente ser cerca de 400 °C; verificam-se também valores bastante elevados para ΔH (correspondentes à quantidade de moléculas adsorvidas), representando a n-butilamina desorvida de centros ácidos de Brönsted de força média e ainda de centros ácidos de Lewis muito fortes.

Os picos correspondentes à desorção de n-butilamina quimisorvida em centros ácidos de Brönsted fortes não se encontram abrangidos pela gama de temperatura disponível no DSC usado, provavelmente porque a amina estabelece com estes centros ligações muito fortes, necessitando, por isso, temperaturas mais elevadas para desorver.

Encontram-se conclusões semelhantes na literatura [89,203-207], embora relacionadas sobretudo com o estudo da acidez de zeólitos puros e usando diversos tipos de adsorbatos básicos. Para além disso, resulta claro que há sempre uma grande heterogeneidade nas forças ácidas e tipos de centros ácidos referidos.

Como se sabe, a 2,6-dimetilpiridina pode ser considerada como um composto básico específico para centros ácidos de Brönsted em determinadas condições [88, 90], visto que as ligações que esta amina estabelece com os centros ácidos de Lewis são muito fracas, pelo que podem ser quebradas facilmente a temperaturas relativamente baixas.

Assim, observando os resultados obtidos pelo estudo da desorção de 2,6-dimetilpiridina no calorímetro diferencial, indicados na Tabela 3.16, pode constatar-se a existência de apenas duas regiões de centros ácidos bastante semelhantes às referidas anteriormente para a desorção de n-butilamina quimisorvida no catalisador a temperaturas superiores a 100 °C.

Como se pode observar na Figura 3.28, as duas regiões de centros ácidos detectadas na desorção de 2,6-dimetilpiridina, apresentam os picos de desorção nos intervalos de temperatura 120-127 °C e 404-436 °C, correspondentes a centros ácidos fracos e fortes, respectivamente.

Quando a adsorção de 2,6-dimetilpiridina se processa a 100 °C, a amina estabelece relações com centros ácidos de Brönsted e de Lewis. Após a adsorção, sujeitando o catalisador a um aquecimento em atmosfera de azoto, considera-se que para temperaturas superiores a 200 °C se inicia a desorção da amina retida nos centros ácidos de Lewis e, progressivamente, até ao termo do ensaio, a 600 °C, se processa a desorção da amina quimisorvida em centros de Brönsted.

K. Hashimoto et al. [88] bem como P. A. Jacobs et al. [90], em estudos efectuados com sílica-alumina, referem que a desorção da 2,6-dimetilpiridina ligada a centros ácidos de Lewis se inicia a cerca de 200 °C e a partir de 400 °C se verifica apenas a desorção da amina quimisorvida em centros ácidos de Brönsted.

Explicação idêntica podem ter os valores observados para o catalisador com 2,6-dimetilpiridina adsorvida a 300 °C.

Pode, contudo, observar-se que em ambos os casos (2,6-dimetilpiridina adsorvida a 100°C e a 300 °C) a variação da entalpia (ΔH) apresenta valores bastante mais elevados do que os obtidos em ensaios semelhantes com n-butilamina : valores de ΔH de 549 vs 255 J/g para adsorção a 100 °C e de 443 vs 304 J/g para adsorção a 300 °C.

Em contrapartida, a 2,6-dimetilpiridina adsorvida no catalisador a temperaturas superiores a 400 °C origina curvas de DSC com um primeiro pico bastante mais forte do que os picos correspondentes observados nos ensaios anteriores, e um segundo pico, na região de altas temperaturas, bastante mais fraco; este facto pode ser explicado, provavelmente, pela fraca ou nula adsorção de 2,6-dimetilpiridina nos centros ácidos de Lewis quando a adsorção se processa a temperaturas superiores a 400 °C, como referido anteriormente.

Consequentemente, os valores apresentados para a 2,6-dimetilpiridina adsorvida no catalisador de FCC a 400 e a 500 °C, na segunda zona de temperaturas de desorção, devem corresponder apenas à remoção de amina retida em centros ácidos de Brönsted.

4.5.3. Estudo da Desorção de Aminas em Patamares de Temperatura

A desorção de aminas, n-butilamina e 2,6-dimetilpiridina, previamente quimisorvidas no catalisador de FCC a 50 ou a 200 °C, foi efectuada na microbalança com subida lenta da temperatura, em patamares de 50 °C, em atmosfera de azoto. O tempo de permanência em cada patamar era o necessário para se completar a desorção da amina à temperatura do patamar, ou seja, até que não se verificasse alteração do peso da amostra.

Os resultados obtidos em tais ensaios são expressos em termos de quantidade de amina (em percentagem, relativamente à quantidade total de

amina quimisorvida) desorvida em cada patamar de temperatura. Os diagramas de barras obtidos mostram, portanto, a distribuição dos centros ácidos envolvidos na quimisorção e na desorção de cada amina, sendo cada coluna proporcional ao número de centros ácidos de onde se desorve amina, no patamar correspondente.

Nas amostras de catalisador em que qualquer uma das aminas utilizadas neste estudo foi adsorvida a 50 °C, após proceder à retirada da amina adsorvida fisicamente (mantendo a temperatura constante e igual a 50°C, em atmosfera de azoto) subindo a temperatura observa-se uma desorção completa das aminas.

Nestas condições, a desorção de n-butilamina no catalisador com pré-tratamento a 600 °C processa-se praticamente em duas zonas de temperaturas, conforme se pode observar na Figura 3.24. Na primeira zona, até 300 °C, é removida cerca de 68% de amina e no intervalo de temperatura 350-450 °C desorve a restante n-butilamina.

Idêntico procedimento, mas com amostras de catalisador com pré-tratamento a 900 °C, indica que a desorção da n-butilamina se completa até uma temperatura de 400 °C; observando a Figura 3.25 pode notar-se uma ligeira descida da percentagem de desorção de amina no intervalo de temperatura 250-300 °C, que pode delimitar a zona de desorção de centros ácidos fracos (com ligações de hidrogénio) e Lewis muito fracos.

Na região de temperaturas mais elevadas, até 400 °C observa-se a desorção da amina (cerca de 20,8%) de centros ácidos de Lewis fortes e de Brønsted, ou seja, de centros ácidos mais fortes, visto a sua força relativa poder ser expressa em termos da temperatura à qual a amina é desorvida [202].

Quanto à desorção de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida à mesma temperatura de 50 °C, ela processa-se de forma semelhante (a remoção também é praticamente total) embora se possa observar, no catalisador com pré-tratamento a 600 °C (Figura 3.29), a elevada desorção até 450 °C - cerca de 91% - contrastando com escassos 8% de remoção de amina entre 500 e 550 °C.

Isto significa que, neste caso, existe uma maior quantidade de centros ácidos fracos ou médios e uma reduzida percentagem de centros ácidos fortes : Brønsted ou Lewis fortes, embora não seja normal subsistir 2,6-dimetilpiridina ligada a centros Lewis a temperatura superior a 400 °C, conforme foi observado por K. Hashimoto et al. [88] e L. L. Murrell et al. [86,192].

Curiosamente, a desorção de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida a 50 °C em amostras de catalisador de FCC com pré-tratamento a 900 °C, conforme se pode observar na Figura 3.30 decorre praticamente em duas zonas distintas de temperatura : cerca de 50% da amina é desorvida até 250°C, sendo os restantes 50% retirados a temperaturas entre 500 e 600 °C.

A desorção na primeira zona de temperaturas deve corresponder à saída da amina de centros ácidos de Brønsted muito fracos, com os quais estabeleceu ligações de hidrogénio, e também de centros ácidos de Lewis. A amina removida a temperaturas mais elevadas, superiores a 500 °C, encontrava-se adsorvida em centros ácidos bastante fortes, ou seja, centros de Brønsted muito fortes.

Em amostras de catalisador com pré-tratamento a 600 e a 900 °C procedeu-se à adsorção das duas aminas utilizadas neste estudo à temperatura de 200 °C e procedeu-se, em seguida, à desorção das aminas quimisorvidas com subida da temperatura em patamares, tal como se referiu atrás.

Conforme se pode observar nas Figuras 3.24 e 3.25, que representam a quantidade de n-butilamina (em percentagem) desorvida em cada patamar, a desorção processa-se numa extensão de 75 ou 86 %, para catalisadores com pré-tratamento a 600 e a 900 °C, respectivamente, e apenas até cerca de 450 °C. O sentido da variação da quantidade de amina desorvida em cada patamar é idêntico nos dois tipos de amostras, podendo constatar-se que no intervalo 350-400 °C a quantidade desorvida apresenta um valor máximo, o que concorda com os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varrimento.

Neste caso, a adsorção de n-butilamina processa-se em centros ácidos de força média (cerca de 35 a 40%) e em centros ácidos fortes (entre 40 e 45%). Contudo, a amina adsorvida em centros ácidos mais fortes, ou seja, amina que não é desorvida a temperaturas inferiores a 600 °C representa ainda uma quantidade bastante importante: cerca de 25% ou de 14%, para catalisador pré-tratado a 600 e a 900 °C, respectivamente.

Nas Figuras 3.29 e 3.30 representa-se a desorção em patamares da 2,6-dimetilpiridina adsorvida a 200 °C, em amostras de catalisador com pré-tratamento a 600 e a 900 °C, respectivamente.

Pode observar-se que, no primeiro caso, a amina é progressivamente retirada dos centros ácidos a que se encontrava ligada - cerca de 31% entre 200 e 300 °C, 43% em patamares entre 300 e 600 °C mas, os restantes 26% da amina quimisorvida não são removidos até à temperatura mais elevada, tal como acontecia, nas mesmas condições, com a n-butilamina.

Nas amostras de catalisador em que o pré-tratamento foi efectuado a 900°C verifica-se que apenas cerca de 47% da quantidade total de 2,6-dimetilpiridina quimisorvida são removidos até 450 °C. Prolongando-se o aquecimento até 650°C não se observa posterior saída de amina ou seja, após o pré-tratamento a 900 °C a 2,6-dimetilpiridina (que é um adsorbato preferencial dos centros ácidos de Brönsted) fica retida maioritariamente no catalisador (cerca de 53%), em centros ácidos muito fortes existentes no interior das partículas de catalisador, como foi sugerido por E. G. Derouane et al. [208, 209] após estudo da desorção de amoníaco previamente quimisorvido em zeólitos.

Não deve esquecer-se que, após tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, a acidez total do catalisador diminui, como se viu anteriormente, o que prova que o número global de centros ácidos diminui. Alguns centros ácidos de Brönsted dão origem a acidez do tipo Lewis, embora em pequena extensão - 2 a 4% [61]. Os centros de Brönsted que permanecem, nestas condições, no catalisador são precisamente os mais fortes e encontram-se no interior dos seus poros.

Após análise dos resultados mencionados, pode concluir-se que o catalisador de FCC em estudo possui centros ácidos de Brönsted e de Lewis com forças distintas e que poderemos associar do seguinte modo :

- centros ácidos (Brönsted e Lewis) fracos, que estabelecem ligações muito fracas , tipo ligações de hidrogénio, com as duas aminas utilizadas,
- centros ácidos de Lewis fortes e centros de Brönsted de força intermédia, onde se processa a adsorção das duas aminas; contudo, por aquecimento, a 2,6-dimetilpiridina é sucessivamente desorvida dos primeiros centros ácidos e fica retida apenas nos centros de Brönsted. Finalmente,
- centros ácidos de Brönsted muito fortes, que apenas libertam as aminas adsorvidas quando o aquecimento se prolonga para temperaturas muito elevadas (superiores a 650 °C), principalmente a 2,6-dimetilpiridina.

4.5.4. Acidez do Catalisador após Deposição e Gasificação de Coque

Nos ensaios em que se determinou a acidez total do catalisador, por adsorção de n-butilamina, após a sua coqueificação por reacção com propeno a diversas temperaturas, os resultados obtidos revelam valores de acidez bastante inferiores aos correspondentes a catalisador virgem, conforme se pode verificar na Tabela 3.17.

A acidez total determinada parece, aliás, ser praticamente independente das condições a que se efectua o pré-tratamento, bem como das temperaturas a que se efectuam a reacção com propeno e a adsorção da amina.

Como a deposição de coque se efectua preferencialmente sobre os centros ácidos mais fortes do catalisador, sobretudo sobre os centros de tipo Brønsted, a acidez total é fortemente inibida por estes depósitos, na medida em que esses centros passam a estar inoperacionais [112, 125, 131, 210]. Este efeito do coque é mais pronunciado no caso deste catalisador de FCC, que apresenta uma grande heterogeneidade na força dos seus centros ácidos, do que se todos os centros ácidos tivessem a mesma força.

Para a perda de acidez do catalisador também contribui a desactivação do catalisador devida ao bloqueamento dos poros e ainda se deve considerar a influência do tipo de moléculas do coque depositado : moléculas alifáticas ou aromáticas.

Efectuaram-se também alguns ensaios de estudo da acidez total de amostras de catalisador previamente sujeitas a deposição de coque e sua gasificação com ar a 500 ou a 600 °C, nas condições descritas no ponto 3.4.4.

Conforme se pode observar na Tabela 3.18, durante a primeira parte dos ciclos apresentados, após uma reacção com propeno e imediata remoção do depósito de coque com ar quer a 500 °C quer a 600 °C, a quantidade de amina quimisorvida a 400 °C é idêntica à observada, à mesma temperatura, sobre amostras de catalisador virgem (com o mesmo pré-tratamento) o que significa que após a gasificação do coque praticamente todos os centros ácidos fortes estão de novo livres e aptos a adsorverem a n-butilamina.

Na segunda parte dos dois ciclos apresentados, em que a reacção de deposição de coque se efectua sobre o catalisador envenenado com n-butilamina, a velocidade inicial de coqueificação medida é substancialmente inferior à registada no início, visto alguns dos centros ácidos mais fortes (provavelmente do tipo Brønsted) responsáveis pela reacção de

coqueificação estarem ainda bloqueados pela amina, apesar do aumento de temperatura, de 400 para 500 °C.

Por esta mesma razão a quantidade de coque depositado (em percentagem relativamente ao peso inicial da amostra) é, também, nesta segunda fase, inferior ao valor habitual.

Após a reacção de gasificação dos depósitos de coque formados, apesar da sua remoção ser total, as amostras de catalisador apresentam valores mais baixos para a sua acidez total.

Este decréscimo da acidez do catalisador pode ser explicado pela inactividade de alguns dos centros ácidos mais fortes após a primeira parte do ciclo e, também, à diminuição da quantidade total de centros ácidos de Brønsted e Lewis, bem como à deslocação destes últimos para uma região ácida mais fraca devido à progressão da sinterização, como foi sugerido por K. Hasimoto et al. [88].

A sinterização pode explicar, ainda, a baixíssima acidez total observada nas amostras do catalisador regenerado proveniente de uma refinaria (Tabela 3.22), visto este catalisador ter sido sujeito a inúmeras operações de deposição de coque e sua posterior oxidação com ar a temperaturas muito elevadas, cerca de 750 °C, no regenerador industrial.

Como neste caso os centros activos remanescentes no catalisador, onde se processa a adsorção da n-butilamina, são muito fracos, a curva do DSC relativa à desorção da amina apresenta apenas um pico exotérmico a cerca de 108 °C (Figura 3.32), correspondente exactamente aos centros ácidos mais fracos, com os quais se estabeleceram ligações de hidrogénio.

4.5.5. Actividade Residual do Catalisador após Envenenamento com Aminas

Realizaram-se alguns ensaios em que se procedeu à deposição de coque, por reacção com propeno a 400 °C, sobre amostras de catalisador, com pré-tratamento a 600 °C, previamente envenenado com n-butilamina a 100 ou 400 °C e após remoção parcial da amina a 400 ou 600 °C.

Conforme se pode observar a partir dos resultados apresentados na Tabela 3.19, quando a adsorção da amina se processa a 100 °C pequenas percentagens de n-butilamina retidas no catalisador (10 ou 13%, conforme a desorção de efectua a 600 ou 400 °C, respectivamente) ocasionam velocidades iniciais de deposição de coque substancialmente inferiores ao valor médio usual sobre catalisador virgem com idêntico pré-tratamento. Sendo este valor médio de 40 $\mu\text{g}/\text{min.mg}$, a redução verificada na velocidade inicial de deposição de coque é de cerca de 18 e 57%, para a desorção da amina a 600 e 400 °C, respectivamente.

Estes resultados confirmam que a deposição de coque sobre um catalisador ácido se verifica preferencialmente sobre os centros ácidos mais fortes, dos quais a n-butilamina é desorvida a temperaturas muito elevadas.

A amina desorvida entre 400 e 600 °C (cerca de 3% de diferença, apenas) ocasiona um acréscimo importante da velocidade inicial de coqueificação mas não se verifica a recuperação total dos valores habituais, devido às moléculas de amina adsorvidas nos centros ácidos mais fortes e cuja desorção apenas ocorrerá a temperaturas superiores a 600 °C.

A n-butilamina quimisorvida a 400 °C provoca, igualmente uma redução significativa do valor da velocidade inicial de deposição de coque, cerca de 78% do valor médio, devido ao bloqueamento dos centros ácidos envolvidos nesta reacção.

O aquecimento até 600 °C, em que se verifica a remoção de 72% da amina adsorvida e a consequente libertação de centros ácidos de Brönsted, permite a recuperação parcial da velocidade de coqueificação para cerca de 81% dos valores normais. Neste caso, em que a adsorção de n-butilamina se efectuou a 400°C, observa-se uma maior percentagem de amina retida no catalisador, cerca de 28%, em centros ácidos tão fortes que apenas permitem a desorção a temperaturas superiores a 600°C.

A partir dos resultados referidos pode concluir-se que a formação de coque ocorre fundamentalmente em centros ácidos fortes, que permitem a desorção de n-butilamina a temperaturas entre 400 e 600 °C, e em centros ácidos muito fortes, onde a desorção da amina apenas se observa a temperaturas superiores a 600°C, e que são, portanto, os responsáveis pela redução de cerca de 20% verificada na velocidade inicial de coqueificação.

Para perceber melhor o papel dos centros ácidos de Brönsted na formação de coque realizaram-se alguns ensaios semelhantes aos descritos anteriormente mas em que se procedeu à adsorção de 2,6-dimetilpiridina, visto esta amina estabelecer relações preferenciais com este tipo de centros ácidos.

Como pode observar-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 3.20, a 2,6-dimetilpiridina é adsorvida mais fortemente nos centros

ácidos do catalisador do que a n-butilamina e, por consequência, o envenenamento com esta amina é muito mais eficaz, verificando-se que as deposições de coque posteriores se processam a velocidades muito reduzidas.

Na Tabela 4.6 faz-se uma comparação do efeito do envenenamento dos centros ácidos do catalisador, por adsorção de n-butilamina (n-BA) e de 2,6-dimetilpiridina (DMP) e sua desorção a 400 e 600 °C, na actividade residual do catalisador, medida em termos da razão da velocidade inicial de coqueificação, à temperatura de 400°C, em catalisador envenenado e virgem.

Tabela 4.6 - Comparação do Efeito do Envenenamento dos Centros Ácidos do Catalisador com Aminas

Tads (°C)	Amina	Tdes (°C)	Actividade Cat.
100	n-BA	400	0,43
100	n-BA	600	0,82
100	DMP	400	0,04
100	DMP	600	0,62
400	n-BA	400	0,22
400	n-BA	600	0,81
400	DMP	400	0,04
400	DMP	600	0,26-0,35

Como se pode observar na Figura 3.31, relativa a ensaios em que a 2,6-dimetilpiridina foi adsorvida a 300 °C, conforme a desorção se processa a temperaturas mais elevadas e se vão libertando os centros ácidos de Lewis fortes e, também, os centros de Brönsted mais fracos onde a amina estava adsorvida, o catalisador vai recuperando a sua actividade, medida em termos de velocidade inicial de coqueificação a 300 °C.

Contudo, para desorção a 650°C continua a verificar-se o bloqueio dos centros ácidos de Brönsted mais fortes, que deverão desorver a amina a temperaturas mais elevadas e são responsáveis pela perda de cerca de 10% da actividade do catalisador face à sua reacção com propeno para deposição de coque.

Numa outra série de ensaios procedeu-se à deposição de coque a 300°C e, posteriormente, à adsorção de 2,6-dimetilpiridina, envenenando os

centros ácidos livres remanescentes, seguida de desorção a temperaturas até 600 °C e nova reacção de coqueificação, conforme foi descrito no ponto 3.4.5 .

Após a reacção com propeno, verifica-se que o catalisador apresenta uma capacidade de adsorção de amina que é apenas cerca de 50% do valor habitual, o que é devido ao facto de grande parte dos centros ácidos de Brønsted (principalmente os existentes nas cavidades zeolíticas) estarem ocupados pelas moléculas de coque.

Conforme a temperatura a que se efectua a desorção vai aumentando, permitindo a remoção de moléculas de amina adsorvida em centros ácidos cada vez mais fortes, os valores da velocidade inicial da reacção de deposição de coque efectuada posteriormente aumentam também, como pode verificar-se pelos resultados apresentados na Tabela 3.21.

Pode observar-se, contudo, que apesar de se conseguir remover toda a 2,6-dimetilpiridina quimisorvida, mediante aquecimento a uma temperatura de 600 °C, o valor da velocidade inicial de coqueificação obtido é inferior aos habituais (deposição a 300 °C sobre catalisador virgem), verificando-se uma actividade máxima do catalisador de cerca de 0,66.

Este conjunto de informações reforça a certeza de que o coque se forma nos centros ácidos de Brønsted mais fortes, pelo que a 2,6-dimetilpiridina quimisorvida, fixando-se nos restantes centros de tipo Brønsted, mais fracos, e, eventualmente, em alguns centros ácidos de Lewis é totalmente removida por aquecimento em atmosfera inerte até 600 °C.

Porém, como os centros de Brønsted mais fortes continuam ocupados pelas primitivas moléculas de coque, e, conseqüentemente, continuam inoperacionais, a velocidade inicial da reacção de coqueificação seguinte e a quantidade de coque depositado apresentam valores substancialmente inferiores aos normais.

4.6. COMPORTAMENTO DO COQUE EM ATMOSFERA DE AZOTO

O tipo de compostos que constituem os depósitos de coque, obtidos a diversas temperaturas sobre o catalisador de FCC, foi analisado também por aquecimento em atmosfera de azoto, constando os resultados obtidos na Tabela 3.23.

Observa-se, assim, que os depósitos carbonosos obtidos à temperatura de 50°C quando submetidos a aquecimento até 250-300 °C, são totalmente removidos do catalisador o que significa que todos os componentes do coque obtido a esta temperatura (50 °C) apresentam pontos de ebulição inferior a 300 °C.

Sabe-se, aliás, que estes depósitos devem ser constituídos essencialmente, por hidrocarbonetos alifáticos, ricos em hidrogénio, [138, 141, 149] resultantes da forte quimisorção do propeno em centros ácidos do catalisador e sua oligomerização. T. H. Fleisch et al. [149], em estudo da reacção de propeno sobre faujazite, consideram que este carbono alifático desactiva o catalisador fundamentalmente porque ao "molhar" a superfície das cristalites do zeólito, bloqueia as entradas dos poros de uma forma muito eficiente.

Comportamento semelhante se pode observar com os depósitos carbonosos obtidos por reacção de propeno a 100 °C, embora neste caso não se verifique uma desorção completa quando se processa o seu aquecimento. Com subida da temperatura até 200 °C volatiliza-se cerca de 90% do depósito mas, embora se prolongue o aquecimento para temperaturas mais elevadas, não se observa qualquer desorção posterior.

Os componentes do coque depositado a esta temperatura são, ainda, essencialmente hidrocarbonetos alifáticos e, por essa razão volatilizam-se facilmente; contudo, é natural que durante o processo de aquecimento se efectue o rearranjo de algumas moléculas de precursores de coque e os compostos resultantes fiquem retidos (em pequena percentagem) nos centros ácidos do catalisador, não sendo desorvidos até 600 °C.

P. Magnoux et al. [141] referem, ao estudar a reacção de propeno em zeólito USHY a 120 °C, que a desactivação do zeólito a esta temperatura se deve, fundamentalmente, ao facto de os hidrocarbonetos adsorvidos ficarem retidos nos poros, devido à sua baixa volatilidade; segundo estes autores, o ponto de ebulição destas espécies deverá ser superior a 400 °C.

No presente estudo pode concluir-se, contudo, que o ponto de ebulição da grande maioria dos componentes do coque de baixa temperatura (cerca de 90%) é inferior a 300 °C dada a volatilização observada em atmosfera de azoto até essa temperatura.

No coque obtido sobre o catalisador de FCC para temperaturas de reacção de propeno superiores a 200 °C, começa a verificar-se uma diminuição constante dos componentes alifáticos e o aparecimento e crescimento dos componentes aromáticos, o que foi comprovado pela diminuição sucessiva da razão atómica hidrogénio/carbono, obtida por análise elementar dos depósitos carbonosos (Tabela 3.25).

Os depósitos de coque obtidos a 200 °C ainda sofrem uma desorção significativa, cerca de 55 a 70%, quando aquecidos até 600 °C (Tabela 3.23 e Figuras 3.33 e 3.34), mas para temperaturas de reacção superiores não se observa qualquer remoção de compostos carbonosos por aquecimento em atmosfera de azoto até 600 °C.

Os depósitos obtidos sobre o catalisador por reacção de propeno a 500 °C serão essencialmente poliaromáticos e apresentam valores de 0,13-0,14 para a razão atómica H/C.

As curvas obtidas no DSC, em atmosfera de azoto, para a remoção de coque formado sobre o catalisador de FCC às temperaturas de 100 e 300 °C e que se apresentam na Figura 3.35, estão de acordo com as curvas obtidas de forma semelhante, correspondentes à desorção de n-butilamina quimisorvida no catalisador às mesmas temperaturas.

Para o coque depositado a 100 °C, a sua remoção efectua-se em três zonas de temperatura distintas, correspondendo à desorção de compostos essencialmente alifáticos de centros ácidos fracos e médios e, em pequena extensão, de centros ácidos mais fortes, a temperaturas mais elevadas, com o pico exotérmico a 460 °C.

Depósitos de coque formados por reacção de propeno a temperaturas mais elevadas, originam curvas de DSC em que o pico correspondente à remoção de compostos carbonosos de estrutura mais desidrogenada dos centros ácidos mais fortes adquire cada vez maior importância.

A remoção dos compostos que constituem o coque de baixa temperatura em atmosfera de azoto é, também, ligeiramente influenciada pelo pré-tratamento efectuado ao catalisador.

Pode observar-se, nas Figuras 3.33 e 3.34, que amostras de catalisador com pré-tratamento a 900 °C permitem a desorção completa do

coque depositado por reacção a 50 °C, por aquecimento até 200 °C, enquanto que, quando o pré-tratamento é efectuado a 600 °C a desorção apenas se completa a 250 °C.

Idêntica observação se pode fazer sobre o coque depositado por reacção de propeno a 200 °C. Cerca de 70 % do coque assim obtido sobre amostras de catalisador pré-tratado a 600 °C é removido por aquecimento, em atmosfera de azoto, até 450 °C, enquanto que, em amostras de catalisador com pré-tratamento a 900 °C, a desorção se efectua em menor percentagem - cerca de 50% - até 350°C. Mesmo que se prolongue o aquecimento até 600 °C não se observa posterior perda de peso, em qualquer dos casos.

Os resultados apresentados podem derivar do facto de o tratamento do catalisador a temperaturas elevadas (900 °C) provocar uma diminuição dos centros ácidos de Brønsted, bem como o deslocamento dos centros ácidos de Lewis para uma região de menor força. Neste caso, as espécies carbonosas são adsorvidas em centros ácidos mais fracos e, conseqüentemente, são removidas mais facilmente a temperaturas um pouco mais baixas.

De notar, contudo, que no caso do coque formado a 200 °C uma parte substancial de coque permanece ligada aos centros ácidos mais fortes, de onde só poderia ser removido a temperaturas superiores a 600 °C.

5. CONCLUSÕES

Estudou-se a reacção de um hidrocarboneto insaturado, o propeno, sobre um catalisador industrial de FCC que contém zeólito USHY entre outros componentes sendo, conseqüentemente, um catalisador ácido.

Para além da intensa formação de coque sobre as partículas de catalisador, observada a qualquer temperatura de reacção no intervalo 50 - 500°C, a transformação do propeno em produtos gasosos ocorre segundo reacções de "cracking", isomerização e dismutação tendo-se constatado, em ensaios de microactividade, que é este último mecanismo o mais importante em reacções efectuadas a 350 °C e a 450 °C.

Os produtos gasosos mais importantes são hidrocarbonetos saturados com três a seis átomos de carbono (para a reacção efectuada a 350°C), resultantes de reacções de dismutação e, quando a temperatura de reacção é 450 °C, o produto mais importante é o propano, resultante de uma reacção de transferência de hidrogénio. Outros produtos gasosos importantes são o isobutano e o 2-metilbutano, para além de hidrocarbonetos mais pequenos (com um ou dois átomos de carbono saturados ou insaturados) resultantes de reacções de "cracking".

A actividade global do catalisador diminui muito rapidamente com o tempo e, nos instantes iniciais, parece diminuir com a temperatura da reacção.

A deposição de moléculas de coque, a partir da reacção de propeno, sobre o catalisador de FCC, processa-se muito rapidamente a qualquer temperatura, observando-se que o catalisador fica completamente desactivado após alguns minutos de reacção.

A velocidade da reacção de deposição de coque varia inversamente com a temperatura da reacção o que pode derivar da forte adsorção do propeno nos centros activos ácidos do catalisador, nos instantes iniciais da reacção

Verifica-se, igualmente, que a reacção de deposição apresenta uma cinética de primeira ordem quer a temperaturas baixas (50 °C) quer a altas temperaturas (400 °C) o que concorda com o facto de a adsorção inicial de uma molécula de propeno, com a conseqüente formação de um carbocatião secundário, ser a reacção predominante.

Após a formação dos carbocatiões desenvolvem-se as reacções de oligomerização, transferência de hidrogénio, ciclização, etc. que conduzem à formação de moléculas de substâncias carbonosas sobre a superfície do catalisador, em competição com as reacções que conduzem à libertação de produtos gasosos.

Devido ao facto de a adsorção de moléculas de propeno se verificar nos centros ácidos protónicos do catalisador, os tratamentos térmicos efectuados a temperaturas elevadas, ocasionando a transformação de centros ácidos de Brønsted em centros ácidos de Lewis, provocam a diminuição da velocidade inicial de formação de coque bem como da quantidade total de coque depositado.

Com o propósito de estudar a reactividade dos depósitos de coque obtidos a diversas temperaturas sobre a superfície do catalisador, efectuou-se a sua gasificação com dióxido de carbono e com ar.

A gasificação com dióxido de carbono é muito lenta e exige temperaturas muito elevadas, enquanto que com ar se consegue a remoção praticamente completa dos depósitos de coque a temperaturas na gama 500-600°C.

As reacções de gasificação com ar, a temperaturas entre 450 e 600°C, de depósitos de coque obtidos por reacção de propeno às temperaturas de 300, 400 e 500 °C apresentam energias de activação de 114, 135 e 155 kJ/mol, respectivamente, o que indica que o coque obtido a temperaturas progressivamente mais elevadas é cada vez mais desidrogenado e, portanto, menos reactivo.

Este facto foi comprovado pela realização de ensaios não isotérmicos em atmosfera oxidante. Efectivamente os depósitos de coque obtidos a temperaturas inferiores a 400 °C são constituídos por dois tipos de componentes:

- um primeiro grupo de compostos alifáticos, olefínicos e cíclicos, com um grau de insaturação que tende a aumentar com a temperatura da reacção e
- um segundo grupo de compostos, constituído por compostos aromáticos, com um número de anéis sucessivamente mais elevado conforme a temperatura da reacção vai sendo mais elevada.

Os depósitos de coque obtidos a 50 °C são fundamentalmente constituídos por moléculas de hidrocarbonetos alifáticos com ponto de ebulição inferior a 300 °C pois verifica-se que, por aquecimento até esta temperatura em atmosfera de azoto, os depósitos são completamente removidos da superfície do catalisador.

Os depósitos de coque obtidos a temperaturas entre 50 °C e 200°C apresentam ainda uma grande proporção deste tipo de componentes saturados, comprovando-se a volatilização, por aquecimento em atmosfera de azoto até 450°C, de 90 % dos depósitos formados a 100 °C e de cerca de 60-70 % dos depósitos obtidos a 200 °C.

A proporção deste primeiro grupo de componentes, mais reactivos, diminui conforme a temperatura de reacção vai aumentando, com o consequente aumento da importância do segundo grupo de componentes mais desidrogenados (compostos não voláteis), verificando-se que os depósitos de coque formados a 500 °C são constituídos exclusivamente por este tipo de componentes.

Estes resultados foram comprovados por análise elementar dos depósitos carbonosos observando-se que a razão Hidrogénio/Carbono (H/C) diminui desde 2,0 (para o coque obtido a 100 °C) até um valor de 0,13 , para depósitos de coque formados a partir de reacção a 500 °C.

Os resultados obtidos nos ciclos de deposição de coque e sua posterior gasificação com ar mostram que no laboratório, tal como na indústria, após o primeiro conjunto de reacções o catalisador perde actividade devido sobretudo à diminuição da sua força ácida e, também em alguma extensão, à destruição de centros ácidos, verificando-se por isso, nos ciclos seguintes, menores velocidades iniciais de deposição de coque, bem como menores quantidades de coque depositado.

Esta conclusão é igualmente observada nos estudos efectuados sobre o mesmo catalisador industrial regenerado e exausto.

A quimisorção de duas bases com características distintas - a n-butilamina, uma amina alifática de cadeia linear e com moléculas pouco volumosas e a 2,6-dimetilpiridina, uma amina aromática com dois grupos substituintes a tornar as moléculas muito volumosas, e o estudo da evolução da sua desorção, permitiu em certa medida diferenciar os tipos de centros ácidos existentes no catalisador em estudo.

Pode concluir-se, sumariamente, que este catalisador de FCC apresenta centros ácidos de tipo Brønsted e de Lewis com grande diversidade de forças ácidas.

Efectivamente, observam-se diversos tipos de centros ácidos desde os extremamente fracos, que apenas estabelecem ligações de hidrogénio com o átomo de azoto das aminas e permitem a sua desorção a baixas temperaturas, até centros ácidos de Brönsted tão fortes que apenas permitem a desorção de ambas as aminas a temperaturas superiores a 600°C.

Como a 2,6-dimetilpiridina ligada aos centros ácidos de Lewis é totalmente desorvida por aquecimento a temperaturas entre 200 e 400 °C, a partir desta temperatura pode distinguir-se a amina que se encontra adsorvida exclusivamente em centros ácidos de Brönsted.

Após a formação de depósitos de coque sobre a superfície do catalisador e visto esta reacção se efectuar sobretudo sobre os centros ácidos de Brönsted, o valor encontrado para a acidez total, determinada por adsorção de n-butilamina, revela um decréscimo substancial. Este facto deve-se não só à ocupação dos centros ácidos de Brönsted pelas moléculas de coque mas, também, à desactivação do catalisador devida sobretudo ao bloqueamento dos poros por elas causado.

A determinação da acidez total do catalisador, após este ser sujeito a um ciclo de reacções de deposição de coque e sua gasificação com ar a 500 ou a 600 °C, conduz a valores semelhantes aos obtidos, em iguais condições, sobre o catalisador virgem, o que é correcto, na medida em que todas as moléculas de coque que bloqueavam quer as aberturas de poros quer os centros ácidos de Brönsted são oxidadas pelo ar e, portanto totalmente removidas.

Pode ainda confirmar-se o decréscimo da acidez total do catalisador após algumas reacções consecutivas de deposição de coque e gasificação, devido à diminuição da quantidade total de centros ácidos de Brönsted e de Lewis, bem como à deslocação destes últimos para regiões ácidas mais fracas devido à progressão de alguns fenómenos de sinterização.

Este efeito é muito importante, sobretudo a nível industrial devido às elevadas temperaturas atingidas no regenerador e, por este motivo, a acidez total do catalisador industrial regenerado, determinada por adsorção de n-butilamina a diversas temperaturas, apresenta valores extremamente baixos (sensivelmente um décimo dos valores habituais para catalisador virgem). Os centros ácidos determinados para este catalisador regenerado correspondem a centros ácidos muito fracos que apenas estabelecem ligações de hidrogénio com a amina e, por isso permitem a sua desorção a temperaturas muito baixas (cerca de 108 °C).

A partir da execução dos ensaios em que se procesa o envenenamento parcial dos centros ácidos do catalisador por quimisorção de amins, pode concluir-se que, efectivamente, a formação de moléculas de coque ocorre em centros ácidos de Brönsted fortes (que permitem a desorção da amina entre 400 e 600 °C) e muito fortes, ou seja, centros ácidos que retêm a amina até temperaturas superiores a 600 °C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 C. Marcilly, " Catalytic Cracking ", Acid Catalysis in Refining and Petrochemistry , Lisboa , 1989 .
- 2 D. J. Rawlence and K. Gosling , Appl. Catal. , 43 (1988) 213 .
- 3 J. Scherzer , Appl. Catal. , 75 (1991) 1 .
- 4 H. W. Kouwenhoven and B.de Kroes , em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam , 1991, pag. 497.
- 5 J. A. Rabo em "New Frontiers in Catalysis", (Eds. L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi), Actas do 10º Congresso Internacional de Catálise, Budapest, Hungary, 1993, pag. 1.
- 6 A. Corma, em " Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity ", (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ,1992 , pag. 373 .
- 7 N. P. Martinez, O. Kiser, M. A. Cuevas, J. A. Jujano and P. de Golia , em " Ketjen Catalysts Symposium 1986 ", Paper F-7.
- 8 B. W. Wojciechowski and A. Corma, " Catalytic Cracking : Catalysts, Chemistry and Kinetics ", Marcel Dekker, New York, Basel, 1986.
- 9 E. G. Derouane , em " Ketjen Catalysts Symposium 1986 " , Paper G-3.
- 10 P. A. Jacobs and J. A. Martens , em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.58, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991 , pag. 445 .
- 11 A. Corma , P. J. Miguel and A. V. Orchillés , J. Catal. , 145 (1994) 58 .
- 12 A. Corma , P. J. Miguel and A. V. Orchillés , J. Catal. , 145 (1994) 171 .

- 13 Y. Zhao , G. R. Bamwenda , W. A. Groten and B. W. Wojciechowski , J. Catal., 140 (1993) 243 .
- 14 B. C. Gates, em " Catalytic Chemistry ", John Willey and Sons, Inc., New York, 1992.
- 15 J. Abbot and B. W. Wojciechowski, J. Catal. , 113 (1988) 353.
- 16 J. Abbot and B. W. Wojciechowski, J. Catal. , 115 (1989) 1.
- 17 J. Abbot, Appl. Catal. , 57 (1990) 105.
- 18 P. V. Shertukde, G. Marcelin, G. A. Sill and W. K. Hall, J. Catal. , 136 (1992) 446.
- 19 H. Krannila, W. O Haag and B. C. Gates, J. Catal. , 135 (1992) 115.
- 20 G. R. Bamwenda, Y. Zhao and B. W. Wojciechowski, J. Catal. , 148 (1994) 148.
- 21 A. F. H. Wielers, M. Vaarkamp and M. F. M. Post, J. Catal., 127 (1991) 51.
- 22 F. Lemos, Tese de Doutoramento , Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1989 .
- 23 C. Naccache , em " Deactivation and Poisoning of Catalysts ", (Eds. J. Oudar and H. Wise), Marcel Dekker, New York , 1985 , pag. 185 .
- 24 J. A. Martens, P. A. Jacobs and J. Weitkamp, Appl. Catal. , 20 (1986) 239 .
- 25 S. Bessel and D. Seddon, J. Catal., 105 (1987) 270.
- 26 J. Abbot, Appl. Catal. , 47 (1989) 33 .
- 27 C. Mirodatos and D. Barthomeuf, J. Catal. , 114 (1988) 121.
- 28 S. A. Tabak, F. J. Krambeck and W. E. Garwood, AIChE Journal, 32 (1986) 1526.
- 29 J. Abbot and B. W. Wojciechowski, J. Catal. , 108 (1987) 346.
- 30 J. P. Berg, J. P. Wolthuizen, A. D. H. Clague, G. R. Hays and J. H. C. Hooff, J. Catal. , 80 (1983) 130.

- 31 M. Guisnet, N. S. Gnep, D. Aittaleb and Y. J. Doyement, *Appl. Catal.* , 87 (1992) 255.
- 32 K. O. Backhaus, I. Burkhardt, H. Fichtner, U. Illgen, J. Richter-Mendau, J. Scheve and I. W. Schulz, *Appl. Catal.* , 47 (1989) 135 .
- 33 L. Moscou , em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 58, Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam , 1991 , pag.1 .
- 34 R. H. Harding, R. R. Gatte and C. J. Pereira , *J. Catal.* , 140 (1993) 41.
- 35 F. N. Guerzoni and J. Abbot , *J. Catal.* , 139 (1993) 289 .
- 36 Z. Zainuddin, F. N. Guerzoni and J. Abbot , *J. Catal.* , 140 (1993) 150.
- 37 I. E. Maxwell and W. H. J. Stork , em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 58, Elsevier Science Publishers B.V. , Amsterdam, 1991 , pag. 571.
- 38 J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.* , 58 (1990) 1 , 19 .
- 39 G. Anders, I. Burkhardt, U. Illgen and I. W. Schulz, *Appl. Catal.*, 62 (1990) 271.
- 40 C. A. Cabrera, E. C. Cage and S.W. Shorey , em " Ketjen Catalysts Symposium 1986 ", Paper F - 5 .
- 41 A. Corma, P. J. Miguel, A. V. Orchillés and G. Koermer , *J. Catal.* , 145 (1994) 181.
- 42 A. Corma, em *Actas do XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Segóvia, Espanha, 1992, pag. VI - 1.
- 43 H. de Lasa, em " Zeolites : Science and Technology ", (Eds. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. O. Rollmann and C. Naccache), *NATO ASI Series E:80*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, pag. 491.
- 44 M. G. Bienstock, J. D. Cunic and D. Hartley , em " Ketjen Catalysts Symposium 1986 " , Paper F - 11 .

- 45 E. M. Flanigen, em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen), Studies in Surface and Catalysis, Vol. 58, Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam , 1991, pag.13.
- 46 B. de Kroes, C. J. Groenenboom and P. O' Connor, em " Ketjen Catalysts Symposium 1986 " , Paper F - 1 .
- 47 E. M. Flanigen, em " Zeolites : Science and Technology ", (Eds. F.R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L.O. Rollmann and C. Naccache), NATO ASI Series, E:80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, pag. 3.
- 48 J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, em " Catálise Heterogénea ", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa , 1989.
- 49 F. R. Ribeiro, " Catálise por Selectividade de Forma ", Acid Catalysis in Refining and Petrochemistry , Lisboa , 1989 .
- 50 C. Marcilly and F. Ratz , " General Presentation of Zeolites: Main Structures, Modifications and Characterization ", Acid Catalysis in Refining and Petrochemistry , Lisboa, 1989 .
- 51 Szostack, em " Introduction to Zeolite Science and Practice ", (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen) , Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991 , pag. 153.
- 52 E. G. Derouane , em " Zeolites : Science and Technology " , (Eds. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. O. Rollmann and C. Naccache) , NATO ASI Series E : 80 , Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, pag. 347.
- 53 J. A. Rabo, em " Zeolites : Science and Technology ", (Eds. F.R. Ribeiro,A. E. Rodrigues, L.O. Rollmann and C. Naccache), NATO ASI Series,E:80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, pag. 291.
- 54 J. A. Martens and P. A. Jacobs , em " Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro) , NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers , Dordrecht, 1992, pag. 511 .
- 55 C. Mirodatos and D. Barthomeuf, J. Catal. , 57 (1979) 136 .
- 56 A. P. Carvalho, M. Brotas de Carvalho, F. Lemos, F. R. Ribeiro, Q. L.Wang, M. Guisnet and G. Giannetto, em Actas do XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Segóvia, Espanha, 1992, pag. 1189.

- 57 C. Mirodatos and D. Barthomeuf , J. Catal. , 93 (1985) 246 .
- 58 E. G. Derouane and Z. Gabelica , J. Catal. , 65 (1980) 486 .
- 59 E. G. Derouane, Stud. Surf. Sci. Catal. , 19 (1984) 1.
- 60 J. C. Védrine , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 107 .
- 61 D. Barthomeuf , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 193 .
- 62 C. Fyfe, H. Grondy, Y. Feng, H. Gies and G. T. Kokotailo , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro) , NATO ASI Series, C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 225 .
- 63 H. G. Karge , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, pag. 273 .
- 64 Y. B. Taarit , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992 , pag. 347 .
- 65 K. Rajagopalan and A. W. Peters , J. Catal. , 106 (1987) 410.
- 66 J. Dwyer, em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity", (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro), NATO ASI Series C : 352 , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, Pag. 303, 321 .
- 67 R. P. Townsend , em " Introduction to Zeolite Science and Practice " , (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen) , Studies in Surface Science and Catalysis , Vol. 58 , Elsevier Science Publishers B.V. , Amsterdam , 1991, pag. 359 .

- 68 R. Kumar , W-C. Cheng, K. Rajagopalan, A. W. Peters and P. Basu , J. Catal., 143 (1993) 594 .
- 69 B. L. Meyers , T. H. Fleisch , G. J. Ray , J. T. Miller and J. B. Hall , J. Catal. , 110 (1988) 82 .
- 70 W-C. Cheng , K. Rajagopalan, J. Catal. , 119 (1989) 354.
- 71 K. Rajagopalan, A. W. Peters and G. E. Edwards, Appl.Catal. , 23 (1986) 69.
- 72 G. Giannetto, M. Ogura, C.U. de Navarro, S. Sansare and M. Guisnet, em Actas do XI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Guajaruato, México, 1988, pag. 465.
- 73 D. B. Lukyanov, J. Catal., 147 (1994) 494.
- 74 F. Fajula and F. G. Gault , J. Catal. , 68 (1981) 291 .
- 75 F. Fajula and F. G. Gault , J. Catal. , 68 (1981) 312 .
- 76 F. Fajula and F. G. Gault , J. Catal. , 68 (1981) 329 .
- 77 A. Corma , A. Martínez and C. Martínez , J. Catal. , 146 (1994) 185 .
- 78 E. A. Lombardo and W. K. Hall, J. Catal. , 112 (1988) 565.
- 79 A. Corma and B. W. Wojciechowski, Catal. Rev. Sci. Eng., 27 (1985) 50.
- 80 E. A. Lombardo, R. Pierantozzi and W. K. Hall, J. Catal. , 110 (1988) 171
- 81 B. W. Wojciechowski and M. M. Bassin, J. Catal. , 147 (1994) 352.
- 82 P. A. Jacobs , em " Characterization of Heterogeneous Catalysts" , (Ed. F. Delaney) , Chemical Industries Series, Vol. 15 , Marcel Dekker, New York , 1984, pag. 367 .
- 83 J. L. Lemaitre , em " Characterization of Heterogeneous Catalysts " , (Ed. F. Delaney) , Chemical Industries Series, Vol. 15 , Marcel Dekker, NewYork , 1984, pag. 29 .

- 84 R. L. Martins , em 3º Seminário Brasileiro de Catálise, Salvador, BA. Trabalhos Técnicos, Rio de Janeiro, IBP, 1985, pag. 126 .
- 85 F. Borrell , N. Homs and P. Ramirez de la Piscina , *Thermichimica Acta*, 127 (1988) 355.
- 86 L. L. Murrell and N. C. Dispenziere, Jr. , *J. Catal.* , 117 (1989) 275.
- 87 J. Take, H. Yoshioka and M. Misono , em *Actas do 9º Congresso Internacional de Catálise, Calgary , Canadá (Eds. M. J. Phillips and M. Ternan)*, 1988 , pag. 372.
- 88 K. Hashimoto, T. Masuda and H. Sasaki, *Ind. Eng. Chem. Res.* , Vol 27, 10 (1988) 1792 .
- 89 A. K. Aboul- Gheit, *J. Catal.* , 113 (1988) 490.
- 90 P. A. Jacobs and C. F. Heylen, *J. Catal.* , 34 (1974) 267.
- 91 S. C. Thompson and J. F. Mathews, *Appl. Catal.* , 47 (1989) 45 .
- 92 R. Kouzami, G. Coudurier, B.F. Mentzen and J. Védrine, em *Actas do XI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Guanajuato, México, 1988*, pag. 473 .
- 93 A. H. Sobrinho, A. L. Lisbôa e J. G. Silva , em 4º Seminário Brasileiro de Catálise , Canela, RS, *Trabalhos Técnicos*, 1987, pag. 112 .
- 94 L. A. Pine, P. J. Maher and W. A. Wachter , *J. Catal.* , 85 (1984) 466 .
- 95 H. F. Henz, J. M. Fusco and V. M. de Marco Meniconi , em " *Ketjen Catalysts Symposium 1986* " , Paper F-4 .
- 96 *Oil & Gas Journal* , *OGJ Report* , Oct 13 , 1986 , pag. 55 .
- 97 M. A. Cambor, A. Corma, A. Martinez, F. A. Mocholi and J. P. Pariente, *Appl. Catal.* , 55 (1989) 65 .
- 98 A.W. Peters, K. Rajagopalan and E.T. Habib, Jr. , em *Actas do 12º Simpósio Iberoamericano de Catálise, Rio de Janeiro, Brasil, 1990*, pag. 421.
- 99 T-C. Tsai, H-Y. Kung, S-T. Yu and C-T. Chen , *Appl. Catal.* , 50 (1989)1.

- 100 S. W. Addison, S. Carlidge, D. A. Harding and G. McElhiney, *Appl. Catal.*, 45 (1988) 307.
- 101 J. Arribas, A. Corma, V. Fornes and F. Melo, *J. Catal.*, 108 (1987) 135.
- 102 A. Corma, *Stud Surf Sci Catal*, 49 (1989) 49.
- 103 P. V. Shertukde, W. K. Hall, J-M. Dereppe and G. Marcelin, *J. Catal.*, 139 (1993) 468.
- 104 D. L. Trimm, em "Progress in Catalyst Deactivation", (Ed. J. L. Figueiredo), NATO ASI Series E: 54, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1982, pag. 31.
- 105 P. O'Connor and A. C. Powels, em "Catalyst Deactivation 94", (Eds. B. Delmon and G. F. Froment), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 88, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994, pag. 129.
- 106 L. A. Pine, *J. Catal.*, 125 (1990) 514.
- 107 J. Scherzer and D. P. MacArthur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1571.
- 108 S. A. Roth, L. E. Iton, T. H. Fleisch, B. L. Meyers, C. L. Marshall and W. N. Delgass, *J. Catal.*, 108 (1987) 214.
- 109 W-C. Cheng, M. V. Juskelis and W. Suarez, *Appl. Catal.*, A: General, 103 (1993) 87.
- 110 D. F. Tatterson and R. L. Mieville, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 1595.
- 111 L. D. Rollmann and D. E. Walsh, em "Progress in Catalyst Deactivation", (Ed. J. L. Figueiredo), NATO ASI Series E: 54, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1982, pag. 81.
- 112 M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal.*, 54 (1989) 1.
- 113 M. Guisnet and P. Magnoux, em "Catalyst Deactivation 1994", (Eds. B. Delmon and G. F. Froment), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 88, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1994, pag. 53.
- 114 D. M. Bibby, R. F. Howe and G. D. Mc Lellan, *Appl. Catal.*, A 93 (1992) 1.

- 115 J. Biswas and I. E. Maxwell , *Appl. Catal.* , 63 (1990) 197 .
- 116 J. W. Dean and D. B. Dadyburjor, *Ind. Eng. Chem. Res.* , 28 (1989) 271.
- 117 P. O'Connor and F. W. van Houtert , em "Ketjen Catalysts Symposium", 1986, Paper F - 8 .
- 118 Y. Ozawa and K.B. Bischoff , *I & EC Process Design and Development*, Vol. 7 , 1 (1968) 67.
- 119 G. F. Froment , em " Catalyst Deactivation " , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol 6 , Elsevier, Amsterdam, 1980, pag. 1 .
- 120 H. G. Karge , em " Introduction to Zeolite Science and Practice " , (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen) , *Studies in Surface Science and Catalysis* , Vol. 58 , Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991 , pag. 531 .
- 121 M. Guisnet and P. Magnoux , em " Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. R. Ribeiro) , *NATO ASI Series C : 352* , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht , 1992 , pag. 437.
- 122 H. G. Karge, V. Mavrodinova, Z. Zheng and H. K. Beyer, *Appl. Catal.* , 75 (1991) 343 .
- 123 B. Mercier des Rochettes , C. Marcilly , C. Gueguen and J. Bousquet , em "Catalyst Deactivation 1987" , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment), Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam, 1987 , pag. 589 .
- 124 B. E. Langner and S. Meyer, em " Catalyst Deactivation " , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment) , Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980, pag. 91 .
- 125 M. A. Uguina and D. P. Serrano , *Appl. Catal.* , 99 (1993) 97 .
- 126 C. Naccache, F. R. Chen, J. Bandiera and G. Coudurier, em XI Simpósio Iberoamericano de Catálise, Guanajuato, México, 1988 , pag. 309 .
- 127 V. Fouche, P. Magnoux and M. Guisnet , *Appl. Catal.* , 58 (1990) 189 .

- 128 B. Dimon , P. Cartraud, P. Magnoux and M. Guisnet , *Appl. Catal.* , 101 (1993) 351 .
- 129 D. Eisenbach and E. Gallei , *J. Catal.* , 56 (1979) 377.
- 130 D. G. Blackmond , J. G. Goodwin, Jr. and J. E. Lester , *J. Catal.* , 78 (1982) 34.
- 131 P. Marécot, H. Martinez and J. Barbier, *J. Catal.* , 138 (1992) 474 .
- 132 P. Huifang, W. Xiaofeng, Z. Yewen and S. Zhihong , em " Catalyst Deactivation 1994 " (Eds. B. Delmon and G. F. Froment) , *Studies in Surface Science and Catalysis* , Vol.88, Elsevier Science B. V. , 1994 , pag. 223.
- 133 M. Guisnet, P. Magnoux and C. Canaff , em " Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems " (Ed. R. Setton) , D. Reidel Publishing Company , Dordrecht , 1986, pag.131.
- 134 G. F. Froment , J. De Meyer and E. G. Derouane , *J. Catal.* , 124 (1990) 391.
- 135 J. V. Frilette, W. O. Haag and R. M. Lago, *J. Catal.* , 67 (1981) 223.
- 136 L. D. Rollmann and D. E. Walsh , *J. Catal.* , 56 (1979) 139.
- 137 P. Magnoux and M. Guisnet , *Appl. Catal.* , 38 (1988) 341.
- 138 S-B. Liu, S. Prasad, J-F. Wu, L-J. Ma, T-C. Yang , J-T. Chiou, J-Y. Chang and T-C. Tsai , *J. Catal.* , 142 (1993) 664.
- 139 D. Nevicato, I. Pitault, M. Forissier and J. R. Bernard , em "Catalyst Deactivation 1994 " , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment) , *Studies in Surface Science and Catalysis* , Vol.88 , Elsevier Science B. V. , Amsterdam, 1994, pag. 249.
- 140 M. Guisnet and P. Magnoux , em " Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity " , (Eds. E. G. Derouane, F. Lemos, C.Naccache and F. R. Ribeiro) , *NATO ASI Series C : 352* , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht , 1992, pag. 457 .
- 141 P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouche, N. S. Gnep and M. Guisnet, em " Catalyst Deactivation 1987 " , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 34, Elsevier, Amsterdam, 1987, pag. 317.

- 142** J. P. Lange, A. Gutsze, J. Allgeier and H. G. Karge , Appl. Catal. , 45 (1988) 345.
- 143** H. G. Karge, J. P. Lange, A. Gutsze and M. Laniecki , J. Catal. , 114 (1988) 144.
- 144** W. A. Groten, B. W. Wojciechowski and B. K. Hunter , J. Catal. , 125 (1990) 311 .
- 145** J. Datka, Z. Sarbak and R. P. Eischens, J. Catal. , 145 (1994) 544 .
- 146** J. P. Lange, A. Gutsze and H. G. Harge , J. Catal. , 114 (1988) 136.
- 147** C.J.A. Mota and S.C. Menezes , em Actas do XIII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Segóvia, Espanha, 1992, pag. 1085.
- 148** W. A. Groten, B. W. Wojciechowski and B. K. Hunter, J. Catal. , 138 (1992) 343 .
- 149** T. H. Fleisch, G. W. Zajac, B. L. Meyers, G. J. Ray and J. T. Miller , em Actas do 9º Congresso Internacional de Catálise , (Eds. M. J. Phillips and M. Ternan) , Calgary , Canadá , 1988 , pag. 483.
- 150** W. Zajac, T. H. Fleisch, B. L. Meyers and G. J. Ray , J. Catal. , 115 (1989) 254 .
- 151** P. Magnoux, P. Cartraud, S. Mignard and M. Guisnet , J. Catal. , 106 (1987) 242.
- 152** S. Mignard, P. Cartraud, P. Magnoux and M. Guisnet , J. Catal. , 117 (1989) 503.
- 153** K. W. Mc Laughlin and R. G. Anthony , AIChE Journal , 31 (1985) 927.
- 154** P. Gallezot, C. Leclerq, M. Guisnet and P. Magnoux , J. Catal. , 114 (1988) 100.
- 155** W. G. Appleby, J. W. Gibson and G. M. Good, Ind. Eng. Chem. 1 (1962) 102 .
- 156** W. A. Groten and B. W. Wojciechowski , J. Catal. , 122 (1990) 362 .
- 157** A. Bellare and D. B. Dadyburjor , J. Catal. , 140 (1993) 510.

- 158 P. Magnoux, M. Guisnet, S. Mignard and P. Cartraud , J. Catal. , 117 (1989) 495.
- 159 T. Behrsing, H. Jaeger and J. V. Sanders , Appl. Catal. , 54 (1989) 289.
- 160 J. L. Bonardet and J. Fraissard , Appl. Catal. , 43 (1988) 5.
- 161 A. K. Ghosh and R. A. Kydd , J. Catal. , 100 (1986) 185 .
- 162 J. L. White, N. D. Lazo, B. R. Richardson and J. F. Haw, J. Catal., 125 (1990) 260.
- 163 K. Hashimoto, T. Masuda and T. Moi, Chem. Eng. Science, Vol. 43, 8 (1988) 2275.
- 164 L. Zhang, S. Chen and S. Peng , em " Catalyst Deactivation 1994 " , (Eds. B. Delmon and G. F. Froment) , Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 88 , Elsevier Science B. V. , Amsterdam, 1994 , pag. 215.
- 165 P. K. Doolen , J. F. Hoffman and M. Mitchell, Jr. , Appl. Catal. , 71 (1991) 223.
- 166 G.J. Hutchings, R.G. Copperthwaite, T. Themistocleous, G.A. Foulds, A.S. Bielovitch, B.J. Loots, G. Nowits and P. van Eck, Appl. Catal. , 34 (1987) 153.
- 167 D. Barthomeuf, em " Zeolites : Science and Technology " , (Eds. F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollman and C. Naccache), NATO ASI Series E:80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984, pag. 317.
- 168 M. Guisnet, P. Magnoux, and C. Canaff , em " New Developments in Zeolite Science and Technology " , (Eds. Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward), Kodannsha-Elsevier, Tóquio, 1986, pag. 701.
- 169 F. J. Shining, R. Ventakari and J. G. Goodwin, Jr., The Canadian Journal of Chem. Eng., 61 (1983) 218.
- 170 P. A. Jacobs, H. E. Leeman and J. B. Uytterhoeven, J. Catal., 33 (1974) 17.
- 171 D. G. Blackmond, J. G. Goodwin, Jr. and J. E. Lester, J. Catal., 78 (1982) 47.
- 172 B. E. Langner, J. Catal., 65 (1980) 416.

- 173 W. A. Groten and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 140 (1993) 262.
- 174 Y. Zhao, G. R. Bamwenda and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 142 (1993) 465.
- 175 J. Abbot and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 109 (1988) 274.
- 176 P. Magnoux, F. Machado and M. Guisnet, em *Actas do 10º Congresso Internacional de Catálise*, (Eds. L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tétényi), Budapest, Hungria, 1992, pag.435.
- 177 A. Corma, J. B. Montón and A. V. Orchillés, *Appl. Catal.*, 23 (1986) 255.
- 178 D. R. Campbell and B. W. Wojciechowski, *J. Catal.*, 23 (1971) 207.
- 179 G. F. Froment and K. B. Bischoff, em " *Chemical Reactor Analysis and Design* " , John Wiley and Sons, New York, 1979.
- 180 P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin, em " *Advances in Catalysis* " , (Eds. D. D. Eley, P. W. Selwood and P. B. Weisz), Vol XI, Academic Press, New York, 1959, pag. 133.
- 181 F. Kapteijn and J. A. Moulijn, em " *Carbon and Coal Gasification* " , (Eds. J. L. Figueiredo and J. A. Moulijn), NATO ASI Series E:105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986, pag. 291.
- 182 P. B. Weisz and R. D. Goodwin, *J. Catal.*, 6 (1966) 227.
- 183 W. F. Pansing, *AIChE J.*, 2 (1956) 71.
- 184 A. Corma, J. B. Montón and A. V. Orchillés, *Appl. Catal.*, 16 (1985) 59.
- 185 T.C. Tsai and I. Wang , *J. Catal.* , 133 (1992) 136.
- 186 J.A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma and P.A.Jacobs, *Appl. Catal.* , 45 (1988) 85.
- 187 A. Corma and B. W. Wojciechowski, *Cata. Rev. Sci. Eng.*, 24 (1982) 1.
- 188 K. Tanabe, " *Solid Acids and Bases* " , Academic Press, New York, 1970.
- 189 H. A. Benesi, *J. Catal.*, 28 (1973) 176.

- 190 H. A. Benesi and B. H. C. Winquist, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 97.
- 191 H. A. Benesi and B. H. C. Winquist, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 114 .
- 192 L. L. Murrel, D. C. Grenoble , R. T. K. Baker, E. B. Prestidge, S. C. Fung, R. R. Chianelli and S. P. Cramer, *J. Cata.*, 79 (1983) 203.
- 193 H. Knozniger, H. Krietenbrink and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 48 (1977) 436.
- 194 G. I. Kapustin, T. R. Brueva , A. L. Klyachko, S. Beran and B. Wichterlová, *Appl. Catal.*, 42 (1988) 239.
- 195 R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, 17 (1967) 103.
- 196 J. C. Vedrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, P. Wierzchowski, E. G. Derouane, J. B. Nagy, J. P. Gilson, J. H. C. Van Hooff, J. P. Van der Berg and J. Wolthuizen, *J. Catal.*, 59 (1979) 248 .
- 197 P. C. Gravelle, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 16 (1977) 37 .
- 198 A. Auroux, P. Wierzchowski and P. C. Gravelle, *Thermochim. Acta*, 32 (1979) 165 .
- 199 H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 970.
- 200 R. L. Mieville and B. L. Meyers, *J. Catal.*, 74 (1982) 196.
- 201 E. M. Farfán-Torres, P. Grange and B. Delmon, em *Actas do XI Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Guanajuato, México, 1988, pag. 271.
- 202 V. R. Choudhary and D. B. Akolekar, *J. Catal.*, 119 (1989) 525.
- 203 A. K. Aboul-Gheit, M. A. Al-Hajjaji and A. M. Summar, *Thermochm. Acta*, 118 (1987) 19.
- 204 M. C. Kung and H. H. Hung, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 27 (1985) 425.
- 205 N. Cardona-Martínez and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 125 (1990) 427.
- 206 D. Chen, S. Sharma, N. Cardona-Martínez, J. A. Dumesic, V. A. Bell, G. D. Hodge and R. J. Madon, *J. Catal.*, 136 (1992) 392.

- 207 A. Auroux, Y. S. Yin, J. C. Védrine and L. Benoist, *Appl. Catal.*, 36 (1988) 323.
- 208 E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica and N. Bloom, *Appl. Catal.*, 1 (1981) 201.
- 209 E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. Mousty-Desbuquoit and J. Verbist, *J. Catal.*, 71 (1981) 447 .
- 210 V. R. Choudhary, S. Mayadevi and D. B. Akolekar, *J. Catal.*, 144 (1993) 16.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000002994