



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química

Conversão de HDPE em Produtos de Valor Acrescentado

João Miguel da Fonseca Ramos Lisboa

Trabalho Final de Mestrado para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Doutor João Silva

Prof.^a Doutora Maria Rosário

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Gomes

Arguente: Prof.^a. Doutora Ângela Martins

Vogal (orientador): Prof. Doutor João Silva

Julho de 2021

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, a professora Maria Rosário e o professor João Silva, pelo apoio e conselhos que me deram, e pela disponibilidade que tiveram para me ajudar a solucionar os diversos problemas que foram surgindo ao longo da execução deste trabalho.

Gostaria também de agradecer à Cátia Costa, que me explicou as técnicas práticas deste trabalho e me ajudou com qualquer dúvida que eu tivesse.

Por último, e não menos importante, quero agradecer à minha família pelo apoio e incentivo que me deram, principalmente nos momentos menos bons.

Resumo

O grande avanço que a indústria dos plásticos teve nos últimos anos levou à produção de quantidades alarmantes de resíduos plásticos, que estão neste momento a pôr em causa a sustentabilidade do nosso planeta, quer através da sua acumulação em oceanos, quer através do seu depósito em aterros. Acresce a este problema, a crise energética que enfrentamos. Atualmente sabe-se que os meios de transporte consomem um terço da energia do mundo e que as principais fontes de energia para os transportes são os combustíveis fósseis, tais como carvão, óleo e gás natural. Todos estes são fontes de energia não renováveis, que irão acabar por se esgotar nas próximas décadas.[1] Por estes motivos, urge encontrar soluções para, por um lado diminuir a quantidade de resíduos plásticos no planeta terra, e por outro encontrar fontes de combustível alternativas.

Um dos métodos que tem vindo a ser estudado para mitigar o problema é a reação de hidrocracking. Este método permite transformar os resíduos plásticos em produtos de valor acrescentado, para desta forma, dar uma nova vida a todo o plástico que se encontra acumulado no nosso planeta e que apenas traz desvantagens para a sua sustentabilidade.

O objetivo deste trabalho passa por converter polietileno de alta densidade (HDPE) numa corrente gasosa com uma especificação que possa ser alimentada a um “*steam cracker*”, e assim promover uma economia circular para os plásticos.

Neste trabalho, o HDPE é colocado num reator de hidrocracking com atmosfera de hidrogénio, na presença de um catalisador, onde é convertido em produtos gasosos, líquidos e sólidos. Os produtos gasosos saem diretamente do reator para serem analisados, enquanto que os líquidos são recuperados através de uma extração com hexano. No fim de cada ensaio será possível determinar a conversão da reação de hidrocracking, a percentagem de cada fração e a distribuição das frações líquidas e gasosas em função do número de carbono. Também será possível determinar a quantidade de coque formado durante a reação, assim como a quantidade de plástico não convertido.

De maneira a que este trabalho possa ser utilizado como um ponto de partida para a criação de uma futura instalação industrial, foram realizados diversos ensaios para determinar quais as condições operatórias mais favoráveis ao processo.

Palavras-chave: Hidrocracking, polietileno, HDPE

Abstract

The great advance that the plastics industry has made in recent years has led to the production of alarming amounts of plastic waste, which are currently undermining the sustainability of our planet, either through its accumulation in oceans or through its deposit in landfills. In addition to this, there is the problem of the energy crisis. It is now known that means of transport consume one third of the world's energy and that the main sources of energy for transport are fossil fuels, such as coal, oil and natural gas. All of these are non-renewable energy sources, which will eventually run out in the coming decades.[1] For these reasons, there is an urgent need to find solutions to, on the one hand, reduce the amount of plastic waste on planet earth, and on the other to find alternative fuel sources.

One of the methods that has been studied to mitigate the problem is a hydrocracking reaction. This method allows to transform plastic waste into products of added value, to give a new life to all the plastic that is found on our planet and that only brings disadvantages for its sustainability.

The objective of this work is to convert high density polyethylene (HDPE) into a gas stream with a specification that can be fed to a steam cracker, and thus promote a circular economy for plastics.

In this work, the HDPE is placed in a hydrocracking reactor with a hydrogen atmosphere, in the presence of a catalyst, where it is converted into gaseous, liquid and solid products. The gaseous products leave the reactor directly to be analyzed, while the liquids are recovered through an extraction with hexane. At the end of each test, it will be possible to determine the conversion of the hydrocracking reaction, the percentage of each fraction and the distribution of the liquid and gaseous fractions as a function of the carbon number. It will be also possible to quantify the amount of coke produced during the reaction and the unreacted plastic.

In order for this work to be used as a starting point for the creation of a future industrial installation, several tests were carried out to determine which operating conditions are most favorable to the process.

Keywords: Hydrocracking, polyethylene, HDPE.

Índice

Capítulo 1- Introdução Teórica.....	1
1.1. Polímeros.....	2
1.1.1. Definição	2
1.1.2. Classificação de polímeros	2
1.2. O plástico.....	5
1.2.1. Tipos de plástico.....	5
1.2.2. Polietileno	6
1.2.3. A indústria do plástico.....	7
1.3. Gestão dos resíduos sólidos de plástico (RSP)	9
1.3.1. Reciclagem primária	9
1.3.2. Reciclagem secundária	10
1.3.3. Reciclagem terciária	11
1.3.4. Recuperação de energia.....	15
1.4. Hidrocracking com catalisadores bifuncionais	15
1.4.1. Mecanismo de hidrocracking ideal	16
1.4.2. Catalisador.....	18
1.4.3. Influência dos parâmetros reacionais	26
Capítulo 2- Parte Experimental	33
2.1. Materiais	34
2.2. Preparação dos catalisadores	34
2.2.1. Preparação do catalisador HZSM-5 (9) modificado	37
2.3. Caracterização dos catalisadores	38
2.3.1. Propriedades estruturais e texturais.....	38
2.3.2. Propriedades ácidas	42
2.3.3. Propriedades metálicas.....	44
2.4. Testes catalíticos	46
2.4.1. Preparação das amostras	46
2.4.2. Reação de hidrocracking	46
2.4.3. Extração dos produtos líquidos.....	48
2.4.4. Análise dos produtos gasosos	48
2.4.5. Análise dos produtos líquidos	49
2.4.6. Análise do sólido	50
2.4.7. Cálculo da conversão da reação.....	50
2.4.8. Cálculo do rendimento em gás e líquido.....	51

Capítulo 3- Resultados Experimentais e Discussão de Resultados	52
3.1. Caracterização dos catalisadores	53
3.1.1. Propriedades texturais e estruturais.....	53
3.1.2. Propriedades ácidas	58
3.1.3. Propriedades metálicas	59
3.2. Testes catalíticos	64
3.2.1. Catalisador monofuncional	65
3.2.2. Catalisador bifuncional.....	81
3.2.3. HZSM-5 (9) modificado	101
Capítulo 4- Conclusões	108
4.1. Conclusão	109
Referências	111
Anexos	117

Índice de Figuras

Figura 1- Modelo de uma molécula de um polímero. ^[2]	2
Figura 2- Classificação dos polímeros com base na sua estrutura: a) lineares, b) ramificados, c) de rede planar e d) de rede tridimensional. ^[2]	4
Figura 3- Produção de plástico por região em 2019. ^[9]	8
Figura 4- Procura de plásticos na Europa por setor em 2019. ^[9]	8
Figura 5- Procura de plásticos na Europa por tipo de resina em 2018. ^[6]	8
Figura 6- Montagem de um processo de pirólise. ^[10]	12
Figura 7- Mecanismo de hidrocracking ideal. ^[21]	16
Figura 8- Reações de cisão β . ^[21]	17
Figura 9- Arranjo tetraédrico de Si-O e Al-O. ^[24]	19
Figura 10- Representação esquemática dos centros ácidos de Brønsted. ^[25]	20
Figura 11- Representação esquemática dos centros ácidos de Lewis. ^[25]	20
Figura 12- Seletividade ao reagente. ^[24]	21
Figura 13- Seletividade ao produto. ^[24]	22
Figura 14- Seletividade em relação ao estado de transição. ^[24]	22
Figura 15- Representação esquemática dos poros da estrutura MFI. ^[27]	23
Figura 16- Representação esquemática da estrutura porosa da faujasite (FAU). ^[26]	23
Figura 17- Representação esquemática dos poros da estrutura BEA. ^[27]	24
Figura 18- Amostra de HDPE utilizada nos ensaios.....	34
Figura 19- Esquema da preparação dos catalisadores bifuncionais.....	35
Figura 20- Solução de nitrato de níquel hexahidratado.	35
Figura 21- Reator de calcinação e redução.....	36
Figura 22- Rampas utilizadas na calcinação dos catalisadores bifuncionais.....	36
Figura 23- Rampas utilizadas na redução dos catalisadores bifuncionais.	36
Figura 24- Técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores.....	38
Figura 25- Esquema da interação entre a radiação e os planos cristalográficos. ^[49]	39
Figura 26- Classificação das isotérmicas de adsorção, segundo a IUPAC. ^[52]	40
Figura 27- Equipamento utilizado para a realização das isotérmicas de azoto.....	42
Figura 28- Montagem utilizada na realização das análises NH ₃ -TPD.....	43
Figura 29- Equipamento utilizado nas análises TPR-H ₂	45
Figura 30- Prensa hidráulica utilizada na preparação dos filmes de catalisador.....	46
Figura 31- Reator de hidrocracking utilizado nos ensaios.	47
Figura 32- Contador de gás e ampola para retirar a amostra.....	47

Figura 33- Montagem da extração dos produtos líquidos.....	48
Figura 34- Cromatógrafo de gás utilizado na análise dos produtos gasosos.....	49
Figura 35- Cromatógrafo de gás utilizado na análise dos produtos líquidos.....	49
Figura 36- Equipamento utilizado na análise termogravimétrica.....	50
Figura 37- Padrões obtidos na análise de difração raio x.	53
Figura 38- Padrões de difração raio x para o Ni/HZSM-5 (11.5).	54
Figura 39- Padrões de difração de raio x para o Ni/HUSY (15).	55
Figura 40- Padrões de difração raio x para o Ni/HBETA (12.5).	55
Figura 41- Isotérmicas de azoto.....	57
Figura 42- Perfil H ₂ -TPR para o Ni(5)/HZSM-5 (11.5).	59
Figura 43- Perfil H ₂ -TPR para o Ni/HUSY (15) com 2% (A), 5% (B) e 10% (C) de níquel.	60
Figura 44- Perfil H ₂ -TPR para o Ni(5)/HBETA (12.5).	60
Figura 45- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni/HZSM-5 (11.5).	61
Figura 46- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(2)/HUSY (15).....	62
Figura 47- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(5)/HUSY (15).....	62
Figura 48- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(10)/HUSY (15).....	63
Figura 49- Conversão e rendimento das frações como função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	65
Figura 50- Composição dos produtos gasosos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	66
Figura 51- Composição dos produtos líquidos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	67
Figura 52- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	68
Figura 53- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	68
Figura 54- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	69
Figura 55- Composição dos produtos líquidos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	70
Figura 56- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	70

Figura 57- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	71
Figura 58- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	71
Figura 59- Composição dos produtos líquidos em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	72
Figura 60- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min. ...	72
Figura 61- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	73
Figura 62- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	73
Figura 63- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	74
Figura 64- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	74
Figura 65- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	75
Figura 66- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	75
Figura 67- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	76
Figura 68- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	76
Figura 69- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	77
Figura 70- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	77
Figura 71- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	78
Figura 72- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	78

Figura 73- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	79
Figura 74- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	79
Figura 75- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	80
Figura 76- Conversão e rendimento das frações com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	81
Figura 77- Composição dos produtos gasosos com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	82
Figura 78- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	82
Figura 79- Conversão e rendimento das frações com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	83
Figura 80- Composição dos produtos gasosos com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	83
Figura 81- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	84
Figura 82- Conversão e rendimento das frações com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	84
Figura 83- Composição dos produtos gasosos com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	85
Figura 84- Composição dos produtos líquidos com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	85
Figura 85- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	86

Figura 86- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	86
Figura 87- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	87
Figura 88- Composição dos produtos líquidos e sólidos (C ₁ -C ₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	87
Figura 89- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar.	88
Figura 90- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar.	89
Figura 91- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar.	89
Figura 92- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	90
Figura 93- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	91
Figura 94- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	91
Figura 95- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	92
Figura 96- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	92
Figura 97- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	93
Figura 98- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	93
Figura 99- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.	93
Figura 100- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min. 94	94

Figura 101- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.	95
Figura 102- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.	95
Figura 103- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.	96
Figura 104- Conversão e rendimento das frações em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	97
Figura 105- Composição dos produtos gasosos em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	97
Figura 106- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	98
Figura 107- Conversão e rendimento das frações em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	98
Figura 108- Composição dos produtos gasosos em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	99
Figura 109- Composição dos produtos líquidos em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	99
Figura 110- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	100
Figura 111- Conversão e rendimento das frações em função do tipo de catalisador [HZSM-5 (9) modificado]. 20% de catalisador, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	101
Figura 112- Composição dos produtos gasosos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	102

Figura 113- Composição dos produtos líquidos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	102
Figura 114- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	103
Figura 115- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	103
Figura 116- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	104
Figura 117- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	104
Figura 118- Conversão e rendimento das frações com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	105
Figura 119- Composição dos produtos gasosos com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.....	105
Figura 120- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H ₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.	106
Figura 121- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	106
Figura 122- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	107
Figura 123- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C ₁ -C ₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H ₂ de 20 bar.....	107

Índice de Tabelas

Tabela 1- Tipos de plástico. ^{[6][7]}	6
Tabela 2- Parâmetros dos diferentes tipos de PE. ^[8]	7
Tabela 3- Operações unitárias utilizadas na reciclagem secundária. ^[13]	10
Tabela 4- Vantagens da pirólise. ^[11]	13
Tabela 5- Nomenclatura IUPAC para a classificação de estruturas porosas. ^[24]	19
Tabela 6- Características dos zeólitos. ^[33]	25
Tabela 7- Outros estudos acerca do hidrocracking de plástico.	32
Tabela 8- Cristalinidade relativa dos catalisadores bifuncionais.	56
Tabela 9- Cristalinidade relativa nos ciclos de regeneração com Ni/HUSY (15).	56
Tabela 10- Cristalinidade relativa nos ciclos de reutilização com Ni/HZSM-5 (11.5).	56
Tabela 11- Propriedades estruturais dos catalisadores monofuncionais.	57
Tabela 12- Propriedades estruturais dos catalisadores bifuncionais.	58
Tabela 13- Acidez total e quantidade de centros ácidos fortes e fracos.	58
Tabela 14- Diâmetro médio das partículas metálicas.	63

Siglas e acrónimos

FAU- Faujasite

GEE- Gases de efeito de estufa

GC- Cromatografia gasosa

HDPE- Polietileno de alta densidade

IUPAC- União internacional de química pura e aplicada

LDPE- Polietileno de baixa densidade

LLDPE- Polietileno linear de baixa densidade

MDPE- Polietileno de média densidade

NAFTA- Tratado norte-americano de livre-comércio

PE- Polietileno

PET- Politereflato de etileno

PP- Polipropileno

PS- Poliestireno

PUR- Poliuretano

PVC- Cloreto de polivinilo

RSP- Resíduos sólidos de plástico

TEM- Microscopia eletrónica de transmissão

TGA- Análise termogravimétrica

TPD- Desadsorção a temperatura programada

TPR- Redução a temperatura programada

XRD- Difração de raio x

Capítulo 1- Introdução Teórica

1.1. Polímeros

Desde o início da civilização que o homem sempre procurou encontrar novos e melhorados materiais para corresponder às suas necessidades. Os polímeros, uma classe de materiais com o potencial de serem utilizados como borrachas, resinas, plásticos ou compósitos, foram dos últimos materiais a serem descobertos. Apesar dos polímeros estarem presentes na natureza desde o início da formação do planeta, estes só começaram a ser devidamente estudados na segunda e terceira década do século XX.^[2]

1.1.1. Definição

Um polímero é um composto químico constituído por muitas (*poly*) unidades (*mer*), que se repetem ao longo da sua estrutura (**Figura 1**). Estas simples unidades químicas, também chamadas monómeros, podem ser constituídas por um simples átomo, como por exemplo enxofre, presente no chamado enxofre plástico, ou por um pequeno grupo de átomos. Os monómeros encontram-se ligados uns aos outros por ligações covalentes. No caso de um polímero possuir mais do que um tipo de unidade de repetição, este tem a designação de copolímero. A massa molar de um polímero pode ser determinada através do produto da massa molar do monómero pelo grau de polimerização médio, ou seja, o número médio de unidades de monómero existentes numa molécula de polímero.^[2]

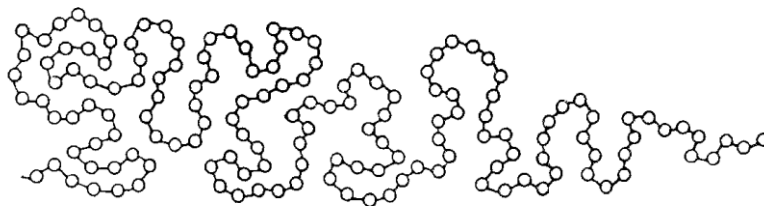


Figura 1- Modelo de uma molécula de um polímero.^[2]

1.1.2. Classificação de polímeros

Os polímeros podem ser classificados com base em diferentes critérios, nomeadamente a origem, o comportamento térmico, o tipo de polimerização, a estrutura ou as suas aplicações e propriedades físicas.^[2]

➤ **Origem**

Dependendo de sua origem, os polímeros podem ser classificados como polímeros naturais, semi-sintéticos ou sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles que se encontram presentes na natureza, como é o caso das proteínas, da borracha natural, da seda natural ou da celulose. Já os polímeros semi-sintéticos são materiais naturais que foram modificados pelo homem, a fim de melhorar as suas propriedades. Um exemplo deste tipo de polímeros são as borrachas halogenadas. Por último, os polímeros sintéticos são materiais que foram totalmente sintetizados pelo homem, como por exemplo o polietileno, polipropileno ou o poliestireno.^[2]

➤ **Comportamento térmico**

Dependendo da forma como os polímeros se comportam quando são aquecidos e arrefecidos, estes podem ser classificados como termoplásticos ou polímeros termoendurecíveis. Os termoplásticos são polímeros que podem ser facilmente deformados quando aquecidos, e que ao arrefecerem, podem solidificar numa nova estrutura. Sendo estes processos reversíveis, estes materiais podem ser repetidamente moldados em novas formas por processos sucessivos de aquecimento e arrefecimento. Dentro dos termoplásticos, encontram-se materiais como o polietileno (PE), o polipropileno (PP) ou o poliestireno (PS). Por sua vez, os polímeros termoendurecíveis passam por uma transformação química quando aquecidos, formando uma rede tridimensional. Após sofrerem um ciclo de aquecimento e arrefecimento, os polímeros termoendurecíveis, não podem voltar a ser fundidos ou reprocessados. O poliuretano (PUR), as resinas epóxi e o silicone são exemplos de polímeros termoendurecíveis.^[2]

➤ **Tipo de polimerização**

Os polímeros podem também ser classificados como polímeros de condensação ou polímeros de adição. Os polímeros de condensação são formados a partir de monómeros polifuncionais por meio de reações de condensação com eliminação de pequenas moléculas, como água.^[2] Este tipo de polímero pode ser despolimerizado através de reações reversíveis, para originar os seus monómeros iniciais. Reações como glicólise, hidrólise e alcoólise transformam os polímeros de condensação nos seus monómeros iniciais com uma elevada conversão. São exemplos deste tipo de polímeros, as poliamidas, os poliésteres e as resinas epóxi.^[3] Por outro lado, os polímeros de adição são formados a partir da adição de monómeros sem que haja a formação de pequenas

moléculas.^[2] Estes polímeros não são facilmente despolimerizados nos seus monómeros iniciais.^[3] O polietileno e outras poliolefinas são exemplos de polímeros de adição.^[2]

➤ Estrutura

Outro tipo de classificação a que os polímeros podem estar sujeitos é relativamente à sua estrutura. Neste quesito, os polímeros podem ser classificados como lineares, ramificados ou polímeros de rede complexa. Uma molécula de um polímero linear pode ser esquematicamente representada por uma simples linha (**Figura 2**). O polietileno de alta densidade (HDPE), os poliésteres e as poliamidas são polímeros de estrutura linear. Já a molécula de um polímero ramificado pode ser representada por uma linha finita com ramificações ao longo da sua cadeia. O polietileno de baixa densidade (LDPE) é um exemplo de um polímero ramificado. Por fim, os polímeros com uma estrutura de rede complexa podem possuir uma rede planar, como a grafite, ou uma rede tridimensional, como o diamante. Dentro deste tipo de polímeros encontram-se as resinas epóxi curadas e as resinas de poliéster insaturadas.^[2]

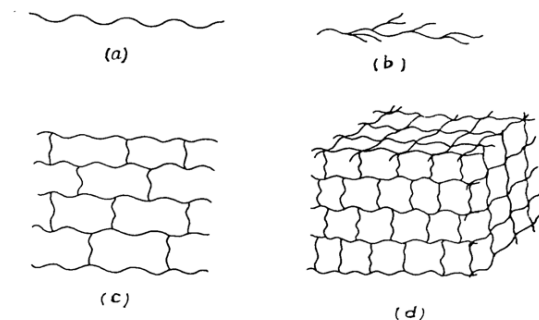


Figura 2- Classificação dos polímeros com base na sua estrutura: a) lineares, b) ramificados, c) de rede planar e d) de rede tridimensional.^[2]

➤ Aplicação e propriedades físicas

Dependendo das propriedades que exibem, os polímeros podem ser usados em diferentes aplicações, tais como borrachas, plásticos e fibras. Os fatores que influenciam as suas propriedades são: a coesão molecular, a polaridade, a massa molar, a cristalinidade, a simetria molecular e a linearidade. As borrachas apresentam como principal característica o fato de possuírem uma grande elasticidade. São exemplos de borrachas, a borracha natural, as borrachas de poliacrilato e as borrachas de silicone. Os plásticos são polímeros maleáveis que

podem ser moldados sob pressão e temperatura. Estes incluem polímeros como o polietileno, polipropileno, poliestireno e as poliamidas de nylon. Estes materiais irão ser estudados com maior detalhe nos próximos capítulos. Por fim, as fibras são polímeros capazes de tomar a forma de um filamento. Dentro das fibras mais importantes, destacam-se o algodão e a seda natural.^[2]

1.2. O plástico

Plástico é o termo utilizado para descrever uma grande gama de materiais sintéticos ou semi-sintéticos utilizados num grande e crescente leque de aplicações. Para onde quer que olhemos, encontramos plásticos. Utilizamos plásticos para tornar a nossa vida mais cómoda, limpa e segura. Encontramos plásticos nas roupas que utilizamos, nas casas onde vivemos e nos carros onde viajamos.^[4]

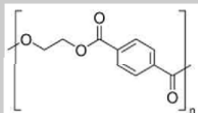

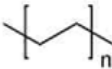

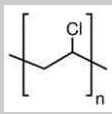

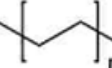

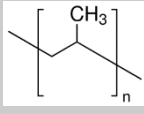

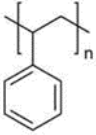

O termo plástico deriva da palavra grega “*plastikos*” que significa capaz de ser moldado.^[4] Desde a sua primeira síntese, no início do século XX, os plásticos substituíram muitos tipos de materiais, como a madeira, vários metais e cerâmicas, na produção de diversos produtos. De entre as várias características dos plásticos, destacam-se o seu baixo peso, durabilidade, resistência à corrosão pela maioria das substâncias químicas e ainda o facto de terem uma grande diversidade de aplicações, facilidade de processamento e baixo custo de produção. No transporte, por exemplo, a utilização de plásticos na produção de componentes para automóveis reduz o peso total do veículo, o que leva a um menor consumo de combustível.^[5]

O plástico pode ser produzido através de fontes fósseis, como o petróleo ou o gás natural, fontes renováveis, como a cana de açúcar, o milho ou óleos vegetais e ainda a partir de certos minerais, como o sal.^[6]

1.2.1. Tipos de plástico

Os plásticos incluem uma grande variedade de polímeros, cada um com diferentes propriedades e aplicações. Na **Tabela 1** estão descritos os principais tipos de plástico, assim com a respetiva fórmula química, algumas das suas aplicações e o respetivo código de identificação.

Tabela 1- Tipos de plástico.^{[6][7]}

Polímero	Fórmula química	Aplicações	Código
Politereftato de etileno (PET)		Garrafas de água e refrigerantes.	
Polietileno de alta densidade (HDPE)		Brinquedos, garrafas de leite, garrafas de champô e tubos.	
Cloreto de polivinilo (PVC)		Quadros de janela, revestimento de chão e paredes, isolamento de cabos, mangueiras de jardim e piscinas insufláveis.	
Polietileno de baixa densidade (LDPE)		Sacos reutilizáveis, contentores, tabuleiros, filmes para agricultura e filmes para embalagem de alimentos.	
Polipropileno (PP)		Embalagens de comida, tampas de garrafa, embalagens para micro-ondas, tubos e componentes de veículo.	
Poliestireno (PS)		Embalagem de alimentos, isolamento de edifícios, equipamentos elétricos e eletrónicos e armações de óculos.	

1.2.2. Polietileno

O polietileno é o principal membro da classe das poliolefinas. Este polímero sintético foi descoberto por acidente em 1933, quando cientistas do Reino Unido observaram que quando o etileno é submetido a uma pressão elevada dá origem a uma substância polimérica com o aspeto de resina. Esta descoberta levou a que, no final da década de 30, comesçassem a ser implementados os primeiros processos para a produção de polímeros de etileno ramificados, atualmente conhecidos como polietileno de baixa densidade (LDPE). Este processo tornou-se realmente interessante no início dos anos 40, quando foi descoberto que os polímeros são capazes de isolar, com eficácia, a passagem da eletricidade. De uma forma geral, os produtos feitos de polietileno produzidos atualmente são baseados numa família de polímeros derivados do etileno e diversas olefinas, como o 1-propeno (propileno), 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.^[8]

O polietileno original, o LDPE, tem sido substituído em diversas aplicações, por outros tipos de polietileno, nomeadamente, o polietileno de alta densidade (HDPE) e o polietileno linear de

baixa densidade (LLDPE). Como o nome sugere, a principal propriedade física que diferencia os tipos de polietileno é a densidade. Este parâmetro é tanto maior quanto mais elevado for o grau de cristalinidade do polietileno (**Tabela 2**).^[8]

Tabela 2- Parâmetros dos diferentes tipos de PE.^[8]

Tipo de PE	Densidade (g/cm ³)	Grau de cristalinidade (%)	Gama de ponto de fusão (°C)	Massa molar (Daltons)
LDPE	0.915-0.940	45-55	105-115	10 000-50 000
LLDPE	0.915-0.926	30-45	112-124	50 000-200 000
HDPE	0.940-0.970	70-90	120-130	até 250 000

O plástico feito a partir de polietileno tem diversas propriedades interessantes, tais como elevada resistência à tração e boa capacidade de isolar a humidade. Uma propriedade especialmente importante do PE é o facto de possuir um ponto de fusão relativamente baixo, o que faz com que embalagens feitas a partir deste plástico, sejam facilmente seladas por temperatura. Estas características, juntamente com a sua clareza e rigidez, dependem da densidade, cristalinidade e massa molar do polietileno usado.^[8]

1.2.3. A indústria do plástico

A indústria do plástico é vital para a economia da Europa, assim como para o seu plano de recuperação. No seu conjunto, as indústrias produtoras de plástico virgem, as que convertem o plástico, as que o reciclam e as indústrias manufadoras de maquinaria, representam uma cadeia de valor que emprega mais de 1.5 milhões de pessoas na Europa. Em 2019, estas empresas geraram um *turnover* superior a 350 bilhões de euros e contribuíram com mais de 30 bilhões de euros para as finanças públicas da Europa. Ao longo das últimas décadas tem-se verificado um crescimento acentuado na indústria de plásticos, mais concretamente, cerca de 5% ao ano. Em 2019, a produção mundial de plástico foi de aproximadamente 370 milhões de toneladas, das quais, 58 milhões são referentes à Europa.^[9]

A Ásia foi o continente que mais produziu plástico em 2019, com uma percentagem de 51% do total de plástico produzido mundialmente, nesse ano. Seguido pelos países do NAFTA (EUA, Canadá e México) e pela Europa (**Figura 3**).^[9]

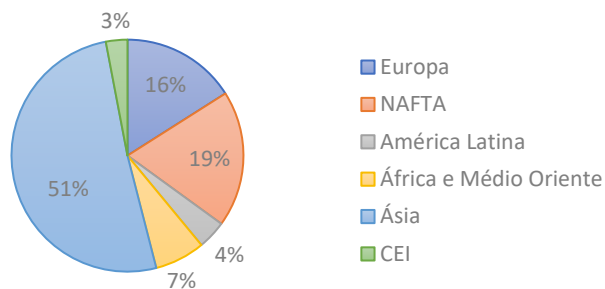


Figura 3- Produção de plástico por região em 2019.^[9]

Como visto anteriormente, o plástico tem aplicação em inúmeros setores da indústria. Em 2019, os setores que mais utilizaram plástico foram o setor da produção de embalagens, seguido pelo da construção (**Figura 4**).^[9]

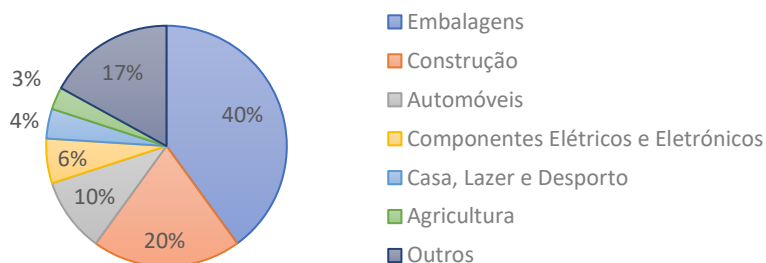


Figura 4- Procura de plásticos na Europa por setor em 2019.^[9]

Já o tipo de plástico mais procurado na Europa, em 2018, foi o polipropileno, seguido pelo LDPE e pelo HDPE (**Figura 5**).^[6]

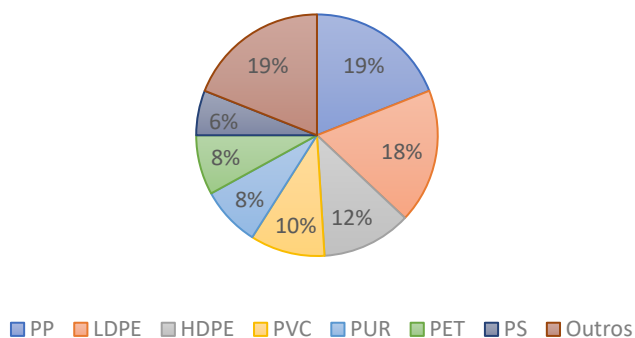


Figura 5- Procura de plásticos na Europa por tipo de resina em 2018.^[6]

1.3. Gestão dos resíduos sólidos de plástico (RSP)

O aumento observado na procura de plásticos tem levado a um incremento na produção de resíduos sólidos de plástico (RSP), que engloba uma grande parte dos resíduos sólidos municipais.^[10] Estima-se que quase 60% destes resíduos estejam a ser depositados no meio ambiente, por exemplo em oceanos, ou enviados para aterros.^[11] Por este motivo, se não forem aplicados os devidos métodos de tratamento, o acúmulo dos RSP poderá levar ao aparecimento de graves problemas de saúde pública, assim como a problemas ambientais, nomeadamente poluição de águas subterrâneas, aumento da emissão de gases de efeito de estufa (GEE) e um maior risco de incêndio e explosão.^[10] Para fazer face a este problema, os estados membros da União Europeia promulgaram a diretiva 2018/851, que substitui a que se encontrava anteriormente em vigor (2008/98/EC). Neste novo documento, estão estabelecidas diversas metas a serem atingidas nos próximos anos, nomeadamente, a reciclagem de 55, 60 e 65%, em peso, dos resíduos urbanos até 2025, 2030 e 2035, respetivamente.^[12] Estima-se que a produção global de plástico em 2025 irá conduzir a um aumento da quantidade total de resíduos sólidos municipais entre 9 a 13%.^[5] Por todos os motivos enunciados, torna-se cada vez mais importante encontrar soluções para minimizar o impacto que os plásticos têm no mundo.

Atualmente, existem várias metodologias que visam reduzir a quantidade de RSP no planeta:

- Reciclagem primária;
- Reciclagem secundária (ou mecânica);
- Reciclagem terciária (ou química);
- Recuperação de energia.

1.3.1. Reciclagem primária

Também conhecida como re-extrusão, a reciclagem primária consiste no reaproveitamento dos RSP das indústrias, através da sua reintrodução no ciclo de produção.^[13] Isto permite reduzir os custos de produção, uma vez que parte da matéria prima pode ser substituída pelos resíduos reutilizados.^[10] O processo de reciclagem primária envolve dois grandes passos. Num primeiro passo, os RSP são separados por cor e tipo de resina, sendo depois limpos. Posteriormente, estes resíduos, já pré-tratados, são reduzidos a *pellets* e misturados com a resina fresca. A fração de

RSP que volta a entrar no processo substitui assim o material virgem. Este tipo de reciclagem tem como limitação o fato de necessitar que os RSP alimentados ao processo estejam limpos e que sejam do mesmo tipo de resina que a fração fresca da alimentação, o que faz com que a reciclagem primária tenha custos operatórios significativos.^[14] Para além disso, outro dos problemas associados a este método é a existência de alguma degradação da estrutura molecular dos resíduos plásticos que são reintroduzidos no processo. Isto acontece porque a sujeição do plástico a ciclos de calor adicionais pode levar a fenómenos indesejados na sua estrutura, como a cisão da cadeia de carbonos, o *cross-linking* ou a formação de duplas ligações, que irão reduzir a integridade do produto final.^[10] Estes motivos fazem com que a reciclagem primária não seja um método muito viável para o reaproveitamento dos RSP.

1.3.2. Reciclagem secundária

A reciclagem secundária, ou reciclagem mecânica, é um processo que visa a reutilização dos RSP através de métodos mecânicos.^[11] Ao contrário da reciclagem primária, este processo pode utilizar resíduos contaminados ou mal separados. Contudo, o resíduo tem de estar limpo.^[14] Geralmente engloba diversas operações unitárias dispostas em série, sendo a sequência mais comum a trituração, a separação, a lavagem e a extrusão.^[11] No entanto, existem outras operações unitárias que podem ser aplicadas, consoante o tipo de produto que se pretende atingir (**Tabela 3**).^[13]

Tabela 3- Operações unitárias utilizadas na reciclagem secundária.^[13]

Operação unitária	Descrição
Corte/trituração	Corte do plástico em pedaços mais pequenos, utilizando uma serra.
Separação de contaminantes	Remoção de impurezas, geralmente num ciclone.
Floating	Separação dos pedaços de plástico, num tanque, de acordo com a sua densidade.
Moagem	Moagem dos pedaços de plástico mono-poliméricos.
Lavagem e secagem	Lavagem do plástico, normalmente com água.
Aglutinação	Recolha do plástico para ser guardado ou para ser enviado para a próxima etapa.
Extrusão	Redução do plástico primeiramente a tiras e depois a <i>pellets</i> .
Têmpera	Arrefecimento do plástico, com água, para ser granulado e vendido.

A reciclagem mecânica tem diversas limitações, tais como o fato de não ser aplicável a misturas de plásticos, de apenas ser eficaz se os resíduos estiverem pouco contaminados, pouco danificados e homogêneos, e ainda o fato de a qualidade dos produtos finais não ser a mais

elevada.^[11] Esta última limitação faz com que os produtos plásticos produzidos pela reciclagem mecânica apenas possam ser utilizados em aplicações que não impliquem um desgaste muito acentuado, como é o caso de sacos de mercearia, tubos, calhas de escoamento de água, estores, etc.^{[13][15]}

1.3.3. Reciclagem terciária

A reciclagem terciária, ou reciclagem química, visa transformar resíduos de polímeros nos seus monómeros iniciais ou em produtos de valor acrescentado, através de reações químicas. Estes produtos poderão depois ser utilizados como matéria prima em diversas outras indústrias ou como combustíveis para transporte.^[3] Diversos processos químicos têm vindo a ser utilizados no reaproveitamento dos RSP:

- Pirólise ou cracking térmico em atmosfera inerte;
- Pirólise catalítica ou cracking catalítico;
- Gaseificação;
- Hidrocracking.

➤ Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de matéria orgânica com grandes cadeias moleculares, e na sua consequente conversão em gases limpos, de elevado poder calorífico, e outros produtos com elevado valor de mercado.^[10]

A pirólise de poliolefinas é um processo endotérmico que requer temperaturas entre os 350 e os 500°C.^[16] Este processo necessita de uma secção de alimentação, um reator e uma secção de recolha de produtos, com linhas de separação baseadas nas suas propriedades físico-químicas (**Figura 6**).^[10]

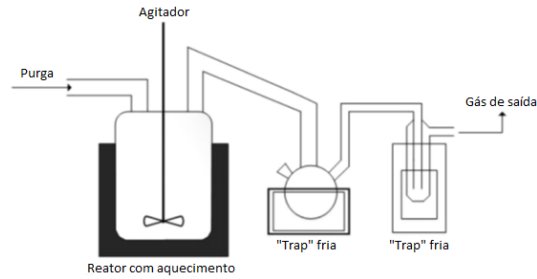


Figura 6- Montagem de um processo de pirólise.^[10]

O cracking térmico ocorre via mecanismo radicalar e engloba os passos de iniciação, propagação e terminação.^[17] A fase de iniciação origina dois radicais, através da cisão homolítica da ligação C-C no fim da cadeia ou numa posição aleatória. No passo de propagação, ocorrem reações de transferência de hidrogénio, intra e intermolecular, originando radicais secundários mais estáveis. Estes radicais irão ser responsáveis pela quebra da ligação C-C através de cisões β e pela produção de olefinas e novos radicais. Por fim, ocorrem reações de terminação, tais como desprotonação ou recombinação de radicais, que levam à formação de várias olefinas e alcanos. Se ocorrer a combinação entre um radical primário e um secundário, ou entre dois secundários, são obtidos produtos ramificados no final da reação.^[17]

A pirólise de plásticos geralmente leva à formação de produtos gasosos, líquidos e sólidos. O rendimento de cada uma destas frações depende da composição do RSP e das condições operatórias usadas, ou seja, tempo de residência, pressão e temperatura. A quantidade de gás produzido durante a pirólise é geralmente baixa, com exceção de quando é utilizado PET e PVC como material de partida. Nestes casos, o teor em gás pode ser consideravelmente elevado. Estes gases são combustíveis de elevado poder calorífico que podem ser utilizados na produção de energia, como fluido de aquecimento ou em turbinas para geração de eletricidade. Devido ao fato da pirólise ocorrer em atmosfera inerte, este processo não produz gases tóxicos, como o dióxido de carbono ou o monóxido de carbono, que são produzidos na queima tradicional com O_2 . Assim, a pirólise é um processo que, do ponto de vista ambiental, permite reduzir as emissões de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera.^[10]

A pirólise térmica produz também uma fração líquida, oleosa, rica em cadeias longas de carbono e com baixo índice de octano, que pode ser comparada aos combustíveis tradicionais. Dependendo do ponto de ebulição dos produtos da reação, este óleo irá apresentar características e aplicações diferentes. Se o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos que saem no reator estiver compreendido entre 35 e 185°C, o produto maioritário será a gasolina, se

compreender valores entre 180 e 350°C, produzirá essencialmente diesel e se o p.e. destes compostos se situar entre 350 e 538°C, o produto principal será o gasóleo da fração de vácuo.^[10]

Este processo também produz carvão sólido, constituído por carbono e pelo conteúdo mineral do material de partida, que pode ser posteriormente utilizado na produção de energia.^[10]

Recentemente, a pirólise tem recebido especial atenção por parte dos investigadores, devido às diversas vantagens operacionais e ambientais que traz, dada a procura global de energia e as incertezas no mercado de combustíveis (**Tabela 4**).

Tabela 4- Vantagens da pirólise.^[11]

Tipo de vantagem	Vantagens
Operacional	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização de carvão residual; • Sem necessidade de haver tratamento dos gases de saída.
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Redução do envio de matéria para os aterros; • Redução das emissões de gases de efeito de estufa (GEE), nomeadamente o CO₂.
Financeira	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de produtos com grande valor de mercado; • Os produtos podem ser utilizados na produção de calor e energia.

Porém, a pirólise possui também algumas desvantagens, como o fato de ainda não serem totalmente conhecidos todos os percursos reacionais e a necessidade de operar a temperaturas elevadas para se obter uma conversão elevada, o que pode culminar em custos operatórios elevados.^[11]

➤ **Pirólise catalítica ou cracking catalítico**

A adição de um catalisador ao processo de pirólise aumenta a velocidade da degradação e diminui a temperatura necessária para que esta ocorra, o que reduz significativamente o consumo energético do processo. Para além disso, o catalisador permite produzir combustíveis diesel perto do ponto de ebulição ótimo (390-425°C), aumenta a seletividade da reação em relação à produção de gasolina e estimula a ocorrência de isomerização. Os catalisadores mais utilizados na pirólise de resíduos plásticos são catalisadores heterogéneos, devido ao fato de poderem ser facilmente separados do produto final. Dentro dos catalisadores heterogéneos, destacam-se os zeólitos ácidos, como é o caso do zeólito HZSM-5 e do zeólito Y. Apesar de serem os catalisadores heterogéneos os mais utilizados neste processo, dependendo da

aplicação, também podem ser utilizados catalisadores homogéneos. Dentro desta categoria, os mais utilizados em pirólise catalítica são os de cloreto de alumínio (AlCl_3).^[10]

➤ **Gaseificação**

A gaseificação consiste na conversão termoquímica de um material sólido ou líquido, com elevado teor em carbono, em gases combustíveis, na presença de um agente gaseificante. Este agente permite que a alimentação seja rapidamente convertida em gás, através de diversas reações heterogéneas. O processo de gaseificação é composto por três componentes principais: o gaseificador, o sistema de limpeza de gases, necessário para remover componentes nocivos do combustível gasoso, e o sistema de recuperação de energia.^[14] A principal vantagem de se utilizar ar ao invés de O_2 é a simplificação do processo e a redução do custo. Contudo, a presença de N_2 no ar leva à diluição dos gases, o que provoca uma redução do poder calorífico do combustível.^[11] Por este motivo, e para reduzir a quantidade de azoto na mistura, o vapor é introduzido em quantidade estequiométrica. Para além disso, o processo leva ainda à formação de grandes quantidades de carvão, que precisam ser posteriormente tratadas ou queimadas, o que leva ao aumento do custo do processo.^[11]

No geral, a gaseificação é um processo bastante dispendioso e que necessita da construção de grandes instalações para que seja um método lucrativo. Estas limitações fazem com que esta não seja a técnica ideal para o reaproveitamento dos RSP.^[18]

➤ **Hidrocracking**

O hidrocracking é um processo mais recente que também pode ser utilizado na conversão de plásticos em hidrocarbonetos mais leves. De forma resumida, consiste na quebra de ligações C-C presentes nas moléculas de plástico, na presença de uma atmosfera de hidrogénio e de um catalisador. É mais vantajoso, quando comparado com a pirólise ou o cracking catalítico, uma vez que origina um produto líquido altamente saturado que pode ser utilizado diretamente como combustível, sem a necessidade de um posterior processamento.^[19] Mais adiante, este processo será descrito com maior detalhe.

1.3.4. Recuperação de energia

Devido ao seu elevado poder calorífico, os RSP podem ser queimados em incineradoras para a produção de energia, vapor e calor. Contudo, a utilização destes resíduos na recuperação de energia apresenta diversos obstáculos. O principal consiste na heterogeneidade da alimentação, causada por uma triagem ineficaz. Isto origina diversos problemas, tais como flutuações no poder calorífico, instabilidade na combustão e emissões de gases poluentes complexos, como hidrocarbonetos leves, óxidos de azoto, óxidos de enxofre e dioxinas.^{[3][10]}

Por este motivo, a recuperação de energia através dos RSP é um processo pouco viável do ponto de vista ambiental, económico e operativo.^[10]

1.4. Hidrocracking com catalisadores bifuncionais

O hidrocracking é um dos processos mais promissores na conversão de resíduos sólidos de plástico em combustíveis líquidos de elevada qualidade. Este processo ocorre geralmente na presença de um catalisador, em reatores batch em autoclave, a temperaturas moderadas e a pressões de hidrogénio relativamente altas. Tipicamente, as condições reacionais envolvem uma temperatura entre os 300 e 450°C e uma pressão de hidrogénio de 2 a 15 MPa.^[19]

A adição de hidrogénio permite a hidrogenação das olefinas intermediárias da reação, levando a um aumento na produção de hidrocarbonetos saturados. Para além disso, o H₂ leva à remoção de heteroátomos, como cloro, bromo, e fluor, que podem estar presentes na composição do plástico, e a uma diminuição na ocorrência de processos de desativação do catalisador, o que leva a uma menor formação de coque. Contudo, a presença de hidrogénio reduz também a formação de radicais livres responsáveis pelas reações de cracking e overcracking de hidrocarbonetos, o que pode diminuir a velocidade da reação.^[19]

O elevado conteúdo em hidrogénio dos produtos leva a que estes tenham melhores características de combustão, o que torna o hidrocracking uma tecnologia com elevado potencial para a produção de combustíveis. O hidrocracking tem ainda a capacidade de processar uma elevada gama de matérias primas de diferentes características para produzir uma grande variedade de produtos.^[20]

1.4.1. Mecanismo de hidrocracking ideal

O hidrocracking envolve duas reações principais: o cracking de compostos de elevado peso molecular, o que origina compostos de menor peso molecular, e a hidrogenação de olefinas, anéis aromáticos, e compostos com enxofre, azoto e oxigénio. As reações de cracking são ligeiramente endotérmicas, enquanto que as reações de hidrogenação são extremamente exotérmicas, o que torna o processo de hidrocracking altamente exotérmico.^[20]

Coonradt e Garwood foram os primeiros a identificar as principais diferenças entre o cracking catalítico e o hidrocracking com catalisadores que possuem uma forte componente hidrogenante/desidrogenante. De facto, o hidrocracking foi durante muitos anos interpretado de forma errada, como sendo apenas uma variante do cracking catalítico com algumas reações de hidrogenação.^[21]

O conceito de hidrocracking ideal é atualmente utilizado para descrever reações de conversão de um *n*-alcano, $n\text{-C}_i\text{H}_{2i+2}$, com um número de átomos de carbono suficientemente elevado ($i \geq 12$), em isómeros skeletal, $iso\text{-C}_i\text{H}_{2i+2}$, e produtos hidrocraqueados, $\text{C}_j\text{H}_{2j+2}$ (**Figura 7**).^[21]

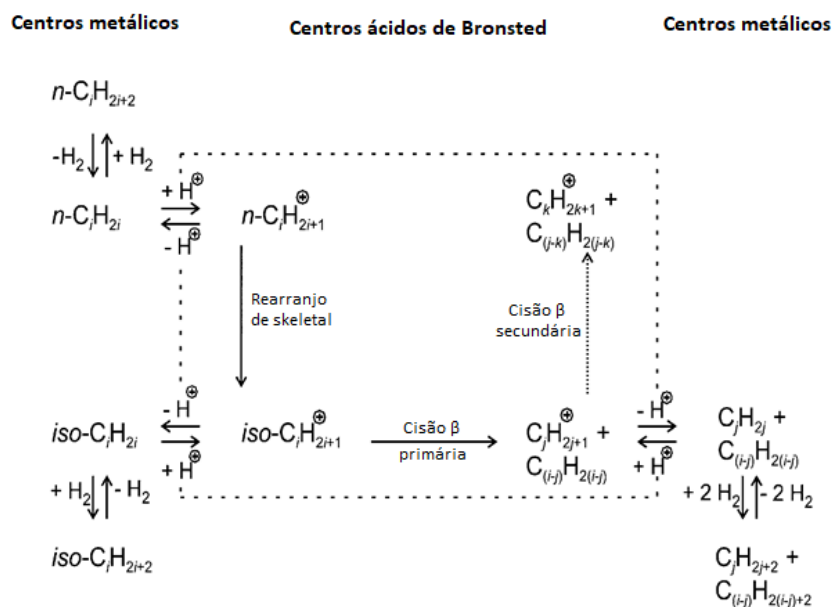


Figura 7- Mecanismo de hidrocracking ideal.^[21]

O mecanismo começa com a desidrogenação do reagente nos centros metálicos para originar uma mistura de *n*-alcenos, $n\text{-C}_i\text{H}_{2i}$. Estes desorvem dos centros metálicos e difundem para os centros ácidos de Brønsted, onde são protonados e transformados em íões secundários alquilcarbénio, $n\text{-C}_i\text{H}_{2i+1}^+$. Os íões *n*-alquilcarbénio sofrem rearranjos de skeletal, dando origem a íões alquilcarbénio mono-ramificados, $iso\text{-C}_i\text{H}_{2i+1}^+$. Se houver um mecanismo eficiente de

desorção dos centros ácidos, os alcenos mono-ramificados difundem para os centros metálicos onde são hidrogenados a alcanos mono-ramificados, $iso-C_iH_{2i+2}$. Estes são os produtos primários observados com baixas conversões. À medida que a conversão aumenta, ocorrem reações consecutivas nos centros ácidos, em particular, um segundo rearranjo, levando à formação de iso -alcenos bi-ramificados, $iso-C_iH_{2i+1}^+$. Estes compostos, após sofrerem uma hidrogenação nos centros metálicos, apresentam-se nos produtos como iso -alcenos bi-ramificados, $iso-C_iH_{2i+2}$. Aumentando a conversão um pouco mais, pode ocorrer a formação de iões alquilcarbénio tri-ramificados através de rearranjos nos centros ácidos. Uma vez que a velocidade das reações de cisão β aumenta significativamente com grau de ramificação, estes catiões tri-ramificados, $iso-C_iH_{2i+1}^+$, não são desadsorvidos, mesmo na presença de um catalisador bifuncional ideal. Em vez disso, passam por uma cisão β , originando um ião alquilcarbénio, $C_jH_{2j+1}^+$, e um alceno, $C_{(i-j)}H_{2(i-j)}$. Não são formados hidrocarbonetos C_1 ou C_2 , uma vez que isso necessitaria de iões carbénio primários CH_3^+ e $C_2H_5^+$ como intermediários, e estes compostos são energeticamente muito pouco favoráveis.^[21]

Atualmente, as reações de cisão β de iões alquilcarbénio seguem uma classificação amplamente aceite pela comunidade científica (**Figura 8**).

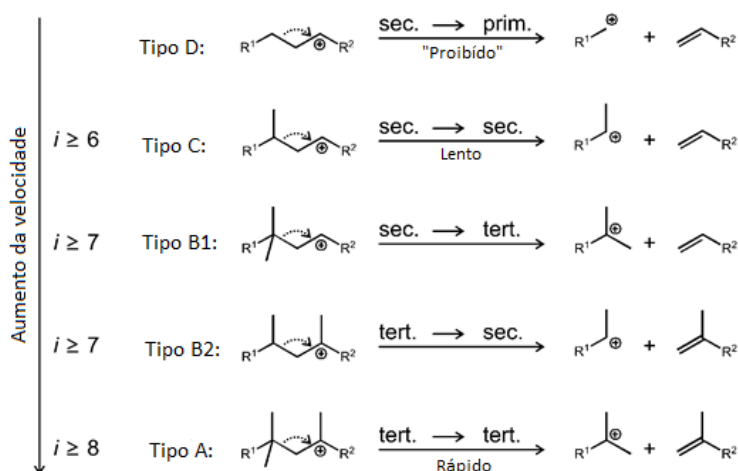


Figura 8- Reações de cisão β .^[21]

As cisões β de tipo A são de longe as mais rápidas. Para estas reações ocorrerem, o substrato tem de ter pelo menos 8 átomos de carbono e 3 ramificações. Em hidrocracking ideal, as reações de cisão β de tipo D provavelmente não ocorrem devido ao elevado valor energético dos iões carbénio primários envolvidos.^[21]

1.4.2. Catalisador

Apesar do hidrocracking poder ser feito na ausência de catalisador (hidrocracking térmico), a presença deste elemento é importante uma vez que estimula a adição de hidrogénio e faz com que o processo possa ser realizado com condições operatórias mais suaves.^[19] O hidrocracking de hidrocarbonetos saturados pode ocorrer através de 4 mecanismos diferentes, dependendo da utilização e do tipo de catalisador utilizado:^[21]

- **Sem catalisador:** O processo tem o nome de hidrocracking térmico ou hidropirólise, e apenas pode ocorrer a temperaturas entre 500 e 600°C e pressões de H₂ mais elevadas. As reações envolvem radicais e intermediários.^[21]
- **Catalisador monofuncional, constituído por um metal:** Também chamado hidrogenólise, o processo envolve a quebra da ligação C-C seguida de hidrogenação dos fragmentos resultantes.^[21]
- **Catalisador monofuncional ácido:** Neste caso, a reação pode ocorrer via dois mecanismos diferentes: cracking biomolecular clássico, via iões carbénio, ou cracking monomolecular não clássico, via iões carbónio. Se o processo ocorrer através deste último mecanismo, também chamado cracking de Haag-Dessau, as moléculas de hidrogénio podem ser ativadas nos centros ácidos de Brønsted.^[21]
- **Catalisador bifuncional:** Envolve um componente que promove as reações de hidrogenação/desidrogenação e um componente ácido de Bronsted.^[21] A adição de uma fonte metálica ao zeólito, fará com que o mecanismo do hidrocracking mude. Neste caso, o mecanismo reacional começa nos centros metálicos com a desidrogenação das moléculas do polímero para gerar uma olefina. Esta olefina move-se depois para os centros ácidos ativos, onde é isomerizada e protonada, formando um carbocatião. Este carbocatião sofre depois rearranjos de skeletal ou quebra da ligação C-C por cisão β. Os produtos insaturados resultantes são depois hidrogenados nos centros metálicos.^[22]

Os catalisadores mais utilizados no hidrocracking são os catalisadores bifuncionais, devido ao fato de possuírem uma dupla função que permite reações mais rápidas, mais completas e realizadas a uma temperatura mais baixa.^[21]

Os catalisadores bifuncionais são constituído por um metal impregnado num suporte ácido.^[19] O metal, normalmente níquel, paládio, platina, ou sulfetos bimetálicos como Co/MoS ou Ni/MoS, tem como principal função, a desidrogenação de moléculas saturadas presentes no plástico e a

hidrogenação de olefinas desadsorvidas dos centros ácidos.^{[21][23]} Por sua vez, o suporte ácido consiste geralmente num óxido, podendo ser um aluminossilicato, um zeólito cristalino, tal como o HZSM-5, um ácido sólido forte, tal como zircónio sulfatado, ou uma combinação destes compostos. Este componente é responsável pelas reações de cracking e isomerização.^[19] O balanço entre a função ácida e metálica é crítica para o desempenho do catalisador.^[23]

1.4.2.1. Zeólitos

Um dos tipos de catalisador que podem ser utilizados no hidrocracking são os zeólitos.

Os zeólitos são compostos cristalinos formados por uma rede alumino silicatada. Esta rede é composta por um arranjo tetraédrico de catiões silício (Si^{4+}) e catiões alumínio (Al^{3+}) que se encontram rodeados por quatro aniões oxigénio (O^{2-}). Cada ião de oxigénio das ligações Si-O e Al-O liga dois catiões e é partilhado entre dois tetraedros (**Figura 9**).^[24]

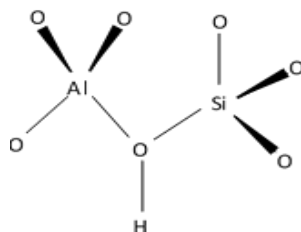


Figura 9- Arranjo tetraédrico de Si-O e Al-O.^[24]

Esta rede tetraédrica de sílica, alumínio e oxigénio forma diversas câmaras interligadas, o que confere ao zeólito a sua porosidade natural. De acordo com a nomenclatura IUPAC, os zeólitos são classificados como materiais microporosos, uma vez que os seus poros têm geralmente um diâmetro inferior a 2 nm (**Tabela 5**).^[24]

Tabela 5- Nomenclatura IUPAC para a classificação de estruturas porosas.^[24]

Diâmetro do poro (nm)	Estrutura (segundo IUPAC)
Inferior a 2	Microporosa
Entre 2 e 50	Mesoporosa
Superior a 50	Macroporosa

Substâncias que podem doar protões (H^+) são chamadas ácidos de Brønsted. Já aquelas que podem aceitar pares de eletrões têm o nome ácidos de Lewis. Os zeólitos são substâncias que possuem estas propriedades, através dos seus centros ácidos de Brønsted e Lewis.

➤ Centros ácidos de Brönsted

O próton ácido de Brönsted consiste num átomo de hidrogénio que se encontra ligado a um átomo de oxigénio, que por sua vez se encontra conectado aos catiões tetraedricamente coordenados, que formam a estrutura do zeólito. Na **Figura 10** pode-se observar uma representação esquemática das duas configurações possíveis nas quais os grupos -OH podem ocorrer em zeólitos.^[25]

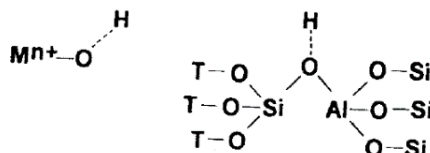


Figura 10- Representação esquemática dos centros ácidos de Brönsted.^[25]

Cada um dos átomos representados por T (catião tetraédrico), pode ser um átomo de Si ou Al. Os prótons ácidos de Brönsted nos microporos dos zeólitos têm uma grande influência no comportamento catalítico global dos zeólitos.^[25]

➤ Centros ácidos de Lewis

Os centros ácidos de Lewis, presentes nos zeólitos, são locais na sua estrutura com deficiência eletrónica (que contêm uma orbital desocupada) (**Figura 11**). Estes centros possuem a capacidade de aceitar eletrões durante as interações com as moléculas.^[25]

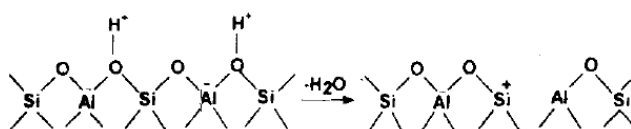


Figura 11- Representação esquemática dos centros ácidos de Lewis.^[25]

➤ Propriedades dos zeólitos

Uma das propriedades mais importantes dos zeólitos é a sua acidez. Em catálise ácida, a atividade de um zeólito depende do número e atividade dos seus centros protónicos. Por sua vez, a atividade dos centros protónicos depende da sua localização (acessibilidade), da sua força e, por vezes, da sua proximidade. A acidez protónica dos zeólitos provém sobretudo dos grupos hidroxilo em ponte, Al(OH)Si. O número máximo de centros ácidos protónicos é igual ao número de átomos de alumínio na rede.^[26]

Outro parâmetro determinante para a atividade dos zeólitos ácidos é a acessibilidade dos seus centros protônicos. A acessibilidade destes depende da sua localização e do tamanho das moléculas de reagente. No zeólito HUSY, por exemplo, uma parte dos centros ácidos está localizada nas supercavidades, logo, acessível à maioria das moléculas orgânicas, enquanto que outra parte está localizada nos prismas hexagonais, permanecendo inacessível a estas moléculas. No caso do zeólito HZSM-5, os centros protônicos situam-se nas intersecções dos canais, podendo por isso, ser ou não acessíveis aos reagentes, consoante o tipo de molécula em causa.^[26]

Outra das características muito interessantes dos zeólitos é a sua seletividade de forma. A seletividade de forma dos zeólitos deve-se ao fato de a maior parte dos seus centros ativos estar localizados nas cavidades, nas intersecções de canais ou nos próprios canais do seu sistema poroso, cujas dimensões são próximas às das moléculas. Estes poros podem, desta forma, ser considerados como nanoreatores em que o seu número e disposição, bem como a sua forma e tamanho, determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade das reações.^[26]

Existem diversos tipos de seletividade, de acordo com o mecanismo de ação:

- Seletividade ao reagente;
- Seletividade ao produto;
- Seletividade em relação ao estado de transição.^[24]

As reações seletivas ao reagente ocorrem quando as moléculas de alguns reagentes são demasiado grandes para entrar nos poros do zeólito, acabando por serem excluídas da reação (**Figura 12**).^[24]

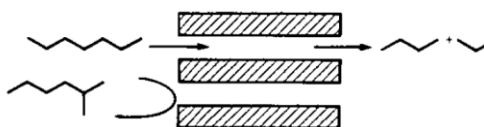


Figura 12- Seletividade ao reagente.^[24]

O segundo tipo envolve uma seletividade em relação ao produto, que ocorre quando os produtos formados no interior dos poros são impedidos de difundir para fora do zeólito, devido a incompatibilidades provocadas pelo tamanho e forma dos poros do zeólito (**Figura 13**). Estas moléculas de maiores dimensões podem ser convertidos em moléculas de menores dimensões, através de reações de equilíbrio, ou acumuladas nos poros do zeólito, levando ao seu envenenamento e finalmente à sua desativação.^[24]

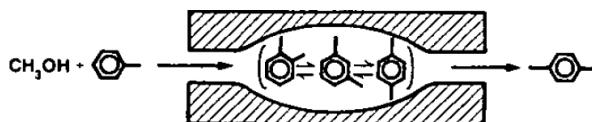


Figura 13- Seletividade ao produto.^[24]

A seletividade para o estado de transição ou seletividade espacial tem lugar quando as moléculas de reagente e produto são suficientemente pequenas para se difundirem nos poros, mas a formação dos estados de transição (e por vezes dos compostos intermediários), mais volumosos do que os reagentes e produtos, é limitada estereoquimicamente pelo tamanho ou pela forma do espaço disponível na vizinhança dos centros ativos (**Figura 14**).^[26]

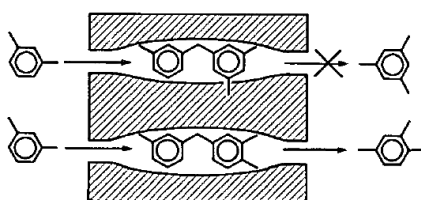


Figura 14- Seletividade em relação ao estado de transição.^[24]

A seletividade de forma nos zeólitos aumenta com a diminuição do tamanho dos poros, levando a que zeólitos com poros relativamente mais pequenos sejam capazes de suprimir reações que envolvam intermediários de grandes dimensões, e desta forma permitindo apenas a formação de certos produtos. Esta característica de seletividade de forma dos zeólitos é uma direta consequência da forte interação existente entre os íões carbénio adsorvidos e a superfície do zeólito. Esta interação é mais forte em zeólitos com poros de menores dimensões, levando a uma maior seletividade de produtos em processos de cracking.^[24]

No presente trabalho, irão ser estudados 3 zeólitos no hidrocracking de HDPE: HZSM-5 (MFI), HUSY (FAU) e HBETA (BEA).

➤ HZSM-5

Entre os cerca de 230 zeólitos existentes, o HZSM-5 ou “Zeolite Socony Mobil-5”, mantém-se como um dos zeólitos mais estudados e com maior utilidade na indústria.

Este zeólito pertence à estrutura MFI e possui um diâmetro médio de poros de 5 Å. Tem geometria ortorrômbica e estruturalmente consiste em dois conjuntos de canais tridimensionais que se intercetam: um conjunto de anéis de 10 membros (5.1×5.5 Å), correspondente ao plano

cristalográfico [100], e outro conjunto de anéis, também de 10 membros ($0.53 \times 0.56 \text{ \AA}$), que correspondente ao plano [010] (**Figura 15**).^[27]

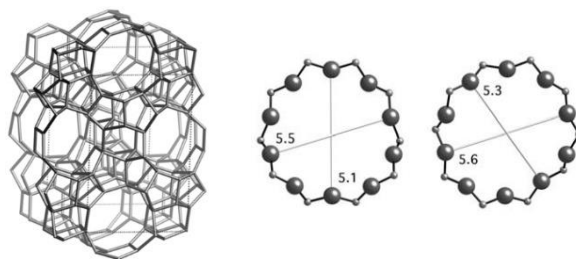


Figura 15- Representação esquemática dos poros da estrutura MFI.^[27]

Entre as diversas propriedades deste zeólito, destacam-se a sua estabilidade térmica, seletividade de forma, forte acidez e grande poder de adsorção.^[28] Uma das principais aplicações do zeólito HZSM-5 é na produção de olefinas leves através do cracking catalítico de hidrocarbonetos e de metanol.^[29]

➤ Zeólito Y

Atualmente, o zeólito Y é o catalisador mais utilizado em processos de cracking catalítico. É um material microporoso, composto por aluminossilicatos cristalinos, contendo alumínio, sílica e outros elementos.^[30] Pertence à família da faujasite (FAU), tem geometria cúbica e consiste numa estrutura tridimensional.

A estrutura do zeólito Y compreende supercavidades (cavidades α) de 13 \AA de diâmetro, ligadas a quatro outras supercavidades por janelas circulares de cerca de 7.4 \AA de diâmetro. Ao contrário das cavidades sodalite (cavidades β) e dos prismas hexagonais de abertura estreita, as supercavidades são acessíveis a numerosas moléculas orgânicas (**Figura 16**).^[26]

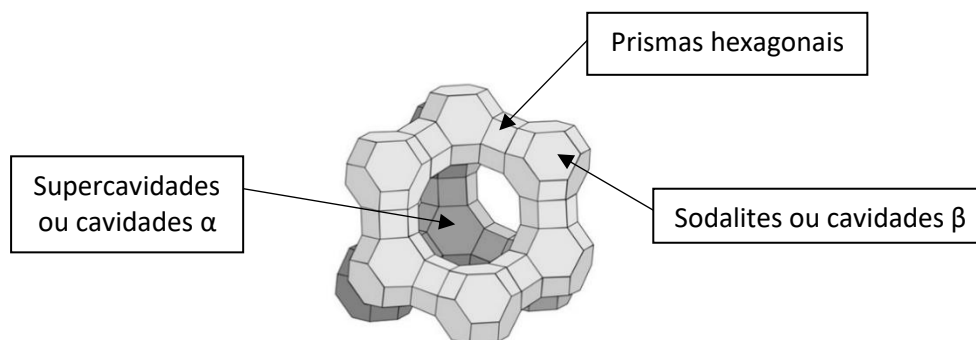


Figura 16- Representação esquemática da estrutura porosa da faujasite (FAU).^[26]

Em termos de propriedades, o zeólito Y é ácido, permite troca iónica e tem uma grande área superficial. Contudo, a sua estrutura microporosa limita a difusão de macromoléculas de grandes dimensões durante o cracking catalítico, o que reduz a conversão da reação. Para melhorar esta conversão, o diâmetro e o volume dos poros necessita de ser aumentado para melhorar a difusão de macromoléculas e permitir que estas cheguem aos centros ativos da estrutura do zeólito. Para além disto, o facto do zeólito Y ter uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ baixa, leva a ter uma fraca estabilidade.^[30]

Para se obter um zeólito Y mais estável, é necessário proceder a uma desaluminação, na qual o alumínio é expelido da estrutura cristalina do zeólito. A desaluminação pode ser conseguida através de tratamentos térmicos, hidrotérmicos ou químicos. Este processo modifica a razão Si/Al, a estrutura e a acidez do zeólito. O material que resulta deste tratamento é uma variante ultra-estável do zeólito Y, o HUSY. Este zeólito possui uma maior reatividade, seletividade e um melhor comportamento face à formação de coque.^[31]

➤ Zeólito HBETA

O zeólito Beta, pertencente à estrutura BEA, é um aluminossilicato cristalino de poros largos. Tem geometria tetragonal e consiste em dois polimorfos (A e B), com a possibilidade de um terceiro (C). O polimorfo A é constituído por dois canais de anéis de 12 membros com as dimensões de $(6.6 \times 6.7 \text{ \AA})$ e $(5.6 \times 5.6 \text{ \AA})$ (**Figura 17**).^[27]

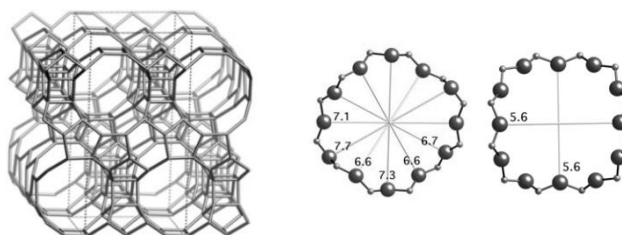


Figura 17- Representação esquemática dos poros da estrutura BEA.^[27]

De entre os inúmeros tipos de zeólitos naturais e sintéticos já reportados na literatura, o zeólito BETA tem recebido uma atenção especial da comunidade científica devido à sua elevada razão Si/Al, elevada acidez e elevada estabilidade hidrotérmica. Para além disso, este tipo de zeólito mostra diversas propriedades catalíticas como atividade, seletividade e resistência à desativação em reações de cracking catalítico, alquilações e acilações de hidrocarbonetos aromáticos, e hidroisomerização de alcanos, para além de outras.^[32]

Na **Tabela 6** estão resumidas algumas das características dos zeólitos que vão ser utilizados neste trabalho.

Tabela 6- Características dos zeólitos.^[33]

Zeólito	Estrutura	Geometria	Nº de membros dos anéis	Diâmetro dos poros (Å)
HZSM-5	MFI	Ortorrômbica	10	5.1 × 5.5 - 5.3 × 5.6
HUSY	FAU	Cúbica	12	7.4 × 7.4 c/ supercavidades (13 Å)
HBEA	BEA	Tetragonal	12	6.6 × 7.7 - 5.6 × 5.6

1.4.2.2. Desativação do catalisador

Um dos principais problemas a nível de catálise é a desativação do catalisador através da formação de depósitos carbonados, também chamados de coque.^[26]

O coque é o nome dado a uma mistura de subprodutos pesados, fortemente adsorvidos na superfície de catalisadores sólidos, durante reações de catálise heterogénea. É composto por um grande número de componentes não voláteis de baixo ponto de ebulição e baixo conteúdo em hidrogénio, sendo geralmente a principal causa para a desativação dos catalisadores. O coque reduz a atividade dos catalisadores porosos quer por cobertura dos seus centros, onde os centros ativos do zeólito são envenenados pela adsorção de moléculas de coque, quer pelo bloqueio dos poros, tornando os centros ativos inacessíveis às moléculas de reagente.^[26]

A determinação da quantidade e da composição do coque formado na superfície dos catalisadores é fundamental para a determinação das condições ótimas de funcionamento de uma unidade de hidrocracking. Esta pode ser determinada através da análise da perda de massa durante a queima do coque pelo método da termogravimetria. Já a sua composição pode ser identificada através de uma extração.^[34]

A formação de coque em zeólitos ácidos depende:

- Das características dos centros ácidos e da estrutura porosa dos zeólitos;
- Das condições operatórias e da composição da carga.

A formação de coque envolve várias etapas reacionais sucessivas, sendo a maior parte delas bimoleculares, como a condensação e a transferência de hidrogénio.^[26]

1.4.2.3. Regeneração do catalisador

A regeneração dos catalisadores zeolíticos coqueificados é geralmente efetuada através de uma simples combustão do coque sob fluxo de ar. A escolha das condições operatórias deste processo é importante para limitar a desaluminação e a degradação da estrutura zeolítica provocada pela presença de água a uma temperatura elevada.^[26]

1.4.3. Influência dos parâmetros reacionais

Este capítulo engloba um estudo acerca da influência dos diversos parâmetros reacionais no hidrocracking de plásticos. As conclusões apresentadas baseiam-se em diversos estudos na literatura sobre o tema. As condições reacionais utilizadas pelos autores em causa estão descritas na **Tabela 7**.

Os parâmetros reacionais mais importantes nas reações de hidrocracking com catalisadores bifuncionais são:

- Temperatura;
- Pressão inicial de H₂;
- Tempo de residência;
- Percentagem de catalisador;
- Adição de metal;
- Percentagem de metal;
- Adição de solvente.

➤ **Influência da temperatura**

A temperatura é um dos parâmetros que mais influencia o hidrocracking, uma vez que determina a estabilidade da alimentação, a velocidade da decomposição térmica e a distribuição de produtos obtida.

Diversos autores estudaram a influência deste parâmetro na conversão da reação e na composição dos produtos.

Akah et. al. estudaram a influência da temperatura no hidrocracking de HDPE. Os ensaios foram realizados a 55 bar, com um tempo de residência de 5 min e na presença de Pt/USY como catalisador. Os resultados mostraram que a conversão aumentou com o aumento da temperatura da reação.^[35] Diversos outros autores chegaram a resultados semelhantes em relação à influência da temperatura na conversão do hidrocracking de plástico.^{[36][37][38][39][40][41]}

Os resultados de Akah et., obtidos nas mesmas condições referidas anteriormente, mostraram também que o rendimento de gás aumenta com o aumento da temperatura.^[35] Novamente, esta conclusão foi comprovada por diversos outros autores, para diversos sistemas catalíticos.^{[42][36][37][43][38][39][40][44]}

Ding et. al. estudaram a influência de temperatura no rendimento de líquido. Os ensaios, que utilizaram HDPE como matéria-prima e HZSM-5 como catalisador, foram realizados a 68.9 bar e com um tempo de residência de 60 min. Os resultados mostraram que o rendimento dos produtos líquidos aumentou com o aumento da temperatura.^[42] Outros autores chegaram a resultados semelhantes acerca do rendimento de líquido.^{[36][37][38][39][45]} Contudo, Metecan et. al. utilizaram HDPE e um catalisador de hidrocracking, DHC-8, para concluir que o rendimento de líquido diminuiu com a temperatura.^[43] Assim como estes autores, outros chegaram aos mesmos resultados.^{[40][44]} Estes resultados contraditórios mostram que o rendimento de líquido poderá não ter uma relação tão direta com a temperatura como o rendimento de gás ou a conversão da reação.

Akah et. al. mostraram também que, para as condições referidas, a seletividade da reação em relação à produção de compostos líquidos na gama da gasolina, aumenta com o aumento da temperatura^[35], resultado que foi corroborado por outros autores.^[46] Shabtai et. al. verificaram nos seus ensaios com HDPE e $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ como catalisador, que a fração de gasolina aumenta quando a temperatura é incrementada de 420 a 450°C. Contudo, quando esta sobe para os 465°C, a fração de gasolina diminuiu. Novamente, os resultados apontam para que a seletividade da reação não seja totalmente previsível, estando dependente das restantes condições operatórias.^[40]

Metecan et. al. estudaram o efeito da temperatura na composição dos produtos gasosos. Os resultados utilizando HDPE e DHC-8 como catalisador, mostraram que o aumento da temperatura levou a um desvio da distribuição de produtos no sentido dos mais leves. A 400°C, a distribuição tinha um máximo em compostos C_3 , a 425°C, o máximo encontrava-se nos compostos C_2 e a 450°C esse valor foi atingido nos produtos C_1 .^[43]

Shabtai et. al. averiguaram o efeito da temperatura na composição dos produtos líquidos. Os resultados do hidrocracking de HDPE com $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ mostram que o aumento da temperatura leva a um desvio da distribuição dos produtos líquidos no sentido dos mais leves.^[40]

➤ **Influência da pressão inicial de H_2**

A pressão inicial de hidrogénio é uma variável bastante importante em processos de hidrocracking. Um aumento da pressão de hidrogénio provoca uma diminuição na formação dos precursores de coque, que são responsáveis pela formação de coque e pela desativação do catalisador, mas diminui a velocidade das reações de cracking e isomerização de hidrocarbonetos. Para além disso, um aumento da pressão de hidrogénio favorece as reações de hidrogenação, reduzindo a formação de olefinas.^[22]

Alguns autores averiguaram a influência deste parâmetro na conversão da reação e na composição dos produtos, em reações de hidrocracking.

Feng et. al. realizaram ensaios onde variaram a pressão de hidrogénio no hidrocracking de MDPE (polietileno de média densidade). Os ensaios tiveram como catalisador o HZSM-5 e foram realizados a 430°C, com um tempo de residência de 60 min. Os resultados mostraram que a conversão da reação aumentou com o aumento da pressão.^[46] Resultados que foram comprovados por outros autores.^{[35][47]} Lou et. al. realizaram ensaios com uma mistura de plásticos (50% HDPE, 30% PET e 20% PS). Os testes foram realizados com HZSM-5, a 440°C e com um tempo de residência de 60 min. Num dos seus ensaios, quando os autores aumentaram a pressão de hidrogénio de 23 para 56 bar, os resultados mostraram uma diminuição na conversão. Contudo, quando aumentaram de 56 para 86 bar, verificaram que a conversão da reação aumentou.^[37]

Akah et. al. mostraram nos seus ensaios que o aumento da pressão de hidrogénio de 15 para 35 bar levou a um aumento na produção de gás. Contudo, quando esta foi aumentada de 35 para 55 bar, a produção de gás diminuiu ligeiramente.^[35] Já Lou. et. al. verificaram que o rendimento dos produtos gasosos aumenta com o aumento da pressão^[37], resultado que foi comprovado por outros autores.^[47]

Feng et. al. averiguaram também o efeito da pressão no rendimento de líquido. Os autores observaram que um aumento deste parâmetro levou a um aumento na produção de compostos líquidos.^[46] Para além destes, outros autores obtiveram resultados semelhantes.^{[48][47]}

Akah et. al. verificaram também que o aumento da pressão levou a um aumento na produção de gasolina e a uma diminuição na produção de coque.^[35] Um aumento na produção de gasolina também foi reportado por outros autores.^[46]

Adicionalmente, Ding et. al., nos seus ensaios com resíduos plásticos e Ni/HSiAl como catalisador, observaram que um aumento da pressão de H₂ levou a uma diminuição da produção de olefinas e compostos aromáticos. Já a quantidade de parafinas, tendeu a aumentar com o aumento deste parâmetro.^[47]

➤ **Influência do tempo de residência**

O tempo de residência utilizado no hidrocracking é um fator que determina a extensão da degradação e a qualidade e rendimento dos produtos líquidos e gasosos. Um tempo de residência ótimo é necessário para se obterem conversões elevadas, elevados rácios líquido/gás e combustíveis de qualidade superior.^[19]

Apesar de geralmente os autores utilizarem um tempo de residência de 60 min, alguns variaram este parâmetro para verificar a sua influência na conversão da reação e na composição dos produtos.

Feng. et. al. estudaram a influência deste parâmetro na conversão do hidrocracking de MDPE. Os ensaios foram realizados a 430°C e à pressão de 55.2 bar de H₂. O catalisador escolhido foi o HZSM-5 (1% wt.). Os resultados destes autores mostraram que a conversão da reação aumenta com o aumento do tempo de residência.^[46] Para além destes, diversos outros autores chegaram às mesmas conclusões.^{[47][36][37][39][40][41]}

Ding et. al. averiguaram o efeito do tempo de residência no rendimento de produtos gasosos no hidrocracking de resíduos plásticos, utilizando Ni/HSiAl como catalisador. Os ensaios realizados a 375°C e 68.9 bar mostraram que o rendimento dos produtos gasosos aumentou com o aumento do tempo de residência (de 0 a 60 min).^[47] Novamente, para além destes autores, outros chegaram a resultados semelhantes.^{[36][37][39][40][41]}

Ochoa et. al. estudaram a influência do tempo de residência no rendimento de produtos líquidos no hidrocracking de MDPE. Os ensaios foram realizados a 420°C, à pressão de 55 bar de H₂ e na presença de diversos catalisadores (HZSM-5, SiO₂ e SiAl), com diferentes razões Si/Al. Para todos os catalisadores, o aumento do tempo de reação levou a um aumento da concentração de produtos líquidos solúveis em pentano.^[48] Para além destes, outros autores também obtiveram

a mesma tendência para os produtos líquidos.^{[46][47][36][37][39]} Contudo, Venkatesh et. al. mostraram nos seus ensaios com HDPE que o rendimento de produtos líquidos diminuiu com o aumento do tempo de residência. Os ensaios foram realizados a 375°C e 82.7 bar de H₂, tendo sido utilizado Pt/ZrO₂/SO₄ como catalisador.^[41] Para além destes autores, outros chegaram à mesma conclusão.^[40] Desta forma é possível concluir que a influência do tempo de reação no rendimento de produtos líquidos não é assim tão previsível, e pode estar bastante dependente das condições de pressão e temperatura.

Por fim, Shabtai et. al. estudaram o efeito do tempo de residência na distribuição dos produtos líquidos no hidrocracking de HDPE. Os resultados com SO₄⁻²/ZrO₂, mostraram que, com o aumento do tempo de reação, de 30 min para 3h, essa distribuição tende para a produção de produtos mais leves.^[40]

➤ **Influência da percentagem de catalisador**

Ding et. al. estudaram o efeito da percentagem de catalisador na conversão da reação e no rendimento dos produtos líquidos e gasosos. Os ensaios utilizaram HDPE como matéria-prima e foram realizados com três catalisadores diferentes: Ni/HSiAl, NiMo/HSiAl e KC-2600, um catalisador comercial de hidrocracking. Os resultados realizados a 375°C, 68.9 bar e com um tempo de residência de 60 min, mostraram que a conversão da reação e o rendimento de produtos gasosos aumentaram com o aumento da percentagem de catalisador, de 20 para 40% wt., para os três sistemas utilizados. Já o rendimento dos produtos líquidos diminuiu quando foram utilizados os catalisadores Ni/HSiAl e KC-2600, e aumentou ligeiramente no caso do NiMo/HSiAl.^[47]

➤ **Influência da adição de metal**

A adição de uma fonte metálica ao zeólito, fará com que o mecanismo do hidrocracking mude, uma vez que a reação passa a ser catalisada por um catalisador bifuncional. Reações como desidrogenação passam a ser promovidas pelo metal.

Akah et. al. estudaram a influência da adição de platina ao catalisador USY no hidrocracking de HDPE. Os ensaios foram realizados a 270 e 310°C e a uma pressão de 55 bar de hidrogénio. Os resultados permitiram concluir que a adição de platina ao catalisador USY levou a um aumento

considerável na produção de gás e gasolina. Já a formação de coque no catalisador diminuiu de forma acentuada.^[35]

➤ **Influência da percentagem de metal**

Venkatesh et. al. estudaram o efeito da percentagem de platina impregnada no catalisador ZrO_2/SO_4 . Os ensaios para o hidrocracking de $n-C_{16}$ mostraram que o aumento da percentagem do metal levou a um aumento na conversão da reação. Adicionalmente, estes autores também estudaram a influência da percentagem de níquel impregnada no mesmo suporte. Tal como para a platina, o aumento da percentagem de níquel levou a um aumento na conversão da reação.^[41]

Akah et. al. estudaram a influência da percentagem de platina no catalisador USY na produção de gás, gasolina e coque. Os resultados mostram que um aumento na percentagem do metal para o dobro, levou a uma ligeira diminuição na produção de gás e coque, e a um aumento pouco significativo na produção de gasolina.^[35]

Utami et. al. também estudaram o efeito da percentagem de metal no hidrocracking de LDPE. Os ensaios foram realizados com zircónio sulfatado, impregnado com diferentes percentagens de platina. Os resultados dos ensaios a 250°C mostraram que o aumento da percentagem de metal levou a uma diminuição na produção de gás e a um aumento na produção de produtos líquidos na gama da gasolina.^[44] Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Akah et. al., anteriormente referidos.

➤ **Adição de solvente**

Luo et. al. realizaram o hidrocracking de uma mistura de plásticos (50% HDPE, 30% PET e 20% PS) com diversos solventes. Os ensaios foram realizados a 440°C, 56 bar, com um tempo de residência de 30 min e com a utilização de HZSM-5 como catalisador. Estes autores mostraram que a utilização de alguns solventes faz aumentar a conversão da reação. O dodecano foi aquele que originou maior conversão, seguido pelo eicosano, hexadecano e a tetralina. Em todos eles, a conversão foi superior em relação ao ensaio sem solvente. Os resultados destes autores mostraram também que solventes alifáticos de cadeia linear originaram uma maior conversão do que solventes cíclicos e saturados.^[37]

Tabela 7- Outros estudos acerca do hidrocracking de plástico.

Autor	Ano	MP	Catalisador	Reator	Condições	Ref.
Feng et. al.	1996	MDPE, RSP	HZSM-5	Tubular 50 mL c/ agitação	T= 430°C P= 6.9-55.2 bar t= 20-60 min	45
Luo et. al.	1996	HDPE, LDPE, PET, PP, PS	HZSM-5	Tubular 20 mL c/ agitação	T= 400-440°C p= 28-86 bar t= 30-120 min	36
Ochoa et. al.	1996	MDPE	HZSM-5, SiAl	Tubular 25 mL c/ agitação	T= 380-450°C p= 14-55 bar t= 0-60 min	48
Venkatesh et. al.	1996	n-C ₁₆ , HDPE	Pt/ZrO ₂ /SO ₄ Ni/ZrO ₂ /SO ₄ Pt/ZrO ₂ /WO ₃ Ni/ZrO ₂ /WO ₃	Tubular 27 mL c/ agitação	T= 160-375°C p= 24.8-82.7 bar t= 0-60 min	40
Ding et. al.	1997	HDPE, RSP	HZSM-5, TiCl ₃	Tubular 27 mL, Autoclave 150 mL c/ agitação	T= 400-435°C p=68.9-137.9 bar t= 60 min	41
Ding et. al.	1997	HDPE, resíduos	Ni/HSiAl, NiMo/HSiAl, KC-2600	Tubular 27 mL c/ agitação	T=375°C p= 17.2-68.9 bar t= 0-60 min	47
Shabtai et. al.	1997	HDPE	SO ₄ ²⁻ /Fe ₂ O ₃ , SO ₄ ²⁻ /Al ₂ O ₃ , SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ , Pt/ SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Microclave 50 mL c/ agitação	T= 350-465°C p=34.5-137.9 bar t=30-180 min	39
Joo et. al.	1998	LDPE	HZSM-5, NiMo/Al ₂ O ₃ , NiMo/zeólito, Zeolyst Z-753	Tubular 20 mL c/ agitação	T= 400-430°C p= 83 bar t= 30-60 min	35
Shah et. al.	1999	RSP	HZSM-5, AlSi (e outros)	Tubular 50 mL c/agitação	T= 415-455°C p= 13.8-55.2 bar t= 30-60 min	44
Nahid et. al.	2004	HDPE, LDPE, PS, PP	HZSM-5, Metal/HUSY, DHC-32, NiMo/Al ₂ O ₃	25 mL c/ agitação	T= 400-430°C p= 83 bar t= 30-60 min	38
Metecan et. al.	2005	HDPE, LDPE, PP	DHC-8, HYDROBON	Autoclave 100 mL c/ agitação	T= 375-450°C p= 50 bar t= 60 min	42
Akah et. al.	2015	HDPE, PP, PS, PET, PVC	HUSY, Pt/USY	Autoclave 300 mL c/ agitação	T= 270-350°C p= 15-55 bar t= 5 min	34
Munir et. al.	2017	HDPE, LDPE, PP, PS	Al-SBA-15, Al-SBA-16, zeólito mesoporoso	Autoclave 600 mL c/ agitação	T= 375-425°C p= 20 bar t= 60 min	37
Utami et. al.	2018	LDPE	Zr/O ₂ , zircónio sulfatado, Pt/zircónio sulfatado	Microreator de hidrocracking	T= 250-350°C p= 20mL/min t= 60 min	43

Capítulo 2- Parte Experimental

2.1. Materiais

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o polietileno de alta densidade (HDPE). O polímero foi cedido pela Repsol e encontrava-se na forma de pó e sem aditivos (**Figura 18**). As suas características são as seguintes: $M_w=155\ 000\ \text{g/mol}$; $M_w/M_n=5.4$ e $\rho=0.95\ \text{g/cm}^3$.



Figura 18- Amostra de HDPE utilizada nos ensaios.

Os zeólitos utilizados neste trabalho foram o HZSM-5, o HUSY e o HBETA, com razões Si/Al de 11.5, 15 e 12.5, respetivamente. Todos eles foram fornecidos pela *Zeolyst*. Para simplificação, estes zeólitos passarão a ser mencionados como HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5), respetivamente. Para além destes três, foi também utilizado um zeólito HZSM-5 cuja razão Si/Al foi alterada de 11.5 para 9.

O *n*-hexano (*n*-C₆), utilizado como solvente para a recuperação dos produtos líquidos, foi fornecido pela *VWR Chemicals* com uma pureza de 99.8%.

Por fim, o sal metálico, nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O], utilizado na preparação dos catalisadores impregnados com níquel, foi fornecido pela *Merck*, com uma pureza de 99%.

2.2. Preparação dos catalisadores

A partir dos catalisadores monofuncionais já referidos (HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5)) foram preparados catalisadores bifuncionais, por impregnação com várias percentagens de níquel.

Os catalisadores bifuncionais preparados neste trabalho foram:

- HZSM-5 (11.5) com níquel (5%);
- HUSY (15) com níquel (2%);
- HUSY (15) com níquel (5%);

- HUSY (15) com níquel (10%);
- HBETA (12.5) com níquel (5%);
- HZSM-5 (9) (modificado) com níquel (5%).

Para os catalisadores impregnados com metal, o procedimento utilizado está descrito na **Figura 19**.

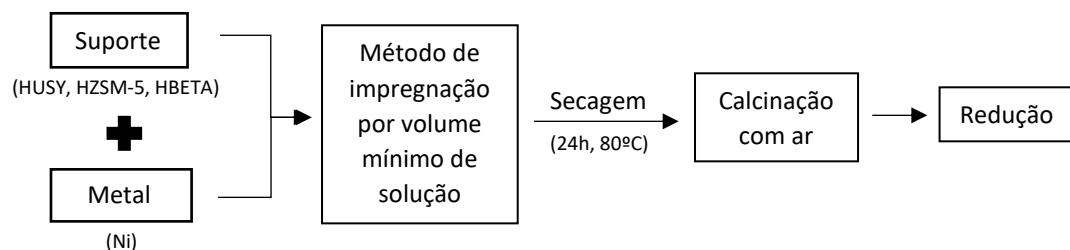


Figura 19- Esquema da preparação dos catalisadores bifuncionais.

O níquel foi adicionado ao suporte através do método de impregnação por volume mínimo de solução. Para isso, começou por se preparar uma solução com o precursor metálico, o nitrato de níquel hexahidratado, cujo volume foi calculado de forma a coincidir com o volume dos poros do zeólito (**Figura 20**).



Figura 20- Solução de nitrato de níquel hexahidratado.

A solução preparada foi adicionada gota a gota ao suporte e a mistura homogeneizada com a ajuda de uma vareta. Após a impregnação, o catalisador foi transferido para uma estufa, onde ficou a secar durante 24 horas a uma temperatura de 80°C. Após a secagem, os catalisadores foram calcinados com ar numa instalação montada no laboratório (**Figura 21**).



Figura 21- Reator de calcinação e redução.

O processo de calcinação começou com o aquecimento do catalisador a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde a temperatura ambiente até aos 200°C , onde ficou durante 1 hora. Posteriormente, foi aquecido também a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até 500°C , onde ficou por 6 horas (**Figura 22**).

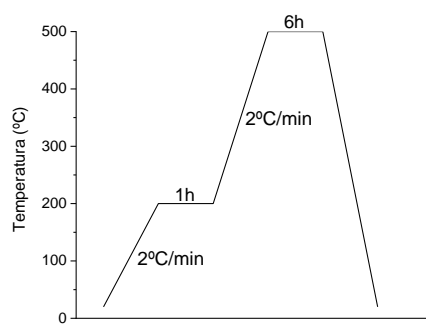


Figura 22- Rampas utilizadas na calcinação dos catalisadores bifuncionais.

Após a calcinação, os catalisadores foram reduzidos. Este processo serviu para reduzir as partículas de níquel à sua forma metálica (Ni^0). A redução do catalisador começou com um aquecimento a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C , temperatura à qual permaneceu durante 1 hora, seguido de um novo aquecimento a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até 500°C , onde ficou por 2 horas (**Figura 23**).

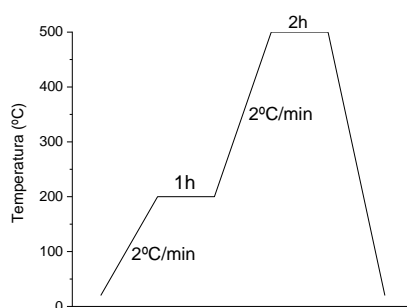


Figura 23- Rampas utilizadas na redução dos catalisadores bifuncionais.

2.2.1. Preparação do catalisador HZSM-5 (9) modificado

O catalisador HZSM-5 (9) modificado foi cedido pela universidade Rey Juan Carlos já preparado e caracterizado. A sua preparação envolveu os seguintes passos:

1. Calcinação do zeólito HZSM-5 original a 550°C por 5h (1.6°C/min);
2. Tratamento com NaOH 1M (8mL/g de sólido) a 70°C, em banho-maria, por 1h e com agitação magnética (500 RPM);
3. Arrefecimento com gelo;
4. Recuperação do sólido através de uma centrifugação (8000 RPM), por 10 min;
5. Lavagem com NH_4NO_3 0.2M (50mL/g de sólido) para neutralizar a solução básica;
6. Lavagens sucessivas do sólido com água destilada, para neutralizar o pH;
7. Lavagem final com NH_4NO_3 ;
8. Secagem durante a noite, a 60°C;
9. Calcinação a 550°C por 5h (1.6°C/min);
10. Tratamento com HNO_3 1M (27mL/g de sólido) a 70°C, durante 2h e com agitação magnética (500 RPM);
11. Arrefecimento com gelo;
12. Recuperação do sólido por centrifugação (8000 RPM), durante 10 min;
13. Lavagem com água destilada até pH neutro;
14. Secagem durante a noite, a 60°C;
15. Calcinação a 550°C por 5h (1.6°C/min).

O catalisador Ni/HZSM-5 (9) modificado foi preparado a partir do catalisador HZSM-5 (9) modificado, através do método de impregnação por volume mínimo de solução, anteriormente descrito.

2.3. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores monofuncionais foram caracterizados por raio X e isotérmicas de N₂, para averiguar as suas propriedades estruturais e texturais, e por NH₃-TPD para caracterizar as propriedades ácidas. Os catalisadores bifuncionais, para além das análises referidas anteriormente, foram sujeitos a uma caracterização das propriedades metálicas, através de TPR-H₂ e TEM (**Figura 24**).

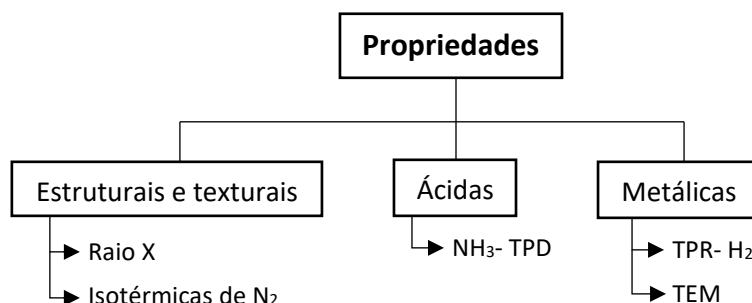


Figura 24- Técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores.

2.3.1. Propriedades estruturais e texturais

As propriedades estruturais e texturais dos catalisadores foram analisadas por difração de raio x (DRX) e pelas isotérmicas de azoto.

➤ Difração de raio X (XRD)

A difração de raio x (XRD) é uma ferramenta essencial na identificação e caracterização de zeólitos. Esta técnica permite examinar o tipo de estrutura dos zeólitos, assim como a posição de substâncias neles adsorvidas.^[49] Neste último caso, a técnica tem a designação de método dos pós.

Num difratómetro de raio x, um feixe acelerado de eletrões atinge uma fonte metálica, geralmente cobre, gerando raios x. Estes incidem sobre a amostra, sendo depois difratados e refletidos em direção a um detetor, conhecido como detetor Bragg-Bretano.^[50]

Quando um raio x colide com os átomos de um material cristalino, os eletrões deste último começam a vibrar na mesma frequência do raio x, originando interferências construtivas ou

destrutivas. No caso de amostras policristalinas, os raios x atingem planos cristalográficos paralelos, separados por uma distância interplanar, d (**Figura 25**).^[49]

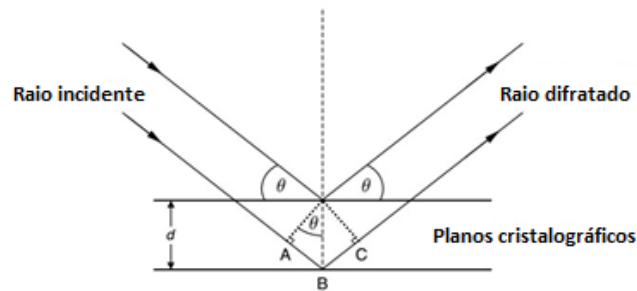


Figura 25- Esquema da interação entre a radiação e os planos cristalográficos.^[49]

Se a distância entre as ondas difratadas (ou refletidas) de ambos os planos for igual a um número inteiro, η , de comprimentos de onda, a radiação origina uma interferência construtiva.^[49]

Neste caso, este fenómeno pode ser descrito pela lei de Bragg (**Equação 1**).

$$\eta\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad (1)$$

Onde η é um múltiplo inteiro, λ o comprimento de onda dos raios x, d é a distância interplanar e θ o ângulo formado pelo raio incidente ao atingir o material.^[50]

A imperfeição cristalina natural dos materiais leva a diversos padrões de dispersão de raios x, apresentadas sob a forma de bandas que, ao serem medidas com exatidão, dão informações acerca dos defeitos estruturais do material.^[51]

Neste trabalho, a análise de difração de raio x foi realizada num difractómetro *Bruker AXS Advance D8*, equipado com um detetor 1D (SDD 160) e utilizando um filtro de níquel, com uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$), operando a 40 kV e 30 mA. A gama de scaneamento foi definida entre 5 e 80° (2θ), com um step de 0.03°/2 s. A cristalinidade relativa foi estimada pela comparação das áreas dos picos dos catalisadores impregnados com níquel com as áreas dos picos para o mesmo zeólito, mas sem metal.

➤ Isotérmicas de adsorção de azoto

As isotérmicas de adsorção de azoto, realizadas a -196°C (temperatura de ebulição normal do azoto), permitem determinar a área superficial externa e o volume dos poros de diversos materiais.

A superfície dos catalisadores é uma região singular que é responsável por muitas das suas propriedades. Os átomos que dela fazem parte não têm as forças de coesão compensadas e são responsáveis pelas propriedades de adsorção do sólido. Existem dois tipos de adsorção: fisorção e quimisorção. Na fisorção ou adsorção física, a substância adsorvida, o adsorvato, interage com o sólido adsorvente através de forças de interação intermoleculares. Por outro lado, na quimisorção ou adsorção química, o adsorvato sofre uma transformação química mais ou menos intensa originando uma nova substância.^[51] A quantidade de gás adsorvido a uma dada temperatura e a diferentes pressões, é conhecida como isotérmica de adsorção. As isotérmicas de adsorção de azoto são representadas pela relação entre a quantidade de azoto adsorvido (V) e a pressão relativa (P/P_0), sendo P a pressão parcial de azoto e P_0 a pressão de saturação do azoto à temperatura que se obtêm a isotérmica.

Nas recomendações de 1985 da IUPAC, as isotérmicas de adsorção eram agrupadas em 6 tipos diferentes. Contudo, ao longo dos últimos 30 anos, têm sido descobertos novos tipos de isotérmicas, o que fez com que a classificação da IUPAC sofresse algumas alterações (**Figura 26**).

[52]

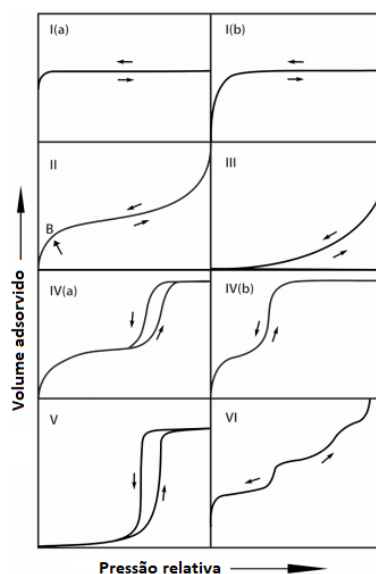


Figura 26- Classificação das isotérmicas de adsorção, segundo a IUPAC.^[52]

As isotérmicas reversíveis de tipo I são características de sólidos microporosos com áreas superficiais externas relativamente pequenas, como é o caso de alguns carvões ativados. Esta isotérmica é inicialmente côncava ao eixo p/p_0 , tendendo depois para um valor fixo. Para a adsorção de azoto e argon a -196°C , as isotérmicas de tipo I(a) são obtidas em materiais microporosos de poros estreitos (diâmetro inferior a 1 nm). Já as de tipo I(b) são características

de materiais com uma distribuição de tamanho de poros mais ampla, que inclui microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos (diâmetro inferior a 2.5 nm).^[52]

As isotérmicas de tipo II são produzidas pela adsorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. A sua forma é o resultado de uma adsorção monocamada/multicamada sem restrições, até pressões relativas elevadas. Uma curva mais apertada no ponto B (**Figura 26**) geralmente corresponde à cobertura total de uma monocamada. Já uma curva mais gradual é indicativa de uma quantidade significativa de sobreposição de cobertura sob uma monocamada, e do início da adsorção multicamada.^[52]

No caso de uma isotérmica de tipo III, não existe ponto B, e por isso, não é possível identificar a formação de uma monocamada. Aqui, as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas nos pontos mais favoráveis da superfície de um material não poroso ou macroporoso. Ao contrário das isotérmicas de tipo II, nas isotérmicas de tipo III, o volume adsorvido mantém-se finito na pressão de saturação ($p/p_0 = 1$).^[52]

As isotérmicas de tipo IV são características de adsorventes mesoporosos. O comportamento da adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato. Uma característica típica deste tipo de isotérmicas é um planalto final de comprimento variável. Nas isotérmicas de tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada de uma histerese. Isto ocorre quando o diâmetro dos poros excede um valor crítico, dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Para o caso da adsorção de azoto a -196°C , esta histerese começa a ocorrer em poros com diâmetro superior a 4 nm. As isotérmicas de tipo IV(b) podem ser observadas em adsorvatos de poros de menores dimensões. Em teoria, este tipo de isotérmica é também observado em mesoporos cónicos e cilíndricos, fechados na extremidade cónica.^[52]

As isotérmicas de tipo V apresentam uma forma bastante semelhante às de tipo III a baixas pressões relativas, devido às interações relativamente fracas entre o adsorvente e o adsorvato. Para valores mais elevados de p/p_0 , o agrupamento molecular é seguido pelo enchimento dos poros. Este tipo de isotérmica é observado, por exemplo, na adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos micro e mesoporosos.^[52]

Por fim, as isotérmicas de tipo VI em degrau são representativas de uma adsorção camada a camada numa superfície não porosa altamente uniforme. A altura degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida e a sua curvatura está relacionada com o sistema e a com a temperatura.^[52]

Neste trabalho, os ensaios de adsorção de azoto foram realizados num equipamento *Autosorb IQ* fornecido pela *Quantachrome* (**Figura 27**).



Figura 27- Equipamento utilizado para a realização das isotérmicas de azoto.

Antes da adsorção, a amostra foi desgaseificada sob vácuo a 90°C, por 1h, e depois aquecida até 350°C, onde ficou por 5h.

A área superficial externa (S_{ext}) e o volume microporoso (V_{micro}) foram calculados através do método do *t-plot*, enquanto o volume total dos poros (V_{total}) foi determinado a partir do volume adsorvido de azoto à pressão relativa (P/P_0) de 0.95. A diferença entre o V_{total} e o V_{micro} resulta no volume mesoporoso (V_{meso}).

2.3.2. Propriedades ácidas

As propriedades ácidas dos catalisadores foram determinadas por desadsorção de amónia a temperatura programada.

➤ Desadsorção de amónia a temperatura programada (NH_3 -TPD)

A desadsorção a temperatura programada (TPD) de uma molécula básica, como a amónia (NH_3 -TPD), é um dos métodos mais utilizados para estimar a força dos centros ácidos na superfície dos zeólitos, por ser uma técnica pouco dispendiosa e de simples execução.^[49]

A amónia é uma molécula básica ($pK_a = 9.27$), termicamente estável, que possui um diâmetro cinético de 0.26 nm, o que permite que seja virtualmente acessível a todos os centros ácidos. Pode ser adsorvida em centros com diferentes forças ácidas, e, por consequência, desadsorvida a diferentes temperaturas.^[53]

De acordo com esta técnica, os centros ácidos podem ser classificados em fracos e fortes, dependendo da temperatura de desadsorção da amónia. Nos centros fracos, a amónia é desadsorvida a temperaturas abaixo dos 400°C, ao passo que nos centros ácidos fortes, esta desadsorção ocorre acima dessa temperatura. Este método utiliza a energia de ativação para a desadsorção de amónia, num dado centro ativo, como medida de acidez nesse mesmo local.^[54]

É possível fazer uma relação entre os centros ácidos e o tipo de adsorção. Nos centros ácidos fracos, a amónia encontra-se fisicamente adsorvida na superfície dos catalisadores. Por outro lado, os centros ácidos fortes formam uma ligação química com amónia adsorvida, que só se quebra a altas temperaturas.^[55]

A desadsorção de amónia a temperatura programada envolve os seguintes passos: pré-tratamento da amostra (desgaseificação), adsorção de amónia, desadsorção do gás fisicamente adsorvido e desadsorção programada da amónia quimicamente adsorvida.^[51]

O catalisador passa primeiramente por uma desgaseificação para eliminar todas as substâncias que se encontram física e quimicamente adsorvidas nos seus centros ácidos. De seguida, faz-se circular uma corrente de amónia, que é adsorvida nos centros ácidos do catalisador. À mesma temperatura, faz-se passar uma corrente de gás inerte com o objetivo de remover toda a substância fisicamente adsorvida na superfície. Por último, a amostra é submetida a um programa de temperatura, sob uma corrente de gás inerte, no qual ocorre o processo de desadsorção.^[51]

Neste trabalho, as análises NH₃-TPD foram realizadas numa montagem presente no laboratório (**Figura 28**).



Figura 28- Montagem utilizada na realização das análises NH₃-TPD.

O catalisador foi introduzido num reator de quartzo, que foi depois colocado dentro de uma fornalha. A amostra começou por sofrer um pré-tratamento sob uma atmosfera de hélio a 350°C, durante 1h, sendo depois arrefecida até aos 125°C e saturada com amónia por uma corrente de 15% NH₃/He (30 ml/min), por 1h. Antes do passo de desadsorção, as amostras foram

desgaseificadas utilizando hélio a 125°C, durante 30 min, para remover a amónia fisicamente adsorvida. A amónia quimicamente adsorvida foi desadsorvida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até aos 700°C, e a quantidade de amónia desadsorvida na corrente do efluente foi detetada por um detetador de condutividade térmica (TCD).

Uma das limitações desta técnica é o fato de não conseguir distinguir os dois tipos de acidez presentes no zeólito: Brønsted e Lewis. Para isso, poderia ser realizada uma análise FTIR com adsorção de piridina.

2.3.3. Propriedades metálicas

As propriedades metálicas dos catalisadores bifuncionais impregnados com níquel foram determinadas por redução de hidrogénio a temperatura programada e microscopia eletrónica de transmissão.

➤ Redução de hidrogénio a temperatura programada (H₂- TPR)

A redução a temperatura programada (TPR) é uma técnica bastante utilizada em catálise, para analisar a química da superfície de metais e óxidos metálicos.

Nesta técnica, uma substância contendo um óxido metálico, por exemplo óxido de níquel (NiO), é introduzida num reator de leito fixo. Uma corrente de um gás redutor, como o hidrogénio, passa depois pelo catalisador sob condições de temperatura gradualmente crescentes. Este aquecimento linear permite que a taxa de redução seja correlacionada com a temperatura. Um detetador altamente sensível analisa continuamente as diferenças químicas no catalisador, produzindo um gráfico com uma série de picos que mostra o consumo de hidrogénio em função da temperatura.^[56]

Dependendo da temperatura a que ocorrem, e para o caso do NiO, estes picos podem ser de 3 tipos. Picos a temperatura inferior a 400°C são característicos das espécies NiO com fraca interação com o suporte (Tipo I), os picos localizados entre os 400 e 500°C são causados pelas espécies NiO com uma interação moderada com o suporte (Tipo II) e os picos acima de 500°C correspondem às espécies NiO com uma forte interação com o suporte (Tipo III).^[22]

As análises TPR-H₂ foram realizadas num aparelho *Micrometrics AutoChem II* (**Figura 29**).

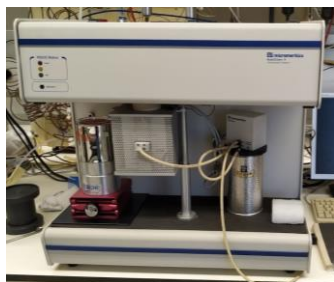


Figura 29- Equipamento utilizado nas análises TPR-H₂.

Antes da análise, os catalisadores com metal sofreram um pré-tratamento numa célula de TPR a 250°C, sob uma corrente de argon (25 ml/min), para limpar a superfície do catalisador e remover a água existente. Seguidamente, os catalisadores foram arrefecidos até à temperatura ambiente. Posteriormente, o catalisador foi reduzido utilizando uma corrente com 5% de H₂/Ar (30 mL/min), e aquecido até aos 900°C. A quantidade de H₂ consumido foi detetada por um detetor TCD.

➤ **Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)**

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM) é um método analítico que permite a obtenção de informações acerca da natureza de uma dada amostra (morfologia, composição, estrutura cristalina, estrutura eletrónica, etc.).^[51]

O microscópio eletrónico de transmissão produz um feixe de eletrões de elevada energia (100 a 400 KeV) a partir de um filamento. Este feixe é depois acelerado por uma diferença de potencial e focado através de lentes convergentes, para formar um feixe paralelo que irá incidir sobre a amostra.^[53] Uma parte desses eletrões é então transmitida pela amostra, outra dispersa e a restante dá origem a fenómenos distintos, como emissão de luz.^[51]

Os microscópios eletrónicos operam sob vácuo para prevenir que o feixe eletrónico seja disperso por moléculas de gás. Os eletrões transmitidos e dispersos pela amostra são focados com lentes objetivas e amplificados para formar uma imagem.^[53]

Neste trabalho, o TEM foi utilizado para determinar a dispersão e o tamanho médio das partículas de níquel nos catalisadores preparados pelo método de impregnação a seco.

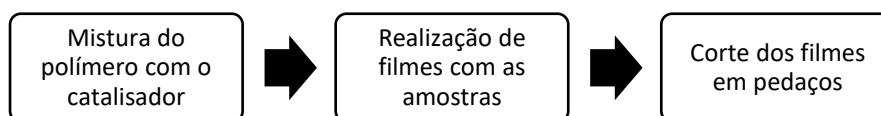
As análises decorreram num equipamento JOEL JEM 2100 H T, operado a 200 KeV. O tamanho médio da partícula de Ni⁰ foi determinado através do software ImageJ.

2.4. Testes catalíticos

Os testes catalíticos envolveram 4 passos: preparação da amostra, reação de hidrocracking, extração dos produtos líquidos e análise dos produtos (sólidos, líquidos e gasosos).

2.4.1. Preparação das amostras

A preparação das amostras utilizadas nos ensaios catalíticos envolveu 3 passos:



Primeiramente, começou por se pesar 200 mg do catalisador a ser testado e 800 mg de polietileno de alta densidade (HDPE). Estes foram depois misturados num almofariz e transformados num filme com o auxílio de uma prensa hidráulica *Carver* (**Figura 30**).



Figura 30- Prensa hidráulica utilizada na preparação dos filmes de catalisador.

A preparação de cada filme consistiu em 2 minutos à temperatura de 140°C, sem pressão, seguida de 3 minutos à mesma temperatura, mas com pressão de 3 toneladas. Os filmes foram depois pesados e cortados em pedaços de tamanho semelhante com uma tesoura.

2.4.2. Reação de hidrocracking

Os filmes já cortados foram transferidos para o cesto de um reator batch autoclave de 100 mL da *Autoclave Engineering* (**Figura 31**).



Figura 31- Reator de hidrocracking utilizado nos ensaios.

O reator foi aquecido por um forno elétrico, que se encontrava conectado a um controlador de temperatura programável. A temperatura do forno foi controlada por três termopares de tipo K, localizados em três zonas diferentes do forno (em cima, no meio e em baixo). A temperatura da reação foi monitorizada por um termopar de tipo J, inserido no reator. Já a pressão de gás foi medida por um sensor de pressão também ele localizado no interior do reator.

Após o reator estar fechado, foram feitas 3 purgas utilizando azoto, para assegurar que não existia oxigénio no seu interior.

O reator foi então pressurizado com H_2 até aos 20 bar e deixado a esta pressão até ao dia seguinte, para averiguar a existência de eventuais fugas. Após se verificar que o reator estava estanque, definiu-se o set-point e iniciou-se o aquecimento do reator até à temperatura desejada para o ensaio. Quando o reator atingiu essa temperatura, iniciou-se a contagem do tempo de reação. Durante esse tempo, foram feitos vários registos da temperatura do set-point, da temperatura real e da pressão de H_2 em vários estágios da reação.

Após a reação estar concluída, o aquecimento foi desligado e foram ligados os aparelhos de refrigeração (ar condicionado e ventoinha), para baixar a temperatura do reator. Quando esta atingiu os $39^{\circ}C$, o reator foi despressurizado e aberto. Os gases que saíram do reator, durante a despressurização, passaram por um contador de gás e por uma ampola, onde foi retirada uma amostra para análise (**Figura 32**).

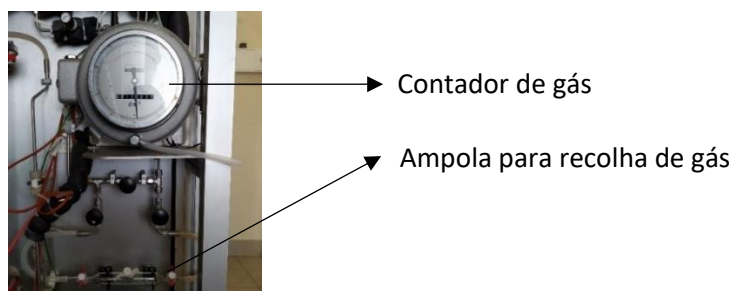


Figura 32- Contador de gás e ampola para retirar a amostra.

Por fim, retirou-se o cesto do reator, pesou-se o conteúdo e transferiu-se os produtos sólidos e líquidos para um recipiente.

2.4.3. Extração dos produtos líquidos

O sólido que saiu do reator passou por uma extração com solvente líquido, a fim de se obterem os produtos líquidos da reação.

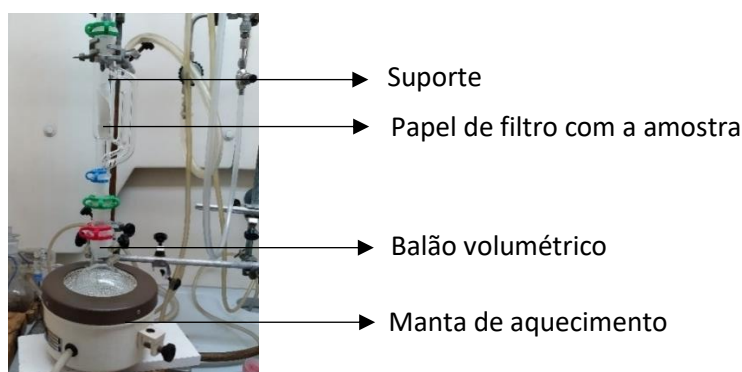


Figura 33- Montagem da extração dos produtos líquidos.

A amostra sólida foi colocada num invólucro feito com um papel de filtro, previamente seco, e posteriormente colocada na montagem (**Figura 33**). Num balão volumétrico, foram adicionados reguladores de ebulição e 40 mL de n-hexano a 99.8%. Após cerca de duas horas, desligou-se a manta de aquecimento. O líquido extraído e o solvente foram armazenado num recipiente, a fim de serem analisados os produtos líquidos da reação.

2.4.4. Análise dos produtos gasosos

A composição da fração gasosa que sai do reator foi analisada por cromatografia gasosa.

A cromatografia gasosa (GC) é um dos principais métodos analíticos de separação. Esta técnica permite separações rápidas e com elevada resolução, de uma vasta gama de compostos. A partir dos tempos de retenção dos compostos é possível determinar quais os tipos de produtos presentes, assim como as respetivas frações.^[55]

O cromatógrafo utilizado neste trabalho foi um *GC1000 DPC*, equipado com um detetor de ionização de chama (FID) e uma coluna de capilaridade HP-PONA (50 × 0.2 mm × 0.5 μm) da *Agilent* (**Figura 34**).



Figura 34- Cromatógrafo de gás utilizado na análise dos produtos gasosos.

Esta análise permitiu a separação, identificação e quantificação dos componentes gasosos, em função do número de átomos de carbono.

2.4.5. Análise dos produtos líquidos

Os produtos líquidos que saem da extração, foram caracterizados por simulação da análise de destilado, de acordo com o método *ASTM D 2887*. O sistema consistiu num cromatógrafo de gás *Hewlett Packard 5890*, equipado com um detetor FID e uma coluna de capilaridade *DB-2887* ($10 \times 0.53 \text{ mm} \times 0.3 \mu\text{m}$) da *Agilent* (**Figura 35**).



Figura 35- Cromatógrafo de gás utilizado na análise dos produtos líquidos.

Este procedimento permitiu a separação dos hidrocarbonetos líquidos em função do seu ponto de ebulição. Assim como para os produtos gasosos, o resultado desta análise é um gráfico que indica a percentagem (wt.%) dos diversos hidrocarbonetos, presentes nos produtos da reação, em função do número de átomos de carbono. A partir desse gráfico, foi feita uma análise de seletividade, separando os compostos por gama: gasolina (C_5 - C_{12}), gasóleo (C_{13} - C_{20}) e compostos $\geq C_{21}$.

2.4.6. Análise do sólido

A análise dos produtos sólidos que saem do reator foi efetuada através de uma análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite a medição de alterações de peso e de fluxo de calor em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada. Os instrumentos de TGA permitem determinar várias grandezas tais como: ponto de fusão, cristalinidade, pureza, estabilidade térmica e oxidativa, entre outras.^[55]

Neste trabalho, a análise termogravimétrica foi realizada num *Setaram TGA-92* (**Figura 36**) sob uma corrente constante de ar (30 ml/min) a temperaturas entre os 25 e os 800°C.



Figura 36- Equipamento utilizado na análise termogravimétrica.

O objetivo desta análise foi quantificar o plástico não convertido, assim como o coque depositado na superfície do catalisador.

2.4.7. Cálculo da conversão da reação

O cálculo da conversão da reação foi efetuado tendo em conta a massa de HDPE inicial e a massa de plástico não convertido, através da **Equação 2**.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m(\text{HDPE inicial}) - m(\text{HDPE que não reagiu})}{m(\text{HDPE inicial})} \times 100 \quad (2)$$

A massa de HDPE que não reagiu é determinada através da análise do gráfico que mostra a variação da massa da amostra em função da temperatura (análise termogravimétrica).

2.4.8. Cálculo do rendimento em gás e líquido

O rendimento em gás foi calculado através da massa de gás produzida pela reação e da massa de HDPE inicial, aplicando a **Equação 3**.

$$\eta (\text{gás}) = \frac{m (\text{gás})}{m (\text{HDPE})} \times 100 \quad (3)$$

Por sua vez, a massa de gás é determinada pela diferença entre a massa do cesto com a amostra inicial e a massa do cesto com a amostra final (depois da reação).

Já o rendimento em líquido foi determinado através da massa de líquido produzido pela reação e da massa de HDPE inicial, através da **Equação 4**.

$$\eta (\text{líquido}) = \frac{m (\text{líquido})}{m (\text{HDPE})} \times 100 \quad (4)$$

A massa de líquido é determinada pela diferença entre a massa do filtro vazio com a amostra que sai do reator e a massa do filtro com a amostra final após a secagem.

Capítulo 3- Resultados Experimentais e Discussão de Resultados

3.1. Caracterização dos catalisadores

Como referido anteriormente, os catalisadores utilizados neste trabalho foram caracterizados por diversas técnicas, a fim de determinar as suas propriedades texturais e estruturais, ácidas e metálicas. As caracterizações do zeólito HZSM-5 (9) (modificado) foram cedidas pela universidade Rey Juan Carlos.

Os resultados destas caracterizações serão apresentados de seguida.

3.1.1. Propriedades texturais e estruturais

As propriedades texturais e estruturais dos catalisadores foram determinadas por difração de raio x e pelas isotérmicas de adsorção de azoto.

➤ Difração de Raio X (XRD)

As análises no difratómetro de raio x, levaram à obtenção de sinais de difração, com diferentes intensidades, característicos de cada estrutura (**Figura 37**).

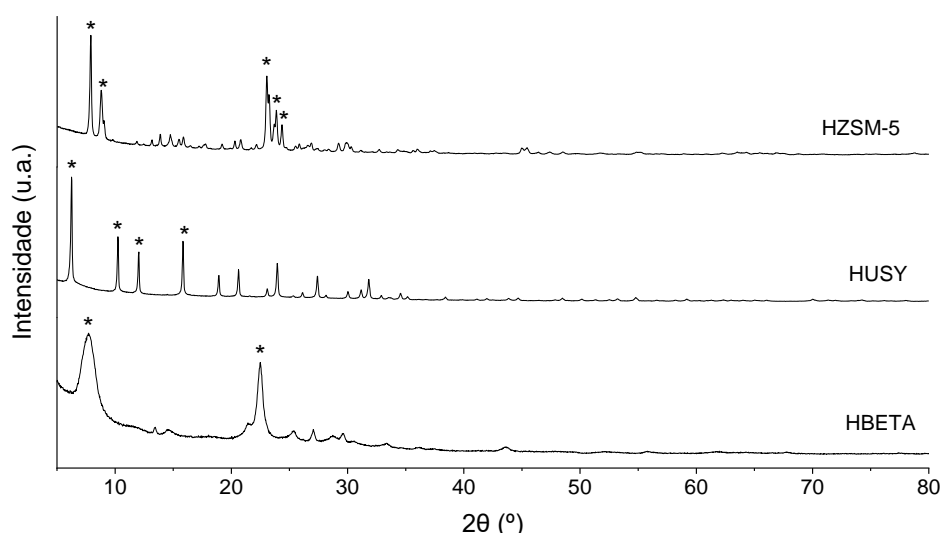


Figura 37- Padrões obtidos na análise de difração raio x.

O Zeólito HZSM-5 (11.5) apresenta sistemas de canais com poros cilíndricos, de simetria ortorrômbica, evidenciada pelos sinais a 7.8, 8.8 e 23-25°, e ainda sinais a 7.5, 8.8 e 21°, atribuídos a uma estrutura monoclinica.^[33]

Por outro lado, o zeólito HUSY (15) apresenta picos de reflexão a 6.2, 10.2, 12 e 15.8°, correspondentes a uma estrutura cúbica com aberturas e cavidades.^[33]

Por fim, o zeólito HBETA (12.5) apresenta dois picos de difração, 7.7 e 22.6°, característicos de uma estrutura tetragonal.^[33] O pico localizado entre 6.5 e 8.5° indica a presença de uma estrutura defeituosa devido à presença de dois isomorfos.^[57]

Esta técnica também foi utilizada nos catalisadores bifuncionais. Neste caso, análise serviu para identificar diferenças na estrutura dos catalisadores quando estes possuem, na sua superfície, níquel na sua forma reduzida (Ni⁰).

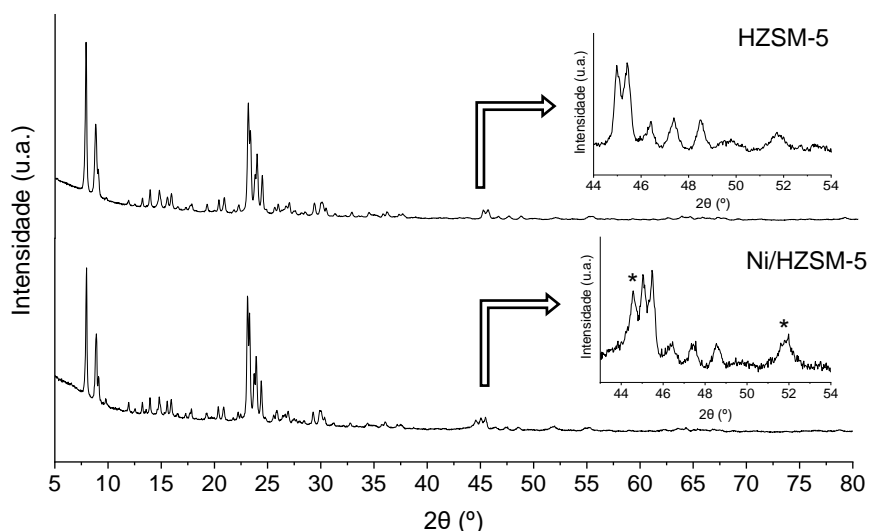


Figura 38- Padrões de difração raio x para o Ni/HZSM-5 (11.5).

A adição de níquel ao HZSM-5 (11.5) levou ao aparecimento de dois picos de reflexão, a 44.6 e 51.9°, correspondentes ao níquel na forma reduzida (Ni⁰) (**Figura 38**).^[58]

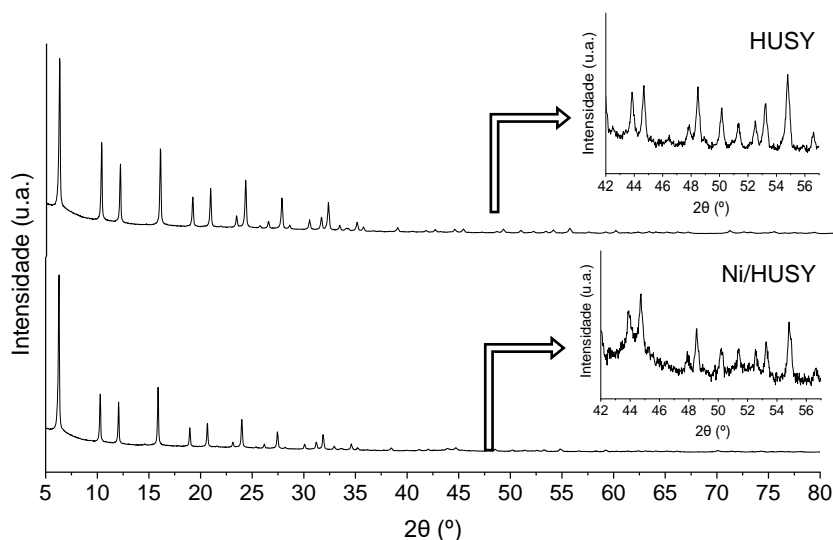


Figura 39- Padrões de difração de raio x para o Ni/HUSY (15).

No caso do zeólito Ni/HUSY (15) não foi possível identificar os picos referentes ao níquel na forma reduzida (**Figura 39**).

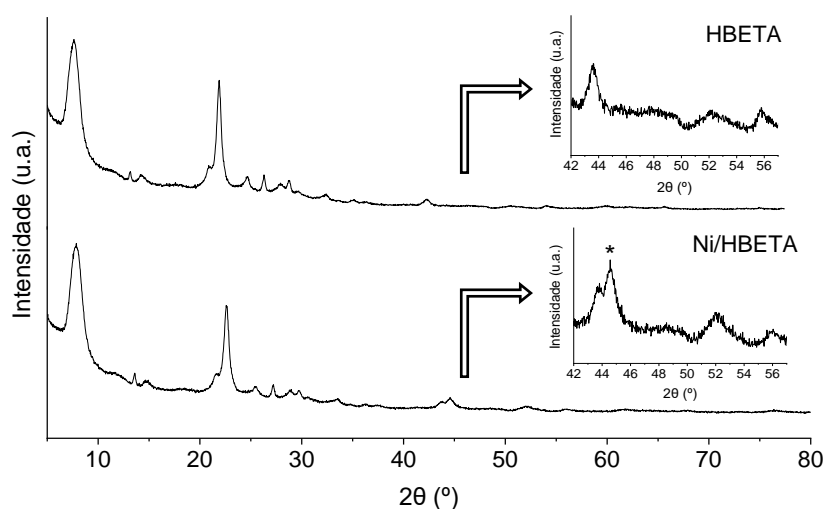


Figura 40- Padrões de difração raio x para o Ni/HBETA (12.5).

No Ni/HBETA (12.5), identificou-se um pico de reflexão localizado a 44.6° , correspondente ao Ni^0 (**Figura 40**).^[58]

A intensidade dos picos de difração pode ser utilizada para determinar o grau de cristalinidade relativa de um zeólito impregnado com um metal. Para isso, a intensidade de uma série de picos escolhida para catalisador bifuncional é comparada com a da amostra do zeólito sem o respetivo metal, para a mesma série de picos. A cristalinidade relativa é então calculada como o quociente entre a soma das intensidades dos picos do zeólito com e sem o metal (**Equação 5**). Esta soma das intensidades é dada pela soma das áreas dos picos.^[26]

$$\text{Cristalinidade relativa (\%)} = \frac{\text{Área dos picos do catalisador com metal}}{\text{Área dos picos do catalisador sem metal}} \times 100 \quad (5)$$

Aplicando a fórmula anterior foi possível determinar a cristalinidade relativa dos diversos catalisadores utilizados (**Tabela 8**).

Tabela 8- Cristalinidade relativa dos catalisadores bifuncionais.

Catalisador	Intervalo 2θ (°)	Cristalinidade relativa (%)
Ni/HZSM-5 (11.5)	18.8 – 29.6	78
Ni/HUSY (15)	18.5 – 29.7	76
Ni/HBETA (12.5)	18 – 40	72

A partir dos dados da tabela anterior é possível concluir que a adição de níquel na estrutura do zeólito leva a uma diminuição na sua cristalinidade. O HBETA (12.5) foi o zeólito no qual este efeito mais se notou.

Foram também realizadas análises raio x, às amostras dos ciclos de reutilização.

Tabela 9- Cristalinidade relativa nos ciclos de regeneração com Ni/HUSY (15).

Ciclo	Cristalinidade relativa (%)
Cat. fresco	76
1	89
2	96
3	89

Para o caso do Ni/HUSY (15), verificou-se que a cristalinidade relativa do catalisador aumentou com a primeira e segunda reutilização, tendo sofrido uma redução na terceira e última utilização (**Tabela 9**).

Tabela 10- Cristalinidade relativa nos ciclos de reutilização com Ni/HZSM-5 (11.5).

Ciclo	Cristalinidade relativa (%)
Cat. fresco	78
1	82
2	86
3	78

A mesma tendência foi observada no caso do Ni/HZSM-5 (11.5) (**Tabela 10**).

➤ **Isotérmicas de adsorção de azoto**

Esta técnica permitiu a obtenção de isotérmicas de adsorção de azoto para as três estruturas estudadas (**Figura 41**).

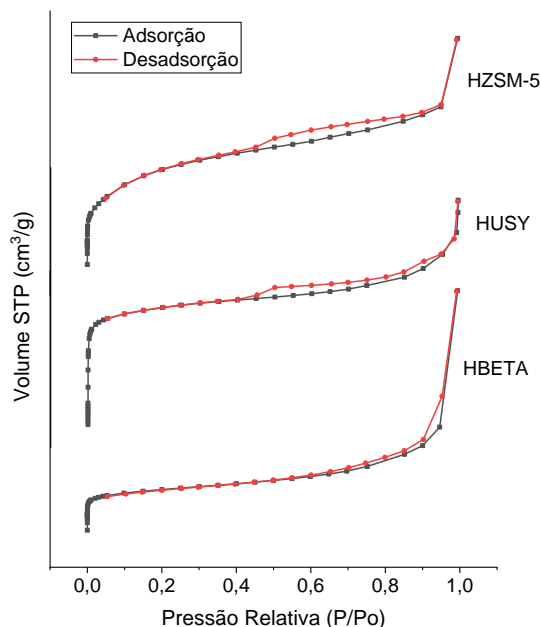


Figura 41- Isotérmicas de azoto.

Todas as isotérmicas são de tipo I, características de materiais microporosos. As isotérmicas de adsorção de azoto mostram um enchimento inicial da monocamada nos microporos, a uma baixa pressão relativa, e um significativo volume adsorvido a pressões relativas mais elevadas ($p/p_0 > 0.9$), correspondente aos espaços intersticiais formados pela aglomeração das partículas. O zeólito HBETA (12.5) adsorve o maior volume a pressões relativas elevadas, devido ao facto de possuir uma estrutura tridimensional e microporos de diâmetro largo.^[33]

Através das isotérmicas, foi possível determinar a área superficial externa (S_{ext}), o volume microporoso (V_{micro}), o volume mesoporoso (V_{meso}) e o volume total dos poros (V_{total}) (**Tabela 11** e **Tabela 12**).

Tabela 11- Propriedades estruturais dos catalisadores monofuncionais.

Catalisador	S_{ext} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
HUSY (15)	194	0.25	0.23	0.47
HZSM-5 (11.5)	114	0.13	0.10	0.23
HBETA (12.5)	262	0.18	0.48	0.66
HZSM-5 modificado (9)	-	0.12	0.41	0.53

Quando se compara o zeólito HZSM-5 original com o HZSM-5 (9) que foi modificado, observa-se que o volume mesoporoso deste último é consideravelmente superior, o que está de acordo com o esperado. Ainda assim, o volume mesoporoso do HBETA (12.5) é superior ao do HZSM-5 (9) modificado.

Tabela 12- Propriedades estruturais dos catalisadores bifuncionais.

Catalisador	Sext (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
Ni/HUSY (15)	207	0.24	0.24	0.48
Ni/HZSM-5 (11.5)	80	0.12	0.07	0.19
Ni/HBETA (12.5)	229	0.16	0.43	0.59
Ni/HZSM-5 modificado (9)	-	0.11	0.43	0.54

A deposição do níquel levou a uma diminuição da área superficial externa do catalisador HZSM-5 (11.5) e HBETA (12.5). De uma forma geral, verifica-se também que a adição do metal levou a uma diminuição no volume micro e mesoporoso dos catalisadores, o que se deve ao bloqueio dos poros pelo metal.

3.1.2. Propriedades ácidas

As propriedades ácidas dos catalisadores foram determinadas por desadsorção de amónia a temperatura programada.

➤ **Desadsorção de amónia a temperatura programada (NH₃- TPD)**

A acidez total do catalisador foi obtida pela integração da área abaixo da curva de desadsorção.

Tabela 13- Acidez total e quantidade de centros ácidos fortes e fracos.

Catalisador	Centros fracos (T<400°C) [μmol/g]	Centros fortes (T>400°C) [μmol/g]	Acidez total [μmol/g]
HZSM-5 (11.5)	740	530	1270
Ni(5)/HZSM-5 (11.5)	670	500	1170
HUSY (15)	332	319	652
Ni(5)/HUSY (15)	288	245	543
HBETA (12.5)	670	400	1070
Ni(5)/HBETA (12.5)	640	380	1020

Entre os três catalisadores monofuncionais estudados, o HZSM-5 (11.5) é aquele que possui maior número de centros fortes e fracos, assim como maior acidez total. Já o catalisador com

menor acidez total é o HUSY (15), sendo este valor praticamente metade do referente ao HZSM-5 (11.5) (**Tabela 13**). Desta forma, a ordem de acidez do mais ácido para o menos ácido é: HZSM-5 (11.5) > HBETA (12.5) > HUSY (15). Em todos os casos, verifica-se que a adição do níquel ao zeólito reduz ligeiramente a quantidade de centros fracos e fortes, assim como a acidez total do catalisador.

3.1.3. Propriedades metálicas

As propriedades metálicas dos catalisadores impregnados com níquel foram determinadas através da redução de hidrogénio a temperatura programada e da microscopia eletrónica de transmissão.

➤ Redução de hidrogénio a temperatura programada (H₂-TPR)

Obtiveram-se perfis de H₂-TPR, a fim de se compreender melhor a redução do óxido de níquel (NiO) a níquel metálico (Ni⁰).

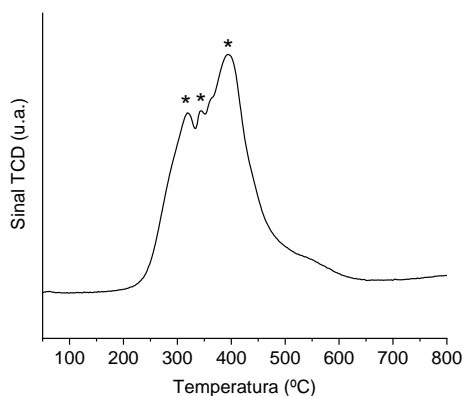


Figura 42- Perfil H₂-TPR para o Ni(5)/HZSM-5 (11.5).

Para o HZSM-5 (11.5) impregnado com 5% de níquel, é possível observar que o processo de redução se iniciou aos 200°C. A amostra apresenta três picos, todos de tipo I, a 320, 345 e 395°C (**Figura 42**). A existência de três picos abaixo dos 400°C sugere a presença de espécies NiO com diferentes tamanhos, na superfície externa do catalisador.^[22]

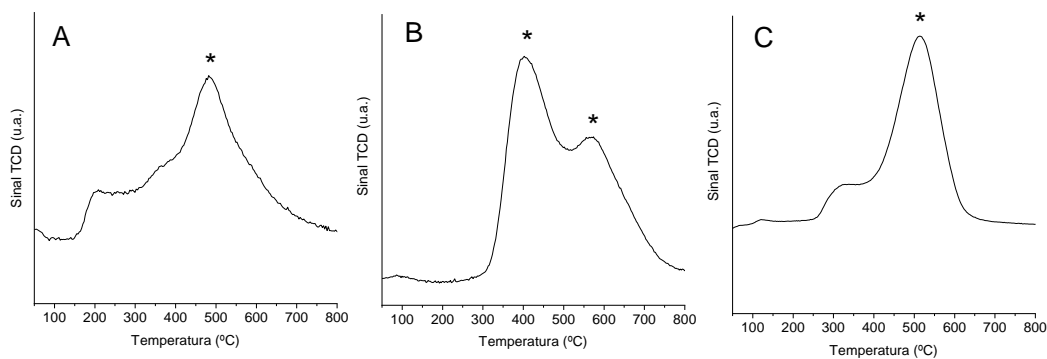


Figura 43- Perfil H_2 -TPR para o Ni/HUSY (15) com 2% (A), 5% (B) e 10% (C) de níquel.

O zeólito HUSY (15) impregnado com 2% de níquel apresenta um pico máximo de consumo de H_2 aos 450°C. Já o catalisador impregnado com 5% de níquel apresenta dois picos de consumo de H_2 , a 375 e 550°C. O pico à temperatura mais baixa, está provavelmente associado à redução das partículas de NiO na superfície externa do zeólito. Já o pico a 550°C pode ser atribuído à redução do Ni^{2+} a Ni^0 (e Ni^+) nas supercavidades e sodalites presentes na estrutura do zeólito Y.^[59] Já aquele que possui maior percentagem de metal, apresenta esse pico aos 525°C (**Figura 43**).

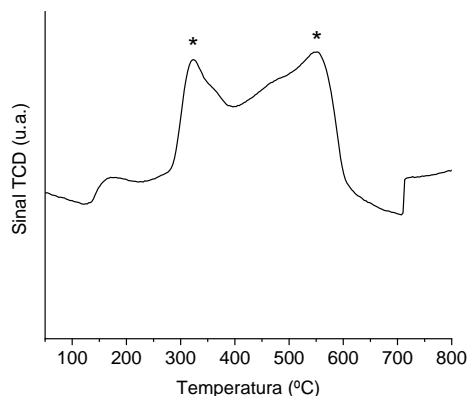


Figura 44- Perfil H_2 -TPR para o Ni(5)/HBETA (12.5).

Para o Ni(5)/HBETA (12.5), é possível observar dois picos principais de consumo de hidrogénio, a 325 e 550°C (**Figura 44**). Estes valores estão próximos dos encontrados na literatura para este sistema, calcinado a 500°C.^[60]

➤ **Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)**

Os catalisadores analisados por TEM foram:

- Ni(5)/HZSM-5 (11.5) (5% de níquel);
- Ni(2)/HUSY (15) (2% de níquel);
- Ni(5)/HUSY (15) (5% de níquel);
- Ni(10)/HUSY (15) (10% de níquel).

Para o catalisador HZSM-5 (11.5) impregnado com 5% de níquel, as fotografias obtidas com TEM permitem concluir que as partículas de Ni⁰ se encontravam bem dispersas no catalisador e que o seu diâmetro médio era aproximadamente 23 nm (**Figura 45**).

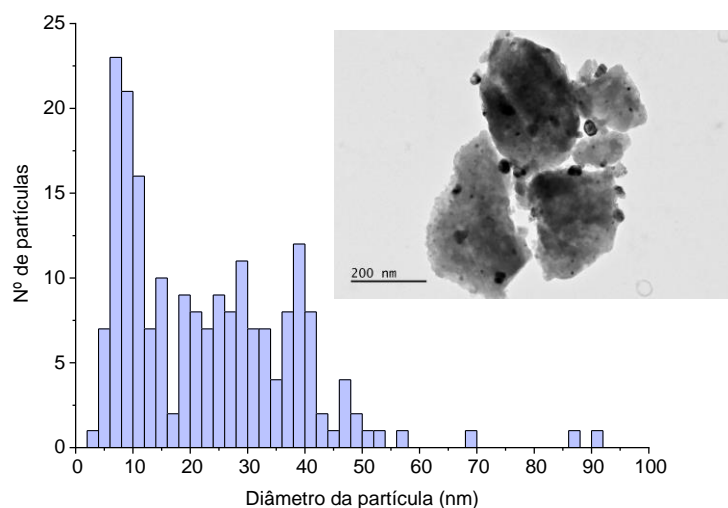


Figura 45- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni/HZSM-5 (11.5).

Para o catalisador HUSY (15) impregnado com 2% de níquel, o tamanho médio da partícula metálica foi de 13 nm (**Figura 46**).

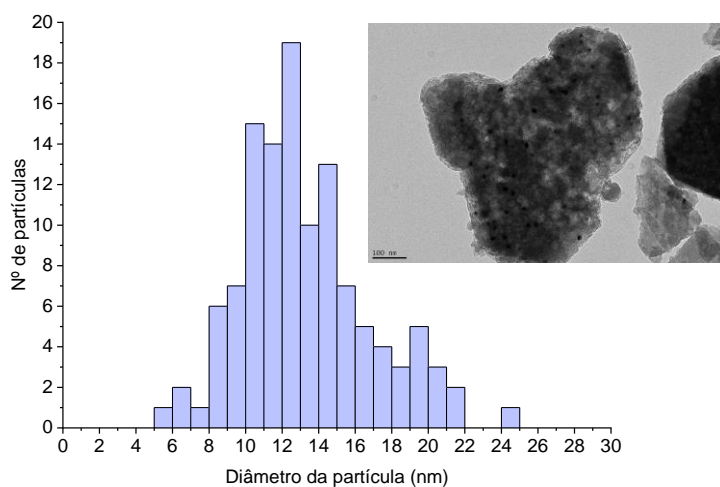


Figura 46- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(2)/HUSY (15).

Também para o catalisador HUSY (15), mas impregnado com 5% de níquel, o tamanho médio da partícula metálica foi de 18 nm (**Figura 47**).

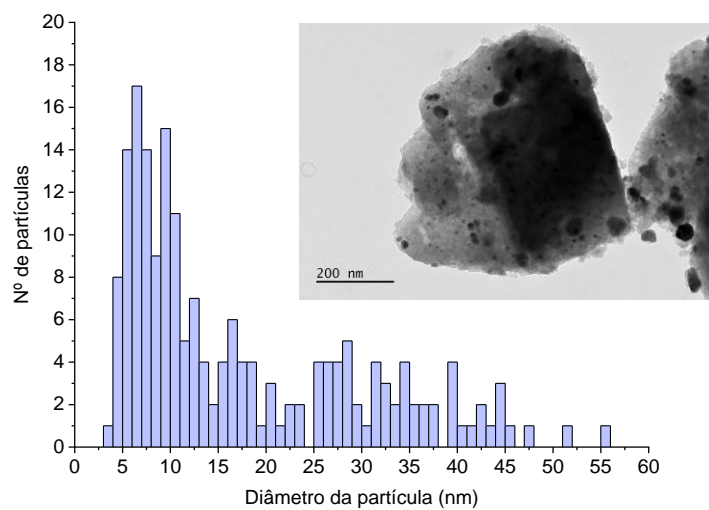


Figura 47- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(5)/HUSY (15).

Por fim, para o HUSY (15) impregnado com 10% de níquel, o valor para o diâmetro médio da partícula metálica foi de 7 nm. Nas fotos é possível identificar algumas partículas de dimensão bastante superior, pelo que parece haver sinterização das partículas metálicas (**Figura 48**).

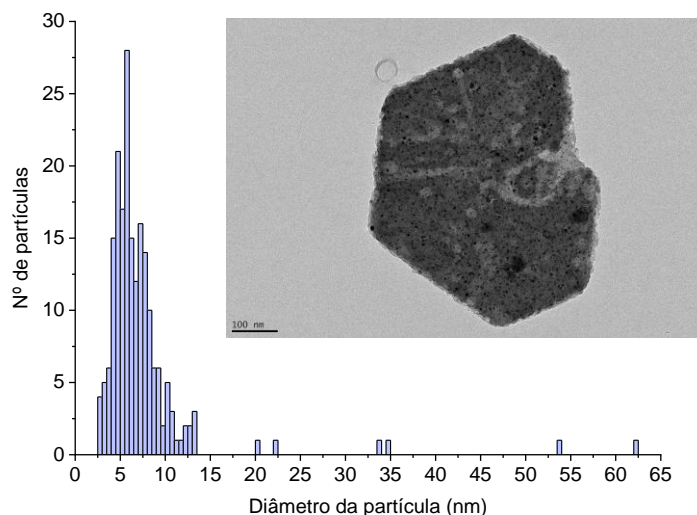


Figura 48- Distribuição do diâmetro da partícula metálica para o Ni(10)/HUSY (15).

Na **Tabela 14** é possível observar o diâmetro médio da partícula de níquel para todos os catalisadores bifuncionais, incluindo o HZSM-5 (9), que foi modificado.

Tabela 14- Diâmetro médio das partículas metálicas.

Catalisador	Porcentagem de níquel (%)	Diâmetro médio da partícula de níquel (nm)	Desvio padrão
HZSM-5 (11.5)	5	23	14.95
HUSY (15)	2	13	3.56
HUSY (15)	5	18	13.19
HUSY (15)	10	7	6.36
HZSM-5 (9) modificado	5	13	-

A presença de partículas de diâmetro superior a 40 nm indica que pode ter ocorrido sinterização do Ni durante os passos de calcinação ou redução.^[22]

3.2. Testes catalíticos

Neste trabalho foram realizados diversos ensaios com o objetivo de avaliar a influência de diversos parâmetros reacionais no hidrocracking de HDPE com catalisadores bifuncionais.

Como dito anteriormente, os zeólitos utilizados nestes ensaios foram o HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5), com e sem níquel. Estes catalisadores foram selecionados entre diversos outros através de ensaios preliminares, onde se observou que o seu desempenho no hidrocracking de HDPE, era superior a outros, como HFER ou HMOR. Para além destes zeólitos, foi também utilizado um catalisador HZSM-5 (9) cujas propriedades foram modificadas através da introdução de mesoporosidade.

Os resultados experimentais serão divididos em 3 partes. A primeira parte engloba os resultados dos ensaios em que foram utilizados catalisadores monofuncionais. Nesta parte é avaliada a influência do tipo de catalisador utilizado, da temperatura da reação, do tempo de residência e da percentagem de catalisador. Para estes ensaios, foram utilizados os catalisadores HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5).

A segunda parte é referente aos ensaios em que foram utilizados catalisadores bifuncionais, constituídos pelo zeólito e pelo metal (Ni), tendo sido testada a influência da adição de níquel, da temperatura da reação, do tempo de residência e da percentagem de níquel. Nesta parte foram ainda feitas análises de ciclos de reutilização, para avaliar o impacto da reutilização do catalisador nas suas propriedades e nos resultados da reação. Os catalisadores utilizados foram Ni/HZSM-5 (11.5), Ni/HUSY (15) e Ni/HBETA (12.5).

Por fim, na terceira parte serão apresentados os resultados dos ensaios com o HZSM-5 (9) modificado, cuja razão Si/Al foi alterada de 11.5 para 9. Foram feitos estudos acerca da influência da alteração da estrutura, da temperatura da reação, da adição de níquel e do tempo de residência.

3.2.1. Catalisador monofuncional

3.2.1.1. Influência do tipo de catalisador

Começou por se avaliar a influência da natureza do catalisador no hidrocracking de HDPE. Para isso, utilizaram-se condições reacionais fixas para os diversos zeólitos utilizados. Os ensaios foram realizados utilizando 20% de catalisador, a 300°C, 20 bar de H₂ e com um tempo de residência de 60 min.

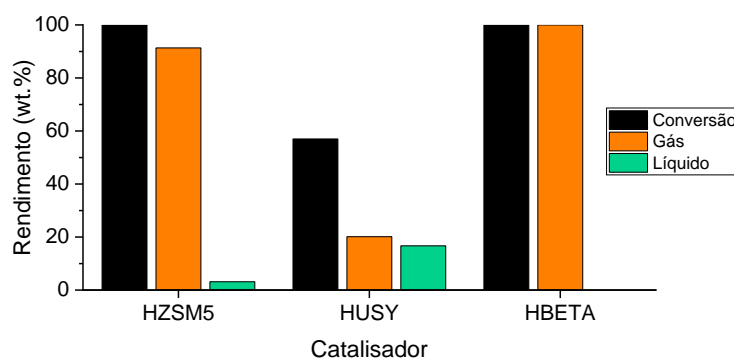


Figura 49- Conversão e rendimento das frações como função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados dos ensaios realizados às mesmas condições para os três zeólitos mostram que a conversão da reação é maior nos ensaios em que se utilizou o zeólito HZSM-5 (11.5) ou HBETA (15) como catalisador (**Figura 49**).

O zeólito microporoso HZSM-5 (11.5), apesar a sua baixa acessibilidade, originou 100% de conversão, valor bastante superior ao HUSY (15), que possui maior acessibilidade. O que pode ajudar a explicar isto é a acidez do zeólito. Uma vez que o HZSM-5 (11.5) é consideravelmente mais ácido que o HUSY (15), consegue promover mais a reação de hidrocracking.^[22] Isto permite concluir que a acidez do zeólito pode ter um papel mais importante do que a acessibilidade dos centros ativos no hidrocracking de plásticos.

O zeólito HBETA (12.5) originou também 100% de conversão, nestas condições. Isto pode ser explicado com base no que foi dito anteriormente, uma vez que este zeólito possui uma grande acessibilidade associada a uma elevada acidez.

Para além disso, os catalisadores HZSM-5 (11.5) e HBETA (12.5) originaram uma maior produção de gás, quando comparados com o HUSY (15), sendo que o HBETA (12.5) apenas produziu gás. Por outro lado, a produção de produtos líquidos foi maior no ensaio com HUSY (15). Quanto ao

conteúdo em sólido (plástico não convertido e coque), verificou-se que o catalisador HUSY (15) foi o que originou maior quantidade de coque (20.2%), seguido pelo HZSM-5 (11.5) (5.5%). Este resultado faz sentido, uma vez que, como as moléculas de coque são bastante grandes, a sua formação é impedida em zeólitos de poros médios, como é o caso do HZSM-5 (11.5). Já a presença de supercavidades, como no caso do HUSY (15), permite a formação desse tipo de moléculas.^[61]

Apenas o HUSY (15) não foi capaz de converter todo o plástico, sendo a percentagem de plástico não convertido cerca 42.9%.

Estes resultados estão de acordo com os estudos de Garforth et. al. no hidrocracking de HDPE. Estes autores realizaram ensaios comparativos entre o ZSM-5 e o USY, nos quais observaram que a baixa atividade do catalisador USY, quando comparado com o ZSM-5, é devido à sua rápida desativação pela formação de coque nos seus poros. Estes autores observaram ainda que o catalisador que originou maior quantidade de gás foi o HZSM-5 e aquele que produziu mais coque foi o USY, o que está de acordo com os resultados apresentados. Por outro lado, concluíram que entre os dois zeólitos estudados, o ZSM-5 foi aquele que produziu maior quantidade de líquido, o que vai contra os resultados apresentados.^[3]

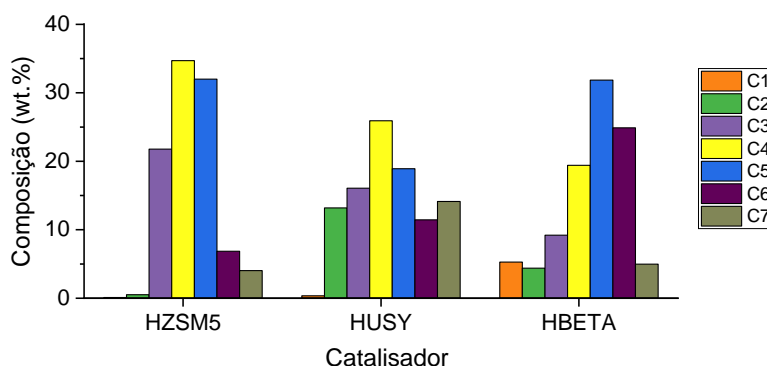


Figura 50- Composição dos produtos gasosos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise aos produtos gasosos mostrou que o catalisador HBETA (12.5) originou uma distribuição de produtos com maior tendência para os de maior número de átomos de carbono, nomeadamente C₅ e C₆ (**Figura 50**). É também possível observar que os zeólitos de poros mais largos, HUSY (15) e HBETA (12.5), levaram à produção de hidrocarbonetos mais pesados. O HUSY (15) foi o que produziu maior quantidade de C₇. A presença de supercavidades neste zeólito pode ser responsável por isto, uma vez que elas permitem que as olefinas passem por reações secundárias, originando produtos mais pesados. Nos zeólitos de poros mais pequenos, como é

o caso do HZSM-5 (11.5), estas reações são impedidas, uma vez que os seus poros não têm espaço suficiente para que elas ocorram. Desta forma, é possível concluir que quanto mais pequenos forem os poros dos zeólitos, maior é o impedimento que a sua estrutura provoca no desenrolar de reações bimoleculares secundárias.^[61]

Garforth et. al. verificaram que, entre o ZSM-5 e o USY, o catalisador que originou maior quantidade de produtos gasosos leves (C_3 e C_4) foi o ZSM-5. Por outro lado, o USY originou maior quantidade de produtos gasosos mais pesados (C_5 e C_6).^[3] Os resultados destes autores estão de acordo com os resultados apresentados na **Figura 50**, onde se observou que entre o HZSM-5 (11.5) e o HUSY (15), o primeiro produziu compostos gasosos mais leves e o segundo, mais pesados.

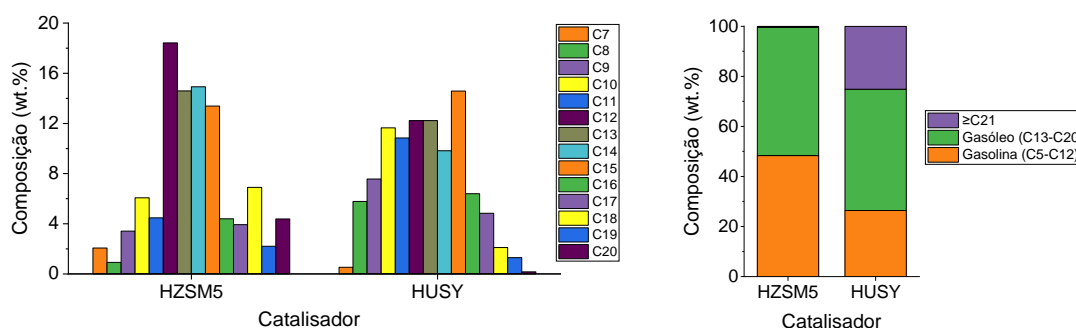


Figura 51- Composição dos produtos líquidos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise dos produtos líquidos permitiu obter uma distribuição de produtos em função do número de carbonos, assim como uma separação entre o tipo de produto: gasolina ($C_5 - C_{12}$), gasóleo ($C_{13} - C_{20}$) e produtos $\geq C_{21}$ (**Figura 51**).

Apenas o HZSM-5 (11.5) e o HUSY (15) produziram líquido, sendo a quantidade de líquido produzida pelo HZSM-5 (11.5) muito baixa (3.1%). O HUSY (15) parece produzir produtos líquidos mais pesados que o HZSM-5 (11.5) nestas condições. Este último obteve quase o dobro de produtos na gama da gasolina quando comparado com o HUSY (15). Já o catalisador que produziu maior quantidade de produtos com um número de átomos de carbono superior a 21, C_{21}^+ , foi o HUSY (15). Isto pode estar relacionado com a acidez do catalisador. Uma vez que o HZSM-5 (11.5) possui maior acidez, este irá ter maior capacidade em “partir” os hidrocarbonetos pesados em mais leves, e desta forma, originar produtos com menor número de carbonos.

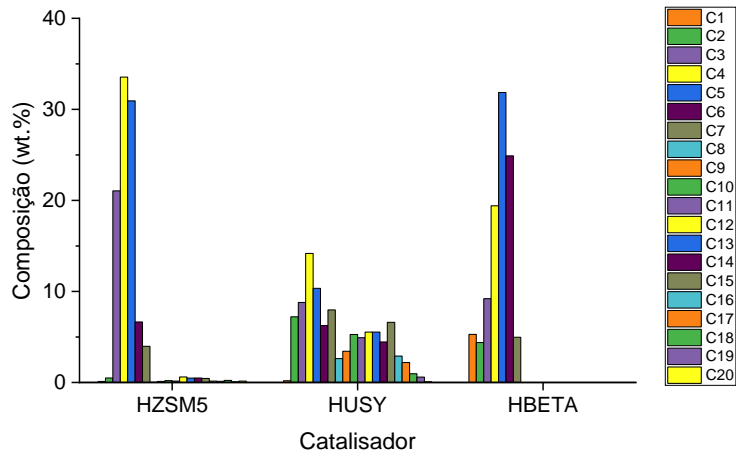


Figura 52- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.1.2. Influência da temperatura

Como visto anteriormente, a temperatura desempenha um papel crucial no hidrocracking de plásticos. Para esta análise, variou-se a temperatura para os três sistemas estudados, HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5).

➤ HZSM-5 (11.5)

Os ensaios com o catalisador HZSM-5 (11.5) foram efetuados com 20% de catalisador, à pressão de hidrogénio de 20 bar e com um tempo de residência de 60 min. Foram realizados 3 ensaios a diferentes temperaturas (260, 300 e 350°C).

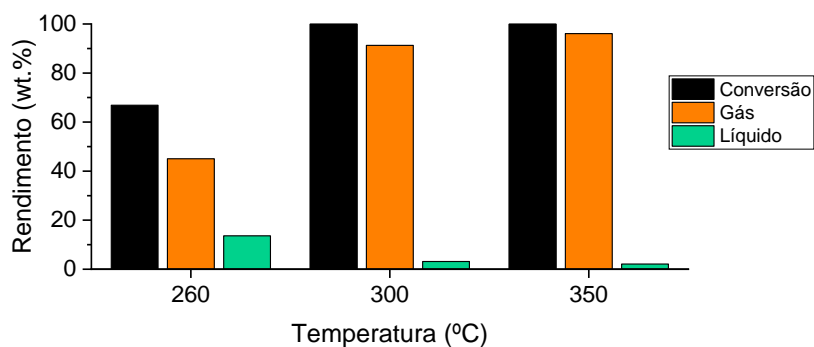


Figura 53- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados para o catalisador HZSM-5 (11.5) mostraram que a conversão da reação é 100% para as temperaturas mais elevadas (300 e 350°C) e cerca de 67% a 260°C (**Figura 53**). Desta forma, é possível concluir que a conversão aumenta com o aumento da temperatura, o que está de acordo com os resultados obtidos por alguns autores para os catalisadores HZSM-5 e ZSM-5.^{[37][39][46]} Para além destes, outros autores chegaram a conclusões semelhantes utilizando diversos outros catalisadores monofuncionais.^{[36][38][40]}

Os resultados apresentados mostram ainda que quanto maior a temperatura da reação, maior a quantidade de gás produzido, o que também está de acordo com a literatura para os catalisadores HZSM-5 e ZSM-5.^{[37][39][42]} Outros autores relataram um comportamento semelhante para diversos outros catalisadores monofuncionais.^{[36][38][40][43]}

Quanto à fração de líquido, verifica-se o efeito contrário, uma vez que temperaturas mais baixas originam maior quantidade destas frações.

De referir ainda que a quantidade de coque produzida também diminuiu com o aumento da temperatura, sendo estes valores de 8.2, 5.6 e 1.8%, para as temperaturas de 260, 300 e 350°C, respetivamente.

Este catalisador apenas não foi capaz de converter todo o plástico no ensaio a 260°C, sendo a quantidade de plástico não convertido nos produtos no valor de 33.1%.

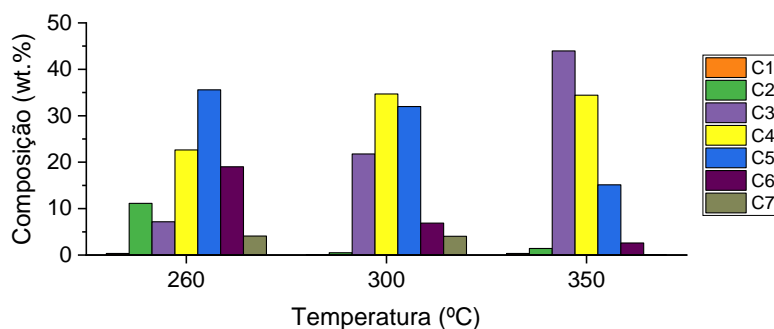


Figura 54- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados mostram também que à medida que a temperatura da reação aumenta, a distribuição de produtos gasosos começa a apontar cada vez mais para a produção de produtos leves (**Figura 54**), o que está de acordo com alguns autores no hidrocracking de plástico com catalisador monofuncional.^[43]

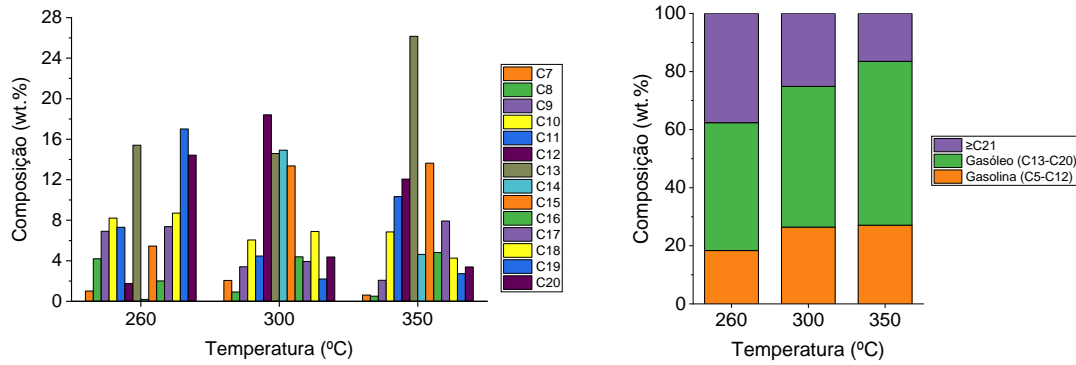


Figura 55- Composição dos produtos líquidos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

No que diz respeito à seletividade da reação, é possível observar que a quantidade de gasolina produzida parece aumentar com o aumento da temperatura entre os 260 e os 350°C (**Figura 55**), o que está de acordo com a literatura.^{[40][46]} A quantidade de gasóleo produzido também aumentou com o aumento da temperatura. Isto sugere que parte da fração $\geq C_{21}$ esteja a ser convertida em gasolina e gasóleo. Da mesma forma que para os produtos gasosos, temperaturas elevadas parecem desviar a distribuição de produtos líquidos para compostos mais voláteis.

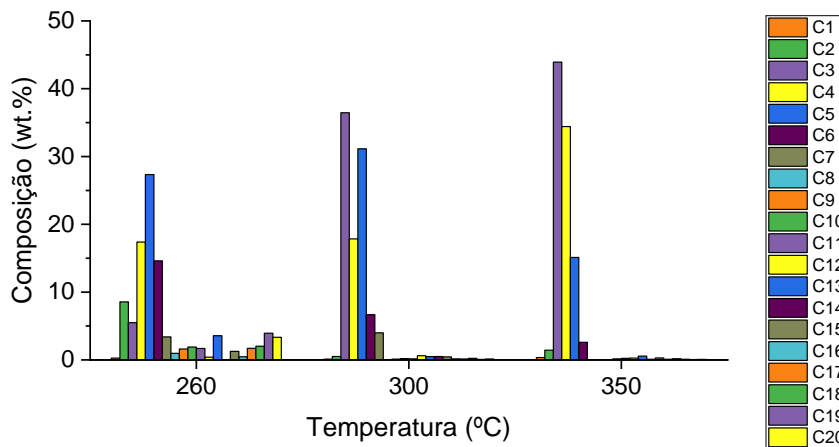


Figura 56- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

➤ HUSY (15)

Para o catalisador HUSY (15), os ensaios foram realizados utilizando 20% de catalisador, à pressão de 20 bar e com um tempo de residência de 60 min. Foram realizados 3 ensaios onde foi variada a temperatura (300, 350 e 390°C).

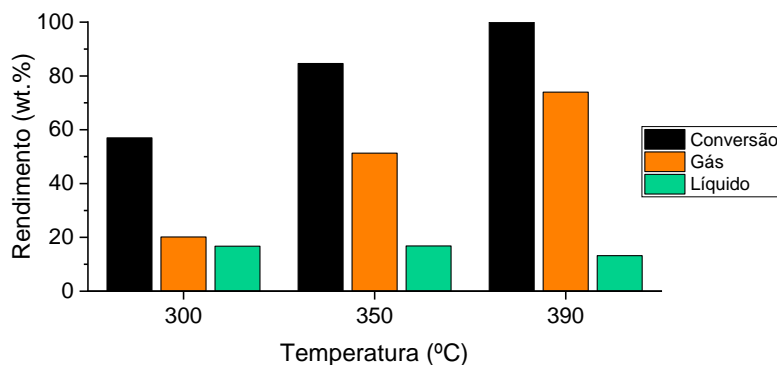


Figura 57- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Para os ensaios realizados com o catalisador HUSY (15) verificou-se uma tendência semelhante aos obtidos com o HZSM-5 (11.5). A conversão da reação aumentou com a temperatura, assim como a fração de produtos gasosos. Foi obtida uma maior fração de líquido para os ensaios a temperaturas menores, quando comparados com o ensaio a 390°C (**Figura 57**). Assim como para o HZSM-5 (11.5), verificou-se que a quantidade de coque formado no caso do HUSY (15) também diminuiu com o aumento da temperatura, sendo estes valores de 20.1, 16.5 e 12.8%, para as temperaturas de 300, 350 e 390°C, respetivamente. Para além disso, verificou-se que, apenas no ensaio a 390°C todo o plástico foi convertido, sendo a fração sólida apenas referente ao coque formado. O ensaio que gerou mais plástico não convertido foi o realizado a 300°C, seguido do realizado a 350°C, sendo este valor de 42.3 e 15.4%, respetivamente.

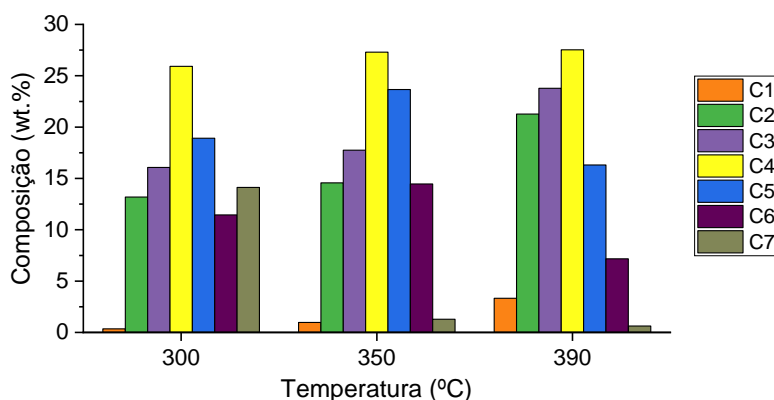


Figura 58- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise aos gases mostra que, para este catalisador, assim como para o HZSM-5 (11.5), a distribuição de produtos aponta para a produção de produtos mais leves à medida que a temperatura aumenta (**Figura 58**).

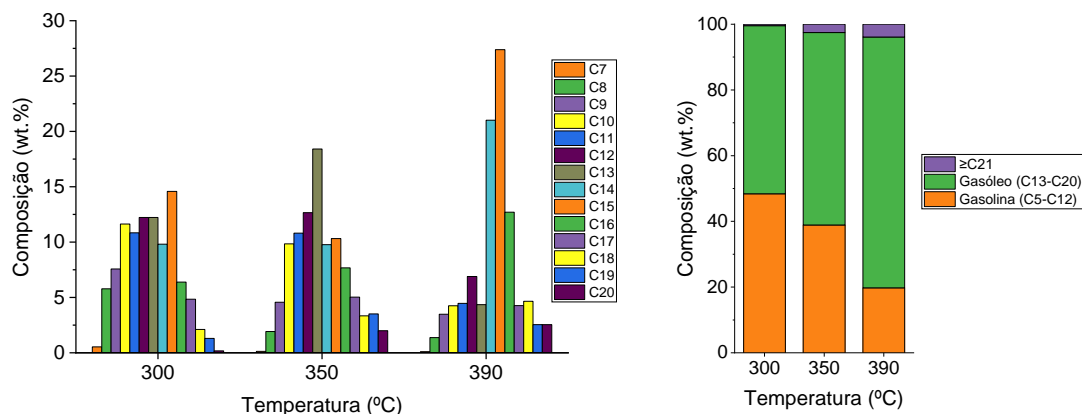


Figura 59- Composição dos produtos líquidos em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Para o catalisador HUSY (15) é possível verificar uma tendência nos produtos líquidos, uma vez que a quantidade de produtos líquidos na gama da gasolina diminui com o aumento da temperatura. Pelo contrário, a quantidade de produtos líquidos na gama do gasóleo e produtos C21⁺ aumenta com o aumento deste parâmetro (**Figura 59**). Esta tendência é contrária aquela observada para o caso do HZSM-5 (11.5). Akah et. al., nos seus ensaios com Pt/USY, também observaram que a quantidade de gasolina produzida diminuiu com o aumento da temperatura, para este catalisador.^[35]

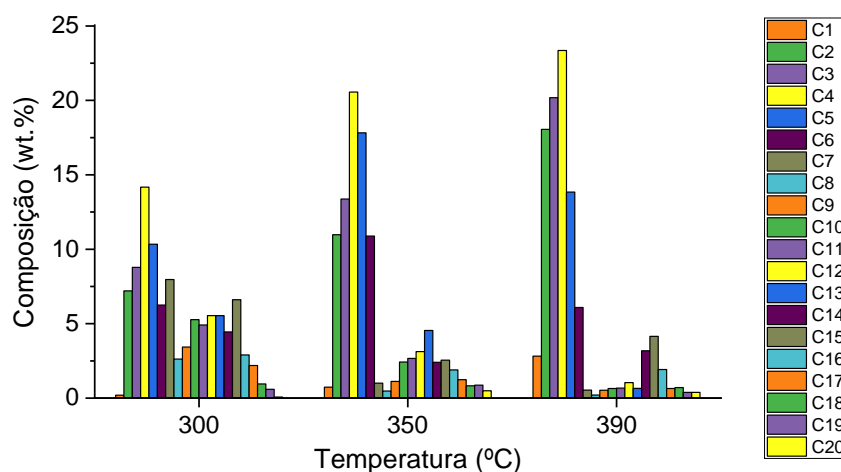


Figura 60- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HUSY (15)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

➤ **HBETA (12.5)**

Para o catalisador HBETA (12.5) foram utilizadas condições semelhantes aos outros catalisadores: 20% de catalisador, 20 bar de pressão e 60 min de tempo de residência. Com este catalisador foram realizados dois ensaios a temperaturas diferentes (260 e 300°C).

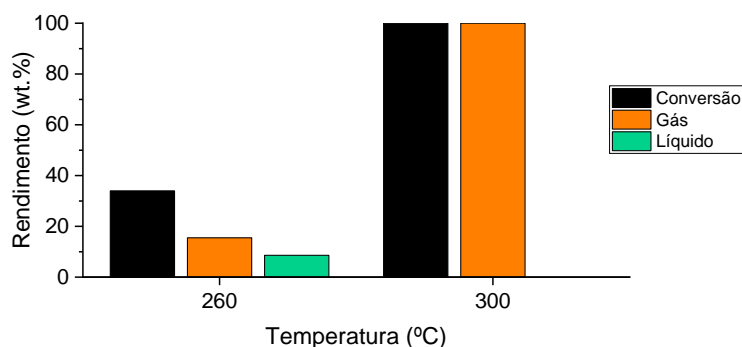


Figura 61- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados para o HBETA (12.5) mostram a mesma tendência dos outros catalisadores, uma vez que a conversão da reação subiu de 34 para 100% quando a temperatura da reação aumentou de 260 para 300°C. Para além disso, verificou-se que o ensaio a 300°C apenas originou produtos gasosos (**Figura 61**). O ensaio a 260°C deu origem a 10.1% de coque e 65.8% de plástico não convertido. Desta forma, é possível concluir que a quantidade de coque formado diminui com o aumento da temperatura.

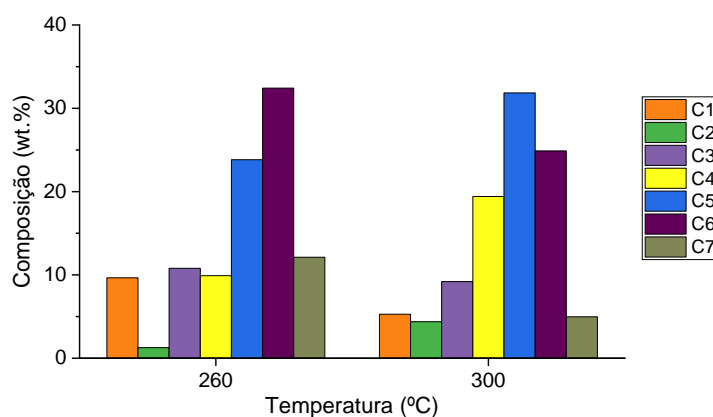


Figura 62- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Assim como para os outros catalisadores testados, o HBETA (12.5) mostra uma distribuição de produtos que tende para os compostos mais leves quando a temperatura é aumentada (**Figura 62**).

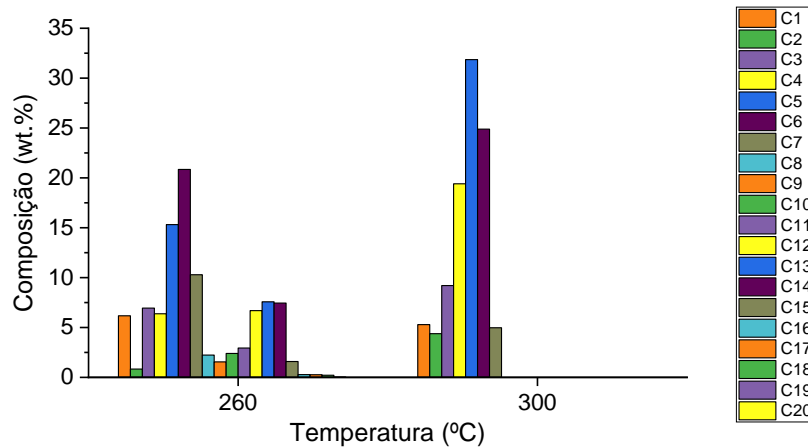


Figura 63- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.1.3. Influência do tempo de residência

Para estudar a influência do tempo de residência no hidrocracking de HDPE, utilizou-se 20% do catalisador HUSY (15). Os ensaios foram realizados a 300°C, a uma pressão de H₂ de 20 bar e com dois tempos de residência diferentes, 60 e 120 min.

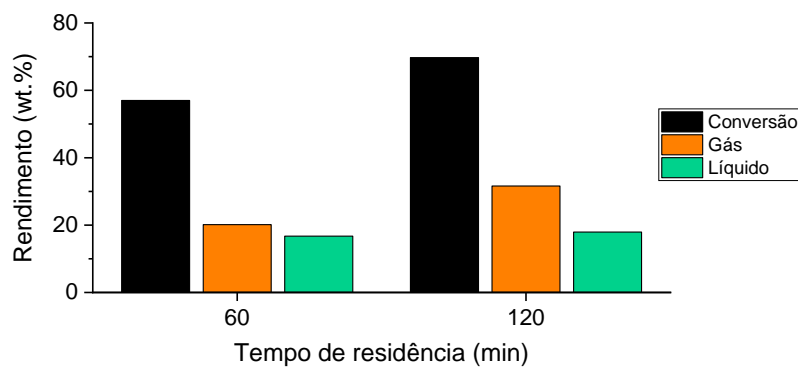


Figura 64- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Os resultados mostram que quando o tempo de residência dobra de 60 para 120 min, a conversão da reação aumenta de 57 para 70% (**Figura 64**). Isto pode ser causado pelo maior tempo de contacto entre o plástico e o catalisador. Este resultado está de acordo com os obtidos por diversos autores que utilizaram HZSM-5 ou ZSM-5 como catalisador no hidrocracking de plástico.^{[37][39][46]} Para além destes, outros autores também chegaram às mesmas conclusões para diversos outros catalisadores monofuncionais.^{[36][40]}

O ensaio a 120 min originou maior quantidade de gás. Já o líquido obtido foi semelhante nos dois ensaios. Diversos autores também verificaram que a quantidade de gás produzida aumenta com o aumento do tempo da residência, para diversos catalisadores monofuncionais.^{[36][37][39][40]}

De referir ainda que a quantidade de coque produzida nos dois ensaios é bastante semelhante, cerca de 20%. Por outro lado, verificou-se que a quantidade de plástico não convertido diminuiu de 42.3 e 30.3% com o aumento do tempo de residência.

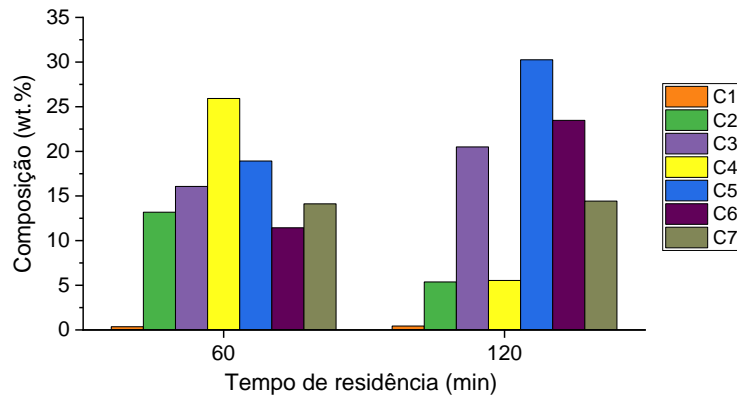


Figura 65- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H₂ de 20 bar.

O aumento do tempo de residência levou a uma maior produção de compostos gasosos mais pesados, nomeadamente C₅ e C₆ (Figura 65).

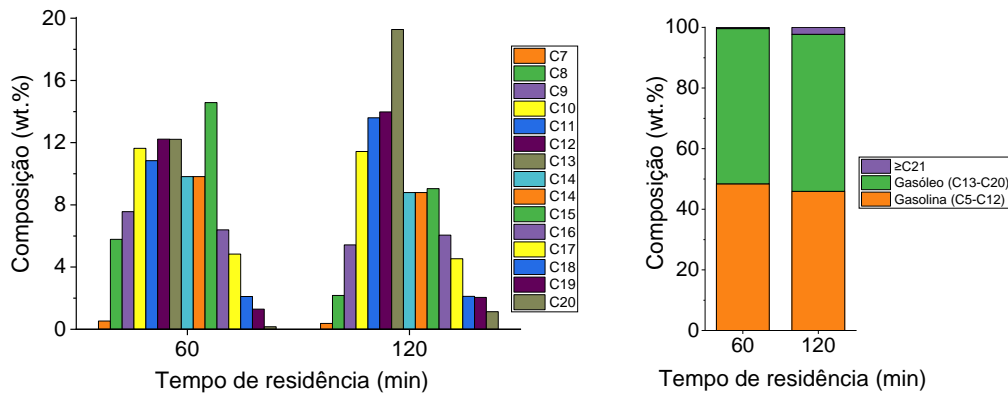


Figura 66- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Os resultados da análise do líquido não mostram uma diferença significativa na quantidade de gasolina e gasóleo produzida (Figura 66). Na literatura, alguns autores verificaram que a quantidade de gasolina produzida aumenta com o aumento deste parâmetro.^[40]

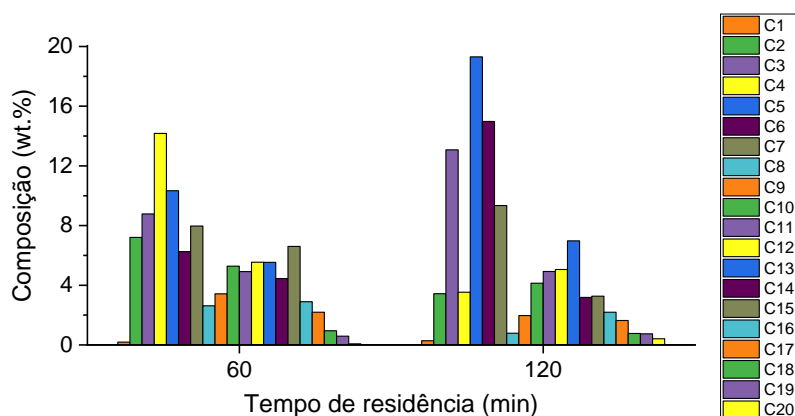


Figura 67- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [HUSY (15)], 300°C e pressão de H₂ de 20 bar.

3.2.1.4. Influência da percentagem de catalisador

Posteriormente, foi feito um estudo para averiguar a influência da percentagem de catalisador no hidrocracking de HDPE. Foram realizados ensaios com HZSM-5 (11.5) e HUSY (15), com diferentes percentagens, 10 e 20%.

➤ HZSM-5 (11.5)

Os ensaios para o HZSM-5 (11.5) foram realizados a 300°C, à pressão de H₂ de 20 bar e com um tempo de residência de 60 min.

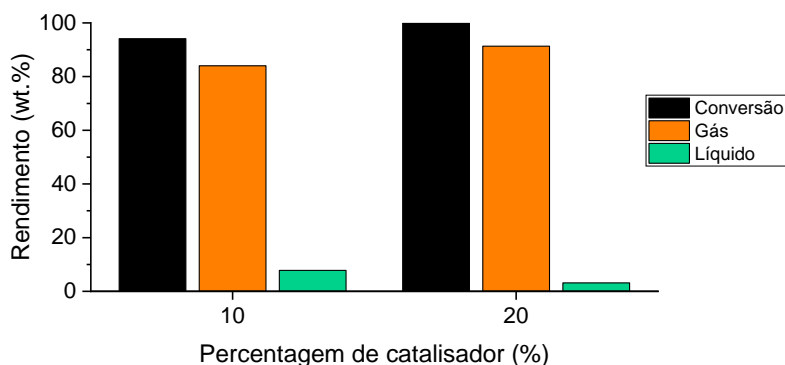


Figura 68- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

É esperado que a reação de hidrocracking, na presença de um catalisador ácido monofuncional, como é o caso do HZSM-5 (11.5), ocorra via mecanismo carbocatião. De acordo

com este mecanismo, a quebra da ligação C-C, presente nas moléculas do polímero, ocorre nos centros ácidos do catalisador. Consequentemente, a presença de maiores quantidades de catalisador ácido deverão promover a reação de hidrocracking, uma vez que estão disponíveis mais centros ativos.^[22]

De facto, através da análise dos resultados, é possível concluir que um aumento na percentagem de catalisador levou a um aumento (ligeiro) na conversão da reação. Para além disso, esta variação fez também aumentar a produção de gás e diminuir a quantidade de líquido. O ensaio utilizando 20% de catalisador obteve 100% de conversão (**Figura 68**). Observou-se ainda que a quantidade de coque formado aumentou com o aumento deste parâmetro, tendo passado de 2.3 para 5.5%. Apenas o ensaio com 10% de catalisador não foi capaz de converter todo o plástico, sendo a quantidade de plástico não convertido de 5.9%.

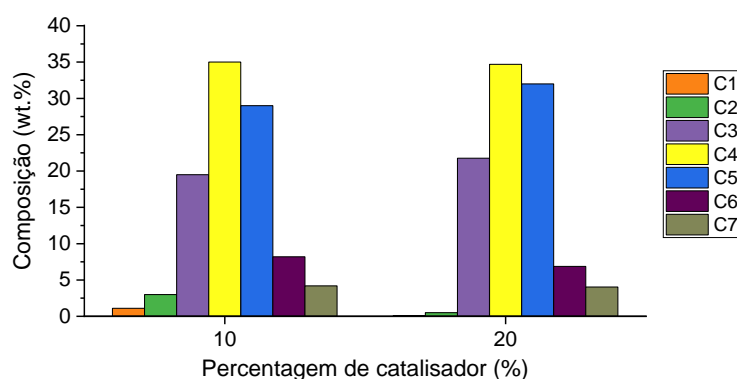


Figura 69- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Através da análise da **Figura 69** é possível observar que o aumento da percentagem de catalisador, praticamente não alterou a distribuição de produtos gasosos.

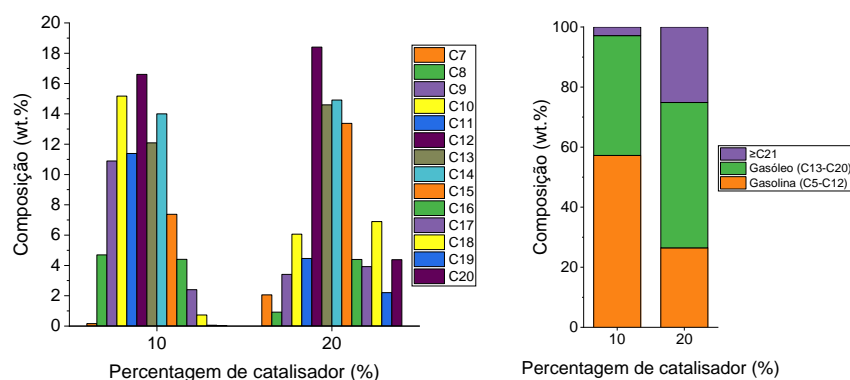


Figura 70- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

O aumento na percentagem de catalisador levou a um aumento na produção de compostos na gama do gásóleo e C_{21}^+ e uma diminuição na produção de compostos na gama da gasolina (mais leves) (Figura 70).

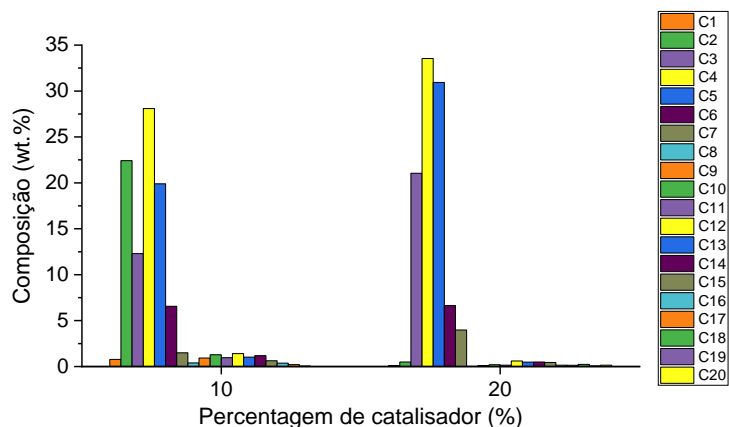


Figura 71- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C_1 - C_{20}) em função da percentagem de catalisador [HZSM-5 (11.5)]. 300°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

➤ HUSY (15)

Para os ensaios com HUSY (15) foi utilizada uma temperatura de 390°C, uma pressão de hidrogénio no valor de 20 bar e um tempo de residência de 60 min.

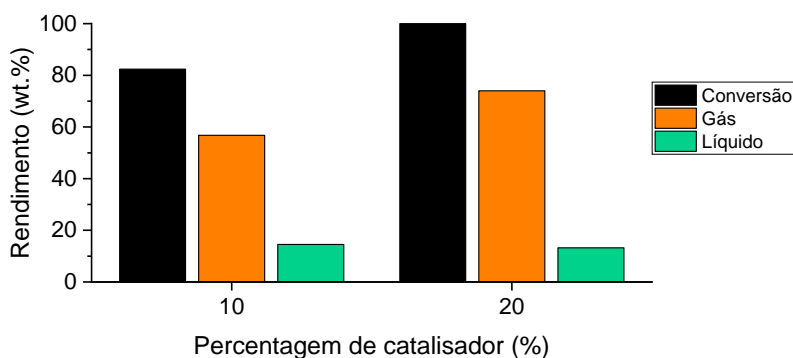


Figura 72- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Através da análise dos resultados, observa-se que este catalisador tem um comportamento muito semelhante ao HZSM-5 (11.5), uma vez que um aumento na percentagem de catalisador leva a um aumento na conversão e na produção de gás, e a uma ligeira redução na produção de compostos líquidos. Da mesma forma que para o HZSM-5 (11.5), o ensaio utilizando 20% de catalisador também originou 100% de conversão, contudo os resultados não podem ser

comparados uma vez que as temperaturas são diferentes (**Figura 72**). Um aspeto importante a ser mencionado é o fato do HUSY (15) produzir uma quantidade significativamente maior de coque, quando comparado com o HZSM-5 (11.5). Os ensaios utilizando o HZSM-5 (11.5) geraram 2.3 e 5.5% de coque, para as percentagens de 10 e 20% de catalisador, respetivamente. Sendo que para este zeólito, os resultados foram 11.1 e 12.8%, para as mesmas percentagens de catalisador. Novamente, estes resultados não são totalmente comparáveis uma vez que a temperatura do ensaio foi diferente, mas dão força à ideia de que o catalisador HUSY (15) produz mais coque do que o catalisador HZSM-5 (11.5). De referir ainda que, da mesma forma que para o zeólito HZSM-5 (11.5), apenas o ensaio utilizando 10% de catalisador HUSY (15) não conseguiu converter todo o plástico, sendo a quantidade de plástico não convertido no valor 17.6%, para este ensaio.

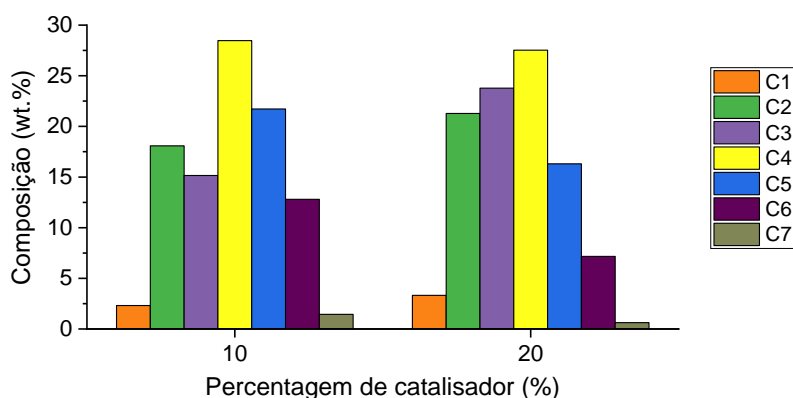


Figura 73- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise aos produtos gasosos permite concluir que um aumento na percentagem deste catalisador levou a um desvio dos produtos gasosos no sentido dos mais leves. Esta tendência é contrária aquela obtida para o HZSM-5 (11.5) (**Figura 73**).

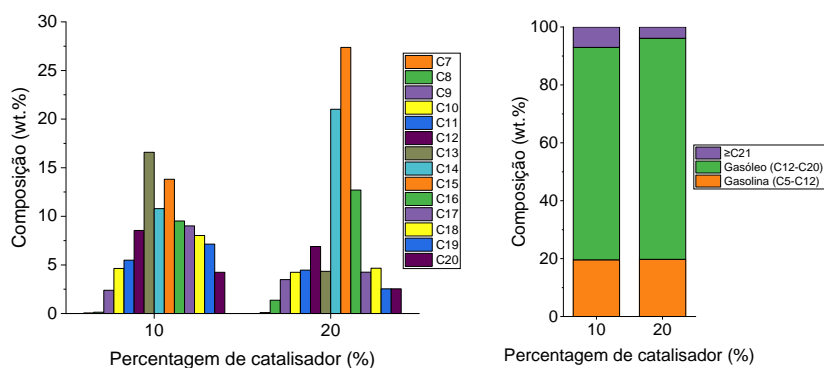


Figura 74- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Através da análise dos cromatogramas dos produtos líquidos, observa-se que a composição do líquido é bastante semelhante nos dois ensaios (**Figura 74**).

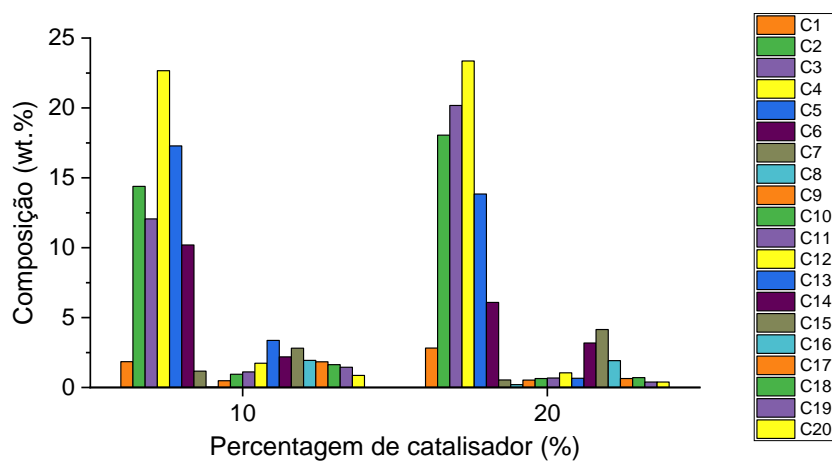


Figura 75- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função da percentagem de catalisador [HUSY (15)]. 390°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.2. Catalisador bifuncional

3.2.2.1. Influência da adição de níquel

Primeiramente foram feitos ensaios para averiguar qual a influência da adição do metal na conversão e composição dos produtos da reação. Para esta análise foram utilizados 3 zeólitos diferentes [HZSM-5 (11.5), HUSY (15) e HBETA (12.5)], impregnados com 5% de níquel na sua forma metálica (Ni^0).

➤ HZSM-5 (11.5)

Os ensaios utilizando HZSM-5 (11.5) foram realizados com 20% de catalisador, a 260°C, 20 bar de H_2 e com um tempo de residência de 60 min.

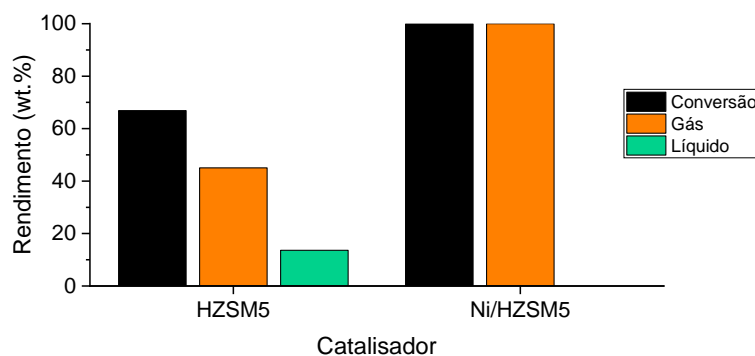


Figura 76- Conversão e rendimento das frações com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados mostram que a adição do níquel levou a um aumento na conversão de 67 para 100% (**Figura 76**). Isto faz sentido, uma vez que, como dito anteriormente, a fonte metálica muda o mecanismo da reação, promovendo reações de desidrogenação e permitindo a formação de olefinas intermediárias, que são facilmente convertidas em carbocatiões. No caso de catalisadores monofuncionais, estes intermediários não são formados, o que provavelmente dificulta a formação do carbocatião, resultando numa menor taxa de hidrocracking, traduzida na conversão da reação.^[22]

A fonte metálica também é espectável que tenha um impacto significativo na redução da formação de coque, através das reações de desidrogenação/hidrogenação promovidas pelo níquel.^[22]

De facto, a adição do metal fez com que os produtos da reação passassem a ser todos gasosos, eliminando assim a formação de coque e o plástico não convertido, já que o ensaio sem níquel originou 33.1% de plástico não convertido e 8.2% de coque. Isto permite concluir que o metal tem uma influência significativa na performance deste catalisador.

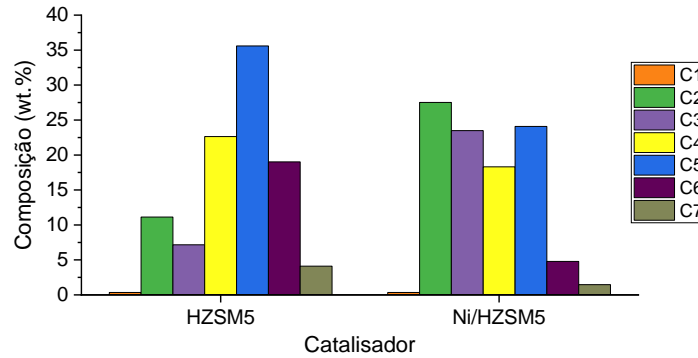


Figura 77- Composição dos produtos gasosos com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Com a adição do metal, a distribuição de produtos mostra uma maior produção de compostos mais leves, como C₂ e C₃ e uma menor produção de compostos mais pesados, nomeadamente C₄, C₅, C₆ e C₇ (**Figura 77**). Esta redução na produção de compostos mais pesados é provavelmente devida ao aumento da taxa de hidrocracking, provocada pela presença do metal. Isto porque quanto maior for a velocidade do hidrocracking, maior é a velocidade de quebra das ligações dos compostos mais pesados para originar produtos mais leves.

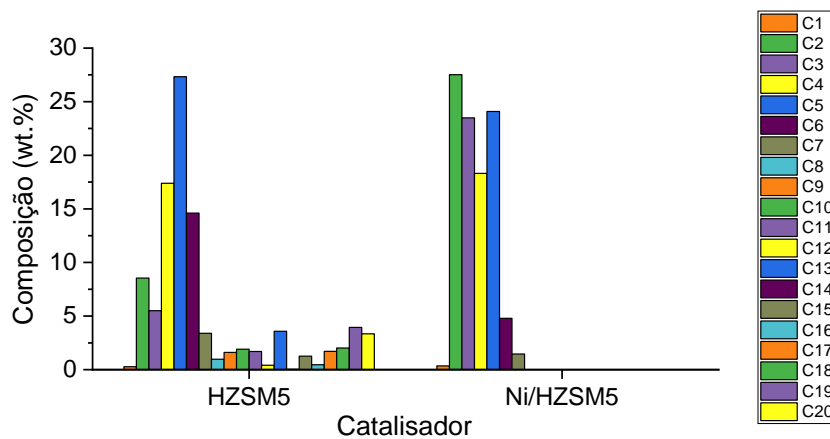


Figura 78- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

➤ **HUSY (15)**

Os ensaios utilizando HUSY (15) foram realizados com 20% de catalisador, a 300°C, 20 bar de hidrogénio e com um tempo de residência de 60 min.

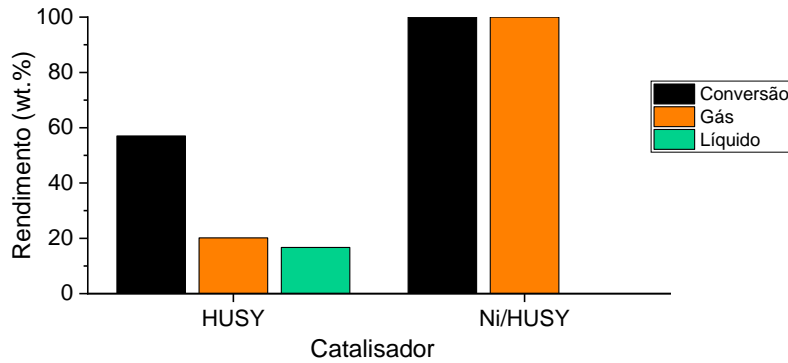


Figura 79- Conversão e rendimento das frações com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

De forma idêntica ao HZSM-5 (11.5), os resultados para o HUSY (15) mostram que a adição do níquel tem um efeito bastante significativo na conversão da reação, uma vez que esta aumentou de 57 para 100%, com a adição do metal (**Figura 79**). Para além disso, enquanto que o ensaio sem metal originou 42.3% de plástico não convertido e 20.1% de coque, o ensaio com níquel apenas originou produtos gasosos.

Akah et. al. realizaram ensaios comparativos entre o hidrocracking de HDPE utilizando HUSY e Pt/USY. Os resultados mostraram também que a adição do metal levou a um aumento na produção de gás e a uma diminuição significativa na formação de coque.^[35]

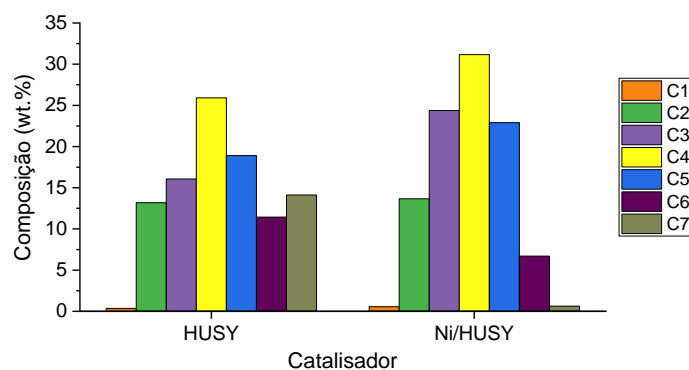


Figura 80- Composição dos produtos gasosos com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

No caso do HUSY (15), a adição de metal parece estreitar a distribuição de produtos gasosos, sendo que esta passou a ser dominada por produtos C₃, C₄ e C₅ (**Figura 80**).

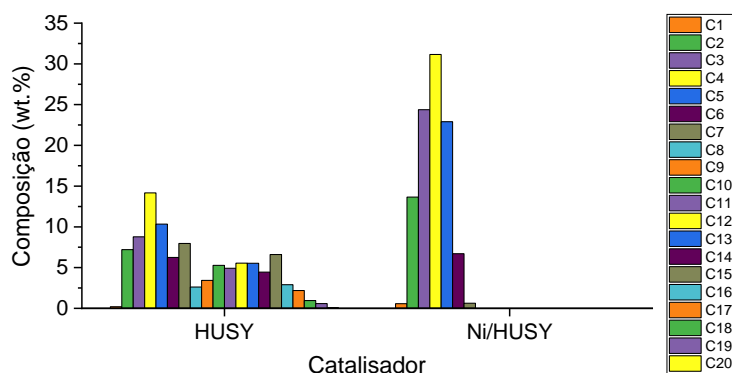


Figura 81- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) com a introdução do níquel. 20% de catalisador [HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Através da análise do gráfico com a composição dos produtos líquidos e gasosos é possível verificar que a adição do níquel levou a um desvio da distribuição de produtos no sentido dos mais leves (**Figura 81**).

➤ **HBETA (12.5)**

Por fim, foram feitos ensaios para avaliar o efeito da adição de metal no catalisador HBETA (12.5). Os ensaios utilizaram 20% de catalisador e foram realizados a 260°C, 20 bar de H₂ e com um tempo de residência de 60 min.

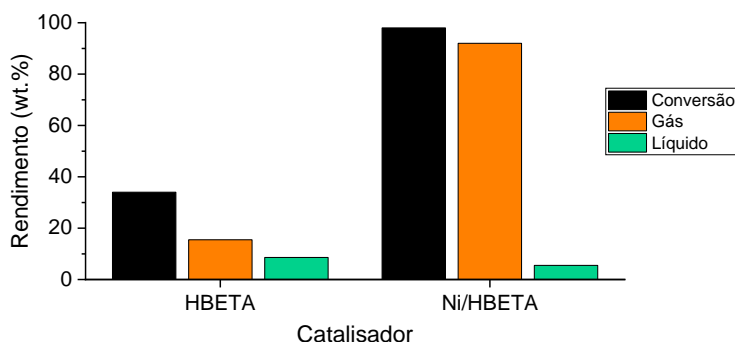


Figura 82- Conversão e rendimento das frações com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Da mesma forma que para os catalisadores anteriores, verifica-se que a adição do níquel ao catalisador HBETA (12.5) resulta numa melhoria significativa na conversão de reação. No caso deste sistema catalítico, a conversão aumentou de 34 para 98% com a adição do níquel (**Figura 82**). Para além disso, a adição do metal permitiu aumentar substancialmente a produção de gás

e diminuir a quantidade de produtos líquidos, plástico não convertido e coque. Mais precisamente, a quantidade de plástico não convertido baixou de 65.8 para 2.4% e o coque passou de 10.1 para 0% com a adição do níquel.

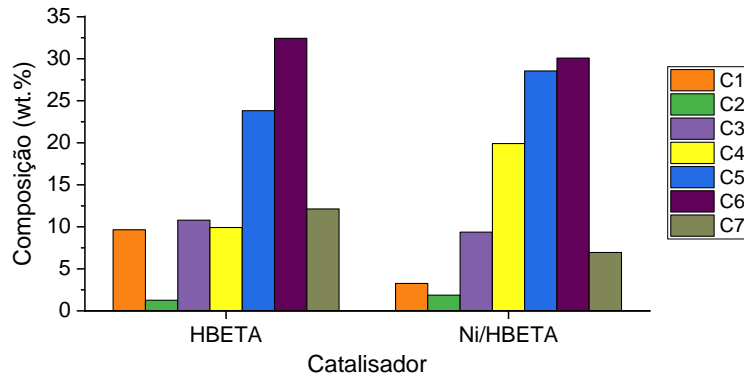


Figura 83- Composição dos produtos gasosos com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Assim como para os restantes catalisadores, a adição do metal estreitou a distribuição de produtos gasosos. Também é possível ver uma diminuição substancial na quantidade de gases C₁ (Figura 83).

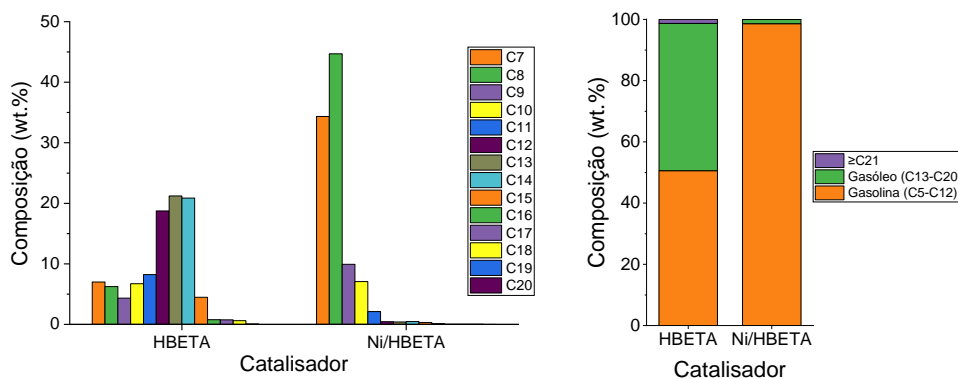


Figura 84- Composição dos produtos líquidos com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Da mesma forma que para os produtos gasosos, a adição do níquel ao HBETA (12.5) levou a um estreitamento da distribuição de produtos líquidos, passando esta a ser dominada por C₇ e C₈. Por este motivo, a quantidade de produtos na gama da gasolina aumentou significativamente. Por outro lado, os produtos na gama do gasóleo são quase inexistentes no ensaio com metal (Figura 84).

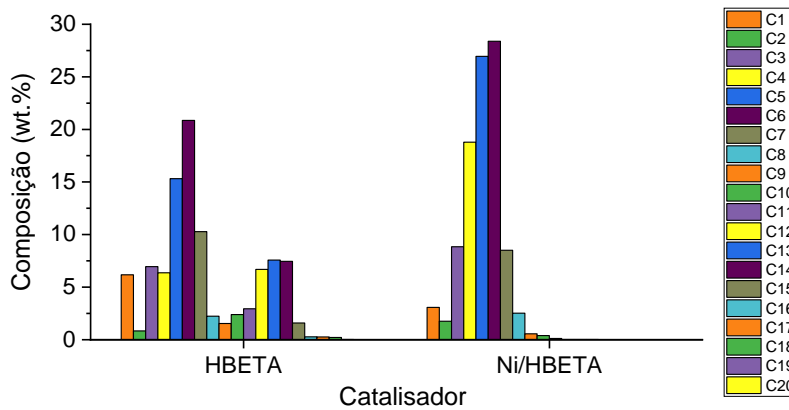


Figura 85- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) com a adição do níquel. 20% de catalisador [HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.2.2. Influência da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura no hidrocracking de HDPE com catalisador bifuncional, utilizou-se o catalisador Ni/HUSY (15). Os ensaios foram realizados com 20% de catalisador, à pressão de hidrogénio de 20 bar e com um tempo de residência de 60 min. Foi feito um ensaio a 260°C e outro a 300°C. A percentagem de níquel no catalisador foi de 5%.

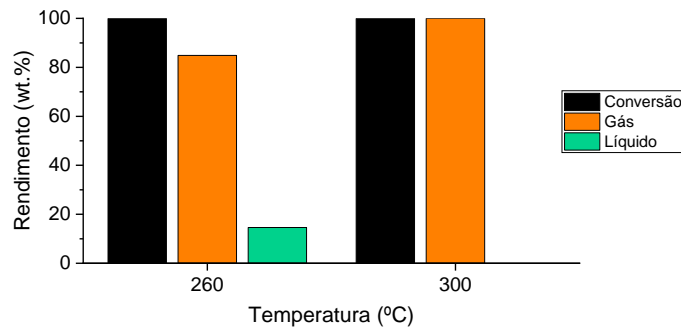


Figura 86- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

O aumento da temperatura não teve qualquer impacto na conversão da reação, uma vez que ambos os ensaios obtiveram 100% de conversão. Contudo, na distribuição de produtos observa-se que o aumento da temperatura de 260 para 300°C levou a que apenas se formassem produtos gasosos (**Figura 86**). Nenhum dos ensaios realizados nestas condições originou plástico não convertido e apenas aquele realizado à temperatura mais baixa levou à produção de coque (0.5%).

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por diversos autores. Akah et. al. realizaram ensaios com Pt/USY e observaram que um aumento na temperatura da reação levou a um aumento na conversão e na quantidade de gás produzido, assim como a uma diminuição na formação de coque.^[35] Para além destes, outros autores chegaram às mesmas conclusões, no que diz respeito à conversão e à produção de gás no hidrocracking de plásticos com um catalisador bifuncional.^{[36][39][41][44]}

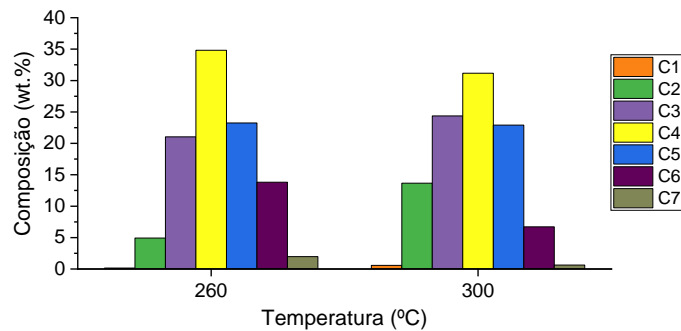


Figura 87- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados à análise do gás permitem concluir que o aumento da temperatura levou a um deslocamento da distribuição de produtos no sentido dos produtos mais leves (**Figura 87**). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por diversos autores no hidrocracking de plástico com catalisadores bifuncionais.^{[35][41]}

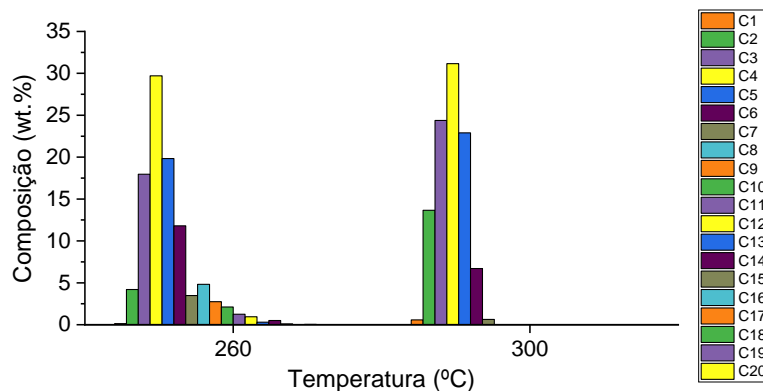


Figura 88- Composição dos produtos líquidos e sólidos (C₁-C₂₀) em função da temperatura. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.2.3. Influência do tempo de residência

De seguida, foi feita uma avaliação à influência do tempo de residência no hidrocracking de HDPE com catalisadores bifuncionais. Esta análise foi efetuada para 3 catalisadores bifuncionais: Ni/HZSM-5 (11.5), Ni/HUSY (15) e Ni/HBETA (12.5). Todos os catalisadores utilizados tinham uma percentagem de níquel de 5%. Os ensaios foram todos realizados com 20% de catalisador, a 260°C e à pressão de H₂ de 20 bar. Para cada catalisador foram feitos dois ensaios, um com a duração de 15 minutos e outro com 60 min.

➤ Ni/HZSM-5 (11.5)

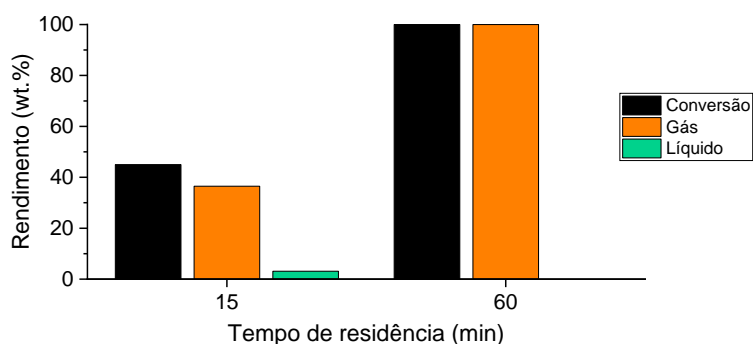


Figura 89- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar.

Como é possível verificar, o aumento no tempo de residência levou a um aumento da conversão de 45 para 100% (**Figura 89**). Para além disso, se por um lado o ensaio a 60 min apenas originou gás, o que foi realizado com um menor tempo de residência originou 5.3% de coque e 55.1% de plástico não convertido. Diversos outros na literatura também um comportamento semelhante no que toca à conversão e formação de gás, para o hidrocracking de plástico com catalisadores bifuncionais.^{[36][39][41][47]}

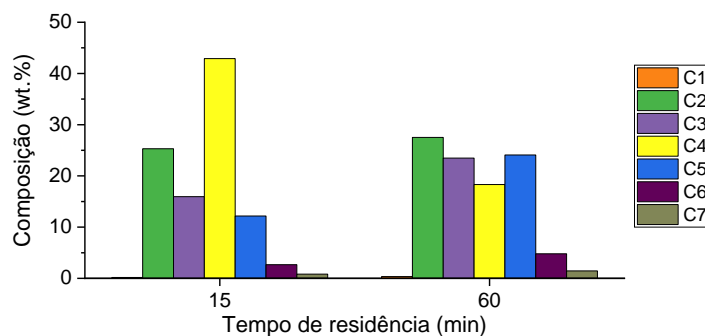


Figura 90- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar.

Na **Figura 90** é possível observar os resultados da composição da fração gasosa neste ensaio. Autores na literatura observaram que um aumento no tempo de residência leva a um desvio dos produtos gasosos no sentido dos mais leves.^[41]

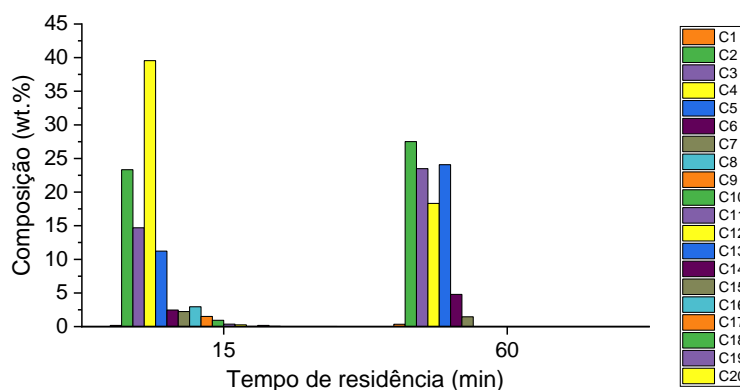


Figura 91- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar.

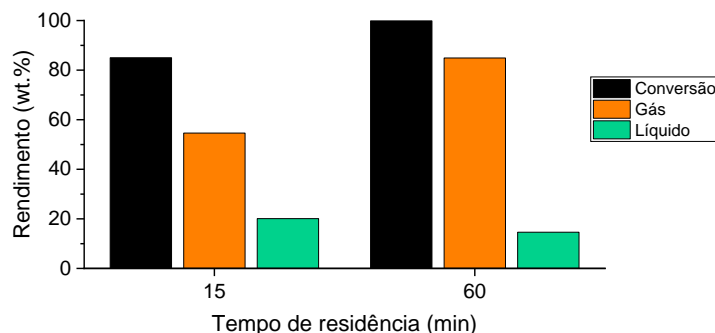
➤ **Ni/HUSY (15)**

Figura 92- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Assim como para o sistema anterior, os resultados para o Ni/HUSY (15) mostram que a conversão e a quantidade de produtos gasosos aumentam com o aumento do tempo de residência. Adicionalmente, a quantidade de líquido reduziu ligeiramente (**Figura 92**).

Ao contrário do que aconteceu nos ensaios sem metal, onde o HZSM-5 (11.5) obteve maior conversão que o HUSY (15), nos ensaios com níquel e com 15 minutos de tempo de residência, observa-se que o Ni/HUSY (15) obteve maior conversão (85%) do que o Ni/HZSM-5 (11.5) (45%). A explicação pode estar na acessibilidade dos poros, uma vez que apesar do HUSY (15) possuir uma menor acidez, as suas cavidades conferem-lhe uma maior acessibilidade. A presença do metal pode levar a que uma boa acessibilidade seja mais importante que uma elevada acidez dos centros ativos, uma vez que uma parte das partículas metálicas se encontram dentro dos poros do zeólito.

De referir ainda que, se por um lado o ensaio a 15 min originou 10.7% de coque e 14.6% de plástico não convertido, o ensaio a 60 min apenas produziu 0.5% de coque, sendo que todo o plástico foi convertido. A comparação do ensaio do Ni/HUSY (15) a 15 min com o Ni/HZSM-5 (11.5), com o mesmo tempo de residência, mostra que a percentagem de coque produzido neste primeiro catalisador é cerca do dobro daquela obtida com o Ni/HZSM-5 (11.5). Isto está de acordo com os resultados obtidos anteriormente que apontam para que o zeólito HUSY (15) leve a uma maior produção de coque que o HZSM-5 (11.5).

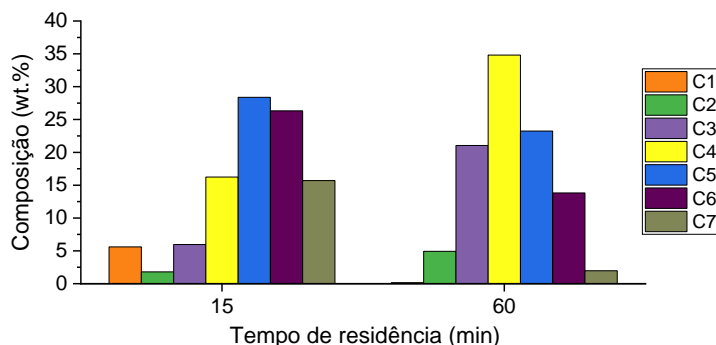


Figura 93- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

O aumento do tempo de residência parece, por um lado, estreitar a gama de produtos gasosos, e por outro, deslocar a sua distribuição no sentido dos produtos mais leves (**Figura 93**), o que está de acordo com alguns autores.^[41]

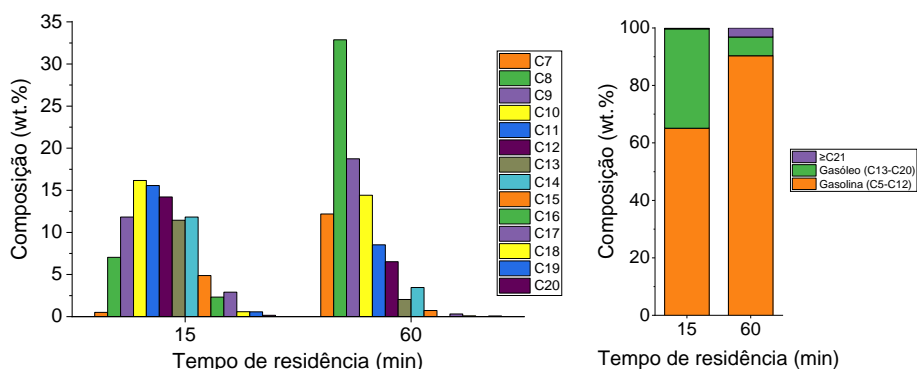


Figura 94- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

A análise aos produtos líquidos mostra também um estreitamento e um deslocamento da distribuição de produtos no sentido dos mais voláteis. Um aspeto que comprova isso é o aumento dos produtos na gama da gasolina e a diminuição daqueles que caem na gama do gasóleo (**Figura 94**).

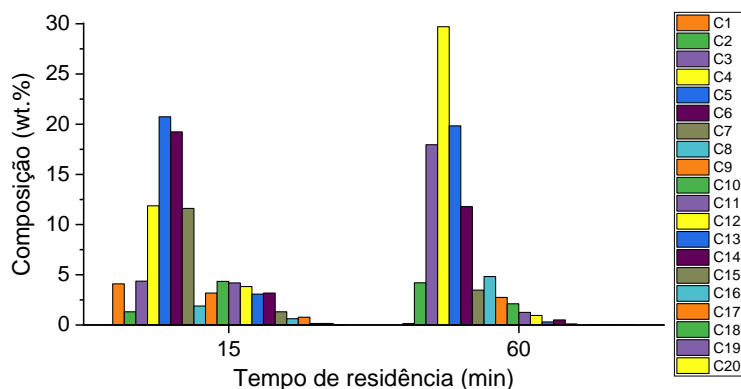


Figura 95- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

➤ **Ni/HBETA (12.5)**

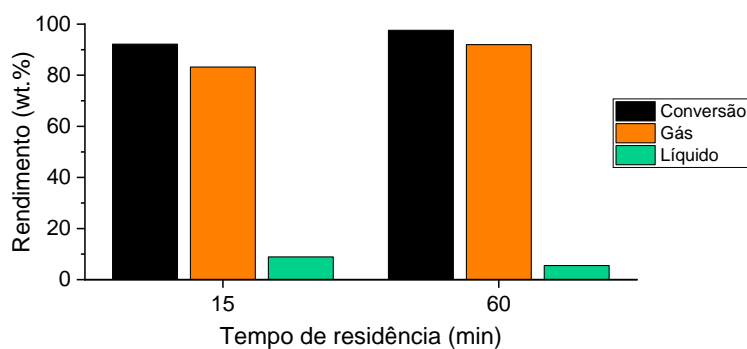


Figura 96- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Os ensaios utilizando Ni/HBETA (12.5) mostram que, quer a conversão da reação quer a percentagem de produtos gasosos, aumentaram ligeiramente com o aumento do tempo de residência. Já a percentagem de produtos líquidos diminuiu, também de forma ligeira (**Figura 96**). Para além disso, nenhum dos ensaios gerou coque, tendo apenas se observado uma diminuição na percentagem de plástico não convertido de 7.9 para 2.5% com o aumento deste parâmetro reacional.

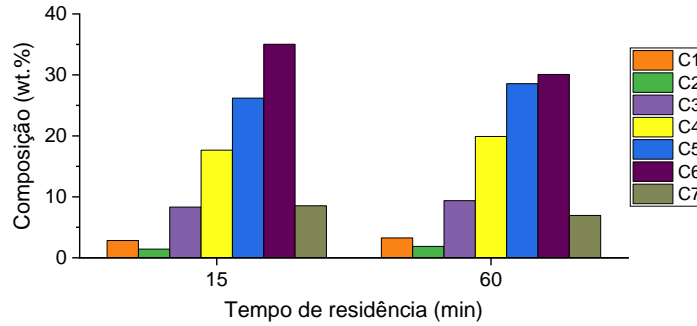


Figura 97- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

A distribuição de produtos gasosos foi semelhante nos dois ensaios, apenas se observou uma redução na quantidade de produtos C₆ (**Figura 97**).

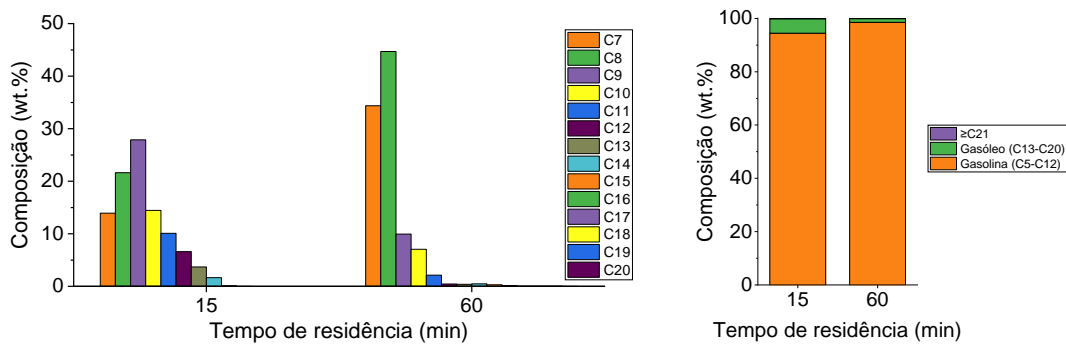


Figura 98- Composição dos produtos líquidos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Já a análise ao líquido mostrou um comportamento semelhante ao Ni/HUSY (15), uma vez que o aumento do tempo de residência levou a um estreitamento da distribuição de produtos e a um deslocamento da mesma no sentido dos produtos mais leves (**Figura 98**).

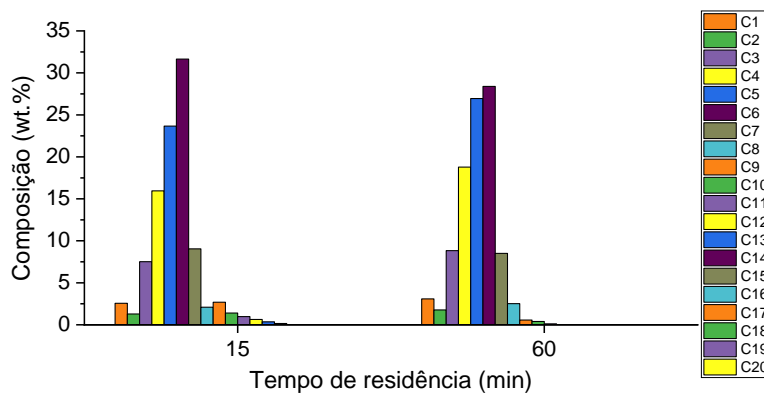


Figura 99- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HBETA (12.5)], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

3.2.2.4. Influência da percentagem de níquel

O último parâmetro a analisar foi a percentagem de níquel do catalisador bifuncional. Para isso, foram realizados 3 ensaios utilizando 20% de catalisador, a 260°C, 20 bar de H₂ e com um tempo de residência de 15 min. O catalisador utilizado foi o zeólito HUSY (15) impregnado com 2, 5 e 10% de níquel.

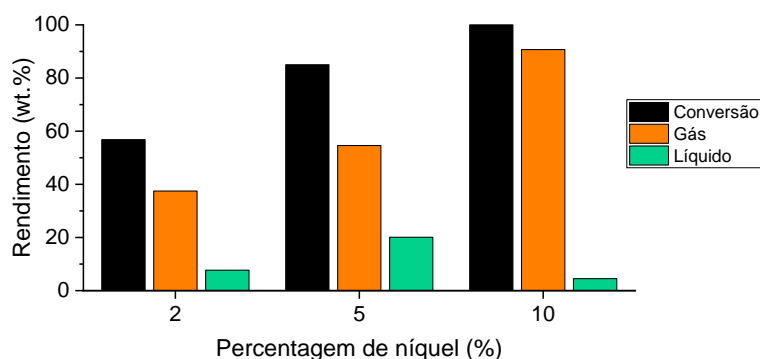


Figura 100- Conversão e rendimento das frações em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.

Os resultados mostraram que um aumento na percentagem de níquel levou a um aumento na conversão da reação e na percentagem de gás formado (**Figura 100**).

Venkatesh et. al., também chegaram a conclusões semelhantes no hidrocracking de n-C₁₆. Estes autores utilizaram o catalisador ZrO₂/WO₃ impregnado com 0.2, 0.5, 1, 2 e 5% de platina. Os seus resultados mostram também que a conversão da reação aumenta com o aumento da percentagem do metal.^[41]

Contudo, existem autores que apontam uma diminuição na produção de gás, o que vai contra os resultados apresentados.^{[35][44]}

Observou-se ainda uma diminuição na quantidade de plástico não convertido e no coque formado, com o aumento da percentagem de níquel. No caso do plástico não convertido, os valores obtidos foram: 43.1, 14.6 e 0% para 2, 5 e 10% de níquel, respetivamente. Já para o caso do coque, obtiveram-se os valores de 11.7, 10.7 e 4.8%, para 2, 5 e 10% de níquel, respetivamente.

Para os produtos líquidos não foi possível ver uma tendência, uma vez que o ensaio que possui maior percentagem de líquido é o realizado com 5% de níquel (23.5%). Isto pode estar relacionado com a composição de gás e sólido, uma vez que com o aumento da percentagem

de níquel, a quantidade de produtos sólidos diminui, sendo convertida a produtos líquidos e posteriormente a gasosos.

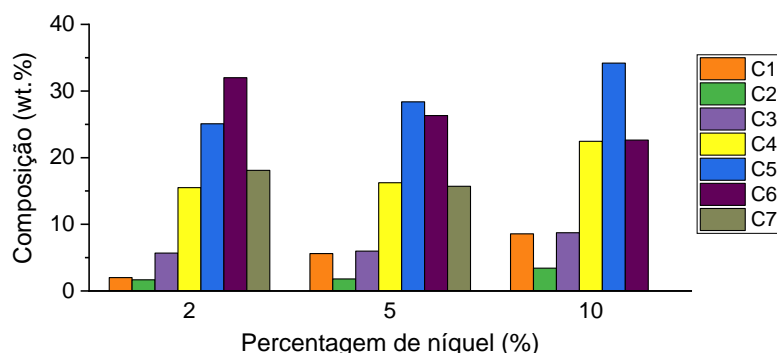


Figura 101- Composição dos produtos gasosos em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.

A partir da análise dos produtos gasosos, é possível concluir que o aumento da percentagem de níquel levou a um desvio da distribuição de produtos no sentido dos mais leves. É possível verificar claramente um aumento da percentagem de C₁, C₂, C₃, C₄ e C₅, e uma diminuição de compostos C₆ e C₇ (Figura 101). O aumento do CH₄ poderá estar relacionado com a aglomeração das partículas de níquel (sinterização), uma vez o número de partículas metálicas aumenta com a percentagem de níquel no catalisador. Esta aglomeração favorece a hidrogenólise, que leva à formação de metano.

Venkatesh et. al. e outros autores também verificaram que o aumento deste parâmetro leva a um deslocamento dos produtos no sentido dos mais leves, no hidrocracking de plásticos com catalisadores bifuncionais.^{[41][44]}

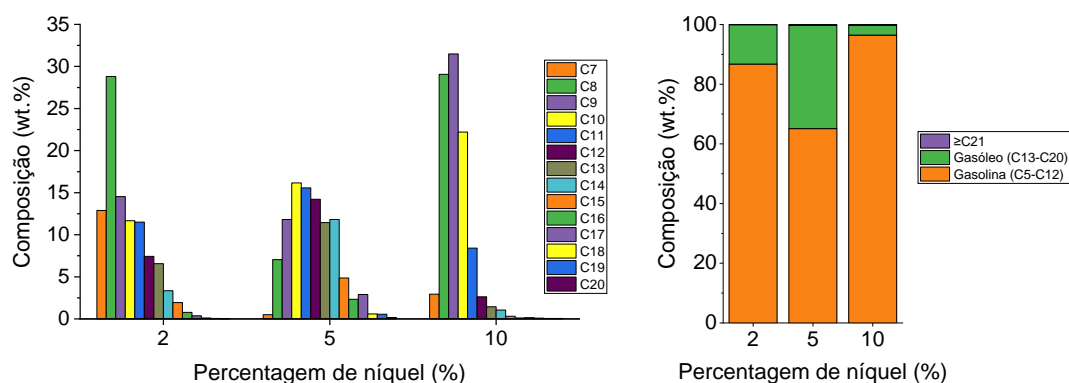


Figura 102- Composição dos produtos líquidos em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 15 min.

A análise aos cromatogramas do líquido mostram que o ensaio que produziu mais compostos na gama da gasolina foi o realizado com 10% de níquel. Por outro lado, aquele que originou

maior percentagem de compostos da gama do gasóleo foi o realizado com 5% de níquel (**Figura 102**). Esta tendência de desvio dos produtos no sentido dos mais voláteis está de acordo com os resultados de alguns autores.^{[35][41]}

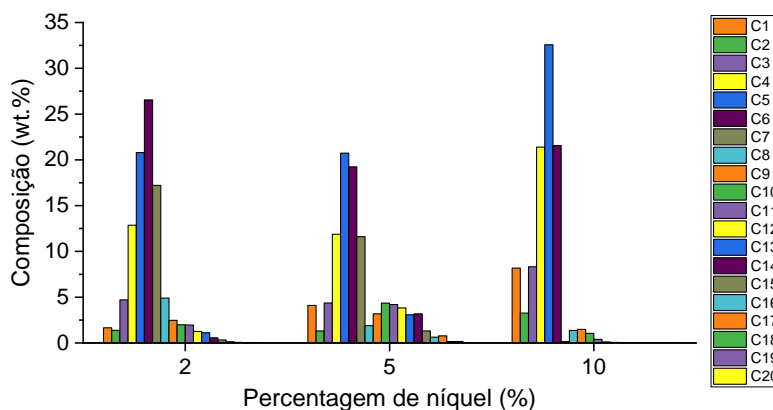


Figura 103- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C_1 - C_{20}) em função da percentagem de níquel. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 260°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 15 min.

Através da **Figura 103**, é possível verificar que com 2% de níquel, a distribuição de produtos está centrada no C_6 , no ensaio com 5% passa a estar centrada no C_5 e C_6 , e no ensaio com 10% de níquel, a distribuição centra-se principalmente no C_5 . Isto sustenta a ideia de que um aumento na percentagem de níquel leva a um desvio da distribuição de produtos no sentido dos mais voláteis.

3.2.2.5. Ciclos de reutilização

Durante a degradação catalítica do HDPE, ocorre a formação de produtos carbonados indesejáveis, que são depois acumulados na superfície do catalisador. Estes produtos são responsáveis pela desativação dos catalisadores e, por consequência, pelo rápido declínio da sua atividade catalítica.[22] Desta forma, é necessária a recolha de informações acerca da possibilidade de reutilização destes catalisadores, para futuras aplicações em instalações industriais.

Foram então realizados ciclos de reutilização para determinar o comportamento do catalisador à medida que este é reutilizado entre ensaios. Para isso foram realizados ensaios para dois catalisadores bifuncionais: Ni/HZSM-5 (11.5) e Ni/HUSY (15). Cada catalisador passou por 4 ensaios às mesmas condições. Após o primeiro ensaio (Cat. Fresco), o catalisador é diretamente

reutilizado no próximo ciclo, sendo acrescentada uma quantidade proporcional de polímero, de maneira a serem atingidos 20% de catalisador. Este processo foi repetido 3 vezes. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 300°C, a 20 bar de H₂ e com um tempo de residência de 60 min. Para o primeiro ensaio (catalisador fresco), a massa de catalisador + polímero utilizada foi de 3g, de forma a compensar a quantidade de produto que é perdida nas análises de caracterização do catalisador.

➤ **Ni/HZSM-5 (11.5)**

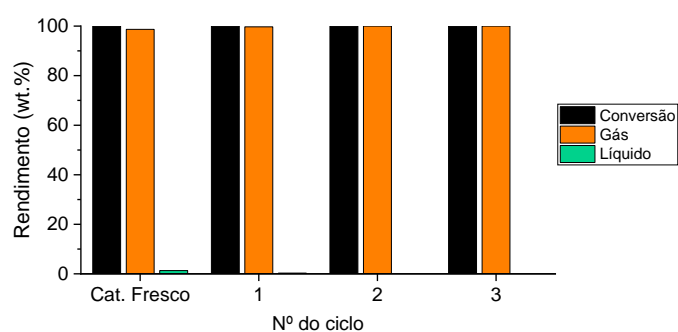


Figura 104- Conversão e rendimento das frações em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados para o Ni/HZSM-5 (11.5) mostram que, em todos os ciclos de reutilização, a conversão foi de 100%. Por outro lado, a percentagem de gás presente nos produtos aumentou ligeiramente com o número do ciclo, sendo que no ciclo 2 e 3, este valor foi mesmo de 100% (Figura 104). Em nenhum dos ciclos foi possível observar a formação de coque.

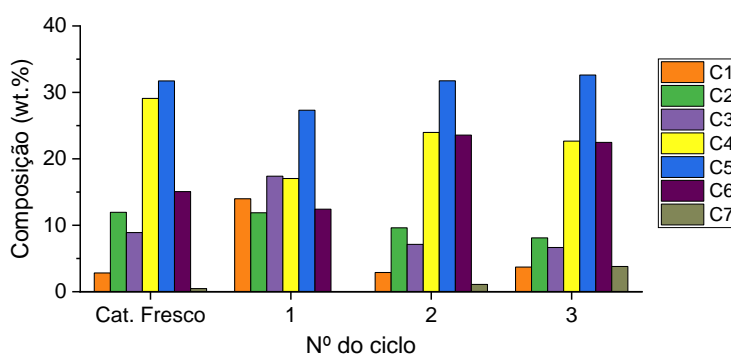


Figura 105- Composição dos produtos gasosos em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise aos cromatogramas do gás permitiu concluir que após a primeira reutilização, o catalisador regenerado tende a produzir produtos cada vez mais pesados, uma vez que a quantidade de C₄, C₅, C₆ e C₇ parecem aumentar com a quantidade de vezes que o catalisador é reutilizado (**Figura 105**).

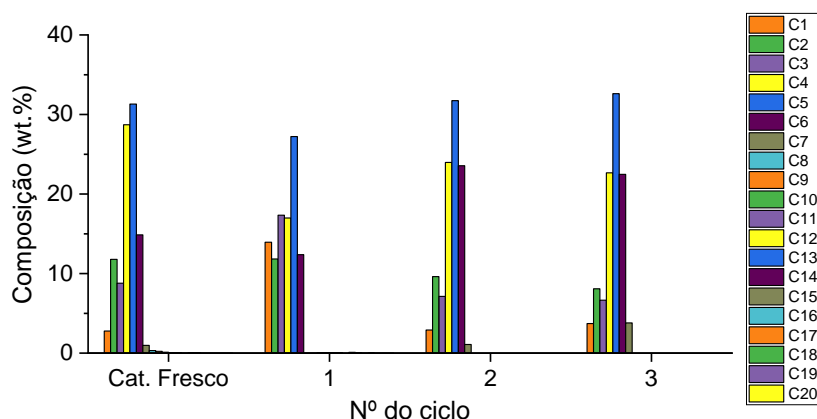


Figura 106- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (11.5)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

➤ **Ni/HUSY (15)**

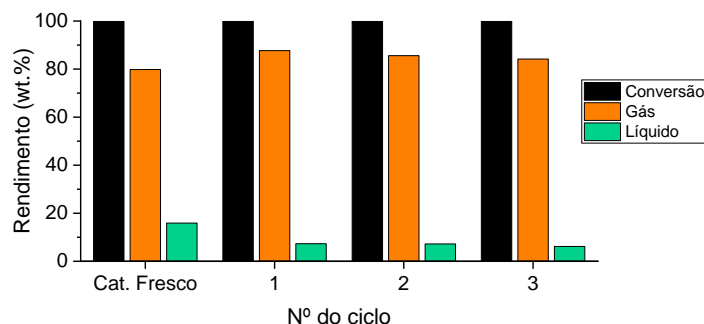


Figura 107- Conversão e rendimento das frações em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

No que diz respeito ao catalisador Ni/HUSY (15), verifica-se que a conversão da reação se mantém constante nos diversos ensaios e que a produção de produtos gasosos parece aumentar (ligeiramente) com o número do ciclo (**Figura 107**). De forma semelhante ao sistema catalítico anterior, nos ensaios relativos ao Ni/HUSY (15) não se verificou a presença de plástico não convertido no fim da reação. Por outro lado, verificou-se que a produção de coque aumentou

com o nº do ciclo. Os valores obtidos foram 4.3, 5, 7.2 e 9.6 para o catalisador fresco, ciclo 1, ciclo 2 e ciclo 3, respetivamente.

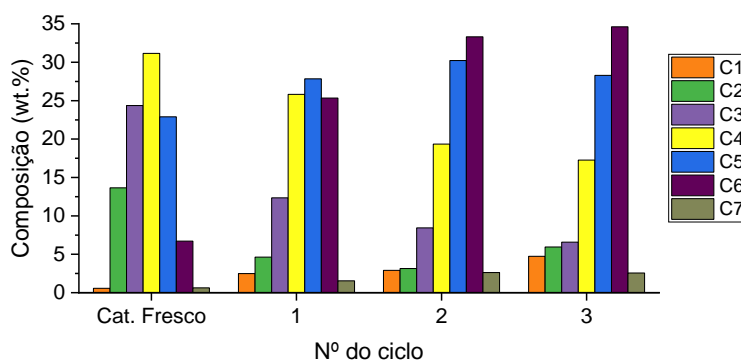


Figura 108- Composição dos produtos gasosos em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Apesar da conversão se manter nos 100%, é possível verificar que à medida que o catalisador é reutilizado, os produtos da reação tendem a ser mais pesados, uma vez que o catalisador deixa de conseguir “partir” as moléculas mais pesadas. Isto mostra uma redução na velocidade de cracking, uma vez que o número de reações sucessivas que ocorrem, vão reduzindo à medida que o catalisador é reutilizado (**Figura 108**).

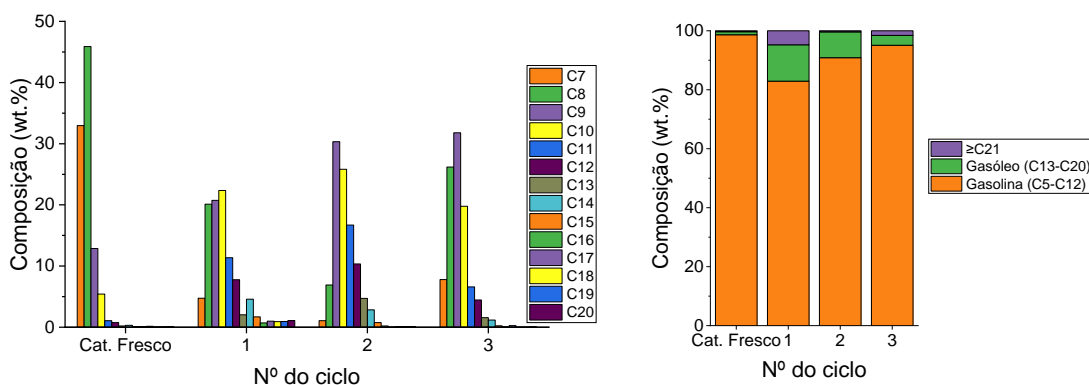


Figura 109- Composição dos produtos líquidos em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Em relação à seletividade da reação, é possível observar que após o primeiro ciclo, a fração de gasolina aumentou com o número do ciclo, enquanto que a de gasóleo diminuiu (**Figura 109**).

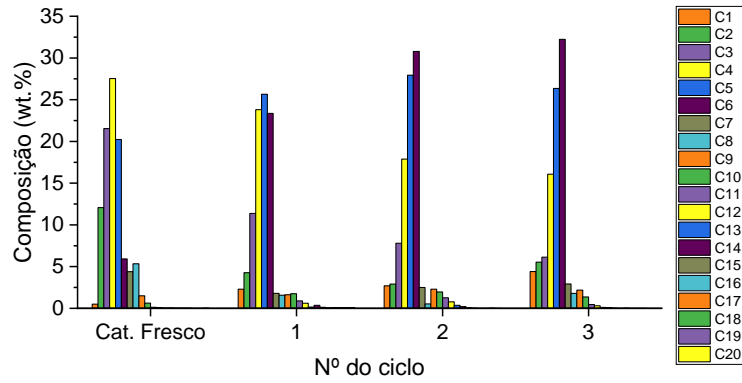


Figura 110- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função da nº do ciclo. 20% de catalisador [Ni/HUSY (15)], 5% de níquel, 300°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.3. HZSM-5 (9) modificado

Neste capítulo serão apresentados os resultados para o catalisador HZSM-5 (9) que foi modificado de forma a aumentar a sua porosidade. Nos gráficos apresentados, a designação HZSM-5 MESO é referente a este mesmo catalisador.

3.2.3.1. Influência do tipo de catalisador

Primeiramente realizou-se uma comparação entre o catalisador HZSM-5 original e o modificado, cuja razão Si/Al foi alterada de 11.5 para 9. Para ambos os zeólitos, realizou-se um ensaio a 260°C, 20 bar de H₂ e com um tempo de residência de 60 min. A percentagem de catalisador utilizada foi de 20%.

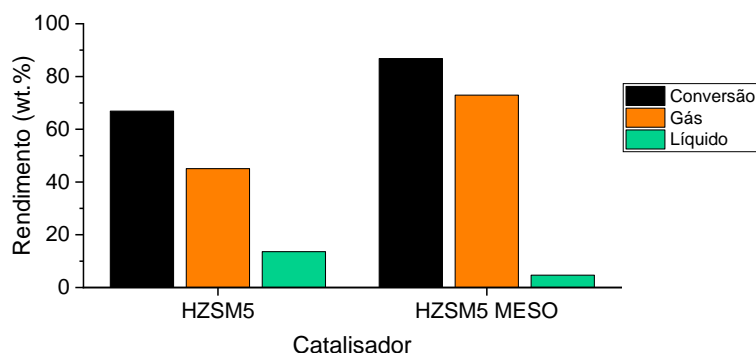


Figura 111- Conversão e rendimento das frações em função do tipo de catalisador [HZSM-5 (9) modificado]. 20% de catalisador, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Como se pode observar, a introdução de mais mesoporos no zeólito HZSM-5 levou a um aumento na conversão da reação e na produção de produtos gasosos. Já nos produtos líquidos, a tendência foi contrária (**Figura 111**). Este aumento na performance do catalisador pode estar relacionado com a acessibilidade dos poros, que foi melhorada no novo zeólito HZSM-5.

Para além disso, verificou-se o zeólito HZSM-5 (9) modificado (HZSM-5 MESO) originou menor quantidade de plástico não convertido (13.1%), quando comparado com o zeólito HZSM-5 original (33.1%). Quanto ao coque, observou-se uma produção semelhante (8.2 e 9.2% para os zeólitos HZSM-5 e HZSM-5 MESO, respetivamente).

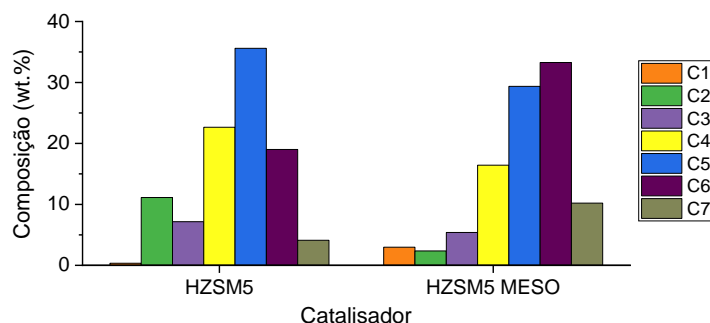


Figura 112- Composição dos produtos gasosos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Através da análise dos cromatogramas dos produtos gasosos, verificou-se que a modificação do zeólito levou a um desvio da distribuição de produtos gasosos no sentido dos mais pesados. A distribuição, que estava centrada no C₅, passou a estar centrada nos compostos C₆ (**Figura 112**).

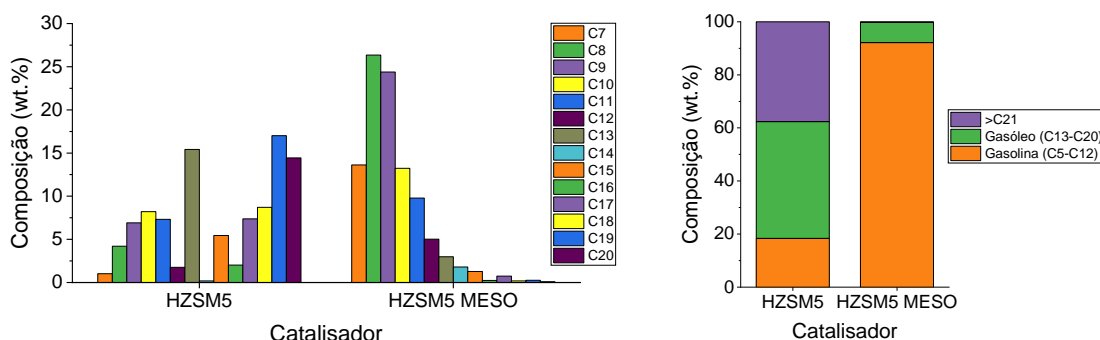


Figura 113- Composição dos produtos líquidos em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A introdução de mesoporosidade no zeólito HZSM-5 levou também a um desvio da distribuição dos produtos líquidos no sentido dos mais voláteis. No que toca à seletividade, enquanto que no zeólito HZSM-5 original, as frações estão bem equilibradas, no caso do HZSM-5 modificado, a fração da gasolina é a mais representativa dos produtos líquidos formados (**Figura 113**).

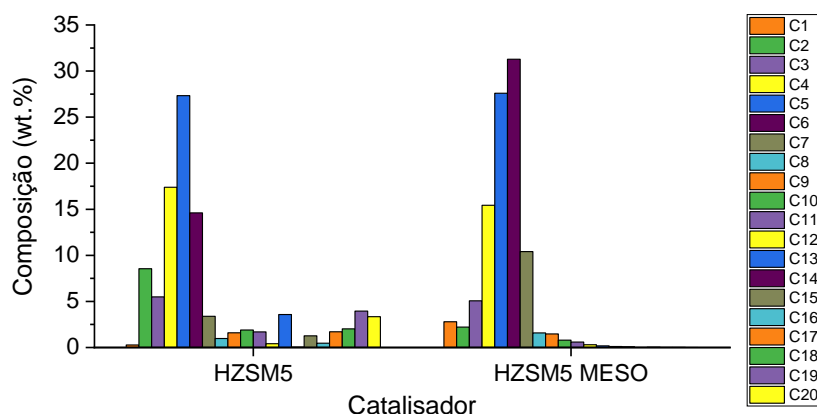


Figura 114- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tipo de catalisador. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.3.2. Influência da temperatura

Procedeu-se de seguida a uma análise da influência da temperatura da reação no hidrocracking de HDPE com o zeólito modificado. Os ensaios utilizaram 20% de catalisador HZSM-5 modificado e foram realizados a 20 bar de hidrogénio e com um tempo de residência de 60 min. As temperaturas escolhidas para os ensaios foram 260 e 300°C.

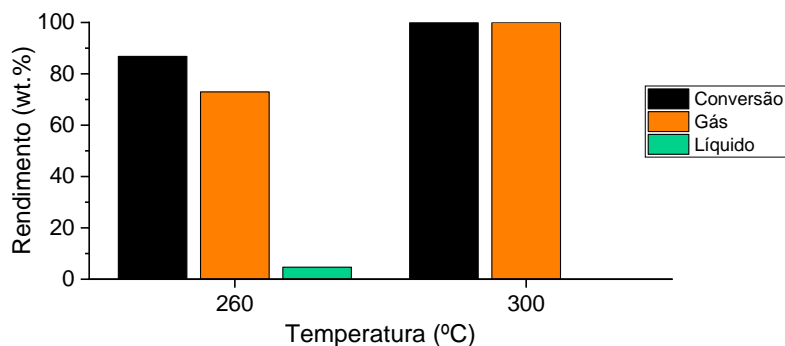


Figura 115- Conversão e rendimento das frações em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Como era esperado, o aumento na temperatura da reação levou a um aumento na conversão da reação e na produção de produtos gasosos. Sendo que a 300°C apenas se formou gás (**Figura 115**). Este aumento de temperatura eliminou também todo o plástico não convertido na temperatura mais baixa (13.1%). Para além disso, apenas o ensaio à temperatura mais baixa (260°C) originou coque (9.2%).

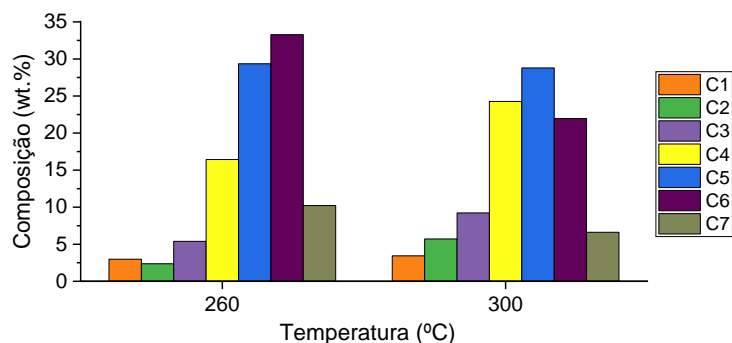


Figura 116- Composição dos produtos gasosos em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Adicionalmente, o aumento neste parâmetro reacional levou a um desvio da distribuição dos produtos gasosos no sentido dos mais voláteis. O aumento na temperatura levou a que esta distribuição, que se encontrava centrada nos compostos C_6 , passasse a centrar-se nos compostos C_5 (Figura 116).

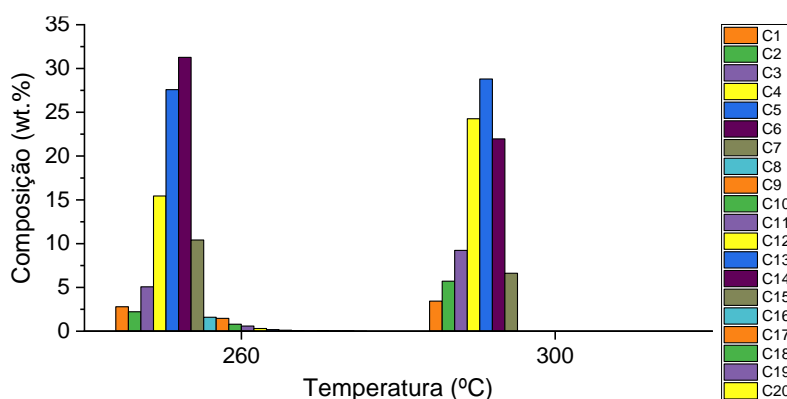


Figura 117- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C_1 - C_{20}) em função da temperatura. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.3.3. Influência da adição de níquel

De seguida estudou-se a influência da adição de níquel ao catalisador HZSM-5 (9) modificado. Os ensaios utilizaram 20% de catalisador e foram realizados a 260°C, 20 bar, com um tempo de residência de 60 min. A percentagem de níquel utilizada foi de 5%.

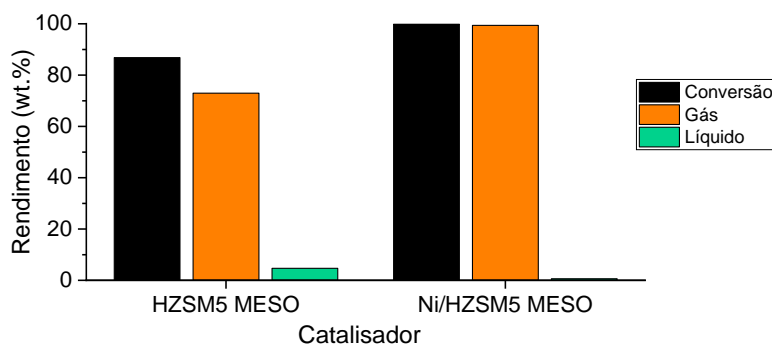


Figura 118- Conversão e rendimento das frações com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

Os resultados mostram que a adição de níquel ao catalisador HZSM-5 (9) levou a um aumento na conversão e na produção de compostos gasosos. De facto, o ensaio utilizando níquel apenas produziu produtos gasosos, o que permitiu eliminar todo o plástico não convertido produzido no ensaio com o catalisador monofuncional (**Figura 118**). Recorde-se que o ensaio utilizando HZSM-5 (9), nestas condições, tinha originado 13.1% de plástico não convertido e 9.2% de coque.

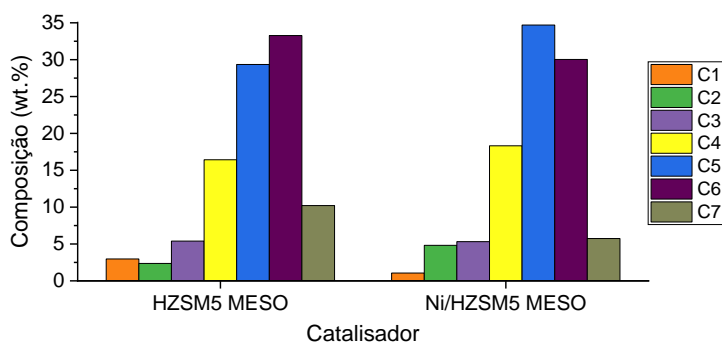


Figura 119- Composição dos produtos gasosos com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H_2 de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

A análise aos produtos gasosos mostra que a adição do metal levou a um ligeiro desvio da sua distribuição, no sentido dos compostos mais leves (**Figura 119**).

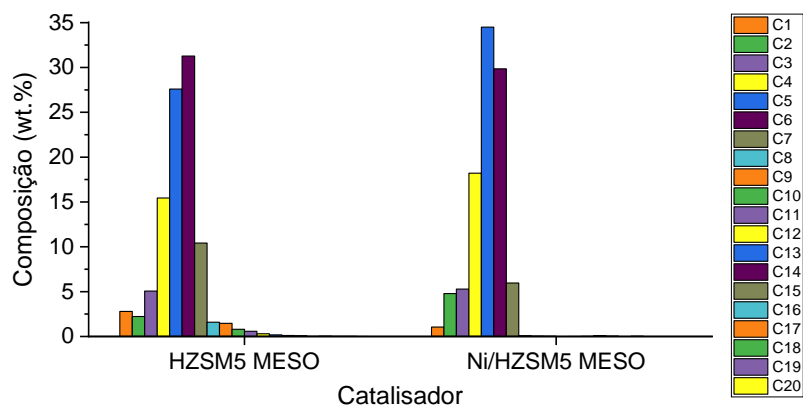


Figura 120- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) com a adição de níquel. 20% de catalisador [HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C, pressão de H₂ de 20 bar e tempo de residência de 60 min.

3.2.3.4. Influência do tempo de residência

Por fim estudou-se a influência do tempo de residência no hidrocracking de HDPE utilizando como catalisador, o HZSM-5 (9) modificado, impregnado com 5% de níquel. Os ensaios utilizam 20% de catalisador e foram realizados à temperatura de 260°C e à pressão de H₂ de 20 bar.

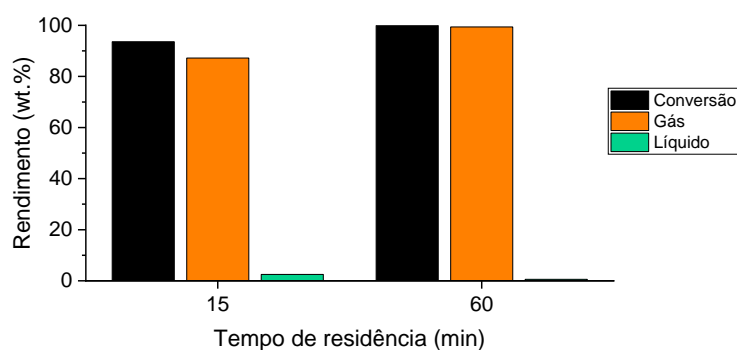


Figura 121- Conversão e rendimento das frações em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Como se pode observar, mesmo com um tempo de residência de 15 min, este sistema catalítico originou uma conversão de 94% (**Figura 121**). Este resultado mostra que este catalisador produz resultados excelentes no hidrocracking de HDPE a uma temperatura relativamente baixa para este tipo de reação. Comparando este valor com aqueles obtidos para os outros catalisadores bifuncionais estudados, Ni/HZSM-5 (11.5) (45%), Ni/HUSY (15) (85%) e Ni/HBETA (12.5) (92%), conclui-se também que este é o catalisador que apresenta melhores resultados para estas condições reacionais. Os resultados obtidos para o catalisador Ni/HZSM-5 (9) modificado

viabilizam um estudo mais aprofundado acerca das suas características e potencialidades para o hidrocracking de plástico, que poderá ser levado a cabo num trabalho futuro.

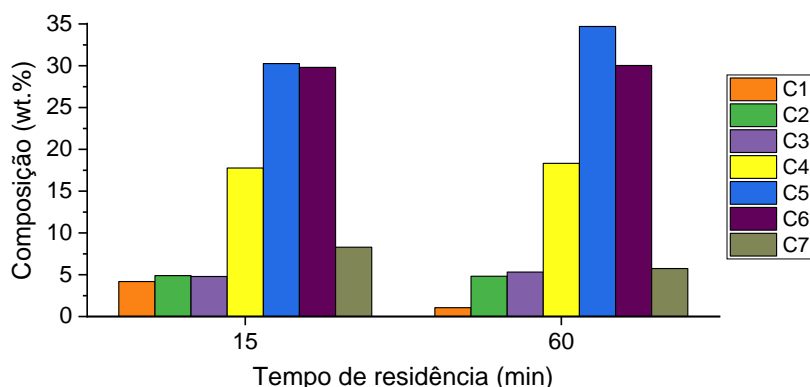


Figura 122- Composição dos produtos gasosos em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Quanto à distribuição dos produtos gasosos, não se observa uma diferença significativa entre o ensaio realizado com um tempo de residência de 15 min e aquele realizado com um tempo de 60 min (Figura 122).

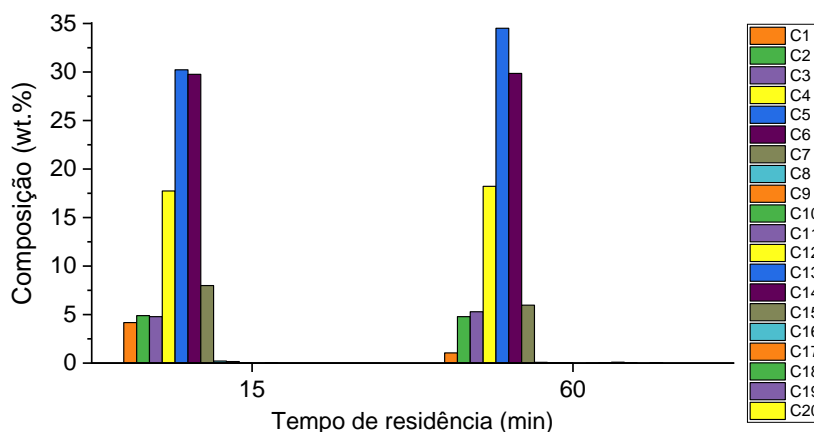


Figura 123- Composição dos produtos líquidos e gasosos (C₁-C₂₀) em função do tempo de residência. 20% de catalisador [Ni/HZSM-5 (9) modificado], 5% de níquel, 260°C e pressão de H₂ de 20 bar.

Capítulo 4- Conclusões

4.1. Conclusão

A realização deste trabalho permitiu tirar conclusões acerca da influência das condições operatórias e do catalisador no hidrocracking de HDPE. Na primeira parte do trabalho utilizaram-se 3 catalisadores monofuncionais: o HZSM-5 (11.5), o HUSY (15) e o HBETA (12.5). Foi ainda estudada a influência de algumas condições reacionais: temperatura, tempo de residência e percentagem de catalisador. Os resultados referentes a esta parte do trabalho permitem concluir o seguinte:

- Entre os três sistemas, o HBETA (12.5) e o HZSM-5 (11.5) foram os que obtiveram maior conversão e maior quantidade de produtos gasosos.
- O HUSY (15) é o catalisador que produz maior quantidade de coque.
- A conversão da reação e a produção de gás aumenta com o aumento da temperatura (para os 3 sistemas), com o aumento do tempo de reação (para o HUSY (15)) e como o aumento da percentagem de catalisador (para o HZSM-5 (11.5) e HUSY (15)).

Na segunda parte do trabalho, foram realizados ensaios para avaliar a influência da adição de níquel nos catalisadores monofuncionais anteriormente referidos. Os parâmetros reacionais estudados foram: a temperatura, o tempo de reação e a percentagem de níquel. Foram ainda realizados ciclos de reutilização para os catalisadores Ni/HZSM-5 (11.5) e Ni/HUSY (15). A partir dos resultados é possível concluir que:

- A adição de níquel levou a um aumento na conversão da reação e na produção de gás, e a uma diminuição na formação de coque, para os 3 sistemas.
- O aumento da temperatura levou a um aumento na formação de produtos gasosos e a uma diminuição na formação de coque (para o Ni/HUSY (15)).
- A conversão da reação e a formação de produtos gasosos aumentou com o tempo de residência e com a percentagem de níquel (para o Ni/HZSM-5 (11.5), Ni/HUSY (15) e Ni/HBETA (12.5)). Já a formação de coque diminuiu com o aumento destes parâmetros.
- Em ambos os ciclos de reutilização, observou-se que a conversão da reação se manteve nos 100%.

Por fim, na terceira parte utilizou-se um catalisador HZSM-5 modificado, com razão Si/Al de 9, para se estudar a influência da temperatura, adição de níquel e tempo de residência, no hidrocracking de HDPE. Os resultados permitem concluir que:

- O catalisador modificado, HZSM-5 (9) obteve uma maior conversão e uma maior percentagem de produtos gasosos, quando comparado com o catalisador original, o HZSM-5 (11.5).
- A conversão da reação e a quantidade de produtos gasosos aumentaram com o aumento da temperatura, para o HZSM-5 (9).
- A adição de níquel ao catalisador HZSM-5 (9) levou a um aumento na conversão da reação e na produção de produtos gasosos, e a uma diminuição na formação de coque.
- O aumento no tempo de residência fez também aumentar a conversão da reação e a produção de gás, tendo diminuído a formação de coque, para zeólito modificado, o Ni/HZSM-5 (9).
- A conversão da reação, a 260°C, 20 bar de H₂ e 15 min utilizando o catalisador modificado Ni/HZSM-5 (9), foi de 94%. Um resultado excelente, que mostra uma grande potencialidade deste sistema no hidrocracking de plásticos.

Os resultados obtidos como o catalisador Ni/HZSM-5 (9) podem ser um ponto de partida para um estudo mais aprofundado que poderá ser desenvolvido num trabalho futuro.

Referências

- [1] B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, and B. K. Sharma, “Plastics to fuel: a review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, pp. 421–428, 2016.
- [2] P. Ghosh, “Polymer science: Fundamentals of polymer science”, *Kolkata Polymer Study Centre*, 2006.
- [3] A. A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, and A. Akah, “Feedstock recycling of polymer wastes”, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol. 8, pp. 419–425, 2004.
- [4] “What are plastics?” 2016, [online]. Disponível:
<https://www.plasticseurope.org/en/about-plastics/what-are-plastics>.
- [5] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, and I. M. Inuwa, “Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1167–1180, 2015.
- [6] “Plastics - the Facts 2019”, 2019, [online]. Disponível:
<https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.
- [7] Sigma Aldrich, “Sigma Aldrich”, [online]. Disponível:
<https://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>.
- [8] P. Tice, “Packaging Materials: 4. Polyethylene for Food Packaging Applications”, *ILSI Eur. Rep. Ser.*, 2003.
- [9] “Plastics – the Facts 2020”, 2020, [online]. Disponível:
<https://www.plasticseurope.org/en/resources/market-data>.
- [10] S. M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, and A. Dutta, “A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)”, *J. Environ. Manage.*, vol. 197, pp. 177–198, 2017.
- [11] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, “The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, pp. 103–129, 2010.
- [12] Comissão Europeia, “Directiva 2018/851/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de

- 30 de Maio de 2018," *J. Of. da União Eur.*, pp. 109–140, 2018, [online]. Disponível: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0851>.
- [13] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review", *Waste Manag.*, vol. 29, pp. 2625–2643, 2009.
- [14] N. Patni, P. Shah, S. Agarwal, and P. Singhal, "Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels", *ISRN Renew. Energy*, vol. 2013, pp. 1–7, 2013.
- [15] J. Aguado, D. Serrano, "Feedstock Recycling of Plastic Wastes", *Royal Society of Chemistry*, vol. 85, pp. 1-192, 1999.
- [16] I. Ofoma, "Catalytic Pyrolysis of Polyolefins", 2006.
- [17] C. S. Costa, M. R. Ribeiro, and M. Silva, "Plastic waste to fuels : A review of hydrocracking technology application".
- [18] W. Sriningsih, M. G. Saerodji, W. Trisunaryanti, Triyono, R. Armunanto, and I. I. Falah, "Fuel Production from LDPE Plastic Waste over Natural Zeolite Supported Ni, Ni-Mo, Co and Co-Mo Metals", *Procedia Environ. Sci.*, vol. 20, pp. 215–224, 2014.
- [19] D. Munir, M. F. Irfan, and M. R. Usman, "Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, pp. 490–515, 2018.
- [20] N. Bhutani, G. P. Rangaiah, and A. K. Ray, "Modeling, Simulation, and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocracking Unit", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 1354-1372, 2006.
- [21] J. Weitkamp, "Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process", *ChemCatChem*, vol. 4, pp. 292–306, 2012.
- [22] C. S. Costa, M. Muñoz, M. R. Ribeiro, and J. M. Silva, "A thermogravimetric study of HDPE conversion under a reductive atmosphere", *Catal. Today*.
- [23] J. Hernandez-Martinez, D. Cresswell, and A. A. Garforth, "Feedstock Recycling of Plastic Wastes by Hydrocracking".
- [24] M. Moshoeshoe, M. Silas Nadiye-Tabbiruka, and V. Obuseng, "A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites", *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 196–221, 2017.
- [25] R. C. Deka, "Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic

- methods”, *Indian J. Chem. Technol.*, pp. 109–123, 1998.
- [26] M. Guisnet, F. R. Ramôa, and H. Vale, “Zeólitos - um nanomundo ao serviço da catálise”, *Fundação Calouste Gulbenkian*, 2004.
- [27] L. B. McCusker, D. H. Olson, and C. Baerlocher, “Atlas of Zeolite Framework Types”, 2007.
- [28] Z. Zahara, Y. K. Krisnandi, W. Wibowo, D. A. Nurani, D. U. C. Rahayu, and H. Haerudin, “Synthesis and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite using various templates as cracking catalysts”, *AIP Conf. Proc.*, 2018.
- [29] P. Losch *et al.*, “H-ZSM-5 zeolite model crystals: Structure-diffusion-activity relationship in methanol-to-olefins catalysis”, *J. Catal.*, vol. 345, pp. 11–23, 2017.
- [30] B. Meng *et al.*, “Synthesis of USY Zeolite with a High Mesoporous Content by Introducing Sn and Enhanced Catalytic Performance”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, pp. 5712–5719, 2020.
- [31] X. Pu, N. W. Liu, and L. Shi, “Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration”, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 201, pp. 17–23, 2015.
- [32] A. R. Do Nascimento, G. P. De Figueredo, E. M. F. Silva, M. A. F. Melo, D. M. A. Melo, and M. J. B. De Souza, “Synthesis, optimization and characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO₄ as secondary phases”, *Rev. Virtual Quim.*, vol. 9, pp. 1570–1582, 2017.
- [33] V. P. S. Caldeira, A. G. D. Santos, D. S. Oliveira, R. B. Lima, L. D. Souza, and S. B. C. Pergher, “Polyethylene catalytic cracking by thermogravimetric analysis”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 130, pp. 1939–1951, 2017.
- [34] S. Chen and G. Manos, “Study of coke and coke precursors during catalytic cracking of n-hexane and 1-hexene over ultrastable Y zeolite”, *Catal. Letters*, vol. 96, pp. 195–200, 2004.
- [35] A. Akah, J. Hernandez-Martinez, C. Rallan, and A. A. Garforth, “Enhanced feedstock recycling of post-consumer plastic waste”, *Chem. Eng. Trans.*, vol. 43, pp. 2395–2400, 2015.
- [36] H. K. Joo and C. W. Curtis, “Catalytic coprocessing of LDPE with coal and petroleum

- resid using different catalysts”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 53, pp. 197–214, 1998.
- [37] M. Luo and C. W. Curtis, “Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 49, pp. 177–196, 1996.
- [38] D. Munir, Abdullah, F. Piepenbreier, and M. R. Usman, “Hydrocracking of a plastic mixture over various micro-mesoporous composite zeolites”, *Powder Technol.*, vol. 316, pp. 542–550, 2017.
- [39] M. Nahid, S. S. H. H. Redhwi, and M. F. Ali, “Study on the conversion of waste plastics/petroleum resid mixtures to transportation fuels”, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 6, pp. 27–34, 2004.
- [40] J. Shabtai, X. Xiao, and W. Zmierczak, “Depolymerization-liquefaction of plastics and rubbers. 1. Polyethylene, polypropylene, and polybutadiene”, *Energy and Fuels*, vol. 11, pp. 76–87, 1997.
- [41] K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G. D. Holder, J. W. Tierney, and I. Wender, “Hydrocracking and hydroisomerization of long-chain alkanes and polyolefins over metal-promoted anion-modified zirconium oxides”, *Energy and Fuels*, vol. 10, pp. 1163–1170, 1996.
- [42] W. Ding, J. Liang, and L. L. Anderson, “Thermal and catalytic degradation of high density polyethylene and commingled post-consumer plastic waste”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 51, pp. 47–62, 1997.
- [43] I. H. Metecan, A. R. Ozkan, R. Isler, J. Yanik, M. Saglam, and M. Yuksel, “Naphtha derived from polyolefins,” *Fuel*, vol. 84, pp. 619–628, 2005.
- [44] M. Utami, K. Wijaya, and W. Trisunaryanti, “Pt-promoted sulfated zirconia as catalyst for hydrocracking of LDPE plastic waste into liquid fuels”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 548–555, 2018.
- [45] N. Shah, J. Rockwell, and G. P. Huffman, “Conversion of waste plastic to oil: Direct liquefaction versus pyrolysis and hydroprocessing”, *Energy and Fuels*, vol. 13, pp. 832–838, 1999.
- [46] Z. Feng, J. Zhao, J. Rockwell, D. Bailey, and G. Huffman, “Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 49, pp.

- 17–30, 1996.
- [47] W. Ding, J. Liang, and L. L. Anderson, "Hydrocracking and hydroisomerization of high-density polyethylene and waste plastic over zeolite and silica - Alumina-supported Ni and Ni-Mo sulfides", *Energy and Fuels*, vol. 11, pp. 1219–1224, 1997.
- [48] R. Ochoa, H. Van Woert, W. H. Lee, R. Subramanian, E. Kugler, and P. C. Eklund, "Catalytic degradation of medium density polyethylene over silica - Alumina supports", *Fuel Process. Technol.*, vol. 49, pp. 119–136, 1996.
- [49] A. W. Chester and E. G. Derouane, "Zeolite characterization and catalysis: A tutorial", 2010.
- [50] M. Bordonhos, "Modification and Characterisation of Zeolite Beta as a Possible Basic Catalyst for Biodiesel Production", 2016.
- [51] D. B. Muñoz, "Craqueo catalítico de polímeros; estudio de diferentes sistemas polímero/catalizador", 2008.
- [52] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015.
- [53] J. A. S. Samperio, "Alternative catalytic processes for the valorization of plastic wastes to fuels", 2016.
- [54] C. Costa, I. P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, and F. R. Ribeiro, "Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Bronsted- type equations", *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 154, pp. 193–201, 2000.
- [55] J. R. A. Vieira, "Aplicação de Zeólitos e outros Catalisadores Ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis", 2011.
- [56] Hidenanalytical, "What is TPR?", [online]. Disponível: [https://www.hidenanalytical.com/blog/what-is-tpr/](https://www.hidenanalytical.com/blog/what-is-tp/).
- [57] A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener, and M. Guisnet, "Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 316, pp. 75–82, 2007.
- [58] C. Zhao, Y. Yu, A. Jentys, and J. A. Lercher, "Understanding the impact of aluminum oxide binder on Ni/HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation", *Appl. Catal. B Environ.*,

- vol. 132–133, pp. 282–292, 2013.
- [59] M. A. Peña *et al.*, “Partial oxidation of methane to syngas over Ni-loaded ultrastable HY zeolite catalysts”, *Studies in Surface Science Cataly.*, vol. 107, pp. 441–446, 1997.
- [60] M. Mohamad, A. Ramli, S. Misi, and S. Yusup, “Steam Gasification of Palm Kernel Shell (PKS): Effect of Fe/BEA and Ni/BEA Catalysts and Steam to Biomass Ratio on Composition of Gaseous Products”, *World Academy of Science, Engen. Techno.*, vol. 60, pp. 232–237, 2011.
- [61] G. Manos, A. Garforth, and J. Dwyer, “Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 1198–1202, 2000.

Anexos

Catalisador Monofuncional										
1.1. Suporte						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	-	20	300	20	60	57	20,2	16,7	20,2	42,9
H-ZSM5	-	20	300	20	60	100	91,3	3,1	5,5	0,0
H-BETA	-	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
1.2. Temperatura (HZSM5)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-ZSM5	-	20	390	20	60	100	97,4	1,8	0,8	0,0
H-ZSM5	-	20	350	20	60	100	96,1	2,1	1,8	0,0
H-ZSM5	-	20	300	20	60	100	91,3	3,1	5,6	0,0
H-ZSM5	-	20	260	20	60	67	45,1	13,6	8,2	33,1
1.2. Temperatura (HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	-	20	390	20	60	100	74,0	13,2	12,8	0,0
H-USY	-	20	350	20	60	85	51,3	16,8	16,5	15,4
H-USY	-	20	300	20	60	57	20,2	16,7	20,1	42,3
1.2. Temperatura (HBETA)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-BETA	-	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
H-BETA	-	20	260	20	60	34	15,5	8,6	10,1	65,8
1.3. Tempo de reação (HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	-	20	300	20	60	57	20,2	16,7	20,1	42,3
H-USY	-	20	300	20	120	70	31,6	17,9	20,2	30,3
1.4. Percentagem de catalisador (HZSM5)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-ZSM5	-	10	300	20	60	94	84,0	7,8	2,3	5,9
H-ZSM5	-	20	300	20	60	100	91,3	3,1	5,5	0
1.4. Percentagem de catalisador (HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	-	10	390	20	60	82	56,8	14,5	11,1	17,6
H-USY	-	20	390	20	60	100	74,0	13,2	12,8	0

Catalisador Bifuncional										
2.1. Adição de níquel (HZSM5)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-ZSM5	-	20	260	20	60	67	45,1	13,6	8,2	33,1
H-ZSM5	Ni	20	260	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
2.1. Adição de níquel (HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	-	20	300	20	60	57	20,2	16,7	20,1	42,3
H-USY	Ni	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
2.1. Adição de níquel (HBETA)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-BETA	-	20	260	20	60	34	15,5	8,6	10,1	65,8
H-BETA	Ni	20	260	20	60	98	92,0	5,5	0,0	2,4
2.2. Temperatura (Ni/HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	Ni	20	260	20	60	100	84,9	14,6	0,5	0
H-USY	Ni	20	300	20	60	100	100	0,0	0,0	0,0
2.3. Tempo de reação (Ni/HZSM5)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
HZSM-5	Ni	20	260	20	15	45	36,5	3,1	5,3	55,1
HZSM-5	Ni	20	260	20	60	100	100	0,0	0,0	0,0
2.3. Tempo de reação (Ni/HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	Ni	20	260	20	15	85	54,6	20,1	10,7	14,6
H-USY	Ni	20	260	20	60	100	84,9	14,6	0,5	0,0
2.3. Tempo de reação (Ni/HBETA)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-BETA	Ni	20	260	20	15	92	83,2	8,9	0	7,9
H-BETA	Ni	20	260	20	60	98	92,0	5,5	0	2,5
2.4. Percentagem de níquel (Ni/HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY	Ni(2)	20	260	20	15	57	37,5	7,7	11,7	43,1
H-USY	Ni	20	260	20	15	85	54,6	20,1	10,7	14,6
H-USY	Ni(10)	20	260	20	15	100	90,7	4,5	4,8	0,0
2.5. Ciclos de Regeneração (Ni/HZSM5)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-ZSM5 (C0)	Ni	20	300	20	60	100	98,7	1,3	0,0	0,0
H-ZSM5 (C1)	Ni	20	300	20	60	100	99,7	0,3	0,0	0,0
H-ZSM5 (C2)	Ni	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
H-ZSM5 (C3)	Ni	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0
2.5. Ciclos de Regeneração (Ni/HUSY)						Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)		Gás	Líquido	Coque	Plástico
H-USY (C0)	Ni	20	300	20	60	100	79,8	15,9	4,3	0,0
H-USY (C1)	Ni	20	300	20	60	100	87,7	7,3	5,0	0,0
H-USY (C2)	Ni	20	300	20	60	100	85,5	7,2	7,2	0,0
H-USY (C3)	Ni	20	300	20	60	100	84,2	6,2	9,6	0,0

HZSM5 Modificado											
3.1. Suporte (HZSM5 Modificado)							Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH₂ (bar)	t (min)	Gás		Líquido	Coque	Plástico	
H-ZSM5	-	20	260	20	60	67	45,1	13,6	8,2	33,1	
MESO	-	20	260	20	60	87	73,0	4,7	9,2	13,1	
3.2. Temperatura (MESO)							Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH₂ (bar)	t (min)	Gás		Líquido	Coque	Plástico	
MESO	-	20	260	20	60	87	73,0	4,7	9,2	13,1	
MESO	-	20	300	20	60	100	100,0	0,0	0,0	0,0	
3.3. Adição de metal (MESO)							Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH₂ (bar)	t (min)	Gás		Líquido	Coque	Plástico	
MESO	-	20	260	20	60	87	73,0	4,7	9,2	13,1	
MESO	Ni	20	260	20	60	100	99,4	0,6	0,0	0,0	
3.4. Tempo de reação (Ni/MESO)							Conversão (%)	Rendimento (wt%)			
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH₂ (bar)	t (min)	Gás		Líquido	Coque	Plástico	
MESO	Ni	20	260	20	15	94	87,2	2,5	3,9	6,4	
MESO	Ni	20	260	20	60	100	99,4	0,6	0,0	0,0	

Catalisador Monofuncional

1.1. Suporte										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-USY	-	20	300	20	60	0.4	13.2	16.1	25.9	18.9	11.4	14.1	0.5	5.8	7.6	10.8	12.2	12.2	9.8	14.6	6.4	4.8	2.1	1.3	0.2				
H-ZSM5	-	20	300	20	60	0.1	0.5	21.8	34.7	32.0	6.9	4.0	2.1	0.9	3.4	6.1	18.4	14.6	14.9	13.4	4.4	3.9	6.9	2.2	4.4				
H-BETA	-	20	300	20	60	5.3	4.4	9.2	19.4	31.9	24.9	5.0																	
1.2. Temperatura (HZSM5)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-ZSM5	-	20	390	20	60	2.4	6.3	62.1	16.0	11.4	1.6	0.3	3.5	2.6	2.1	3.0	4.6	7.6	30.2	17.6	6.3	5.8	2.5	4.3	9.5				
H-ZSM5	-	20	390	20	60	1.8	48.9	21.8	25.7	5.4	1.3	0.3	0.6	0.5	2.1	6.9	10.3	12.1	26.2	4.6	13.6	4.8	7.9	4.3	3.4				
H-ZSM5	-	20	300	20	60	0.1	0.5	21.8	34.7	32.0	6.9	4.0	2.1	0.9	3.4	6.1	18.4	14.6	14.9	13.4	4.4	3.9	6.9	2.2	4.4				
H-ZSM5	-	20	260	20	60	0.4	11.1	7.2	22.6	35.6	19.0	4.1	1.0	4.2	6.9	8.2	7.3	1.8	15.4	0.2	5.5	2.0	7.4	8.7	17.0				
1.2. Temperatura (HUSY)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-USY	-	20	390	20	60	3.3	21.3	23.8	27.5	16.3	7.2	0.6	0.1	1.4	3.5	4.2	4.5	6.9	4.3	21.0	27.4	12.7	4.3	4.7	2.5				
H-USY	-	20	390	20	60	1.0	14.6	17.8	27.3	23.7	14.5	1.3	0.1	1.9	4.6	9.8	10.8	12.7	18.4	9.8	10.3	7.7	5.0	3.3	2.0				
H-USY	-	20	300	20	60	0.4	13.2	16.1	25.9	18.9	11.4	14.1	0.5	5.8	7.6	11.6	10.8	12.2	12.2	9.8	14.6	6.4	4.8	2.1	1.3				
1.2. Temperatura (HBETA)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-BETA	-	20	300	20	60	5.3	4.4	9.2	19.4	31.9	24.9	5.0																	
H-BETA	-	20	260	20	60	9.6	1.3	10.8	9.9	23.8	32.4	12.1	7.0	6.3	4.3	8.2	18.7	21.2	20.9	4.5	0.8	0.7	0.6	0.1	0.0				
1.3. Tempo de reação (HUSY)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-USY	-	20	300	20	60	0.4	13.2	16.1	25.9	18.9	11.4	14.1	0.5	5.8	7.6	11.6	10.8	12.2	12.2	9.8	14.6	6.4	4.8	2.1	1.3				
H-USY	-	20	300	20	120	0.4	5.4	20.5	5.5	30.3	23.5	14.4	0.4	2.2	5.4	11.4	13.6	14.0	19.3	8.8	9.0	6.1	4.5	2.1	1.1				
1.4. Percentagem de catalisador (HZSM5)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-ZSM5	-	10	300	20	60	0.9	24.5	13.4	30.7	21.7	7.2	1.6	0.2	4.7	10.9	15.2	11.4	16.6	12.1	14.0	7.4	4.4	2.4	0.7	0.1				
H-ZSM5	-	20	300	20	60	0.1	0.5	21.8	34.7	32.0	6.9	4.0	2.1	0.9	3.4	6.1	4.5	18.4	14.6	14.9	13.4	4.4	3.9	6.9	2.2				
1.4. Percentagem de catalisador (HUSY)										Gases (wt.%)										Liquido (wt.%)									
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20				
H-USY	-	10	390	20	60	2.3	18.1	15.2	28.5	21.7	12.8	1.4	0.1	0.1	2.4	4.6	5.5	8.5	16.6	10.8	13.8	9.5	9.0	8.0	7.1				
H-USY	-	20	390	20	60	3.3	21.3	23.8	27.5	16.3	7.2	0.6	0.1	1.4	3.5	4.2	4.5	6.9	4.3	21.0	27.4	12.7	4.3	4.7	2.5				

Catalisador Bifuncional																										
2.1. Adição de níquel (H/ZSM5)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-ZSM5	-	20	260	20	60	0.4	11.1	7.2	22.6	35.6	19.0	4.1	1.0	4.2	6.9	8.2	7.3	1.8	15.4	0.2	5.5	2.0	7.4	8.7	17.0	14.4
H-ZSM5	Ni	20	260	20	60	0.4	27.5	23.5	18.3	24.1	4.8	1.5														
2.1. Adição de níquel (H/USY)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-USY	-	20	300	20	60	0.4	13.2	16.1	25.9	18.9	11.4	14.1	0.5	5.8	7.6	11.6	10.8	12.2	12.2	9.8	14.6	6.4	4.8	2.1	1.3	0.2
H-USY	Ni	20	300	20	60	0.6	13.7	24.4	31.2	22.9	6.7	0.6														
2.1. Adição de níquel (H/BETA)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-BETA	-	20	260	20	60	9.6	1.3	10.8	9.9	23.8	32.4	12.1	7.0	6.3	4.3	6.7	8.2	18.7	21.2	20.9	4.5	0.8	0.7	0.6	0.1	0.0
H-BETA	Ni	20	260	20	60	3.3	1.9	9.4	19.9	28.6	30.1	7.0	34.4	44.7	9.9	7.1	2.1	0.5	0.4	0.5	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
2.2. Temperatura (Ni/HZSM5)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-USY	-	20	260	20	60	0.2	4.9	21.0	34.8	23.2	13.8	2.0	12.2	32.9	18.7	14.4	8.5	6.5	2.0	3.5	0.7	0.0	0.3	0.1	0.0	0.1
H-USY	Ni	20	300	20	60	0.6	13.7	24.4	31.2	22.9	6.7	0.6														
2.3. Tempo de reação (Ni/HZSM5)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-ZSM5	-	20	260	20	15	0.2	25.3	15.9	42.9	12.2	2.7	0.8	18.8	37.8	19.4	11.9	4.7	3.3	0.5	2.2	0.6	0.3	0.2	0.2	0.1	
H-ZSM5	Ni	20	260	20	60	0.4	27.5	23.5	18.3	24.1	4.8	1.5														
2.3. Tempo de reação (Ni/HUSY)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-USY	-	20	260	20	15	5.6	1.8	6.0	16.2	28.4	26.3	15.7	0.5	7.0	11.8	16.2	15.6	14.2	11.4	11.8	4.9	2.3	2.9	0.6	0.2	
H-USY	Ni	20	260	20	60	0.2	4.9	21.0	34.8	23.2	13.8	2.0	12.2	32.9	18.7	14.4	8.5	6.5	2.0	3.5	0.7	0.0	0.3	0.1	0.0	0.1
2.3. Tempo de reação (Ni/HBETA)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-BETA	-	20	260	20	15	2.8	1.4	8.3	17.7	26.2	35.0	8.5	13.9	21.6	27.9	14.5	10.1	6.6	3.7	1.6	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	
H-BETA	Ni	20	260	20	60	3.3	1.9	9.4	19.9	28.6	30.1	7.0	34.4	44.7	9.9	7.1	2.1	0.5	0.4	0.5	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	
2.4. Percentagem de níquel (Ni/HUSY)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-USY	Ni(2)	20	260	20	15	2.0	1.7	5.7	15.5	25.1	32.0	18.1	12.9	28.8	14.5	11.7	11.5	7.4	6.6	3.3	1.9	0.8	0.4	0.1	0.0	
H-USY	Ni	20	260	20	15	5.6	1.8	6.0	16.2	28.4	26.3	15.7	0.5	7.0	11.8	16.2	15.6	14.2	11.4	11.8	4.9	2.3	2.9	0.6	0.2	
H-USY	Ni(10)	20	260	20	15	8.6	3.4	8.7	22.5	34.2	22.6	0.0	2.9	29.1	31.5	22.2	8.4	2.6	1.4	1.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	
2.5. Ciclos de Regeneração (Ni/HZSM5)																										
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PHZ (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
H-ZSM5 (C0)	-	20	300	20	60	0.6	13.7	24.4	31.2	22.9	6.7	0.6	33.0	45.9	12.9	5.4	1.1	0.8	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	
H-ZSM5 (C1)	Ni	20	300	20	60	2.5	4.6	12.3	25.8	27.8	25.3	1.5	4.7	20.1	20.7	22.4	11.4	7.8	2.0	4.6	1.7	0.7	1.0	0.9	1.0	
H-ZSM5 (C2)	Ni	20	300	20	60	2.9	3.1	8.4	19.4	30.2	33.3	2.6	1.1	6.9	30.3	25.8	16.7	10.3	4.7	2.8	0.8	0.2	0.0	0.1	0.1	
H-ZSM5 (C3)	Ni	20	300	20	60	4.7	5.9	6.6	17.3	28.3	34.6	2.6	7.8	26.2	31.8	19.8	6.6	4.5	1.6	1.2	0.2	0.1	0.3	0.0	0.0	

HZSM5 Modificado		3.1. Suporte (HZSM5 Modificado)										Líquido (wt%)														
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	
H-ZSM5	-	20	260	20	60	0,4	11,1	7,2	22,6	35,6	19,0	4,1	1,0	4,2	6,9	8,2	7,3	1,8	15,4	0,2	5,5	2,0	7,4	8,7	17,0	14,4
MESO	-	20	260	20	60	3,0	2,4	5,4	16,4	29,4	33,3	10,2	13,6	26,4	13,2	9,8	5,0	3,0	1,8	1,3	0,2	0,7	0,2	0,3	0,1	
3.2. Temperatura (MESO)		Gases (wt.%)										Líquido (wt%)														
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	
MESO	-	20	260	20	60	3,0	2,4	5,4	16,4	29,4	33,3	10,2	13,6	26,4	13,2	9,8	5,0	3,0	1,8	1,3	0,2	0,7	0,2	0,3	0,1	
MESO	-	20	300	20	60	3,4	5,7	9,2	24,3	28,8	22,0	6,6														
3.3. Adição de metal (MESO)		Gases (wt.%)										Líquido (wt%)														
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	
MESO	-	20	260	20	60	3,0	2,4	5,4	16,4	29,4	33,3	10,2	13,6	26,4	13,2	9,8	5,0	3,0	1,8	1,3	0,2	0,7	0,2	0,3	0,1	
MESO	Ni	20	260	20	60	1,1	4,8	5,3	18,3	34,7	30,0	5,7	44,5	14,3	6,1	0,0	0,5	3,4	16,4	6,2	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	
3.4. Tempo de reação (Ni/MESO)		Gases (wt.%)										Líquido (wt%)														
Suporte	Metal	% Catalisador	T (°C)	PH2 (bar)	t (min)	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	
MESO	Ni	20	260	20	15	4,2	4,9	4,8	17,8	30,3	29,8	8,3	28,5	35,7	26,8	3,7	0,6	1,3	0,8	0,9	0,4	0,2	0,5	0,2	0,2	
MESO	Ni	20	260	20	60	1,1	4,8	5,3	18,3	34,7	30,0	5,7	44,5	14,3	6,1	0,0	0,5	3,4	16,4	6,2	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	

