

CATALISADOR DE VANÁDIO-POTÁSSIO-ALUMINA: UMA FORMA DE PROMOVER A REAÇÃO DE CO₂ E COQUE NA PRESENÇA DE O₂ DURANTE A REGENERAÇÃO DO CATALISADOR DE FCC

J. M. MARQUES¹ (IC), T. C. DA SILVA^{1,2} (PQ), R. P. DOS SANTOS¹ (PQ), N. BATALHA¹ (PQ), M. M. PEREIRA¹ (PQ)

¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

² Departamento de Química Inorgânica, Instituto Federal de Educação, ciência e tecnologia do Rio de Janeiro, R. Lúcio Tavares, Nilópolis, RJ, Brazil.
E-mail para contato: matta.joana@gmail.com

RESUMO – O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é responsável por cerca de 30% das emissões de CO₂ na refinaria. Tendo essa perspectiva, a proposta deste trabalho é estudar a possibilidade de queima do coque em atmosfera CO₂/O₂ ao invés de ar como é correntemente utilizado na refinaria. A reação do CO₂ com o coque pode ser muito relevante, pois simultaneamente minimizaria as emissões e ainda produziria como produto o CO, que é uma molécula estratégica do ponto de vista industrial. Os resultados mostraram que os catalisadores de alumina contendo potássio e vanádio são potenciais para a reação do CO₂ com o coque, pois permitiram realizar esta reação com grande conversão e ainda na presença de oxigênio. Foi claramente mostrado uma sinergia entre potássio e vanádio. Desta forma, os resultados demonstraram que na etapa de regeneração do catalisador, o equilíbrio térmico pode ser mantido, assim como possibilita produção de CO, quanto mitigação de CO₂.

1. INTRODUÇÃO

O efeito estufa vem recebendo atenção tecnológica, científica e política e uma ampla discussão de seus efeitos são apresentados na literatura (P. O'Connor, 2007). Uma importante fonte de emissão de gases do efeito estufa, como o CO₂, é o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), que é na maioria das refinarias a etapa mais importante do refino.

Nesta etapa ocorre a reação do ar com o coque em temperaturas na faixa de 700-720 °C. Uma potencial alternativa para a emissão de CO₂ poderia ser a reação reversa de Boudouard –RBA, onde a reação do CO₂ e o coque combinam captura de CO₂, com produção de CO para sequencial utilização, ou seja, na produção de hidrogênio, de metanol, éter dimetílico e de hidrocarbonetos (M. Stiefel *et al.*, 2011; E.F. Sousa-Aguiar *et al.*, 2005). A possibilidade de realizar a queima do coque na presença de

CO₂/O₂ ao invés de ar pode contribuir para atenuar as emissões do efeito estufa e, simultaneamente, produzir uma quantidade enorme de CO (R.T dos Santos *et al.*, 2008). Ressalta-se que acima de 700 °C, o equilíbrio termodinâmico é deslocado no sentido da formação de CO.

O vanádio é usado em larga escala nas reações de oxidação/desidrogenação na presença de O₂ (T. Blasco *et al.*, 1997; C. Resini *et al.*, 2002). Estudos recentes mostram o CO₂ como um agente oxidante brando (F. Urlan *et al.*, 2008; M.B. Ansari *et al.*, 2012). Por outro lado, o vanádio também é classificado como um contaminante para os catalisadores de FCC (A.S. Escobar *et al.*, 2006) e sua mobilidade é amplamente explorada (A. Escobar *et al.*, 2005). Essa peculiaridade é usada a favor da reação reversa de Boudouard desde que o catalisador seja formado *in-situ* durante a etapa de regeneração. Além do mais, o catalisador de vanádio-potássio-alumina provou acelerar a mitigação de SO_x (R.P. dos Santos *et al.*, 2012).

Sendo assim, neste trabalho foi estudado um catalisador de vanádio-potássio-alumina, capaz de promover a oxidação do coque através de CO₂, na presença de O₂, na temperatura da etapa de regeneração do processo de FCC.

2. EXPERIMENTAL

O catalisador de alumina foi obtido pela calcinação da bohemita 850 °C por 10 horas em ar. A adição de 5% de potássio na alumina foi realizada pela mistura física da bohemita com cloreto de potássio submetido às mesmas condições de calcinação anterior. A adição de 1 % de vanádio foi realizada por impregnação via úmida na alumina calcinada, utilizando como precursor o acetilacetato de vanadila, seguido de calcinação a 600 °C por 3 horas. Os catalisadores obtidos, Al₂O₃, K/Al₂O₃, V/Al₂O₃ e V-K/Al₂O₃, foram coqueados em um reator de leito fixo utilizando a mistura de gás/óleo/catalisador na proporção de 1:3 a 535 °C durante 90 segundos, seguido por isoterma nessa temperatura em atmosfera de nitrogênio.

Os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento a 200° C em Hélio por 30 min para remoção de água. Em seguida, os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições; de 200°C até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de 10% CO₂/He e vazão de 60 ml/min. E finalmente, com o objetivo de determinar a energia de ativação aparente (E_{app}), pulsos de 500 µL de ¹³CO₂ (1,9%) em Hélio foram injetados nos catalisadores de forma sequencial para uma ampla gama de temperaturas. Os testes catalíticos foram monitorados em linha por um espectrômetro de massa da MKS modelo PPT430.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os perfis de CO dos catalisadores Al₂O₃, K/Al₂O₃, V/Al₂O₃ e V-K/Al₂O₃ em atmosfera 10% CO₂.

O perfil de CO da Alumina mostra um pico com o máximo em torno de 924°C e a reação começando em torno de 700°C. Já os catalisadores K/Al₂O₃ e V/Al₂O₃ apresentaram perfis de CO em temperaturas mais baixas assim como um maior consumo de coque. No entanto, somente no

catalisador V-K/Al₂O₃ a temperatura de reação se aproximou de condições regulares do processo de FCC, com o pico máximo aparecendo em 768°C e término de reação em torno de 800°C. Estes resultados indicaram que tanto o vanádio quanto o potássio separadamente são ativos para a reação de Boudouard, mas também que na presença simultânea das duas espécies ocorre um sinergismo possibilitando a aplicação deste catalisador para a reação de Boudouard (RBA). Adicionalmente, vale ressaltar que a queima completa do coque foi alcançada no catalisador V-K/Al₂O₃.

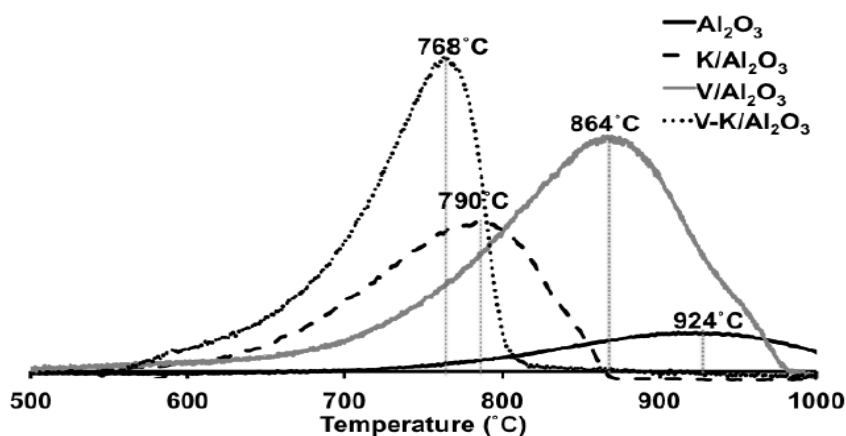


Figura 1 – Perfis de CO durante a reação de RB em CO₂/He

Na temperatura de 700 °C, tanto o vanádio quanto o potássio não são capazes de promover a conversão de CO₂ em CO. Por outro lado, quando se combina vanádio com potássio esta promoção é efetiva. A conversão de ¹³CO₂ é bem alta, porém decresce rapidamente para 17% após 5 minutos no tempo de fluxo. Durante esse tempo, ¹³CO₂ e O₂ reagem na proporção molar de 1 para 1.6 respectivamente. Para assegurar que a formação de ¹³CO foi proveniente da reação de Bourdouard, e não uma possível reação de oxidação do vanádio pelo CO₂ foi realizado um teste em branco aonde o catalisador de V-K/Al₂O₃ foi previamente reduzido em atmosfera de hidrogênio em hélio a 700 °C, e assim, nenhum ¹³CO foi detectado. Os perfis de CO₂ e CO resultados da reação de RBA coqueados com V-K/Al₂O₃ são mostrados na Figura 2. Na presença de ¹³CO₂ e O₂ o produto primário observado foi ¹³CO, seguido por ¹²CO e então por ¹²CO₂. Estes resultados sugerem que no estágio de regeneração do catalisador, pode-se manter o equilíbrio térmico do processo e produzir simultaneamente uma enorme quantidade de CO e, portanto, contribuir para a mitigação de CO₂. Durante os 5 primeiros minutos no tempo de fluxo a conversão foi de 25% , menor que o valor estimado pela conversão da termodinâmica. No entanto, antes dos 15 segundos iniciais este valor foi muito alto e maior que o valor termodinâmico calculado. A possibilidade de não haver uma reação reversível para o CO, aonde a população de espécies oxigenadas no coque não se encontrava em equilíbrio, pelo menos no tempo inicial, poderia explicar esta enorme quantidade de ¹³CO₂ convertida.

Demostrou-se recentemente que o vanádio promove reações de redução/oxidação na presença de CO₂ como um agente oxidante brando (M.B. Ansari *et al.*, 2012). Dois mecanismos foram propostos: o CO₂ pode ser decomposto em sítios ativos para formar CO e espécies ativas de oxigênio, ou um átomo de oxigênio ser transferido do CO₂ permitindo sítios de oxigênio.

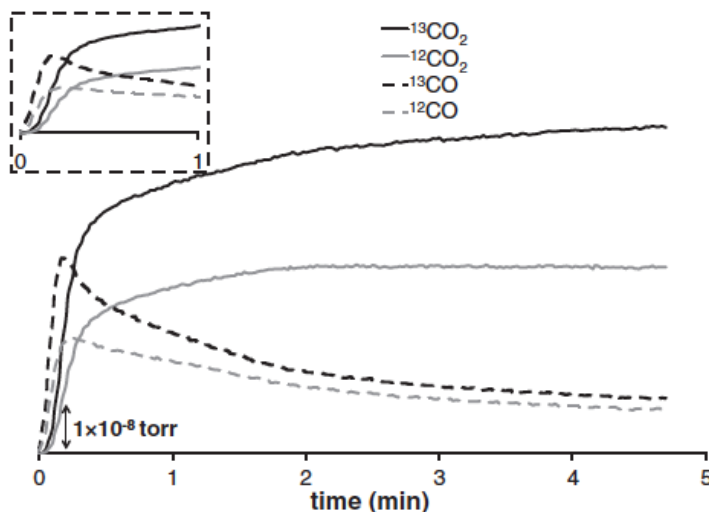


Figura 2 – Reação RB usando $^{13}\text{CO}_2$ (1,9%) / O_2 (0,8%) em atmosfera de He. O perfil durante o primeiro minuto da reação é apresentado na parte superior esquerda da figura.

O efeito catalítico do potássio na superfície do carbono é atribuído ao composto de potássio-oxigênio-coque (S.R. Kelemen *et al.*, 1986), sendo este um importante resultado, já que o mesmo efeito é visto quando se introduz potássio com alumina. Como o vanádio está localizado sobre o potássio (R.P. dos Santos *et al.*, 2012) no catalisador V-K/ Al_2O_3 é possível que tanto potássio como vanádio participem da reação de Boudouard, provavelmente formando espécies de carbonatos mais reativos, adicionalmente um oxigênio formado poderia migrar sobre o suporte acelerando o processo da reação. Interessante observar que os resultados acima estão coerentes com a energia de ativação aparente (E_{app}) determinada pela redução de CO_2 para CO a partir da oxidação do coque conforme mostra a Figura 3. A energia de ativação aparente da reação do CO_2 com coque para os catalisadores Al_2O_3 , K/ Al_2O_3 e V-K/ Al_2O_3 foram 349, 249 e 192 KJ/mol respectivamente. A E_{app} para o catalisador K/ Al_2O_3 é similar quando o potássio é introduzido às superfícies de carbono, entretanto os valores de E_{app} mudam em função da cobertura do oxigênio, que vai de 63 KJ/mol até 209 KJ/mol. Estes resultados suportam a abordagem de executar a reação RBA parcial na presença de O_2 durante a etapa de regeneração do FCC.

Em termos tecnológicos, dois cenários podem ser descritos: remodelar instalações existentes, a fim de introduzir e reciclar CO_2 e ainda, controlar a seletividade do CO pela pressão parcial. Em um cenário mais longo pode ser projetado um regenerador de FCC com duas fases, na primeira fase deve favorecer a reação RBA trabalhando com alta pressão parcial de CO_2 e baixa pressão parcial de O_2 , na segunda deve-se trabalhar com maior pressão parcial de O_2 para queimar o coque residual e simultaneamente fornecer energia ao primeiro estágio de regeneração e ainda ao processo global de FCC.

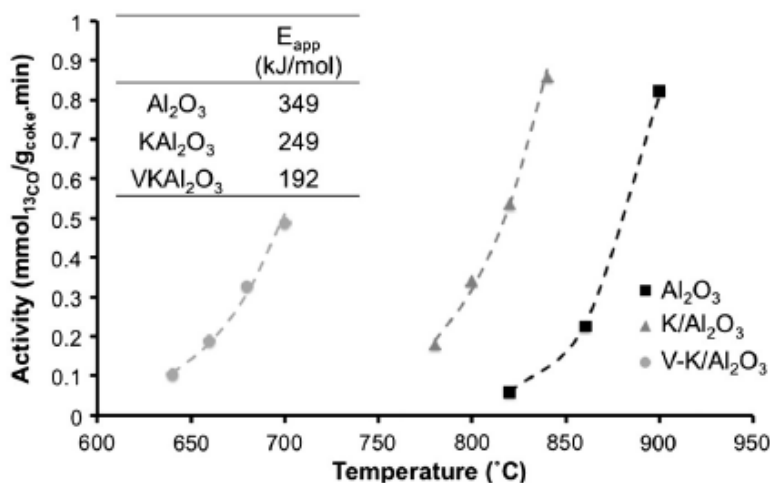


Figura 3 – Taxa de $^{13}CO_2$ consumido expresso em função de ^{13}CO ($mmol_{^{13}CO}/g_{coque} \cdot min$). Energia de ativação aparente (E_{app}) para redução de $^{13}CO_2$ para ^{13}CO usando $^{13}CO_2$ (1.9%) em atmosfera de Hélio presente na parte superior esquerda da figura.

4. CONCLUSÃO

A reação do CO_2 com coque em condições do processo de FCC foi altamente promovida na presença de um catalisador composto de alumina, potássio e vanádio. Um efeito sinérgico foi observado na presença de ambos, vanádio e potássio. Esta mesma reação foi ainda observada na presença de oxigênio.

5. TABELA

A caracterização dos catalisadores é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Catalisadores, propriedades texturais, quantidade de coque antes da reação boudouard reversa e após o aquecimento na atmosfera $700^\circ C$.

Catalisador	Área (m^2/g)	Mesoporos (m^3/g)	Coque (inicial) wt%	Coque wt% ^a
Al_2O_3	241	0.31	2.9	1.2
K/Al_2O_3	144	0.38	1.4	0.5
V/Al_2O_3	101	0.15	3.9	1.5
$K-V/Al_2O_3$	147	0.36	3.4	0.9

^a: determinado por medições termo- gravimétrico após aquecimento em He em $700^\circ C$.

6. REFERÊNCIAS

A. ESCOBAR; M. PEREIRA; R. PIMENTA; L. LAU; H. CERQUEIRA, *Interaction between Ni and*

Vith USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation, *Appl. Catal. A Gen.* 286 (2005) 196–201.

A.S. ESCOBAR; F.V. PINTO; H.S. CERQUEIRA; M.M. PEREIRA, *Role of nickel and vanadium over USY and RE-USY coke formation*, *Appl. Catal. A Gen.* 315 (2006) 68–73.

C. RESINI; M. PANIZZA; L. ARRIGHI; S. SECHI; G. BUSCA; R. MIGLIO; S. ROSSINI, *A study of the reaction pathway upon propane oxidation over V–K/Al₂O₃ catalysts*, *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 75–87.

E.F. SOUSA-AGUIAR; L.G. APPEL; C. MOTA, *Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future*, *Catalysis Today*, 101 (2005) 3–7.

F. URLAN; I.-C. MARCU; I. SANDULESCU, *Oxidative dehydrogenation of n-butane over titanium pyrophosphate catalysts in the presence of carbon dioxide*, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2403–2406.

M. STIEFEL; R. AHMAD; U. ARNOLD; M. DÖRING, *Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions*, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1466–1474.

M.B. ANSARI; S.-E. PARK, *Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis*, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9419

P. O'CONNOR, *Catalytic cracking: The Future of an Evolving Process*, in: M.L. Ocelli (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2007, pp. 227–251.

R.P. DOS SANTOS; T.C. DA SILVA; M.L.A. GONÇALVES; B. LOUIS; E.B. PEREIRA; M.H. HERBST; M.M. PEREIRA, *Investigation of the nature of V-species on alumina modified by alkali cations: development of multi-functional DeSOx catalysts*, *Appl. Catal. A Gen.* 449 (2012) 23–30.

R.T DOS SANTOS et al., *Applied Catalysis A: General* 2008, 336, 40–47.

S.R. KELEMEN; H. FREUND, *Model CO₂ gasification reactions on uncatalyzed and potassium catalyzed glassy carbon surfaces*, *J. Catal.* 102 (1986) 80–91.

T.BLASCO; J.M.L.NIETO, *Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts*, *Appl. Catal. A Gen.* (1997) 117–142.