

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ÓXIDOS MISTOS DERIVADOS DE
COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA NA REMOÇÃO CATALÍTICA DE SO_x

Carla Maria Salerno Polato

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovado por:

Prof. José Luiz Fontes Monteiro, D.Sc.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof^a. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Dr. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

Dr. Henrique Soares Cerqueira, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2005

POLATO, CARLA MARIA SALERNO

Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos
Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita na
Remoção Catalítica de SO_x [Rio de Janeiro] 2005

X, 193p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Aditivos para Remoção de SO_x
2. Hidrotalcitas
3. Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

Ao meu estimado orientador José Luiz Fontes Monteiro, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível, pelas nossas discussões e pela amizade que continuará ao longo dos anos, mesmo após o término de mais uma etapa da minha vida acadêmica.

À minha orientadora Cristiane Assumpção Henriques, que contribuiu sobremaneira para o rumo do meu futuro profissional, pela excelente orientação, mas principalmente pela amizade inestimável, que tenho certeza só se aprofundará com o decorrer dos anos.

Ao Alexandre Carlos Camacho Rodrigues, pelas discussões que ajudaram em muito o desenvolvimento deste trabalho, pela preciosa ajuda na realização dos experimentos e pelo companheirismo e amizade.

Ao Macarrão pela ajuda na realização dos experimentos e pela amizade.

À Sônia Varella que muito se empenhou para a realização das análises de MEV/EDS.

Ao Arnaldo Alcover Neto (CETEM) pelas análises de MEV/EDS.

Ao Carlos André pelas análises de difração de raios X *in situ* e pelas interpretações de muitos dos meus resultados.

À Débora pelas nossas conversas que muito me ajudaram na minha vida pessoal e pelas análises de IV e DRIFTS que esclareceram alguns pontos obscuros do trabalho.

Aos técnicos do NUCAT pela realização das análises que enriqueceram sobremaneira a discussão deste trabalho.

À Cláudia, Mariana, Elisa, Adriana, Ayr e aos demais colegas do Grupo de Catálise pelo apoio, incentivo e amizade.

Aos meus pais pelo incentivo, paciência e apoio nos momentos mais difíceis, mas sobretudo, pelo carinho e amizade.

À minha família e amigos, que mesmo de uma forma indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Deus por ter conseguido concluir esta tese, uma meta na minha vida, mesmo após tantas dificuldades.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ÓXIDOS MISTOS DERIVADOS DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA NA REMOÇÃO CATALÍTICA DE SO_x

Carla Maria Salerno Polato

Junho/2005

Orientadores: José Luiz Fontes Monteiro
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

Uma alternativa eficiente do ponto de vista técnico-econômico para a redução das emissões de SO_x resultantes da queima do coque no regenerador das unidades de FCC é o uso de substâncias cataliticamente ativas em reações de oxi-redução como aditivos dos catalisadores de FCC. Diferentes óxidos mistos (OM) derivados de compostos tipo hidrotalcita impregnados com CeO₂ (17% p/p): Ce/OM25, Ce/OM50 e Ce/OM75 foram avaliados na remoção do SO_x. A amostra Ce/OM50 apresentou melhor desempenho tanto na etapa de captura do SO₂ quanto na de regeneração do catalisador. As análises de DRX indicaram que após a etapa de sulfatação da amostra houve um decréscimo da fase MgO-periclásio e a formação de MgSO₄, enquanto as fases CeO₂ e MgAl₂O₄ permaneceram aparentemente inalteradas, sugerindo que o SO_x seria preferencialmente adsorvido na fase MgO. Óxidos mistos derivados de HTLCs nos quais Mg ou Al foi parcialmente substituído por metais de transição foram utilizados para a remoção de SO_x. Dentre estes materiais destacaram-se aqueles contendo Cu ou Mn na sua composição. O desempenho catalítico destes óxidos foi então avaliado na remoção de SO_x na presença de O₂, NO e CO. A 720°C, a adição de CO e NO à carga piorou o desempenho da amostra Cu-OM50, pois reprimiu a etapa de oxidação do SO₂, enquanto a atividade da amostra Mn-OM50 não foi afetada. Durante a etapa de regeneração, a substituição do H₂ por C₃H₈ levou a um decréscimo da capacidade de regeneração dos aditivos, porém este efeito foi menos significativo para a amostra contendo Mn, o que confirmou o seu bom desempenho como aditivo para a remoção de SO_x.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EVALUATION OF MIXED OXIDES DERIVED FROM HYDROTALCITE LIKE
COMPOUNDS IN THE SO_x REMOVAL

Carla Maria Salerno Polato

June/2005

Advisors: José Luiz Fontes Monteiro

Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

The burn-off of the sulfur-containing coke deposited on the catalyst in the regenerator of FCC units results in SO_x (SO₂ and SO₃) emissions. The best alternative from the technical-economic point of view to reduce the SO_x emissions in the FCC process is to add the so-called sulfur-transfer additives to the FCC catalyst. Hydrotalcites like compounds (HTLC) with variable Mg/Al ratios (3, 1, 1/3) were prepared by coprecipitation method, and they were impregnated with 17% w/w of CeO₂. These samples were used as precursors for different mixed oxides (MO): Ce/MO25, Ce/MO50 and Ce/MO75 that were evaluated for SO_x removal. Sample Ce/MO50 showed the best performance both in SO_x uptake, and on catalyst regeneration. XRD analyses of all samples after reaction showed the decrease of the periclase phase and the formation of MgSO₄, while CeO₂ and MgAl₂O₄ phases remained practically unchanged, suggesting that SO₂ is preferentially adsorbed on the MgO phase. Different mixed oxides (MO) derived from HTLC, having Mg or Al partially replaced by transition metals were evaluated for SO_x removal and between them, those containing Cu or Mn presented the best performance. So, these materials were studied in the presence of O₂, NO and CO. At 720°C, the addition of CO and NO to the feed markedly inhibited the SO₂ oxidation over Cu-MO50 while no significant effect was observed for Mn-MO50 sample. During the regeneration step, the use of C₃H₈ instead of H₂ leads to a poor regeneration of both sulfated samples. However, this effect was less important for sample Mn-MO50 confirming that it is a good additive for SO_x removal.

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Poluição Atmosférica Causada pelo SO₂ e suas Conseqüências	6
2.1 – Impacto Ambiental	6
2.1.1 – <i>Chuva ácida</i>	7
2.1.2 – <i>Sulfato particulado em aerossóis atmosféricos</i>	8
3. Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado	9
3.1 – Descrição Geral do Processo	9
3.2 – O Conversor	11
3.2.1 – <i>Carga para Craqueamento</i>	11
3.2.2 – <i>Influência da Qualidade da Carga no Processo</i>	12
3.2.3 – <i>Equipamentos</i>	15
3.2.4 – <i>Variáveis Operacionais</i>	20
3.2.4.1 – <i>Introdução</i>	20
3.2.4.1.1 – <i>Balanço Térmico</i>	21
3.2.4.1.2 – <i>Balanço de Pressões</i>	22
3.2.4.1.3 – <i>Balanço de Carbono</i>	22
3.2.4.2 – <i>Temperatura de Reação</i>	24
3.2.4.3 – <i>Tempo de Contato</i>	25
3.2.5 – <i>Regeneração do Catalisador</i>	26
3.2.5.1 – <i>Processos de Regeneração</i>	28
3.2.5.2 – <i>Variáveis de Regeneração</i>	29
3.2.5.3 – <i>Problemas Operacionais</i>	32

4. Hidrotalcitas	35
4.1 - Propriedades Estruturais	35
4.2 - Composição das Hidrotalcitas	37
4.2.1 - A natureza dos cátions.....	37
4.2.2 – A relação $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ (os valores de x).....	38
4.2.3 – A natureza do ânion.....	39
4.2.4. Teor de água interlamelar (valor de n).....	40
4.3 – Síntese das Hidrotalcitas	41
4.3.1 – Métodos de Síntese.....	41
4.3.1.1 – Coprecipitação ou Método do Sal – Base.....	41
4.3.1.2 – Método do Sal-Óxido.....	42
4.3.1.3 – Síntese hidrotérmica.....	43
4.3.1.4 – Método Sol-Gel.....	43
4.3.1.5 – Outros Métodos.....	43
4.4 – Decomposição Térmica	44
4.5 – Caracterização por Infravermelho	46
4.6 – O Uso de Hidrotalcitas como Catalisadores	56
5. Controle das Emissões dos Óxidos de Enxofre	59
5.1 – A Remoção de SO_x da Corrente de Efluentes das Unidades de FCC	60
5.2 – Remoção Simultânea de SO_x e NO_x da Corrente de Efluentes das UFCC	83
6. Materiais e Métodos	88
6.1 – Síntese dos Compostos Tipo Hidrotalcita	88
6.2 – Ativação dos Catalisadores	89
6.3 – Impregnação com Nitrato de Cério Hexaidratado	89
6.4 – Difração de raios X (DRX)	90

6.5 – Fluorescência de Raios X (FRX)	91
6.6 – Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)	91
6.7 – Análise Textural	91
6.8 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)	92
6.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)	92
6.10 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho (DRIFTS)	93
6.11 – Avaliação Catalítica	94
7. Resultados e Discussão	97
7.1 – Amostras Contendo Apenas Mg,Al na sua Composição	97
7.1.1 – Caracterização Físico-Química.....	97
7.1.1.1 – Composição Química	97
7.1.1.2 – Análise por Difração de Raios X.....	97
7.1.1.3 – Análise Textural.....	99
7.1.1.4 – Análise Termogravimétrica.....	100
7.1.2 – Óxidos Mistos de Magnésio e Alumínio.....	102
7.1.3 – Remoção de SO _x	104
7.2 – Efeito da Impregnação com Cério	108
7.2.1 – Caracterização Físico-Química.....	108
7.2.1.1 – Composição Química das Amostras.....	108
7.2.1.2 – Análise de Difração de Raios X.....	108
7.2.1.3 – Análise Textural.....	109
7.2.2 – Estudo da Remoção de SO _x Empregando-se como Catalisadores as Amostras Impregnadas com Cério.....	110

7.2.2.1 – Adsorção Oxidativa do SO ₂	110
7.2.2.2 – Regeneração dos Aditivos DeSO _x Empregando-se H ₂ como Agente Redutor.....	114
7.2.2.3 – Regeneração dos Aditivos DeSO _x Usando-se C ₃ H ₈ como Agente Redutor.....	120
7.2.3 – <i>Caracterização Textural e Morfológica da Amostra Ce/OM50 Após as Etapas de Calcinação, Sulfatação e Regeneração</i>	121
7.3 – Efeito da Substituição Parcial do Magnésio ou Alumínio Sobre as Características das Mg, Al-Hidrotalcitas	132
7.3.1 – <i>Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$</i>	132
7.3.1.1 – Composição Química das Amostras.....	132
7.3.1.2 – Análise por Difração de Raios X.....	133
7.3.1.3 – Análise Textural.....	135
7.3.1.4 – Análise Termogravimétrica.....	136
7.3.2 – <i>Caracterização Físico-Química dos Óxidos Mistos Derivados das Hidrotalcitas Precursoras com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$</i>	137
7.3.2.1 – Análise por Difração de Raios X.....	137
7.3.2.2 – Análise Textural.....	139
7.3.2.3 – Avaliação Catalítica.....	140
7.3.3 – <i>Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$ nos quais o Mg ou Al foram parcialmente Substituídos por Cu ou Mn</i>	141
7.3.3.1 – Composição Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$	141

7.3.3.2 – Análises por Difração de Raios X.....	142
7.3.3.3 – Análises Textural.....	143
7.3.3.4 – Análises Termogravimétrica.....	143
7.3.4 – <i>Caracterização Físico-Química dos Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$</i>	144
7.3.4.1 – Análises por Difração de Raios X.....	144
7.3.4.2 – Análises Textural.....	145
7.3.5 – <i>Compostos Tipo Hidrotalcita Contendo Cu ou Mn como Precursores de Aditivos para a Remoção de SO_x</i>	146
7.3.5.1 – Adsorção Oxidativa do SO_2	147
7.3.5.2 – Regeneração do Catalisador.....	152
7.3.6 – <i>Caracterizações Físico-Químicas das Amostras Cu-OM50 e Mn-OM50 Após as Etapas de Adsorção Oxidativa do SO_2 e de Regeneração sob Atmosfera de H_2</i>	157
7.3.6.1 – Análise por Difração de Raios X.....	158
7.3.6.2 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do UV-visível.....	159
7.3.6.3 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho.....	164
8. Conclusões	168
9. Sugestões	172
10. Referências Bibliográficas	173
Apêndice A	184
Apêndice B	188
Apêndice C	192

INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de refino que consiste essencialmente em dois processos reacionais: o craqueamento das frações pesadas de hidrocarbonetos ($520 - 530^{\circ}\text{C}$), que ocorre no reator de leito de arraste denominado *riser*, e a regeneração contínua do catalisador coqueificado, no reator de leito fluidizado denominado regenerador, através da queima do coque com ar a temperaturas elevadas ($680 - 730^{\circ}\text{C}$).

A carga processada consiste de uma mistura de hidrocarbonetos dos mais diferentes pontos de ebulição e de compostos orgânicos oxigenados, sulfurados, nitrogenados, organometálicos (particularmente ferro, níquel e vanádio), água e sais minerais (impurezas), de modo que, ao lado da formação dos produtos de interesse, há também a emissão de poluentes atmosféricos, principalmente, SO_x , NO_x e CO .

A quantidade de SO_x emitido no regenerador da unidade de FCC é função da quantidade de enxofre na carga, da quantidade de coque no catalisador e dos níveis de conversão obtidos. Em geral, $45 - 55\%$ do enxofre presente na carga são convertidos em H_2S no reator de FCC, $35 - 45\%$ permanecem nas frações líquidas craqueadas e $5 - 10\%$ permanecem no coque depositado no catalisador. E é este enxofre depositado no coque que é oxidado a SO_2 (90%) e a SO_3 (10%) no regenerador nas unidades de FCC, sendo posteriormente lançado para o ambiente [1].

As recentes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial de processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas e ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, têm direcionado as pesquisas para a redução nas emissões de óxidos de enxofre e de nitrogênio, ao lado da redução na emissão de CO , na corrente de efluentes gasosos do regenerador da unidade de FCC. A situação é particularmente preocupante para as refinarias brasileiras que processam cargas derivadas de petróleos caracterizados por serem ricos em compostos nitrogenados e sulfurados, além da presença significativa de metais (Ni e V), conforme indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Principais Características dos Tipos de Petróleo Produzidos no Brasil [2]

Petróleo	Bacia	API	Viscosidade a 50,0°C (mm²/s)	S (% m/m)
Urucu	Solimões	45,6	2,594	0,05
Rio Grande do Norte/Terra	Potiguar	28,8	17,34	0,36
Sergipano/Terra	Sergipe	26,2	37,38	0,40
Baiano/Carga U-9	Recôncavo	35,6	11,40	0,06
Marlim/P-9	Campos	19,2	84,93	0,78
Caravela	Santos	40,1	2,275	0,07

A purificação dos gases emitidos no regenerador e a hidrodesulfurização da carga são meios efetivos para o controle da emissão de SO_x, mas são trabalhosos e têm custo elevado. Uma alternativa para a redução das emissões de SO_x é o uso de substâncias cataliticamente ativas como aditivos dos catalisadores de FCC.

O uso de aditivos requer pouco investimento de capital, exceto pelo custo da carga de aditivo no sistema e da disponibilidade de uma planta Clauss para a recuperação do H₂S gerado no processo. Projetar um catalisador para a remoção de SO_x numa unidade de FCC é um problema desafiador, uma vez que esse aditivo deve ser capaz de:

- (i) oxidar o SO₂ a SO₃ nas condições de operação do regenerador (680 – 730°C);
- (ii) quimissorver o SO₃ na forma de sulfatos e
- (iii) ser capaz de liberar o enxofre por redução dos sulfatos sob a forma de H₂S quando a partícula de catalisador regenerada retorna ao *riser* (520 – 530°C).

Assim, as quantidades de enxofre que deixariam de ser lançadas na atmosfera através da corrente gasosa efluente do regenerador seriam significativas do ponto de vista da mitigação do impacto ambiental, dados os elevados volumes de óleo processados. Por outro lado, a carga adicional sobre as unidades de remoção de H₂S seria relativamente modesta, pois o enxofre depositado sobre o coque é uma pequena fração do enxofre total.

No que se refere à formulação do catalisador, os óxidos básicos são considerados os aditivos mais ativos para a fixação do SO₃ sob a forma de sulfato. Entretanto, os sulfatos formados com os óxidos CaO e MgO são extremamente estáveis e dificilmente

se decompõem na zona de reação. A alumina também pode ser usada mas, neste caso, devido à instabilidade térmica do sulfato de alumínio nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC, a quantidade de SO_3 fixado na alumina é relativamente baixa. Assim sendo, compostos com basicidade intermediária, como o espinélio MgAl_2O_4 , têm sido empregados de forma a encontrar um ponto ótimo entre a fixação de SO_3 como sulfato e a regeneração do catalisador [3]. Tanto os espinélios de magnésio e alumínio, estequiométricos (MgAl_2O_4) ou não estequiométricos ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot n\text{MgO}$) como os óxidos mistos dos dois metais são obtidos a partir da calcinação de precursores a base de hidroxicarbonatos de magnésio e alumínio, pertencentes a uma classe de argilas aniônicas denominadas hidrotalcitas. Como o teor de SO_3 no regenerador é relativamente baixo, faz-se necessária a adição de um outro componente que possua propriedades redox. Este componente facilitaria a oxidação do SO_2 a SO_3 no regenerador bem como a recuperação do óxido básico no *riser*. No entanto, deve-se observar que, dependendo do metal empregado como catalisador redox, o mesmo pode tornar-se um veneno para o catalisador zeolítico de FCC ou contribuir para o aumento da formação de coque [1]. Por não apresentar tais limitações, o dióxido de cério vem sendo recomendado por diversos autores [1, 3, 4] como componente mais adequado a ser incorporado aos óxidos básicos.

O catalisador obtido pela incorporação de CeO_2 à Al_2O_3 é comercialmente utilizado como aditivo para a remoção de SO_x , mesmo mostrando-se pouco efetivo em função da baixa quantidade de SO_3 capturado e da instabilidade térmica do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nas condições de operação do regenerador nas unidades de FCC. Buscando contornar esta limitação, alguns autores testaram o uso de catalisadores à base de espinélios (MgAl_2O_4) impregnados com dióxido de cério, sendo os resultados significativamente melhores [1, 3, 4]. Entretanto, este catalisador é inativo para a remoção de NO_x e, por esta razão, diferentes metais de transição têm sido testados como co-catalisadores. Dentre eles, o cobre e o cobalto, cuja incorporação permite, segundo CORMA e colaboradores [4, 5], a remoção combinada de NO_x e SO_x .

Apesar dos resultados promissores apresentados pelos trabalhos mencionados, deve ser destacado que neles a regeneração do catalisador foi estudada em atmosfera de hidrogênio. Embora a atmosfera no *riser* de uma unidade de FCC contenha um teor elevado de H_2 , os resultados de KIM e JUSKELIS [6] mostraram que o uso de propano

como agente redutor, gerando hidrogênio ativo, altera favoravelmente as condições de regeneração dos óxidos básicos e pode afetar a comparação do desempenho de diferentes catalisadores, além de se aproximar melhor das condições efetivamente reinantes no *riser*.

Encontra-se na literatura uma série de estudos envolvendo diferentes tipos de aditivos e diferentes técnicas de avaliação do desempenho catalítico dos mesmos [1, 3-6]. Embora seja de um consenso geral que os materiais derivados de compostos tipo hidrotalcita sejam os mais promissores para a captura de SO_x, não foi desenvolvido um estudo para avaliação sistemática destes materiais, de modo que os resultados obtidos não podem ser diretamente comparados entre si. Além disso, muito ainda falta a ser estudado sobre o desempenho catalítico destes aditivos sob as condições que mais se aproximem daquelas empregadas no *riser* e no regenerador das unidades de FCC.

Uma outra característica dos estudos sobre o tema é o reduzido conhecimento sobre o papel desempenhado pelos óxidos mistos de magnésio e alumínio e pelo espinélio MgAl₂O₄ nas etapas de adsorção oxidativa do SO₂ e de redução do sulfato gerado no processo, bem como do mecanismo de atuação dos diferentes metais de transição que têm sido testados como co-catalisadores.

Desta forma, o presente trabalho foi desenvolvido segundo dois enfoques. No primeiro, procurou-se avaliar os óxidos mistos de magnésio e alumínio, com razões Al/(Al+Mg) = 0,25, 0,50 e 0,75, impregnados com cério (os catalisadores que apresentam cério como promotor na sua composição têm se destacado dentre os vários sistemas estudados), visando correlacionar suas características físico-químicas com as suas propriedades catalíticas.

Como uma segunda linha do trabalho objetivou-se estudar de modo sistemático os catalisadores à base de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita (HTLC), sintetizados por coprecipitação, nos quais o Mg ou o Al foram parcialmente substituídos por diferentes metais de transição: Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Cr ou Fe. Os aditivos que apresentaram os resultados mais promissores, aqueles contendo Cu e Mn em sua composição, foram então testados em condições mais representativas daquelas utilizadas no conversor das unidades de FCC. Para a etapa de sulfatação foram

empregadas correntes contendo SO₂, CO e NO em condições que simularam a fase densa do regenerador. Para a etapa de regeneração, que ocorre no *riser*, foi feita uma análise comparativa da influência da natureza do agente redutor (H₂ ou C₃H₈) no desempenho catalítico dos aditivos DeSO_x. Embora o objetivo principal desta etapa do trabalho fosse avaliar a influência da composição das correntes empregadas no regenerador e no *riser* sobre o desempenho catalítico dos aditivos, principalmente daquele contendo Mn em sua composição, uma vez que não há estudos sobre uso deste material como aditivo DeSO_x na literatura, buscou-se também correlacionar as propriedades físico-químicas destes compostos com suas atividades catalíticas a fim de compreender melhor o papel do metal de transição empregado como co-catalisador.

2. Poluição Atmosférica Causada pelo SO₂ e suas Conseqüências

O dióxido de enxofre, um dos poluentes atmosféricos mais comuns, é introduzido no ambiente em grandes quantidades, proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto de fontes naturais. As principais fontes antropogênicas de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino de petróleo e as indústrias de cimento e metalurgia, enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte responsável pelas emissões naturais de SO₂. A queima de biomassa também tem sido considerada uma importante fonte de enxofre atmosférico em regiões continentais, principalmente nos trópicos.

As emissões globais de SO₂ são estimadas na faixa de 130 – 180x10¹² g de S/ano [7]. De uma maneira geral a emissão antropogênica de poluentes no hemisfério norte é muito mais alta do que no hemisfério sul. Enquanto que mais de 60% dos compostos de enxofre emitidos no hemisfério norte são provenientes de fontes antropogênicas, este número cai para 7% no hemisfério sul.

2.1 – Impacto Ambiental

As principais conseqüências para o ambiente, decorrentes dos diversos processos de oxidação das espécies de S(IV) na atmosfera, correspondem à formação de chuva ácida e de material particulado.

Uma vez emitido, o SO₂ pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H₂SO₄ ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio. O processo de oxidação do SO₂ e outras espécies de S(IV) ocorre tanto em fase gasosa, em dias claros, como também em fase aquosa, na presença de nuvens e nevoeiros. Tal processo, além de resultar na formação de sulfato particulado, contribui significativamente para a produção de acidez, comprometendo sobremaneira a qualidade das condições ambientais. Deve ser considerada ainda a reação do SO₂ com formaldeído, gerando o ácido

hidroximetanosulfônico, que se constitui numa forma de estabilização de S(IV), resultando num maior tempo de residência no ambiente.

2.1.1 – Chuva ácida

Substâncias emitidas para a atmosfera podem retornar quimicamente transformadas à superfície via processos de deposição seca ou deposição úmida. A deposição úmida ocorre através da chuva, orvalho, neblina e neve. O termo chuva ácida tem sido usado freqüentemente como uma expressão para todos os processos de deposição úmida.

O interesse na deposição úmida tem aumentado como conseqüência de prejuízos ecológicos e econômicos, tais como danos às florestas, à flora e fauna aquática e aos materiais de construção. Lagos com características ácidas apresentam concentrações elevadas de Al^{3+} , esta combinação de acidez e altas concentrações de metal é responsável pela devastação de peixes e plantas aquáticas. Além de poluir rios e lagos, destruindo a flora e a fauna aquática, a chuva ácida se infiltra no solo, liberando metais potencialmente tóxicos tais como Al, Pb e Cd, que podem ser introduzidos na cadeia alimentar. A extensão na qual a precipitação ácida afeta uma determinada área, depende significativamente da composição do solo; áreas fortemente afetadas são as que contêm granito ou quartzo, já que estes têm pequena capacidade de neutralização. Em contraste, solos contendo carbonato de cálcio, podem neutralizar a acidez de modo eficiente.

Nos últimos anos tem se verificado uma relação direta entre danos à vegetação e a precipitação ácida. Florestas em elevadas altitudes são mais afetadas pela precipitação ácida, provavelmente por estarem mais expostas à base de nuvens baixas, onde a acidez é mais concentrada. Os prejuízos da chuva ácida incluem também o ataque a diversos materiais de construção tais como aço, tintas, plásticos, cimentos e vários tipos de rochas, justificando assim o desgaste que construções históricas e monumentos têm sofrido com os efeitos deste fenômeno. Assim é que construções históricas, como o Taj Mahal, na Índia, o Coliseu, em Roma e outras têm sofrido os efeitos deste fenômeno. Estudos realizados na Grécia indicaram que o Paternon Atenas se deteriorou mais nos últimos 25 anos do que nos 2400 anos anteriores, devido aos efeitos da chuva ácida [7].

A chuva ácida pode ser gerada em locais bem distantes das fontes poluidoras. Milhares de lagos mortos na Escandinávia se encontram neste estado pela ação da chuva ácida, gerada por poluentes originários da Alemanha, França e Grã-Bretanha. De modo similar, a precipitação ácida no Canadá é consequência da emissão de dióxido de enxofre em Ohio Valley, nos EUA.

2.1.2 – Sulfato particulado em aerossóis atmosféricos

Outro fenômeno associado à transformação do SO_2 na atmosfera é a formação do aerossol de sulfato, na forma de gotas de H_2SO_4 ou partículas de sais. Além do H_2SO_4 que se encontra altamente hidratado, os principais sulfatos presentes no aerossol atmosférico são: NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, MgSO_4 e CaSO_4 .

As partículas do aerossol de sulfato exibem diâmetro $< 10\mu\text{m}$ (PM_{10}) sendo perigosas para a saúde, pois penetram profundamente nos pulmões, causando e agravando problemas respiratórios. Além disso, o aerossol de sulfato provoca degradação de visibilidade, como resultado do fenômeno de dispersão da luz. A química atmosférica do SO_2 tem um papel importante, não só na formação de PM_{10} , como também na formação de partículas finas. A maior parte do sulfato particulado tem diâmetro menor que $2,5\mu\text{m}$, contribuindo com mais da metade do material particulado fino presente em áreas urbanas.

3. Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

O craqueamento catalítico é um processo de refino que visa aumentar a produção de produtos de maior valor comercial, tais como gasolina e GLP (gás liquefeito de petróleo), através da conversão de cortes pesados provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos) em frações mais leves. É um processo largamente utilizado em todo o mundo, uma vez que a demanda de gasolina em vários países é superior à dos óleos combustíveis. O craqueamento catalítico corrige a produção de gasolina e GLP, suplementando a diferença entre a quantidade obtida diretamente do petróleo e a requerida pela refinaria, de modo a atender ao mercado de sua área de influência.

3.1 – Descrição Geral do Processo

O processo de craqueamento consiste, basicamente, na quebra (*cracking*) de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de catalisadores à base de zeólitas, a altas temperaturas. Esta quebra das ligações C-C gera moléculas leves, principalmente compostos na faixa de 3 a 12 átomos de carbono (GLP e gasolina). As reações provocam, em menor escala, a formação de gás combustível (C1 e C2), óleos leve e decantado e coque.

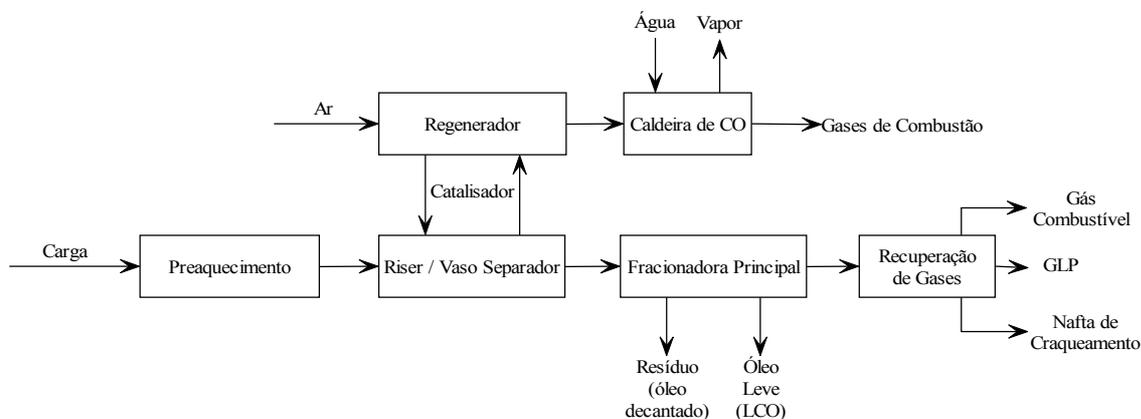
A carga a ser processada é pré-aquecida e entra no conversor pela base do RISER. Neste ponto é misturada com o catalisador quente proveniente do REGENERADOR e ambos seguem pelo RISER, onde, efetivamente, se passam as reações de craqueamento, até o VASO SEPARADOR, onde os produtos do craqueamento são separados do catalisador.

O catalisador, ainda quente, agora exausto pela deposição do coque formado sobre sua superfície, segue para o REGENERADOR, onde, por intermédio de uma injeção de ar e elevadas temperaturas, ocorre a queima do coque. Assim, com sua atividade restabelecida, o catalisador é novamente enviado à base do RISER. O conjunto *riser*-vaso separador-regenerador é denominado CONVERSOR.

Os gases de combustão, provenientes da queima do coque no regenerador, são gerados a elevadas temperaturas (superiores a 700°C). Nas unidades de FCC que operam em combustão parcial, de modo a aproveitar o potencial energético dessa corrente e reduzir seu impacto ambiental, ela é encaminhada à CALDEIRA DE CO onde o monóxido de carbono nela contido é queimado e ela é resfriada antes de ser lançada à atmosfera, produzindo vapor d'água de alta pressão [8].

Os produtos do craqueamento, efluentes do vaso separador, são enviados à FRACIONADORA principal da ÁREA QUENTE, onde se obtém a separação primária dos cortes produzidos. Pelo fundo da torre produz-se um óleo pesado, bastante denso, denominado de resíduo de craqueamento (ou borra). Esta corrente também é conhecida como óleo decantado ou óleo clarificado. A FRACIONADORA produz, como corte lateral, um óleo leve de faixa de ebulição semelhante ao diesel, conhecido como óleo leve de reciclo (*Light Cycle Oil – LCO*). Pelo topo da torre sai uma corrente gasosa composta da nafta de craqueamento (C5 – C12) e hidrocarbonetos leves (C1 – C4), que é enviada à seção de RECUPERAÇÃO DE GASES.

A finalidade da seção de recuperação de gases é, através de operações de compressão, absorção, retificação e destilação, em várias etapas, processar a corrente separando-a em três frações distintas, o gás combustível (C1 e C2), o gás liquefeito de petróleo (GLP – C3 e C4) e a nafta de craqueamento (C5 – C12). O diagrama abaixo mostra, resumidamente, todas as interligações das várias seções de uma unidade de craqueamento típica. Essas unidades serão descritas em detalhe mais adiante.



3.2 – O Conversor

3.2.1 – Carga para Craqueamento

A carga enviada a uma unidade de craqueamento é uma das mais relevantes variáveis deste processo. Suas características influenciarão decisivamente na conversão e, em consequência, na qualidade e quantidade dos produtos obtidos pela quebra das moléculas.

Quanto à procedência da carga, esta pode ser gerada por processos físicos ou por degradação térmica.

Os processos físicos são:

- destilação atmosférica
- destilação a vácuo
- desasfaltação a propano

Os processos de degradação térmica são:

- craqueamento térmico brando
- coqueamento retardado

Originalmente, as cargas para craqueamento eram gasóleos pesados misturados ao gasóleo leve, obtidos através da destilação a vácuo. Posteriormente, a tendência mundial e, particularmente, a nacional, passou a ser a de processar cargas mais pesadas. Assim, processam-se hoje cargas de gasóleo com ponderável adição de resíduo, assim como cargas constituídas de resíduos atmosféricos puros.

Atualmente, diversos outros tipos de cargas são algumas vezes utilizadas, tais como aquelas procedentes de unidades de desasfaltação a propano, coqueamento retardado e viscorredução.

A principal razão da busca do craqueamento de cargas residuais é econômica. Devido ao baixo preço do óleo combustível no mercado mundial, quando comparado ao preço dos cortes leves e médios, o seu craqueamento torna-se extremamente atrativo. Outro

fator importante no panorama energético nacional é a retração do consumo do óleo combustível, quer pela substituição por fontes alternativas (carvão, bagaço de cana, energia elétrica, etc.), quer pelo progressivo avanço do gás natural em nossa matriz energética. Desse modo, o craqueamento de cargas residuais torna-se vantajoso, tanto para a Petrobrás quanto para o Brasil, uma vez que, através desse procedimento, ao mesmo tempo em que as necessidades do mercado de derivados são atendidas, colocam-se no mercado internacional produtos mais valorizados, captando maiores divisas para o país.

A qualidade da carga é determinada pela sua composição (tipo e quantidade de hidrocarbonetos e impurezas presentes), a qual é influenciada pelas características do petróleo original e pelo processo de refino que a gerou. A carga é constituída de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, nas suas diversas formas e arranjos. Os olefínicos são oriundos dos processos de degradação térmica, não aparecendo no petróleo.

As impurezas encontradas na carga são compostos orgânicos e inorgânicos, entre os quais se encontram:

- compostos orgânicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre
- metais pesados (níquel, cobre, ferro, vanádio)
- metais alcalinos (sódio, potássio)
- metais alcalino-terrosos (cálcio, magnésio)
- asfaltenos e resinas
- cloretos

3.2.2 – Influência da Qualidade na Carga no Processo

Os tipos de hidrocarbonetos e sua proporção relativa influenciam bastante os rendimentos e a qualidade dos produtos. Cargas parafínicas são melhores que cargas aromáticas porque produzem mais gasolina para um determinado rendimento de coque, mas a octanagem da mesma é menor. Cargas isoparafínicas produzem grande quantidade de gasolina leve e de alta octanagem.

A taxa de craqueamento dos hidrocarbonetos depende do tipo e tamanho das moléculas. Os tipos de hidrocarbonetos encontrados nas frações de petróleo apresentam a seguinte ordem decrescente de velocidade reacional: olefinicos > naftênicos e isoparafínicos > parafínicos > aromáticos.

Dentro dos três primeiros grupos, quanto mais alto o peso molecular, mais fácil é o craqueamento. A taxa de craqueamento dos hidrocarbonetos não costuma ser um fator limitante da conversão, que pode ser ajustada usando-se catalisadores de alta atividade ou alterando-se as condições operacionais, de modo a trabalhar-se com maior severidade. O fator limitante normalmente é a formação de coque no catalisador, que por sua vez depende do tipo de carga e do catalisador. Por exemplo, cargas aromáticas produzem grande quantidade de coque que rapidamente deposita-se sobre o catalisador e bloqueia seus centros ativos. Além disso, os anéis aromáticos são muito estáveis, não se craqueando nem mesmo quando submetidos a altas temperaturas e longo tempo de contato com o catalisador.

Quanto à influência da composição da carga sobre os produtos obtidos no craqueamento, pode-se, de maneira geral, dizer que:

- a) parafinas: são transformadas, principalmente, em propeno, butenos, butanos e gasolina leve (C5 – C8), gerando muito pouco coque;
- b) naftênicos: são transformados, principalmente, em olefinas, parafinas ramificadas e aromáticos, gerando assim gasolina de alta octanagem, e algum coque;
- c) aromáticos: são transformados, principalmente, em óleos de reciclo (LCO e decantado) e coque, gerando ainda gás (C1 – C4) e muito pouca gasolina. No máximo cerca de 30% são convertidos em produtos, sendo o restante em coque;
- d) olefinas: são transformadas, principalmente, em produtos de baixo peso molecular, gerando ainda razoável quantidade de coque.

Asfaltenos e resinas são substâncias coloidais, dispersas no petróleo ou em suas frações pesadas, insolúveis em hidrocarbonetos leves, constituídas de complexas cadeias de elevado peso molecular (2.000 a 5.000). Em face da sua elevada tensão superficial, os asfaltenos e resinas são facilmente adsorvidos na superfície do catalisador, e, devido ao elevado teor de carbono e às altas temperaturas reinantes nas superfícies das partículas,

sofrem um craqueamento incipiente, transformando-se quase que integralmente em coque.

Os metais pesados presentes na carga, níquel (Ni), cobre (Cu), vanádio (V) e ferro (Fe), estão associados, principalmente, aos asfaltenos e resinas. Embora estes metais permaneçam nas frações residuais do petróleo, a presença dos mesmos no gasóleo é devida ao arraste físico de gotículas de resíduo ou por volatilização de alguns compostos organo-metálicos durante a destilação a vácuo. À medida que os gasóleos se tornaram mais pesados, o teor destes metais aumentou devido à maior severidade na torre de destilação a vácuo. Com a adição de resíduo à carga, os teores destes metais se tornaram ainda mais elevados.

Eles se depositam sobre a superfície do catalisador, afetando sua atividade e seletividade, causando uma redução na produção de gasolina e GLP e um aumento na formação de coque e gás combustível. Ao mesmo tempo, provocam um aumento considerável do teor de olefinas em todos os produtos, por serem agentes desidrogenantes.

Quanto aos metais alcalinos e alcalino-terrosos, o sódio é o principal contaminante presente na carga, enquanto o cálcio e o magnésio apresentam-se em baixos teores. A qualidade do cru de origem, a sua possível contaminação nos tanques dos navios e a eficiência das dessalgadoras na unidade de destilação, principalmente com a tendência de um maior uso de cargas residuais, determinam a quantidade daqueles metais na carga para o craqueamento. Seu principal efeito é a neutralização dos sítios ácidos do catalisador, responsáveis pela atividade do mesmo.

O nitrogênio é bastante freqüente nas frações pesadas do petróleo, apresentando-se nas formas básica e não básica, sendo sua quantidade função do petróleo de origem e da adição de resíduo atmosférico ao gasóleo. Embora a distribuição do nitrogênio entre os vários produtos do craqueamento seja função da severidade do processo, pode-se dizer que, de maneira geral:

a) os compostos não básicos de nitrogênio são craqueados ao passar pelo *riser* gerando gás amoníaco (NH₃);

- b) a maior parte dos compostos básicos de nitrogênio ataca os sítios ácidos do catalisador e nele se adsorvem;
- c) os compostos de nitrogênio restantes são incorporados aos óleos de reciclo.

De modo semelhante ao nitrogênio, o enxofre concentra-se nas frações pesadas. Durante a etapa de craqueamento, boa parte desse enxofre, presente na carga sob a forma de compostos cíclicos, é convertido em gás sulfídrico (H₂S), mercaptans e sulfeto de carbonila (COS). Uma quantidade substancial desse elemento permanece na forma de heterocíclicos (família do tiofeno) e sai nos óleos de reciclo. O restante do enxofre fica agregado ao coque depositado sobre o catalisador, aumentando a atividade desidrogenante dos metais pesados.

Os cloretos estão presentes na carga na forma orgânica e inorgânica, sendo esta última, associada à presença dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, a mais freqüente. Assim, a operação eficiente das dessalgadoras na unidade de destilação é fundamental para reduzir, a níveis aceitáveis, a quantidade destes sais na carga. A presença de cloreto na carga facilita a formação de sais de amônio na fracionadora principal, prejudicando seu desempenho. A contaminação da carga com água salgada, oriunda da lavagem dos tanques de navios, também contribui para a presença de cloretos.

3.2.3 – Equipamentos

O conversor de FCC é uma unidade bastante complexa e compreende um número tão elevado de sistemas e sub-sistemas que pode se dizer que não existem dois conversores rigorosamente iguais. A seguir será feita uma breve descrição das principais partes que compõem um conversor típico e da função que desempenham.

Dependendo do projeto, a carga do conversor pode ser gasóleo, resíduo da destilação a vácuo ou resíduo da destilação atmosférica. Essa carga, após penetrar na unidade, passa através de uma bateria de trocadores de calor onde é aquecida ou mesmo resfriada (no caso de resíduo atmosférico) por correntes que saem do processo e é encaminhada aos dispersores na base do *riser*. Algumas unidades para craqueamento de gasóleo possuem um forno para complementar o aquecimento final da carga antes de ser injetada no *riser*.

Na base do *riser*, a carga recebe uma grande quantidade de catalisador a alta temperatura (650 – 710°C), o que provoca a instantânea vaporização do óleo, fluidizando o catalisador [8 – 11].

O *riser* é uma tubulação por onde ascende a mistura de catalisador e vapores de hidrocarbonetos. As moléculas vaporizadas penetram nos poros do catalisador, onde ocorrem efetivamente as reações de craqueamento (reações endotérmicas, ou seja, que necessitam de calor), enquanto, progressivamente, vai-se depositando coque na superfície das partículas sólidas. A velocidade de escoamento ao longo do *riser* é bastante elevada, fazendo com que o tempo efetivo de reação seja muito pequeno (1 – 4s), suficiente, entretanto, para que todas as reações desejadas ocorram, formando gás combustível, GLP, gasolina, coque e frações consideradas não convertidas, como óleo leve (LCO/GLR), óleo pesado (HCO/GPR) e óleo decantado (borra). A parte final do *riser* é colocada no interior do vaso de separação [8].

O vaso de separação, também conhecido impropriamente como reator, é destinado a propiciar um espaço físico para que ocorra a separação entre as partículas do catalisador gasto (recobertas de coque) e os gases provenientes do craqueamento. Esta separação é feita pela diminuição súbita da velocidade dos vapores em ascensão. A temperatura dos gases é aproximadamente a mesma da saída do *riser*, situando-se entre 490 – 550°C, conforme o tipo de carga, de catalisador e o interesse na maximização de um determinado produto (GLP ou gasolina) [8 – 11].

Esses gases, carreando partículas finas de catalisador, deixam o vaso de separação passando pelos ciclones que situam-se no interior do próprio vaso de separação e podem ser de simples ou duplo estágio. Nesses equipamentos, sem qualquer peça móvel, as partículas sólidas (finos de catalisador) são arremessadas, por ação da força centrífuga, contra as paredes internas, separando-se da corrente gasosa e, em seguida, enviadas ao retificador. O efluente gasoso (com um teor de pó bastante reduzido), após passar pela câmara plena, segue através de uma linha de transferência para a área quente (fracionadora principal) onde, por meio de uma torre de destilação, há uma separação preliminar entre os produtos.

No retificador (ou *stripper*) os vapores de hidrocarbonetos arrastados com o catalisador, proveniente do vaso e dos ciclones, são removidos por injeção de vapor d'água em contra-corrente. Os internos desse equipamento, colocado imediatamente abaixo do vaso de separação, consistem de uma série de defletores convergentes-divergentes ou de defletores alternados conhecidos como chicanas. Após a chicana mais inferior, é colocado um anel com vários furos, por onde é injetado o vapor d'água para a retificação.

Esse vapor d'água mistura-se com os gases de craqueamento no vaso de separação, seguindo com eles para a seção de fracionamento. O catalisador gasto retificado sai pelo fundo do retificador e por meio de um duto, denominado *stand-pipe*, é transferido ao regenerador, onde chega a cerca de 500 – 550°C [8].

No regenerador o coque é queimado a cerca de 650 – 740°C (as reações de combustão são exotérmicas, ou seja, liberam calor), injetando-se ar no leito denso, o que restabelece a atividade do catalisador e gera toda a energia térmica necessária ao processo. O catalisador, com a atividade restabelecida, chamado catalisador regenerado, é novamente enviado à base do *riser*, fechando o ciclo [8 – 11].

O ar requerido para a queima é fornecido por um soprador de ar (*blower*) e é injetado no regenerador através de um distribuidor de ar localizado no fundo do mesmo. Um pequeno forno aquecedor de ar, na linha de injeção de ar para o distribuidor, somente é utilizado por ocasião da partida da unidade.

O íntimo contato entre o ar, progressivamente transformado em gases de combustão, e os sólidos permite a formação de um leito fluidizado, ou seja, o conjunto gases-partículas tende a se comportar como se fosse um fluido puro. Essa região onde predomina a massa de sólidos é conhecida como fase densa. Acima do leito há uma outra região, onde há o predomínio dos gases de combustão, juntamente com uma grande quantidade de partículas arrastadas, denominada de fase diluída ou fase fluida.

Os gases de combustão oriundos da queima do coque passam através de ciclones de duplo estágio, no interior do regenerador, onde as partículas de catalisador arrastadas

pelos gases são recuperadas, e alcançam a câmara plena do regenerador, que serve não só como coletora dos gases, mas também como ponto de sustentação dos ciclones.

Os gases de combustão seguem para a caldeira de CO, onde recebem uma quantidade adicional de ar (estequiométrica no caso do regenerador ser de combustão parcial) de modo a transformar o CO em CO₂.

De forma a compatibilizar a pressão de trabalho do regenerador (2,0 – 4,0 kgf/cm²) e da caldeira, os gases devem passar por um sistema redutor de pressão. Este é constituído de um par de válvulas corredeiras paralelas (*slide-valves*) e de uma torre com vários pratos perfurados conhecida como câmara de orifícios ou câmara de expansão [8].

A Figura 3.1 mostra um corte longitudinal e dois cortes radiais de um regenerador, destacando o arranjo de ciclones e do distribuidor de ar.

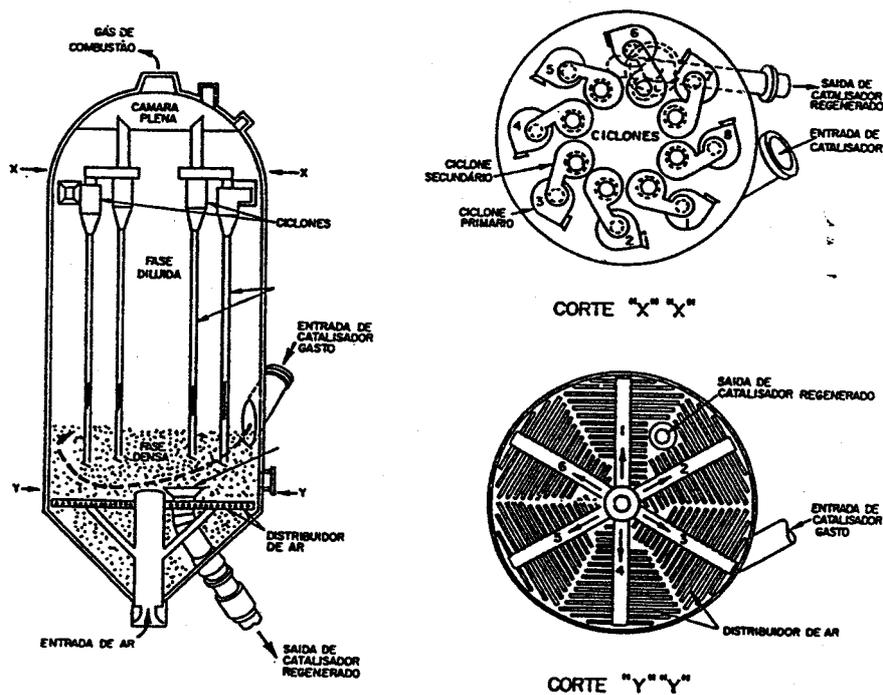


Figura 3.1: Cortes longitudinal e radiais de um regenerador

Na caldeira de CO a energia contida nos gases de combustão é utilizada na geração de uma grande quantidade de vapor d'água de alta pressão, consumido no acionamento das grandes máquinas da unidade (soprador e compressores de gás) ou fornecido às demais unidades da refinaria.

O arranjo relativo entre o *riser*, o vaso de separação e o regenerador depende do tipo de conversor de FCC. As maiores projetistas mundiais do ramo são a UOP, Kellogg, Exxon, Amoco, Texaco e Shell, sendo que as duas primeiras estão destacadamente à frente das demais. Existem hoje no Brasil 14 conversores FCC dos seguintes modelos:

A. Modelos UOP:

Stacked: REGAP I, REFAP e REMAN

Side by side: REDUC e IPIRANGA

Side by side HTR: REGAP II

B. Modelos Kellogg:

Orthoflow B: RLAM

Orthoflow C: RPBC e REPLAN

Orthoflow F: REPAR, REVAP e REPLAN II

C. Modelo PETROBRAS (*Petrobras Advanced Converter* – PAC):

RFCC (Craqueamento Catalítico Fluido de Resíduo): RECAP e RLAM

A PETROBRAS, através de seu Centro de Pesquisas, projetou dois novos conversores (RFCC), de características próprias para o craqueamento de resíduo atmosférico (RAT), que foram instalados na RECAP (1999) e na RLAM (1999).

A Figura 3.2 mostra um tipo de arranjo de conversor mostrando a interação entre todos os equipamentos.

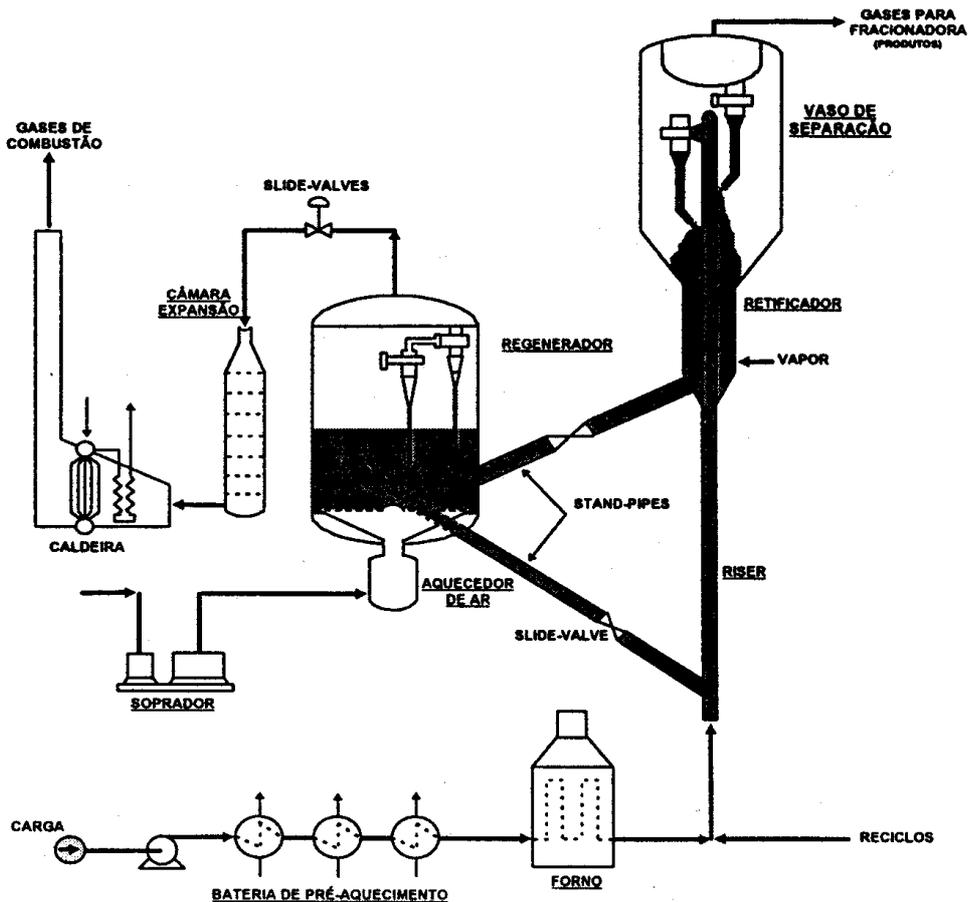


Figura 3.2: Conversor UOP *side by side*

3.2.4 – Variáveis Operacionais

3.2.4.1 – Introdução

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado é um processo complexo devido à inter-relação entre as muitas variáveis do mesmo. A modificação de uma variável resulta em alteração de várias outras, acarretando mudanças no rendimento e na qualidade dos produtos.

A estabilidade do conversor depende de um triplo equilíbrio:

- equilíbrio de energia ou balanço térmico;
- equilíbrio de pressões ou balanço de pressões;
- equilíbrio de coque ou balanço de carbono.

3.2.4.1.1 – Balanço Térmico

O conversor está em balanço térmico quando a energia gerada pela queima do coque é igual à energia requerida no processo principalmente para:

- vaporizar a carga na entrada do riser e aquecer os vapores de HC's até que estes atinjam a temperatura de reação;
- suprir o calor necessário para as reações endotérmicas de craqueamento;
- superaquecer o vapor d'água injetado na base do riser para arrastar o catalisador (vapor de *lift*) e o vapor de retificação;
- aquecer o inventário de catalisador no regenerador;
- aquecer o ar para combustão do coque;
- compensar as perdas de energia para a atmosfera.

O equilíbrio (ou balanço) de calor tem de ser obedecido para que a demanda de energia necessária principalmente às reações de craqueamento seja adequadamente fornecida pelo regenerador. Um excesso de geração de energia irá causar elevadas temperaturas nesse vaso, podendo causar severos danos ao equipamento e ao catalisador. Uma baixa geração de energia irá causar, por sua vez, uma temperatura insuficiente do catalisador, impedindo que as reações de craqueamento ocorram corretamente.

Para indicar a tendência de aquecimento ou resfriamento do regenerador, em função da geração de coque, é utilizado um índice conhecido como Δ (delta) coque.

O Δ coque é a diferença entre o teor de carbono (% em peso) no catalisador gasto e no regenerado.

$$\Delta\text{coque} = \text{CCG} - \text{CCR}$$

O aumento na geração de energia (maior Δ coque) pode ser devido à:

- cargas com °API mais baixos e com resíduo de carbono e teor de asfaltenos e metais mais elevados;
- aumento na temperatura de reação através da maior razão catalisador/óleo (C/O) ou aumento na temperatura da carga fresca para a mesma razão C/O;

- aumento na atividade do catalisador por alta reposição ou mudança na formulação do mesmo;
- aumento na razão de carga combinada (reciclo de borra), adicionando-se um óleo com maior resíduo de carbono e hidrocarbonetos aromáticos polinucleados;
- aumento no tempo de contato por elevação da pressão no vaso separador (reator).

3.2.4.1.2 – Balanço de Pressões

O equilíbrio de pressões é fundamental para que a circulação do catalisador seja feita no sentido correto, ou seja, regenerador - *riser* - vaso de separação - retificador - regenerador. O balanço de pressões é estabelecido através do diferencial de pressão regenerador/vaso separador (reator). Um desbalanceamento de pressões causará inversões no sentido do fluxo (reversão do fluxo). Isto poderá afetar a segurança do conversor, existindo mesmo o potencial risco de uma grave explosão, devido à passagem de carga para o regenerador ou, principalmente, de ar para o vaso separador (reator).

Os principais causadores de reversão são:

- aumento súbito na pressão do vaso separador (provocado, por exemplo, pela parada do compressor de gases);
- redução súbita na pressão do regenerador (ocasionado, por exemplo, pela parada do soprador de ar);
- perda de nível no vaso separador/retificador (provocado, por exemplo, por falha de atuação e abertura indevida da LVC).

3.2.4.1.3 – Balanço de Carbono

O balanço de carbono, também conhecido como equilíbrio de coque, ou equilíbrio químico, é estabelecido através da queima da massa de coque gerada durante as reações de craqueamento.

O conversor está em balanço de carbono quando a taxa de formação de coque é igual à taxa de combustão de coque, permanecendo constante o teor (% em peso) de carbono no catalisador regenerado.

Em função da necessidade de manter-se constante este triplo equilíbrio, é que se considera o craqueamento catalítico um processo de alta complexidade. O que há, na realidade, de tão complexo é a inter-relação entre as muitas variáveis que participam do sistema. A alteração de uma variável operacional resulta em alterações em outras, com conseqüente variação dos rendimentos. A melhor maneira de se conseguir maximização dos rendimentos, mantendo estável a operação do conversor, é conhecer-se corretamente a atuação das variáveis operacionais.

As variáveis operacionais são classificadas em:

- variáveis independentes e
- variáveis dependentes

As variáveis independentes são aquelas sobre as quais se atua diretamente, com fins específicos:

- vazão da carga fresca;
- qualidade da carga fresca;
- atividade do catalisador;
- temperatura de reação;
- temperatura de carga fresca;
- razão de carga combinada;
- temperatura na fase densa do regenerador de combustão total com *cat-cooler*.

Observação: algumas variáveis que poderiam ser consideradas como independentes, nem sempre podem ser utilizadas como tal, pois estão relacionadas com outros controles que determinam a estabilidade do conversor:

- pressão no vaso separador (reator), que está relacionada com o balanço de pressões;
- vazão de vapor para os dispersores de carga, que é estabelecida por projeto, para manter uma boa atomização.

As variáveis dependentes, ou seja, variáveis de ação indireta, são aquelas que sofrem alterações ou são manipuladas em consequência de mudanças de uma ou mais variáveis independentes, sendo estas:

- conversão;
- rendimento dos produtos;
- circulação de catalisador;
- razão catalisador/óleo;
- tempo de contato e velocidade espacial;
- temperatura na fase densa de regenerador de combustão parcial, ou de combustão total sem *cat-cooler*;
- vazão de ar para combustão do coque.

Dentre todas as variáveis, cabe destacar aqui, a temperatura de reação e o tempo de contato, visando assim justificar as condições de reação empregadas no presente trabalho, nos testes catalíticos para a avaliação dos aditivos para a remoção de SO_x.

3.2.4.2 – Temperatura de Reação

A temperatura de reação (TRX) é a principal variável para ajustar a conversão e a que tem maior efeito sobre o índice de octanas da gasolina.

A temperatura de reação ideal é aquela na qual se obtém a maior conversão com os maiores rendimentos de gasolina e GLP. Nem sempre uma alta conversão significa uma boa operação do conversor, se os rendimentos de gasolina e GLP diminuírem em detrimento de gás combustível e coque, devido ao sobrecraqueamento.

A temperatura tomada como referência para indicar a temperatura de reação é a da saída do *riser*, embora esta não seja a temperatura real na qual ocorrem as reações.

A faixa usual de temperatura de reação é de 490-565°C, dependendo do projeto do conversor, da qualidade da carga (gasóleo, gasóleo com adição de resíduo ou resíduo atmosférico puro) e das características do catalisador [8].

A temperatura de reação pode ser alterada através da:

- vazão de catalisador e
- temperatura da carga fresca

3.2.4.3 – Tempo de Contato

O tempo de contato expressa, aproximadamente, o tempo de residência da carga no *riser*. Por simplicidade, ele é expresso pela fórmula:

$$TC = \frac{\text{Volume do riser (m}^3 \text{ ou ft}^3\text{)}}{\text{Vazão volumétrica dos gases (m}^3\text{/s ou ft}^3\text{/s)}}$$

A vazão volumétrica dos gases aumenta ao longo do *riser*, à medida que ocorrem as reações de craqueamento. O tempo de contato é calculado usando-se a vazão na saída do *riser*.

O tempo de contato efetivo entre o catalisador e a carga é maior que o tempo expresso através da fórmula acima, porque, na verdade, o catalisador sobe com menor velocidade que os gases (*slip*).

Como o volume do *riser* é constante, pois depende apenas do seu diâmetro e comprimento, os fatores que influenciam o tempo de contato são:

- vazão de carga fresca e de reciclo
- vazão de vapor d'água injetado no *riser*
- temperatura de reação
- pressão no vaso separador (reator)

Com o uso de catalisadores zeolíticos cada vez mais ativos e o craqueamento de cargas pesadas, o tempo de contato está em torno de 1,5 a 3,0 segundos [8]. Um aumento no tempo de contato causa aumento na conversão. Entretanto, tempo de contato muito elevado acarreta sobrecraqueamento, aumentando os rendimentos de gás combustível e coque, em detrimento de gasolina e GLP.

Pode-se também expressar o tempo de residência por meio da velocidade espacial (VE) ou *Weight Hourly Space Velocity* (WHSV)

$$VE = \frac{\text{carga fresca + reciclo + vapor (t/h ou lb/h)}}{\text{catalisador no riser + reator (t ou lb)}}$$

3.2.5 – Regeneração do Catalisador

A regeneração do catalisador gasto é um dos controles de maior importância, sendo fundamental para o processo. Através da regeneração é restabelecida a atividade do catalisador, removendo-se certa quantidade do coque depositado na superfície do mesmo, responsável pela sua desativação.

Esta remoção se dá através da queima do coque pelo ar oriundo do soprador, reação esta que ocorre na superfície do catalisador liberando grande quantidade de energia. A energia liberada durante a regeneração do catalisador é utilizada para aquecer os gases produzidos na combustão e, principalmente, a massa de catalisador.

As principais reações no processo de regeneração, responsáveis pela maior liberação de energia são:

- combustão do carbono e do monóxido de carbono;
- combustão do hidrogênio;

A eficiência da regeneração é medida pela diferença entre o teor de carbono no catalisador gasto e no regenerado (% em peso).

A regeneração se dá de acordo com a reação de queima do carbono $C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{calor}$, que ocorre em duas etapas:

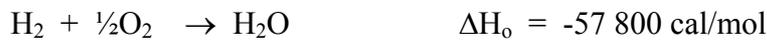
a) combustão do carbono que é de média velocidade, bastante exotérmica e ocorre sempre na fase densa.



b) combustão do monóxido de carbono que é uma reação lenta e exotérmica, ocorrendo, normalmente, nas fases densa e diluída e nos ciclones, dependendo do excesso de ar. Em caso de uso do promotor de combustão, em processo de combustão total, esta reação ocorre com maior intensidade na fase densa. Esta reação também ocorre na caldeira de CO.



A combustão do hidrogênio é uma reação 5 a 10 vezes mais rápida que a combustão do carbono, devido à afinidade do oxigênio pelo hidrogênio. É uma reação muito exotérmica, ocorrendo também no leito denso.



Além dessas, outras reações de combustão também ocorrem no regenerador, tais como:

Combustão do enxofre – reação muito exotérmica e mais rápida que a combustão do carbono. Ocorre na fase densa, mas sua contribuição energética é muito pequena devido ao teor de enxofre ser baixo. Entretanto, o impacto ambiental decorrente de SO₂ gerado deve ser motivo de preocupação.



Combustão do nitrogênio – reação endotérmica, favorecida pela alta temperatura no leito de catalisador; é pouco expressiva já que o teor de nitrogênio é baixo. Novamente, os óxidos gerados têm um grande potencial poluente.



A energia liberada pela combustão do coque é utilizada, principalmente, para:

- prover a energia necessária ao aquecimento da carga e às reações de craqueamento, no *riser*;
- prover a energia necessária ao aquecimento do ar de combustão, no regenerador;
- compensar as perdas térmicas em todo o conjunto do conversor.

De uma maneira simplificada, esse balanço de calor (ou de energia) pode ser representado por:

$$\Delta H_{\text{combustão coque}} = \Delta H_{\text{produtos-carga}} + \Delta H_{\text{gases de combustão-ar}} + \Delta H_{\text{reação}} + \Delta H_{\text{perdas}}$$

Pode-se dizer que a queima está equilibrada, quando está sendo injetado, no regenerador, o ar necessário e suficiente para queimar o coque produzido na reação de craqueamento. Então, estando a queima equilibrada e o processo estável, o carbono residual do catalisador regenerado, o teor de CO e CO₂ e o excesso de O₂ nos gases de combustão permanecerão constantes ou oscilarão muito pouco em torno de um valor constante. As temperaturas ao longo do regenerador, desde os distribuidores de ar até a linha de saída dos gases de combustão, serão constantes em um mesmo ponto.

Em condições normais de operação, uma certa quantidade de carbono ainda permanece no catalisador regenerado, valor este que depende do tipo de regenerador (regeneração parcial ou total), variando na faixa de 0,25 a 0,01% em peso. Sempre que a taxa de produção de coque durante as reações de craqueamento é igual à taxa de combustão do coque no regenerador, o teor de carbono no catalisador regenerado (% em peso) é praticamente constante, significando que o conversor está em balanço de carbono.

3.2.5.1 – Processos de Regeneração

Os processos de regeneração do catalisador gasto são:

- combustão parcial do coque
- combustão total do coque

Os processos de combustão parcial são utilizados por regeneradores convencionais, muitos projetados no período de utilização de catalisadores amorfos, menos ativos e menos resistentes à desativação hidrotérmica / térmica que os catalisadores zeolíticos.

Nesses regeneradores, a manutenção da relação ar/coque na faixa de 10 a 12 é fundamental para evitar problemas operacionais do tipo:

- avanço de queima (*after-burning*), que ocorre para valores desta relação acima de 12, acarretando temperaturas elevadas;
- atraso de queima (*behind-burning*), para valores abaixo de 10, acarretando queda acentuada na atividade do catalisador.

Na combustão parcial, o teor de carbono no catalisador regenerado se situa na faixa de 0,10 a 0,25% em peso, a temperatura da fase densa entre 650 e 720°C e o tempo médio de regeneração é de 10 minutos.

Os processos de combustão total são utilizados por regeneradores mais modernos, denominados HTR (*High Temperature Regeneration*), com a finalidade de melhorar ainda mais a regeneração, para melhor aproveitamento do catalisador zeolítico. Nestes processos a relação ar/coque é mantida em torno de 15 e o regenerador opera em constante avanço de queima.

Na combustão total, o teor de carbono no catalisador regenerado se situa na faixa de 0,01 a 0,05% em peso. Para evitar a desativação hidrotérmica do catalisador, a temperatura na fase densa continua limitada a 720° - 730°C.

3.2.5.2 – Variáveis da Regeneração

Alguns fatores influenciam na cinética das reações e, conseqüentemente, na eficiência da regeneração, que é medida pela variação no teor de carbono entre o catalisador gasto e o regenerado.

Os fatores que interferem na regeneração são:

- vazão de ar
- pressão no regenerador
- temperatura na fase densa
- teor de coque no catalisador gasto
- tempo de residência

Desses fatores, apenas a vazão de ar para combustão é, na realidade, a variável utilizada para alterar a regeneração do catalisador, pois os demais, embora afetem a regeneração, dependem de outros fatores.

A – Vazão de Ar para Combustão

Quanto maior a concentração (ou o excesso) de oxigênio, mais rápida será a combustão do coque, porém cuidados devem ser tomados para evitar o avanço de queima (*after-burning*), em combustão parcial.

Para um tempo de residência ou de regeneração constante, quanto maior é a vazão de ar para uma mesma massa de coque no catalisador gasto, maiores serão as temperaturas nas fases densa e diluída e menor o teor de carbono no catalisador regenerado.

B – Pressão do Regenerador

A pressão no regenerador é mais uma variável de projeto do conversor, para controle do balanço de pressão, do que uma variável operacional da regeneração do catalisador, pois sua influência é pequena devido à faixa (relativamente estreita) em que pode ser alterada.

O efeito da pressão sobre tempo de regeneração é mais significativo quando a temperatura na fase densa é baixa.

C – Temperatura da Fase Densa

A velocidade de queima aumenta com o aumento da temperatura da fase densa, diminuindo o tempo de regeneração e o teor de carbono no catalisador regenerado, para um dado teor de coque no catalisador gasto. Entretanto, esta temperatura deve ser limitada para evitar desativação hidrotérmica do catalisador. Temperaturas muito baixas aumentam o teor de carbono no catalisador regenerado, reduzindo a sua atividade e, conseqüentemente, a conversão.

D – Teor de Coque no Catalisador Gasto

A taxa de queima do coque é alterada em função do teor de carbono no catalisador gasto. Quanto maior for este teor, mais rápida será a velocidade das reações e, conseqüentemente, o tempo de regeneração diminui para um mesmo Δ coque. Entretanto, o teor de carbono no catalisador regenerado aumenta se o teor de carbono no catalisador gasto aumenta, e a temperatura na fase densa, a vazão de ar e o tempo de residência permanecem constantes.

O teor de carbono no catalisador gasto deve ser, no máximo, de 1,2% em peso, para reduzir a possibilidade de que uma regeneração deficiente cause um aumento crescente do mesmo, podendo acarretar um atraso de queima (*behind-burning*).

E – Tempo de Regeneração

O tempo de regeneração é uma variável típica do projeto do regenerador e é influenciada por todas as outras. Mantidas as demais variáveis constantes, ele pode ser alterado das seguintes formas:

- alterando-se o inventário de catalisador no regenerador;
- alterando-se a taxa de circulação de catalisador.

Qualquer destas alterações pode trazer conseqüências, a saber:

- o aumento do inventário resulta em um nível de catalisador elevado, o que pode aumentar o arraste de partículas de catalisador para os ciclones, sobrecarregando-os, aumentando a perda;
- a taxa de circulação de catalisador não é uma variável livre, é uma função da demanda de energia requerida pelo *riser* e pelo reator (balanço térmico), e a sua manipulação inadequada pode comprometer a conversão.

A Petrobrás trabalha com um tempo médio de 10 minutos para a condição de combustão parcial, em uma faixa de temperatura de 670° a 680°C e de 5 minutos para a condição de combustão total, numa faixa de temperatura de 720° a 730°C.

3.2.5.3 – Problemas Operacionais

Como já foi dito, para um regenerador convencional (combustão parcial) trabalhar de forma eficiente, a relação ar/coque (AR/K) deve variar entre 10 e 12. Entretanto, flutuações ou outras modificações operacionais podem ocorrer, desbalanceando esta relação. Poderão advir daí dois graves problemas operacionais, o atraso ou o avanço de queima.

A – Atraso de Queima (*Behind-burning*)

Se a vazão de ar injetada no regenerador diminui ou se há um aumento na produção de coque, ocorre o chamado atraso de queima (*behind-burning*) e a regeneração fica ineficiente, conduzindo progressivamente a altos teores de coque no catalisador. Este, uma vez mal regenerado, perde a atividade catalítica, embora, devido à temperatura, mantenha a ação térmica. Nesse caso a relação CO_2/CO diminui.

Como consequência desse fenômeno, observa-se uma acentuada queda na conversão e, ao mesmo tempo, alteração da seletividade. A produção de gasolina e de GLP se reduz, ao mesmo tempo em que ocorre um aumento na produção de óleo leve (LCO), óleo decantado e, sobretudo, um aumento considerável na produção de coque e gás combustível.

Quando o atraso de queima decorre de um aumento brusco na produção de coque devido à queda na qualidade da carga ou aumento na severidade do processo, a temperatura da fase diluída começa a cair e, rapidamente, se aproxima da temperatura da fase densa, que tende a subir ligeiramente.

A temperatura da fase diluída diminui devido à falta de oxigênio para promover a conversão do CO a CO_2 , visto que ele foi consumido na fase densa.

A temperatura da fase densa aumenta enquanto houver excesso de oxigênio, o qual, entretanto, é consumido na queima do coque.

Quando o atraso de queima é causado pela queda da vazão de ar, provocada por uma queda na eficiência do acionador do soprador de ar ou por um aumento na pressão do

regenerador, tanto a temperatura da fase diluída quanto a da fase densa diminuem, devido à redução da quantidade de oxigênio disponível para as reações de combustão.

Para o retorno à situação de equilíbrio, deve-se tomar medidas visando a aumentar a relação ar/coque, ou seja, aumenta-se lenta e progressivamente a vazão de ar e reduzem-se os fatores que conduzem ao aumento da produção de coque (baixando a temperatura da reação, diminuindo ou cortando os reciclos, a própria carga ou a reposição de catalisador virgem).

É importante que essas ações sejam monitoradas de forma adequada, para que, tão logo as temperaturas do regenerador tendam a se afastar, procure-se buscar o reequilíbrio da relação ar/coque. Caso isto não ocorra, certamente cai-se no avanço de queima, que é a situação que será descrita a seguir.

B – Avanço de Queima (*After-burning*)

Caso a vazão de ar de combustão seja muito superior àquela necessária à queima do coque, caracterizando uma alta relação AR/K, o excesso de oxigênio irá intensificar a combustão do carbono depositado na superfície do catalisador e a pós-combustão do monóxido de carbono ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$). Como já visto, estas reações são altamente exotérmicas, liberando, portanto, uma enorme quantidade de calor. Em consequência, as temperaturas no regenerador (fases densa e diluída), no interior dos ciclones e nos dutos de saída dos gases de combustão serão extremamente elevadas, uma vez que o aumento da temperatura causa também o aumento das velocidades das reações. Nesse caso, observa-se um aumento da relação CO_2/CO .

Este fenômeno é denominado avanço de queima ou *after-burning*. Altas temperaturas favorecem a queima do coque, possibilitando, a princípio, menores teores de carbono no catalisador e maiores atividades. Isto causa um aumento da conversão e um certo aumento na produção de GLP, gasolina, gás combustível e coque. Entretanto, elevadas temperaturas, se mantidas por um tempo prolongado, causam grandes inconvenientes, tais como a redução da vida útil dos materiais do regenerador e da eficiência dos ciclones, e uma acentuada desativação hidrotérmica do catalisador.

Para contornarem-se os problemas ocasionados pelo avanço de queima, o excesso de ar deve ser progressivamente reduzido, ao mesmo tempo em que procura-se gerar mais coque no reator. A severidade do craqueamento deve ser intensificada, reciclando-se material mais pesado (borra ou óleo decantado), ou mesmo aumentando-se um pouco a vazão de carga.

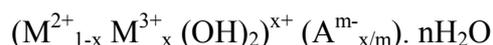
Em situações extremas, quando a temperatura da fase diluída dispara, deve-se lançar mão do óleo de tocha (*torch-oil*). Este nada mais é que a própria carga injetada diretamente no regenerador. Embora cause uma forte desativação do catalisador, este recurso faz com que as temperaturas do topo do regenerador caiam rapidamente, preservando, assim, a integridade dos equipamentos.

Tão logo as temperaturas comecem a cair, todas as providências adotadas para debelar o avanço de queima deverão ser progressivamente revertidas, de modo que não ocorra um atraso de queima.

4. Hidrotalcitas

4.1 - Propriedades Estruturais

As hidrotalcitas são hidroxicarbonatos duplos de magnésio e alumínio, também conhecidos como LDH's (*Layered Double-Hydroxides*) ou HTLC's (*Hydrotalcite Like Compounds*), pertencentes a uma ampla classe de argilas aniônicas, com fórmula geral:



onde:

M^{2+} : cátions bivalentes: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}

M^{3+} : cátions trivalentes: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+}

A : ânions de compensação: OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

x : pode assumir valores entre 0,17 e 0,33 [12-14]

Na hidrotalcita natural ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$), cuja representação esquemática da estrutura é apresentada na Figura 4.1, os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} estão rodeados octaédricamente por seis átomos de oxigênio na forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas, formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas, empilhadas face a face e ligadas por pontes de hidrogênio. A camada bidimensional de hidróxido de magnésio e alumínio resultante apresenta uma carga positiva por cada átomo de alumínio, sendo a neutralidade elétrica desta estrutura garantida pela presença de ânions de compensação localizados no espaço interlamelar, juntamente com a água de cristalização.

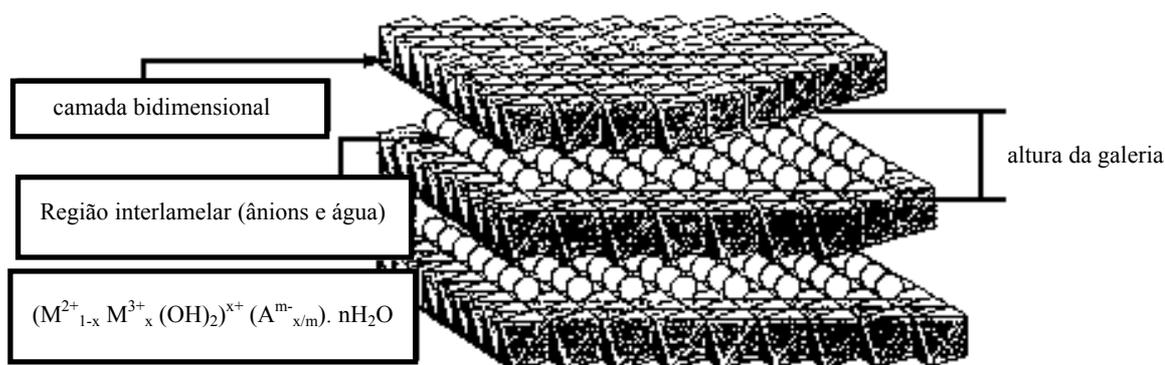


Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura dos hidroxicarbonatos duplos lamelares do tipo hidrotalcita [12].

O empilhamento das camadas de octaedros e intercamadas (água e ânions de compensação) pode se dar de duas formas diferentes, originando dois politipos para cada composição química. A primeira forma corresponde a uma cela unitária romboédrica formada pelo empilhamento de três unidades (3R) e é típica da piroaurita e da hidrotalcita, Figura 4.1, enquanto a segunda, correspondente à sjögrenita e à manasseita, é formada pelo empilhamento de duas unidades e dá origem a uma cela unitária hexagonal (2H) [12]. A Figura 4.2 ilustra a diferença entre os politipos 3R e 2H.

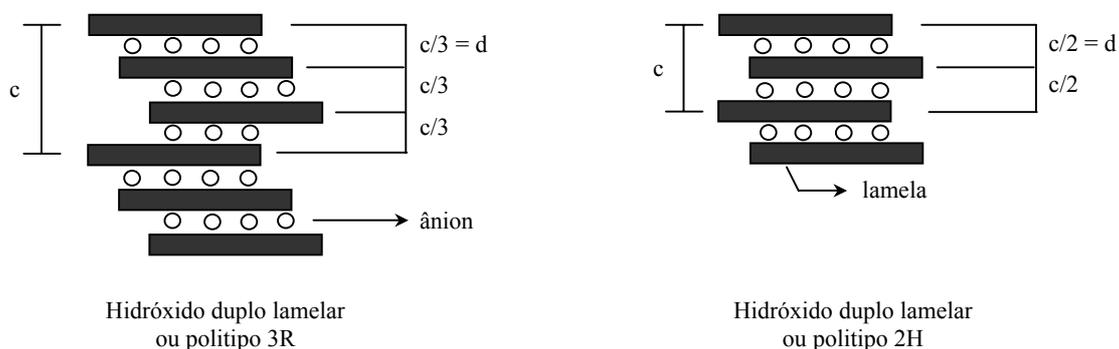


Figura 4.2: Esquema representando os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares [13].

A estrutura cristalina da hidrotalcita é romboédrica (3R) e, desta forma, os parâmetros de cela unitária são a e $c = 3c'$ (onde c' é a espessura de uma camada bidimensional infinita e de uma interlamela). O parâmetro c depende do tamanho do ânion de compensação nas interlamelas, enquanto que o parâmetro a depende da natureza dos cátions que formam as lamelas. Como o raio iônico do Al^{3+} é ligeiramente menor do que o do cátion Mg^{2+} , o valor de a depende da relação $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$ [12, 14]. Desta forma, o parâmetro a decresce com o aumento de x para a faixa de valores correspondentes à formação de compostos tipo hidrotalcita puros e permanece constante fora desta faixa.

4.2 - Composição das Hidrotalcitas

A composição das hidrotalcitas pode variar de acordo com:

- a natureza dos cátions
- a relação $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ (valor de x)
- o tipo de ânion
- o teor de água interlamelar (valor de n)

4.2.1 - A natureza dos cátions

Em princípio, quaisquer íons M(II) e M(III), que possam ser acomodados nos vazios da camada bidimensional infinita de hidróxidos em coordenação octaédrica (isto é, que tenham raios iônicos similares) podem formar compostos do tipo hidrotalcita. Entretanto, alguns aspectos são importantes para prever se um dado par de cátions pode formar um hidróxido duplo lamelar. Dentre estes aspectos podem ser destacados: (i) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (ii) número de coordenação; (iii) tamanho da esfera de coordenação e (iv) energia do retículo cristalino dos hidróxidos.

Cátions com raios iônicos muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo e sim os respectivos hidróxidos simples. Para formar o hidróxido duplo, o número de coordenação dos cátions em seus hidróxidos deve ser o mesmo. Entretanto, não é suficiente que os cátions tenham o mesmo número de coordenação, também é importante que o tamanho dos cátions mais os ligantes (hidroxilas) sejam próximos. Este tamanho é influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis do cátion. Além disso, as energias reticulares para os hidróxidos dos dois cátions devem ser próximas.

Deve-se considerar ainda, as possíveis reações entre os cátions. Existe a possibilidade de reações de oxi-redução, tanto em meio ácido (na solução dos cátions), quanto em meio básico (após a mistura dos dois cátions com a base). Estas reações de oxi-redução podem ainda ocorrer durante o tratamento hidrotérmico, que é realizado para formar HDLs de melhor qualidade.

Os compostos do tipo hidrotalcita recebem diferentes nomes, apresentados na Tabela 4.1, dependendo dos cátions presentes e de sua simetria.

Tabela 4.1: Compostos do tipo hidrotalcita [14].

Nome	Fórmula	Parâmetros de Cella		Simetria
		<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	
Hidrotalcita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3054	2,281	3R
Manasseita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	1,56	2H
Piroaurita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	0,3109	2,341	3R
Sjögrenita	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4,5H ₂ O	0,3113	1,561	2H
Stichtita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	2,34	3R
Barbertonita	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	1,56	2H
Takovita	Ni ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ 4H ₂ O	0,3025	2,259	3R
Meixnerita	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ 4H ₂ O	0,3046	2,292	3R
Reevesita	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3081	2,305	3R

Para um composto ser do tipo hidrotalcita (HDLs) não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Como exemplos, KUŚTROWISKI e colaboradores [15] sintetizaram um HDL contendo como cátion divalente o magnésio e como cátion trivalente uma mistura de ferro e alumínio. Foram relatadas ainda as sínteses de compostos tipo hidrotalcita formados pelos cátions divalentes níquel e magnésio, combinados com alumínio trivalente [16, 17], bem como amostras contendo cobalto (II), magnésio e alumínio [18] ou cobre (II), magnésio e alumínio [19, 20]. Muitas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions, tanto di como trivalentes em suas estruturas, geralmente com um deles em quantidade predominante e os outros em pequena proporção ou como traços [13].

4.2.2 – A relação $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ (os valores de *x*)

A composição em função dos cátions presentes é expressa pela fração *x*. Para a hidrotalcita, $x = Al^{3+}/(Al^{3+} + Mg^{2+})$. Se a composição inicial da solução de síntese contém apenas magnésio, obtém-se a brucita (Mg(OH)₂), e se apresenta apenas alumínio, obtém-se uma mistura de gibsitita (Al(OH)₃) e bohemita (AlO(OH)). Soluções

contendo ambos os cátions, para valores de x entre 0,17 e 0,33, conduzem à formação de hidrotalcitas, sem que se detecte a formação de outras fases. Nestas condições, os íons Al^{3+} presentes na camada de hidróxido permanecem distantes uns dos outros, pela repulsão das cargas positivas. Para x acima de 0,33 o número de átomos de alumínio vizinhos aumenta levando à formação de bohemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) e/ou gibsitita (Al(OH)_3). Em alguns casos foi relatada [21] a formação de hidrotalcita pura para valores de x acima de 0,33, mas é provável que tenha acontecido a formação de Al(OH)_3 amorfo, não detectável por DRX. Valores de x menores que 0,17 conduzem a uma alta densidade de átomos de magnésio octaédricos na camada de hidróxido, agindo como núcleo para a formação de hidromagnesita, $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg(OH)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Se x for menor que 0,105 forma-se então uma mistura de hidromagnesita e hidróxido de magnésio $((\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg(OH)}_2$ e Mg(OH)_2) [14].

4.2.3 – A natureza do ânion

Diferentes ânions podem compensar as cargas positivas das camadas bidimensionais de hidróxidos e, praticamente, não há limitações à natureza dos ânions empregados, exceto pelo fato destes não poderem formar complexos estáveis com os cátions presentes. Os únicos problemas estão relacionados à instabilidade dos ânions na faixa de pH na qual a síntese ocorre e à preparação de compostos tipo hidrotalcita contendo ânions diferentes do carbonato, pois é muito difícil evitar a contaminação através do CO_2 presente na solução aquosa [22].

A água e os ânions estão localizados na região interlamelar, podendo mover-se livremente, rompendo e formando novas ligações (como na água em seu estado líquido). Os ânions de compensação dos compostos tipo hidrotalcita possuem cargas de -1 a -3 e podem ser:

- ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$, NO_3^- , $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{WO}_4)^{2-}$, $(\text{CrO}_4)^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$;
- ânions de heteropoliácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ e $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, entre outros, ou
- ânions de ácidos orgânicos: oxalato, succinato, adipato, etc.

O espaçamento entre as lamelas é determinado pelo tamanho, orientação, estabilidade e carga do ânion e, em alguns casos, pela presença de água adicional. Também depende da magnitude de atração eletrostática entre as lamelas carregadas positivamente e as intercamadas (ânions) [12].

O número, o tamanho, a orientação e a força das ligações entre os ânions e os grupos hidroxila das camadas de hidróxidos determinam a espessura entre as camadas, influenciando o valor do parâmetro c , mas não o do parâmetro a .

4.2.4 – Teor de água interlamelar (valor de n)

As moléculas de água estão localizadas entre as lamelas nos sítios que não estão ocupados por ânions. Usualmente, a quantidade de água é determinada por análises termogravimétricas [14]. Contudo, é possível calcular a quantidade máxima de água com base no número de sítios presentes na intercamada, assumindo uma configuração fechada para o empacotamento dos átomos de oxigênio e subtraindo os sítios ocupados por ânions.

Diferentes fórmulas podem ser usadas para determinação da quantidade de água interlamelar:

a) Proposta por MIYATA [23]: $n = 1 - N x / m$

onde:

N = número de sítios ocupados pelo ânion;

m = carga do ânion;

$$x = M^{3+} / (M^{3+} + M^{2+})$$

e para o ânion CO_3^{2-} : $n = 1 - 3x/2$

b) Proposta por MASCOLO et al. [24], para MgAlOH -hidrotalcita: $n = 0,81 - x$

Em todos os casos um aumento de x determina uma redução na quantidade de água.

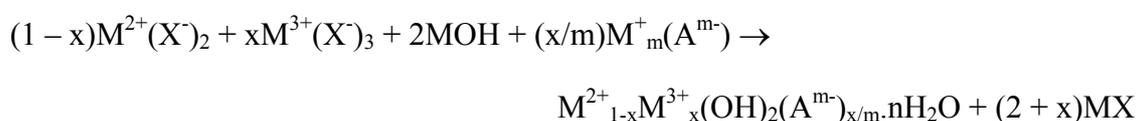
4.3 – Síntese das Hidrotalcitas

4.3.1 – Métodos de Síntese

4.3.1.1 – Coprecipitação ou Método do Sal – Base

Este é, sem dúvida, o método mais utilizado para a preparação de compostos do tipo hidrotalcita, podendo ser empregado de duas formas diferentes: coprecipitação em pH variável e em pH constante [13].

A reação química que ocorre, quando este método é empregado, pode ser representada por [13]:



onde M^+ é um cátion monovalente, normalmente sódio ou potássio, e X^- é um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-) e A^{m-} é o ânion de compensação das cargas positivas das camadas bidimensionais de hidróxido de Mg e/ou Al.

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Para este tipo de síntese, além da concentração das soluções, as condições a serem controladas são a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa), e a temperatura da mistura (geralmente realizada a temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35°C [13]). Esta precipitação a temperaturas relativamente baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases, como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Assim, normalmente opta-se por uma precipitação a baixa temperatura, seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação a coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais

oneroso a ser utilizado, e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições.

Para ambos os casos, o tempo de cristalização do precipitado a temperatura controlada (tempo de envelhecimento) e a temperatura de cristalização determinam a morfologia, o tamanho e a perfeição dos cristais, bem como sua área específica. Hidrotalcitas preparadas por coprecipitação e envelhecidas a 65°C durante 18 horas apresentaram-se sob a forma de partículas finas e pouco cristalizadas, com área específica de 120m²/g, enquanto que as envelhecidas a 200°C por 18 horas tinham forma de cristais hexagonais uniformes, com baixa área específica (12m²/g). O tamanho do cristal aumenta com a temperatura de envelhecimento até 200°C e diminui acima desta temperatura. Os maiores tamanhos de cristais foram obtidos quando as hidrotalcitas foram envelhecidas entre 180 e 200°C [25, 26].

4.3.1.2 – Método do Sal-Óxido

O método de síntese denominado método do sal-óxido, consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion de compensação. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

As limitações deste método estão em dois fatos principais: (i) primeiramente deve ser possível obter o óxido do metal divalente e este deve reagir com a solução do metal trivalente, mas não reagir rapidamente com água; (ii) o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

Ótimos resultados têm sido obtidos para a preparação de HDLs dos sistemas Zn-Cr-Cl [27] e Zn-Cr-NO₃, Zn-Al-Cl e Zn-Al-NO₃ [28]. Entretanto, seria impossível preparar por este método um HDL do sistema Zn-Cr-CO₃ ou Zn-Al-CO₃ porque não haveria a formação de um carbonato de cromo ou de alumínio, já que estes cátions precipitariam como hidróxido ou hidroxicarbonato na presença de carbonato.

4.3.1.3 – Síntese hidrotérmica

Neste método os cátions utilizados estão na forma de óxidos. Os óxidos são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução de ácido, cuja base conjugada se pretende intercalar. Em alguns casos, no lugar da solução do ácido, utiliza-se o anidrido correspondente (CO_2 , NO_2). Esta reação é sempre realizada a temperaturas maiores do que 100°C e pressões elevadas [13, 14].

Apesar de ser eficiente, este procedimento é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples que produzem resultados similares.

4.3.1.4 – Método Sol-Gel

A síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al- A^{m} pelo método sol-gel foi realizada por LOPEZ e colaboradores [29]. O método consiste na reação entre uma solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvido em uma pequena porção de ácido clorídrico, com uma solução alcoólica de tri-sec-butóxido de alumínio (também foi testado o acetilacetonato de alumínio). A mistura foi então aquecida sob refluxo a 80°C e agitada durante a formação do gel a pH constante e igual a 10. Os resultados mostraram que foram produzidos compostos do tipo hidrotalcita com uma cristalinidade relativamente alta e com uma razão Mg:Al igual a 13:1. Como o aumento da razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ tende a causar uma redução na cristalinidade de um HDL de um determinado sistema, os resultados obtidos pelo método do sol-gel são relevantes na síntese de argilas aniônicas.

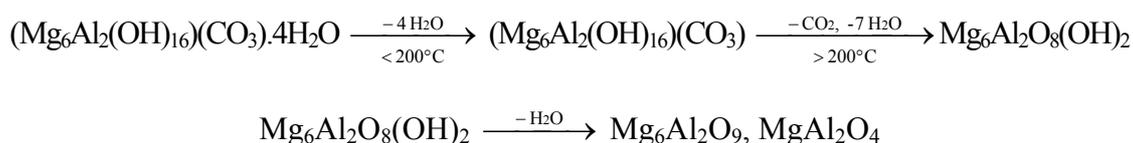
4.3.1.5 – Outros Métodos

Outros métodos de síntese dos HDLs são a troca aniônica e a reconstrução estrutural (baseados na capacidade de substituição do ânion interlamelar a partir de um precursor previamente preparado) [13], as reações de hidrólise [30, 31] e os métodos eletroquímicos [32, 33].

4.4 – Decomposição Térmica

O tratamento térmico sob fluxo de ar ou atmosfera inerte dos hidróxidos duplos lamelares carbonatados, tais como as hidrotalcitas, induz à desidratação, à desidroxilação e à perda de ânions de compensação, originando uma mistura de óxido-hidróxidos dos metais com características medianamente básicas e na qual a dispersão dos átomos metálicos pode ser excepcionalmente alta. Assim, é possível usá-las como precursores para a preparação de óxidos ou suas misturas, cataliticamente ativos e com propriedades básicas.

O processo de decomposição térmica das hidrotalcitas ocorre em duas etapas. Na primeira, até 200°C, ocorre uma perda reversível de moléculas de água do espaço interlamelar, enquanto que na segunda, na faixa de temperaturas entre 275 e 500°C, ocorrem perdas simultâneas de grupos hidróxido e carbonato sob a forma de água e dióxido de carbono. O acompanhamento do processo por ATG/ATD indica que ambas as etapas correspondem a transformações endotérmicas. Um aquecimento posterior até 600°C origina uma nova perda de água e a formação de um óxido duplo de magnésio e alumínio. A seguir é apresentado um esquema desta decomposição [13, 14]:



HIBINO et al. [34] mostraram que esta seqüência pode sofrer variações, conforme a razão entre os cátions. Para razões de $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ iguais ou superiores a 3, observou-se uma seqüência idêntica à descrita anteriormente. Entretanto, para razões menores que 3, para um HDL sintético tratado a 500°C por 2 horas, a amostra conservou cerca de 20 a 30% do carbonato, que se decompôs em duas faixas distintas, uma delas com temperatura média (ou máximo de perda de CO_2) a 600°C e outra ao redor de 900°C.

A desidratação das hidrotalcitas sob vácuo [35] é, aparentemente, total até 100°C, sendo acompanhada pelo reordenamento dos grupos carbonato. A desidroxilação acontece entre 130 e 230°C, sendo mantida a estrutura em camadas, já que a desidroxilação

ocorre entre grupos OH da mesma camada. Acima de 230°C, a desidroxilação acontece com grupos OH de camadas adjacentes e a estrutura laminar colapsa. A desidroxilação também provoca alterações no alumínio, modificando sua coordenação de octaédrica para tetraédrica. A descarbonatação inicia-se perto dos 280°C e se sobrepõe à desidroxilação. A saída do ânion CO_3^{2-} , como CO_2 , favorece a formação de microporos no sólido.

Segundo REY et al. [35], a desidratação, a desidroxilação e a descarbonatação são processos reversíveis à temperatura ambiente pelo contato com a atmosfera, mas a velocidade destes processos decresce com a temperatura de calcinação. Depois do colapso das camadas ($300 < T_{\text{calc}} < 500^\circ\text{C}$), a regeneração da hidrotalcita original somente acontece pelo contato com água líquida.

Segundo alguns autores [35, 36] a regeneração da hidrotalcita original só se daria por reidratação com água carbonatada ou pelo contato com ar úmido por vários dias se a temperatura de calcinação não tiver ultrapassado 600°C. Entretanto, observações recentes em nosso laboratório indicaram a reconstrução da estrutura de amostra calcinada a 750°C, após a exposição à atmosfera por alguns meses.

A formação de uma nova fase sob a forma de espinélios MgAl_2O_4 , com persistência de algumas espécies de carbonato ocluídas na estrutura, foi observada por TICHIT et al. [37] quando o tratamento térmico atingiu os 800°C, enquanto WANG et al. [38] verificaram o surgimento desta nova fase após calcinação até 700°C. A formação de espinélios a temperaturas mais baixas (entre 500 e 600°C) foi reportada por VALCHEVA – TRAYKOVA et al. [39], tendo sido associada à ação do vapor d'água e do CO_2 liberados.

Diferentes autores [36] acompanhando por DRX as transformações sofridas pela hidrotalcita durante o processo de calcinação até 450°C, reportaram o gradativo desaparecimento da estrutura lamelar, que se completa a $T > 300^\circ\text{C}$, seguido do aparecimento de picos correspondentes à nova fase cristalina, o óxido de magnésio de baixa cristalinidade, mas com parâmetros de rede ligeiramente menores que o MgO puro, indicando que alguns íons Al^{3+} substituem isomorficamente os íons Mg^{2+} na mistura de óxidos, formando uma solução sólida de fórmula $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}$. A formação

desta solução sólida passaria pela formação de um óxido básico $M_{1-x}Al_x(OH)_x$, onde os grupos OH compensam a carga positiva da estrutura.

TSUJI e colaboradores [40] estudaram a decomposição de uma série de HDLs do sistema M^{2+} -Al- CO_3 , onde $M^{2+} = Mg, Ni, Zn, Cu$ e Co , observando que a seqüência de decomposição para estes sistemas era muito parecida com a do sistema Mg -Al- CO_3 , com diferenças apenas nas faixas de temperatura. Resultados similares foram relatados por KLOPPROGGE & FROST [41] ao estudarem os sistemas Mg -Al- CO_3 , Ni -Al- CO_3 e Co -Al- CO_3 . Entretanto, em alguns casos (principalmente onde $M^{2+} = Cu$), pode-se diferenciar uma faixa distinta para a decomposição da primeira parte das hidroxilas.

Por outro lado, no caso da substituição parcial do Mg^{2+} por cátions divalentes como o Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , relatada por RODRIGUES et al. [42], a variação na composição química das amostras não influenciou a seqüência de decomposição térmica, cujos perfis de ATG/ATD foram típicos de HDLs na forma carbonato, com duas perdas de massa associadas a transformações endotérmicas. A primeira perda de massa, associada à perda de água interlamelar, ocorreu a $212^\circ C$, já a segunda perda de massa, a $390^\circ C$, foi atribuída à desidroxilação e descarbonatação, com liberação de água e gás carbônico.

4.5 – Caracterização por infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho não são um instrumento de diagnóstico para compostos tipo hidrotalcita, mas podem ser úteis para identificar a presença de diferentes ânions no espaço interlamelar. Informações sobre o tipo de ligações formadas pelos ânions e sobre suas orientações também podem ser obtidas. A banda de absorção a $3500 - 3600\text{ cm}^{-1}$, presente em todos os compostos tipo hidrotalcita, é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos OH na camada de hidróxidos tipo brucita ($Mg(OH)_2$). A posição desta banda é afetada pela composição da amostra, deslocando-se para frequências maiores com a redução do teor de Al (diminuição do valor de x). Por exemplo, no caso, do $Mg(OH)_2$ ($x = 0$), o máximo desta banda de absorção aparece em 3700 cm^{-1} . Este deslocamento foi associado a modificações no espaço interlamelar. Além disso, foi observada a presença de um ombro a 3000 cm^{-1} , atribuído a pontes de hidrogênio entre a água e o ânion na

intercamada [23, 43]; uma banda de vibração relativa a deformação angular da água também aparece em 1600 cm^{-1} , dependendo a intensidade destas duas bandas do tipo de ânion e da quantidade de água interlamelar.

Na região estrutural ($200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) aparecem algumas bandas relativas a vibrações dos ânions e outras relativas a vibrações cátion-oxigênio [14, 44].

As principais bandas de absorção de ânions são observadas entre 1000 e 1800 cm^{-1} . O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por um grupo de simetria D_{3h} , com três bandas de absorção ativas no IV, como no caso do ânion carbonato livre. Na maior parte dos compostos tipo hidrotalcita as três bandas são observadas a: $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) e $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (ν_4). A presença de um ombro em torno de 1400 cm^{-1} ou de uma banda dupla na região de $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à redução da simetria do carbonato (sítio de simetria C_{2v}) e à natureza desordenada do espaço interlamelar [43]. A redução da simetria também causa a ativação do modo ν_1 , em torno de 1050 cm^{-1} , sendo este modo de vibração ativo somente na espectroscopia Raman, quando o ânion retém a simetria D_{3h} . MIYATA [23] explicou a redução da simetria através da hipótese da existência de dois diferentes tipos de coordenação do ânion carbonato no espaço interlamelar: complexo monodentado ou bidentado. Entretanto, segundo SERNA et al. [44] a banda a 1625 cm^{-1} estaria relacionada à presença de íons bicarbonato, enquanto o desdobramento da banda em torno de 1380 cm^{-1} e o aparecimento da banda em 1060 cm^{-1} seriam atribuídos a uma perturbação do ânion carbonato sob vácuo. Além disso, a presença de fortes ligações covalentes no espaço interlamelar (como ocorre nos complexos bidentados) não poderia explicar a facilidade da troca de íons carbonato.

O ânion sulfato livre pertence ao grupo de simetria T_d e somente os modos vibracionais ν_3 e ν_4 são ativos no IV; com uma simetria menor, ocorre o desdobramento destes dois modos vibracionais, juntamente com o aparecimento de novas bandas relacionadas aos modos ν_1 e ν_2 (ativos para Raman no ânion livre). NAKAMOTO [45] relacionou a redução da simetria a três diferentes tipos de complexo de coordenação: unidentado (simetria pontual C_{3v}), bidentado (C_{2v}) e ponte bidentada (C_{2v}).

O espectro de infravermelho do ânion sulfato presente na takovita, analisado por BISH [46], indicou que as bandas de absorção a 1100 e 1150cm^{-1} correspondem ao desdobramento do modo ν_3 , enquanto as bandas a 725 e 760cm^{-1} estariam relacionadas ao modo ν_4 , tomando-se como hipótese um grupo de simetria C_{3v} para o $(\text{SO}_4)^{2-}$.

LÓPEZ et al. [47] também estudaram as propriedades físico-químicas das hidrotalcitas preparadas pelo método do sol-gel, empregando diferentes ânions de compensação (nitrato, sulfato e cloreto).

Os espectros de FTIR das amostras *in natura* e calcinadas para o precursor NO_3 -hidrotalcita (HT-NO_3) são comparados na Figura 4.3. A primeira banda encontrada a 3408cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional da água e dos grupos hidroxila do etanol contido no gel de síntese (a fonte de magnésio foi o óxido de magnésio solubilizado em etanol acidificado com HCl). A banda a 1636cm^{-1} foi atribuída a vibração OH das moléculas de água (deformação angular das moléculas de água). Uma vibração do tipo tesoura das ligações C-H foi observada em 1528cm^{-1} devido a resíduos alcóxido ainda ocluídos na amostra fresca. Esta banda desaparece com o tratamento térmico (Figura 4.3c). A vibração da banda Al-O foi encontrada a 1059cm^{-1} e na região de baixa energia do espectro, a 616cm^{-1} , uma banda larga atribuída a ligações Mg-O e Al-O foi observada. Esta hidrotalcita foi preparada usando nitrato de alumínio como fonte de alumínio, assim a carga da estrutura foi compensada por íons NO_3^- , ao invés de íons carbonato. As frequências do nitrato interlamelar na amostra HT-NO_3 estão em 1382 e 830cm^{-1} . Com o tratamento térmico, a banda de elevada energia a 3408cm^{-1} muda de posição e a sua intensidade diminui com a desidroxilação da amostra. A 600°C , ocorre a formação do periclásio e a banda atribuída a deformidade angular da água (1636cm^{-1}), praticamente desaparece, mudando de posição para 1628cm^{-1} . Alterações significativas são observadas na região de baixa energia (região estrutural – 800 a 400cm^{-1}), onde as bandas mudam de posição em torno de 30cm^{-1} .

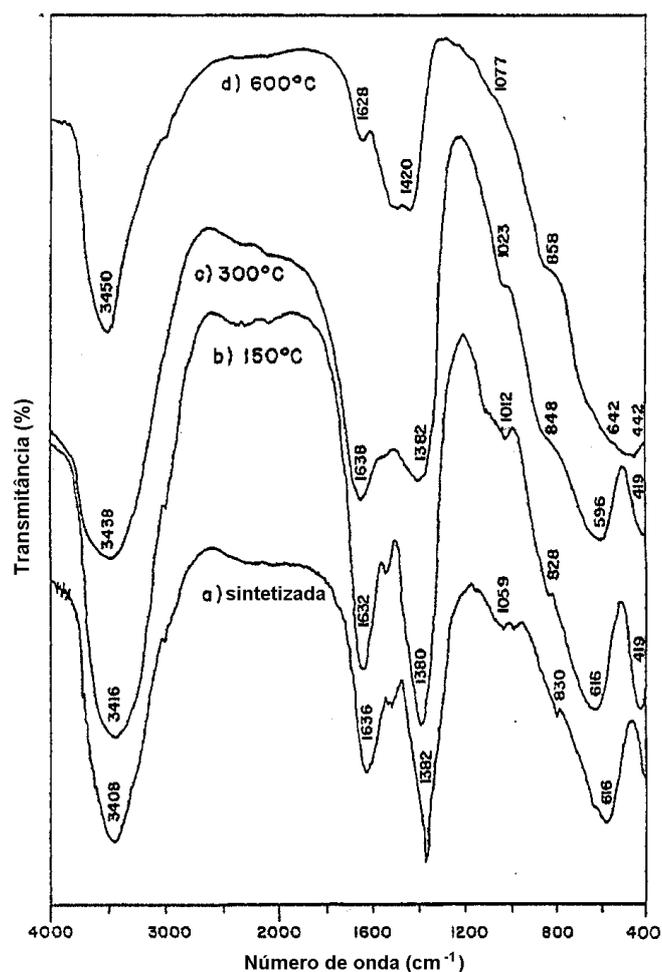


Figura 4.3: Espectro na região do IV da amostra HT-NO₃ original e após tratamento térmico a diferentes temperaturas [47]

Para a amostra HT-SO₄, cujo espectro é mostrado na Figura 4.4, na amostra fresca a banda característica do grupo OH está presente em 3422cm⁻¹. Esta banda é bastante intensa e segundo os autores [47], atribuída a espécies Al-OH e Mg-OH com propriedades ácidas. Entretanto, não se pode descartar a contribuição das pontes de hidrogênio intermoleculares, cujas bandas características aparecem em 3550-3200cm⁻¹, conforme observado para a amostra HT-NO₃. A banda a 1636cm⁻¹, devida aos grupos OH da água, muda de posição para 1646cm⁻¹ com o tratamento térmico. A banda a 614cm⁻¹, relacionada às bandas de vibração Al-O e Mg-O, é claramente definida, de grande intensidade; entretanto, banda a 1059cm⁻¹ aparece mascarada por uma banda larga observada a 1148cm⁻¹ e que é atribuída a vibrações do ânion sulfato ocluído na estrutura da hidrotalcita. No caso dos íons sulfato, as vibrações S-O e S=O são encontradas em 1148 e 985cm⁻¹. Se o sólido é tratado termicamente, a intensidade da banda a 1148cm⁻¹ diminui à medida que a fração dos sulfatos é desorvida e a banda

muda de posição para 1162cm^{-1} . Da mesma forma, a banda de vibração Al-O é observada a 1023cm^{-1} se a amostra é tratada a 150°C , mas a 1102cm^{-1} se tratada a 600°C . Deve ser observado que nestas hidrotalcitas, nas quais $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi utilizado como fonte de alumínio, tanto íons sulfato quanto íons carbonato compensam a carga líquida positiva da estrutura. Logo, as vibrações C-O dos carbonatos interlamelares estão presentes na amostra fresca a 1438 e 668cm^{-1} ; com o aumento da temperatura, a primeira banda muda de posição para 1452cm^{-1} e a intensidade da segunda diminui gradativamente até que ela desaparece a 600°C .

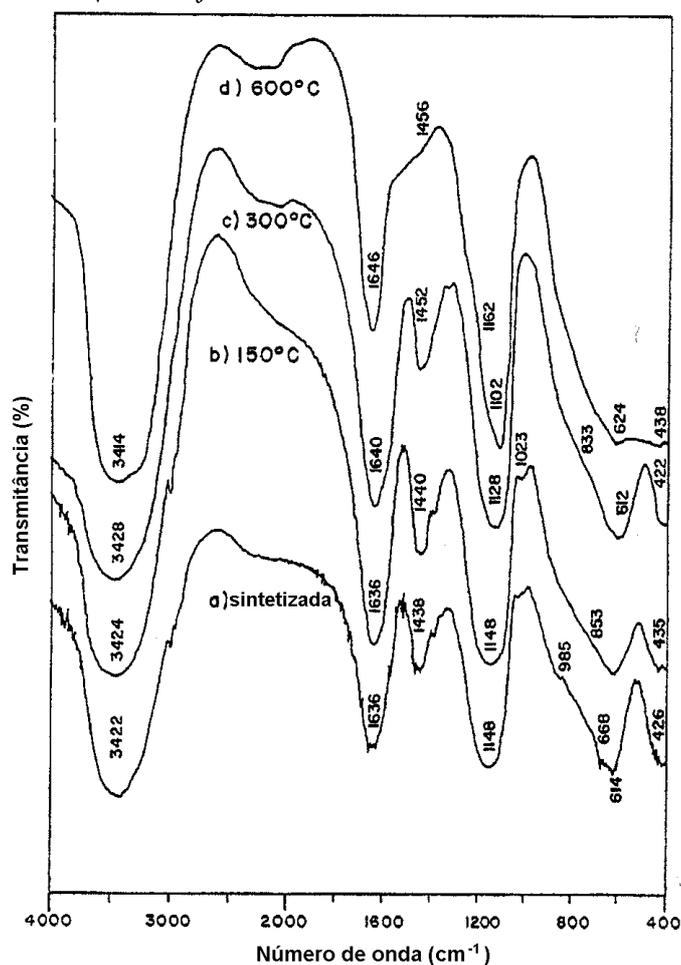


Figura 4.4: Espectro na região do IV da amostra HT-SO_4 após tratamento térmico a diferentes temperaturas [47]

Se o precursor é o cloreto de alumínio, a hidrotalcita apresenta um elevado grau de hidroxilação e hidratação; as bandas a 3392cm^{-1} e 1634cm^{-1} são então observadas na Figura 4.5. As bandas relativas às vibrações de rede Al-O e Mg-O aparecem em 1074 e 584cm^{-1} . Vale ressaltar que, novamente, nesta síntese há uma competição entre os íons

Cl^- e CO_3^{2-} na compensação da carga estrutural. As hidrotalcitas, assim preparadas, são amplamente carbonatadas apresentando bandas relativas ao carbonato interlamelar em 1442cm^{-1} , um ombro a 1352cm^{-1} e 853cm^{-1} . As bandas relacionadas aos íons cloreto não foram observadas.

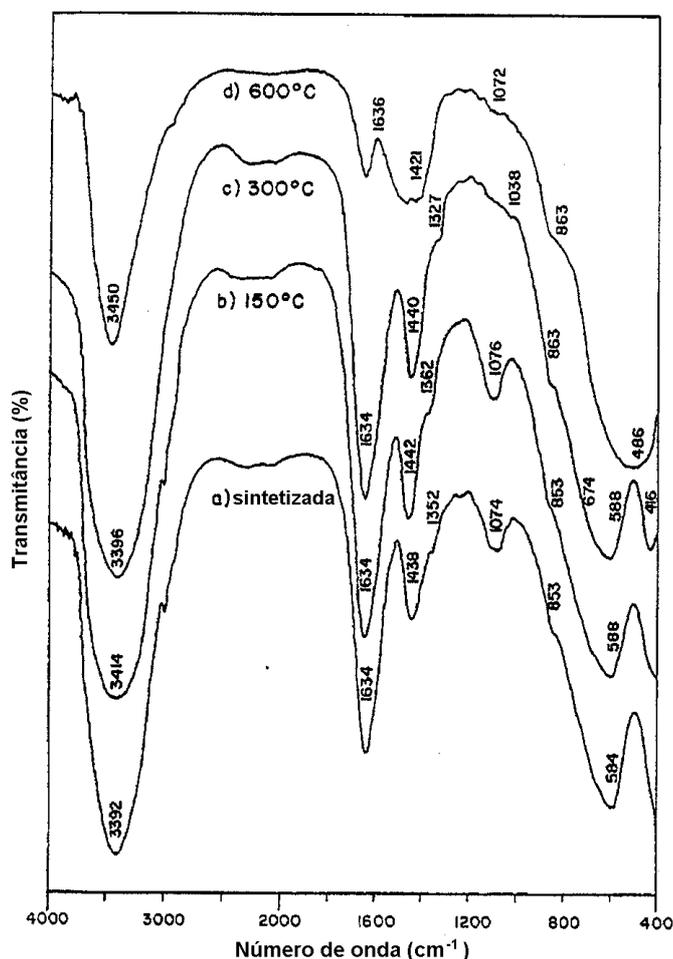


Figura 4.5: Espectro na região do IV da amostra HT-Cl após tratamento térmico a diferentes temperaturas [47]

Desta forma, pode-se concluir que a espectroscopia na região do infravermelho é uma poderosa técnica para avaliar, também, as mudanças físico-químicas que ocorrem durante a decomposição térmica dos compostos tipo hidrotalcita. Esta análise pode ser utilizada para investigar transições de grupos isolados (água interlamelar, hidroxilas, carbonatos) e as interações entre eles, bem como as alterações estruturais destes compostos após a decomposição térmica. Neste sentido, PÉREZ-RAMÍREZ e colaboradores [48] estudaram por espectroscopia na região do IV a decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita contendo cobalto e níquel na sua composição

(Co-Al-HTLC e Ni-Al-HTLC). Os espectros foram tomados numa faixa de temperatura de 25° a 550°C, conforme indicado na Figura 4.6. As diferentes bandas de absorção e transformações físico-químicas são sumarizadas na Figura 4.7.

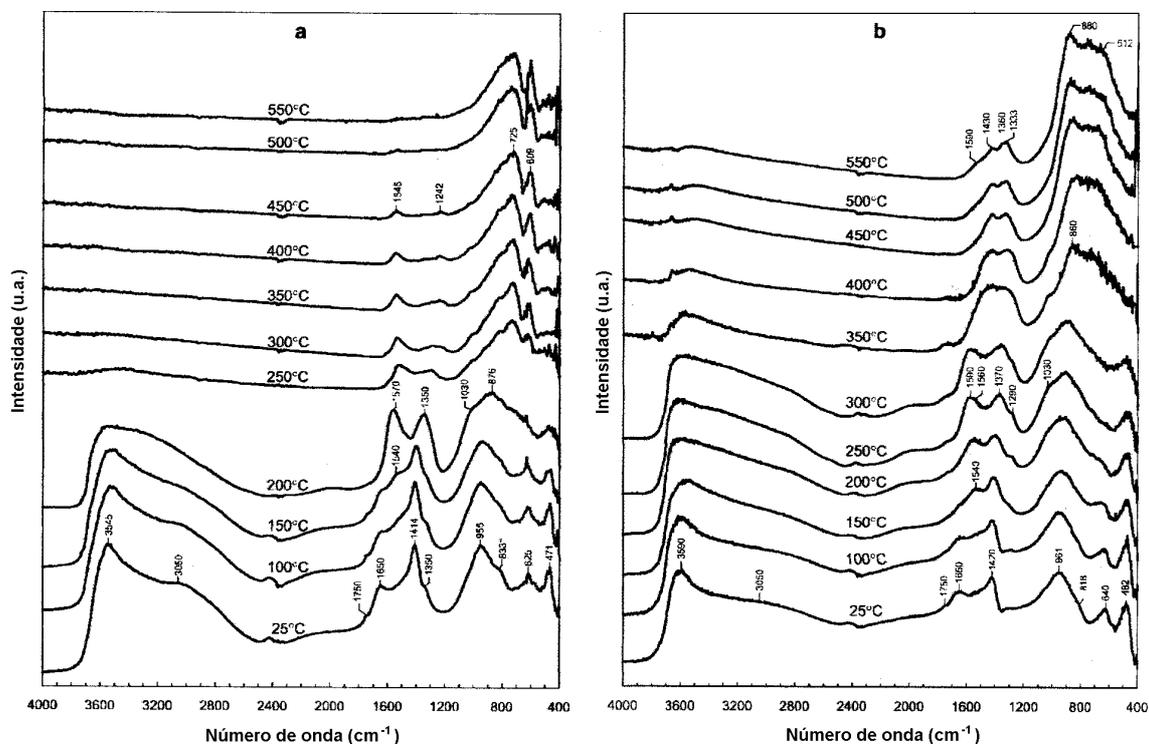


Figura 4.6: Espectro na região do IV *in situ* para a de composição térmica da amostra (a) Co-Al-HTLC e (b) Ni-Al-HTLC sob fluxo de ar a diferentes temperaturas [48]

A 25°C os espectros no infravermelho de ambas as amostras mostraram bandas largas a 3545 e 3590 cm^{-1} , respectivamente, e a 3050 cm^{-1} (ombro), que foram atribuídas a estiramentos vibracionais OH de grupos hidroxila, moléculas de água interlamelares, e água fisicamente adsorvida (Figura 4.7a). O ombro a 3050 cm^{-1} é devido a pontes de hidrogênio entre a água e o ânion carbonato no espaço interlamelar. A banda de vibração HOH correspondente da água interlamelar está localizada a 1750 cm^{-1} , enquanto a banda a 1650 cm^{-1} está relacionada à água fisicamente adsorvida. A frequência relativamente alta da banda a 1750 cm^{-1} é atribuída às restrições de simetria induzidas pelas interações com os íons carbonato e grupos OH das camadas tipo brucita.

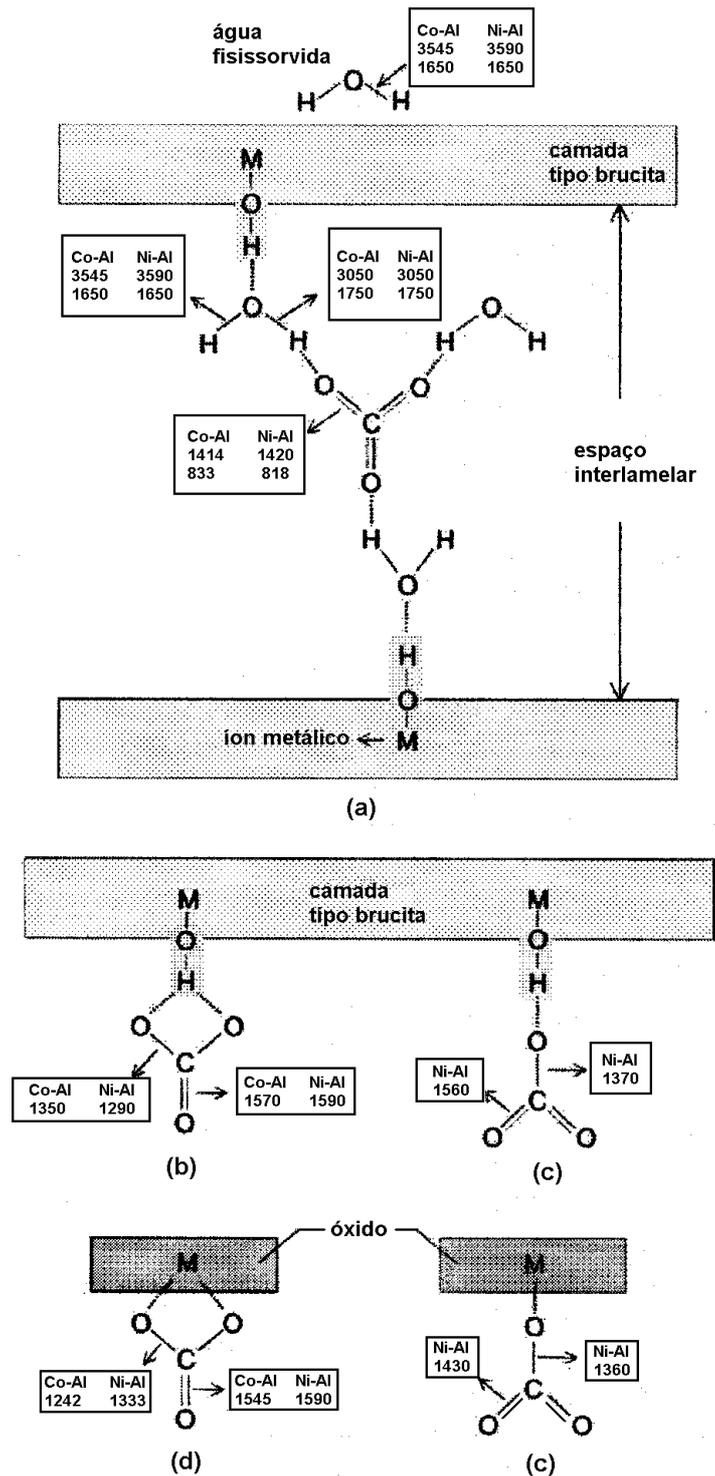


Figura 4.7: Atribuições durante a decomposição térmica das amostras Co-Al e Ni-Al-HTLC. (a) vibrações relativas à água, grupos OH e carbonatos na estrutura lamelar do material sintetizado; (b) configuração bidentada e (c) monodentada do carbonato interagindo com grupos hidroxila nas camadas tipo brucita, após a remoção da água interlamelar; (d) configuração bidentada e (e) monodentada do carbonato coordenado aos íons metálicos no material decomposto (óxido). A posição das bandas de absorção relevantes (cm^{-1}) derivadas dos espectros no IV para os sistemas Co-Al e Ni-Al são apresentadas no esquema.

Na região dos carbonatos, nos espectros das Co-Al e Ni-Al-HTLCs, as bandas estão localizadas em aproximadamente $1414 - 1420\text{cm}^{-1}$ (ν_3 , estiramento assimétrico) e $818 - 833\text{cm}^{-1}$ (ν_2 , deformações fora do plano).

Na região estrutural, a banda centrada em 625cm^{-1} é atribuída ao estiramento Co-O na camada de hidróxidos tipo brucita; enquanto a banda a 471cm^{-1} é relativa ao estiramento Al-O e a banda a 995cm^{-1} a uma deformação Al-OH.

Na decomposição térmica, a primeira mudança ocorre entre 25° e 100°C , durante a etapa de remoção da água interlamelar e de desidroxilação. Para a amostra Co-Al-HTLC, o decréscimo na intensidade das bandas centradas em 3545 e 1650cm^{-1} é relacionado à perda de água fisissorvida. Nesta faixa de temperatura, há também um leve decréscimo na intensidade dos ombros a 1750 e 3050cm^{-1} , indicando a remoção parcial da água interlamelar. As bandas a 1650 , 1750 e 3050cm^{-1} desaparecem completamente a 200°C . O espectro da amostra Ni-Al-HTLC indica uma tendência similar, embora a água interlamelar apresente uma estabilidade térmica maior, de modo que o desaparecimento dos ombros a 1750 e 3050cm^{-1} só ocorre a 350°C .

A 200°C o modo ν_3 do carbonato presente na amostra Co-Al-HTLC (1414cm^{-1}) se desdobra em duas novas bandas localizadas em 1350 e 1570cm^{-1} . Estas novas bandas indicam a reorganização do ânion carbonato na estrutura das hidrotalcitas. A reorganização das espécies carbonatos leva a configurações mono ou bidentadas, interagindo com os grupos hidroxila interlamelares. A banda a 1350cm^{-1} é atribuída à vibração C-O interagindo com os grupos OH das camadas octaédricas, enquanto a banda a 1570cm^{-1} estaria relacionada à vibração C=O (Figura 4.7b). Novamente, a priori não é possível atribuir especificamente as bandas a uma configuração mono ou bidentada. Na amostra Co-Al-HTLC, a intensidade do doublet na região do carbonato cai rapidamente na faixa de temperatura de $200-250^\circ\text{C}$. Um novo doublet é formado a frequências mais baixas e com um maior grau de desdobramento. Estas mudanças no espectro estão relacionadas à transição dos grupos associados aos grupos OH para grupos diretamente coordenados a íons metálicos (Figura 4.7b e d). As bandas relativas ao carbonato desaparecem a $450-500^\circ\text{C}$ para a amostra Co-Al-HTLC.

No caso da amostra Ni-Al-HTLC, foi observada uma elevada estabilidade dos grupos carbonato e a presença de espécies de carbonato em configuração bidentada (1333 e 1590cm^{-1}) e monodentada (1360 e 1430cm^{-1}).

Além das informações com respeito a transições de água, hidroxila e carbonato interlamelares, informações importantes sobre as fases óxidas formadas durante a calcinação da hidrotalcita podem ser obtidas na região de vibração estrutural.

Para a amostra Co-Al-HTLC, a $175\text{-}200^\circ\text{C}$ as bandas características da fase hidrotalcita são substituídas por uma banda intensa a 590cm^{-1} , relacionada a uma fase óxido preliminar (CoO_x). Com o aumento da temperatura, a banda a 590cm^{-1} diminui progressivamente e uma nova banda aparece a 680cm^{-1} , relacionada a uma solução sólida de espinélios de cobalto (Co_3O_4 e CoAl_2O_4). A temperaturas mais altas ainda, a fase óxido de cobalto (como Co_3O_4) sinteriza e os íons Al^{3+} dissolvem-se na fase óxida, formando uma solução sólida.

O aparecimento de uma fase intermediária, observado na amostra Co-Al-HTLC não foi percebido para a amostra contendo níquel. Para esta última uma banda larga com máximo ao redor de 860cm^{-1} apareceu a 350°C . Esta banda corresponde ao óxido e pode ser atribuída a uma vibração média entre os estiramentos vibracionais dos octaedros AlO_6 e NiO_6 . Esta banda muda para números de onda mais altos quando a temperatura aumenta (880cm^{-1} a 550°C). O ombro próximo de 600cm^{-1} é característico da estrutura do espinélio NiAl_2O_4 e suporta a alta dispersão e forte interação do Ni e Al no óxido. Aparentemente, a baixa concentração da fase NiAl_2O_4 e, provavelmente, devido ao seu caráter amorfo nas temperaturas estudadas, não foi possível identificar esta fase por DRX.

Resultados similares foram obtidos por KANNAN et al.[49] ao estudarem amostras Mg-Al-hidrotalcitas com uma razão Mg/Al = 4, durante o tratamento térmico a vácuo sob diferentes temperaturas ($200\text{-}700^\circ\text{C}$). Os autores observaram que o espectro da amostra ativada a 200°C apresentou três bandas intensas a 1540 , 1350 e 1040cm^{-1} , provenientes da presença de íons carbonato na estrutura da amostra. Além disso, uma banda intensa a 3716cm^{-1} e uma banda larga a 3200cm^{-1} são indicativas, respectivamente, de grupos OH isolados e coordenados. O aquecimento da amostra a

400°C levou a modificações drásticas no espectro de IV, as bandas relativas aos grupos OH e carbonatos tiveram suas intensidades muito reduzidas, indicando a quase completa desidroxilação e descarbonatação da amostra e obtenção da fase óxida. A ativação a temperaturas maiores conduziu a um gradual decréscimo da intensidade das bandas relativas aos íons hidróxido e carbonato residuais. Entretanto, estas bandas não desapareceram completamente, mesmo quando a amostra foi aquecida a 700°C.

4.6 – O Uso de Hidrotalcitas como Catalisadores

A forma ativa das hidrotalcitas empregadas como catalisadores na maioria dos trabalhos encontrados na literatura é obtida por decomposição térmica da forma original. Esta decomposição térmica conduz à formação de uma mistura de óxidos, que apresenta as seguintes propriedades [14]:

- a) alta área específica (100 – 300m²/g);

- b) interdispersão homogênea dos elementos termicamente estáveis e, sob condições de redução, formação de cristais do metal muito pequenos e estáveis. Na preparação de catalisadores metálicos por impregnação não se atingem valores de dispersão tão altos;

- c) o efeito sinérgico entre os elementos, devido à íntima interdispersão, favorecendo, por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas e hidrogenantes.

- d) o efeito memória, o qual permite a reconstrução da estrutura original pelo contato com soluções contendo vários ânions.

O “Efeito Memória” é a capacidade da hidrotalcita calcinada, contendo um ânion volátil como carbonato na sua forma original, reconstituir a estrutura lamelar pela adsorção de vários ânions ou, simplesmente, pela exposição ao ar. Esta propriedade é fortemente dependente da temperatura de aquecimento e pode ser interpretada levando-se em consideração o mecanismo de decomposição dos compostos tipo hidrotalcita. A decomposição térmica destes materiais geralmente dá-se em dois estágios, com a perda preliminar de moléculas de água intersticial a aproximadamente 200°C. O aquecimento

de 280 a 450°C conduz à simultânea perda de grupos hidroxilas e carbonato, como água e dióxido de carbono, respectivamente, originando uma solução sólida de óxidos mistos. Contudo, foi reportado [14] para o sistema Mg/Al, que este último aquecimento não causa mudança na morfologia do cristal e nem esfoliação da estrutura lamelar. A microestrutura lamelar fica retida após a decomposição térmica e a reconstituição do precursor tipo hidrotalcita é, desta forma, permitida.

A área específica elevada e as propriedades básicas conferem aos óxidos mistos de Mg e Al derivados das hidrotalcitas potencial para substituir as bases mais comuns utilizadas na indústria (hidróxidos alcalinos, amônia, sais de amônio ou aminas) como catalisadores em novos processos ambientalmente amigáveis. Estes catalisadores sólidos apresentam também as vantagens do baixo custo, da reduzida toxicidade e das elevadas atividades e seletividades nas reações em fase líquida processando-se sob condições suaves. Além disso, podem ser separados facilmente da mistura reacional, podendo ser reutilizados. Ultimamente têm sido desenvolvidas aplicações catalíticas promissoras que incluem a polimerização da β -propiolactona [50], condensações aldólica, de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt [37, 51-58], isomerização de olefinas [58, 59], alquilação de cetonas [60, 61] e fenóis [62], epoxidação de olefinas [63], glicerólise de gorduras para a manufatura de monoglicerídeos [64], redução seletiva de aldeídos e cetonas insaturados por transferência de hidrogênio de álcoois [65] e adições de Michael [66].

As propriedades básicas (natureza, densidade e força dos sítios básicos) têm sido investigadas para os óxidos ou hidróxidos mistos de Mg e Al resultantes da decomposição térmica de Mg,Al,CO₃-hidrotalcitas, observando-se que as mesmas dependem significativamente da composição e da temperatura de calcinação. No caso do MgO puro são encontrados, fundamentalmente, sítios básicos fortes associados aos anions O²⁻, enquanto os óxidos mistos de Mg e Al derivados das hidrotalcitas, apresentam sítios básicos fracos (grupos OH⁻), médios (pares iônicos Mg²⁺-O²⁻) e fortes (O²⁻) [67, 68].

As propriedades ácido-base de superfície e, como conseqüência, a atividade catalítica e a seletividade dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, dependem da composição química e das condições de tratamento térmico empregadas para decompor o precursor,

sendo a faixa de temperatura entre 450 e 527°C, aquela que produz os óxidos mistos mais ativos. No que diz respeito à composição química, a razão Mg/Al ideal vai depender da força e densidade de sítos básicos requeridas para ativar um reagente em particular. Razões Mg/Al intermediárias levam a um ótimo de atividade catalítica em várias reações, tais como a desidrogenação do isopropanol (Mg/Al = 3) [36], na condensação da 2-hidroxiacetofenona e do benzaldeído ($2 < \text{Mg/Al} < 3$) [57] e na alquilação do fenol com metanol (Mg/Al = 4) [62]. Por outro lado, a taxa de condensação da acetona a α , β -cetonas insaturadas alcança um máximo sobre amostras ricas em alumínio (Mg/Al < 1) [69], enquanto na isomerização da dupla ligação do 1-penteno os óxidos mistos de magnésio e alumínio com baixo teor de alumínio ($5 < \text{Mg/Al} < 15$) apresentam basicidade forte e são mais ativos do que o MgO puro [60].

Os óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita, nos quais cátions de metais de transição substituem total ou parcialmente o Mg ou o Al apresentam simultaneamente propriedades básicas e redox. Suas aplicações em catálise incluem reforma catalítica de metano ou hidrocarbonetos, síntese de metanol e álcoois superiores (reação de Fischer-Tropsch), craqueamento da nafta para produção de metano, dentre outras [13].

Estes materiais encontram uso também na remoção do SO_x liberado nas unidades de FCC e proveniente da queima do coque no regenerador a temperaturas elevadas. Eles são empregados como aditivos para o catalisador de FCC, mostrando, em ambos os casos, alta estabilidade, apesar das severas condições de trabalho e excelentes propriedades catalíticas e de regeneração. Diferentes metais de transição têm sido testados como co-catalisadores, destacando-se dentre eles Cu ou Co para a remoção simultânea de NO_x e SO_x . Além destes, a incorporação de CeO_2 tem apresentado resultados muito promissores para a remoção de SO_x [1, 3, 4, 6].

5. Controle das Emissões dos Óxidos de Enxofre

Os óxidos de enxofre (SO_x) são os maiores poluentes atmosféricos e um dos precursores da chuva ácida. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) possui regulamentações para o controle das emissões de óxidos de enxofre para plantas industriais e geradoras de energia. Particularmente no caso das unidades de FCC, as regulamentações federal e estadual existentes desde 1984 limitam as emissões de SO_x a 9,8 kg por tonelada de coque queimado, ou aproximadamente 30 ppm em volume [70]. No Brasil ainda não existem limitações para este tipo de emissão, embora seja esperada em breve a introdução de restrições por parte dos órgãos ambientais.

A quantidade de SO_x emitido no regenerador da unidade de FCC é função do teor de enxofre na carga, dos níveis de conversão obtidos e da quantidade de coque no catalisador. Geralmente, de 35 a 45% do enxofre presente na carga de FCC permanecem nos produtos líquidos e a maior parte, 45 – 55%, é convertida em H_2S no reator de FCC (riser), sendo recuperado numa planta Claus. Uma pequena fração do enxofre da carga, normalmente de 5 a 10%, termina no coque [1]. Quanto maior a porcentagem de enxofre tiofênico na carga, maior a porcentagem de enxofre no coque. Quando o coque é queimado no regenerador, o enxofre é oxidado, formando óxidos de enxofre que são, então, emitidos para o ambiente.



As opções para o controle das emissões de óxidos de enxofre, nas unidades de FCC, incluem: (a) a redução do teor de enxofre depositado no catalisador gasto, uma opção que exigiria hidrodessulfurização prévia da carga processada; (b) um tratamento no fim do processo, tal como a lavagem da corrente gasosa; ou (c) a introdução de aditivos para remoção de SO_x no catalisador de FCC, os quais transfeririam o enxofre de volta ao *riser*, onde este seria reduzido e liberado como H_2S . Como o SO_x constitui uma pequena fração do balanço de enxofre, o aumento da quantidade de H_2S devido ao uso do aditivo para remoção de SO_x é, normalmente, muito pequena. Comparando-se com

as opções (a) e (b), que requerem um investimento de capital significativo, o uso de aditivos requer pouco investimento adicional, exceto pelo custo da carga de aditivo no sistema e a disponibilidade de uma planta Claus.

5.1 – A Remoção de SO_x da Corrente de Efluentes das Unidades de FCC

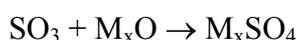
O projeto de um aditivo para o catalisador de FCC que seja capaz de promover a remoção do SO_x na própria unidade é um problema desafiador. Este aditivo deverá catalisar a transformação do SO_x em H_2S , que será então diretamente tratado na planta Claus.

O catalisador para remoção de SO_x nas unidades de FCC deverá ser capaz de promover as seguintes etapas reacionais [1, 3-6, 70-77]:

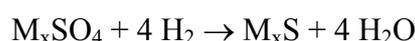
(i) oxidação do SO_2 a SO_3 ,



(ii) quimissorção e estocagem do SO_3 na forma de sulfato e



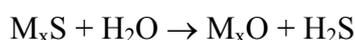
(iii) liberação do enxofre por redução dos sulfatos a H_2S .



No ambiente redutor do *riser*, em geral, considera-se que o hidrogênio molecular seja o responsável pela redução do sulfato metálico. Entretanto, mais recentemente, tem-se considerado que os hidrocarbonetos (HCs) presentes no *riser* da unidade de FCC possam fornecer o hidrogênio para a redução dos sulfatos de acordo com a seguinte reação [70]:



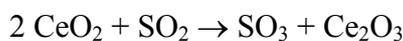
Caso haja a formação de sulfeto metálico, o mesmo pode ser hidrolisado no retificador (*stripper*), regenerando o óxido metálico original:



As etapas (i) e (ii) ocorrem no regenerador a, aproximadamente, 700 – 730°C e sob condições levemente oxidantes (tempo de residência médio de 5 minutos para combustão total e de 10 minutos para combustão parcial, nas refinarias da Petrobrás). A terceira etapa ocorre no *riser* numa faixa de temperatura de 520 a 530°C, sob condições redutoras (tempo de contato em torno de 1,5 a 3 segundos). Devido ao fato destas três etapas ocorrerem em série, a performance global de remoção de SO_x pode ser limitada por qualquer uma delas.

As reações envolvidas em cada uma das etapas da remoção de SO_x são termodinamicamente favorecidas ($\Delta G < 0$); entretanto, o papel do catalisador nas etapas (i) e (iii) é fundamental para garantir uma redução suficientemente elevada da emissão do SO_x [6]. Por exemplo, nas condições típicas do regenerador, a razão molar SO₃/SO₂ é apenas 0,10. Assim, o emprego de substâncias com propriedades redox como aditivos para os catalisadores de FCC parece ser o caminho natural para atingir esses objetivos. Vários metais com caráter redox, tais como vanádio, cromo, ferro, cobalto, cobre e cério, entre outros, têm sido examinados. No entanto, o fato de alguns metais empregados como catalisadores redox serem venenos para o catalisador zeolítico nas condições em que ocorre o craqueamento é um obstáculo sério. O pentóxido de vanádio (V₂O₅), por exemplo, é um excelente catalisador para oxidação, especialmente para a do SO₂ a SO₃ [71], entretanto, não deveria ser utilizado nas unidades de FCC, pois reage com as zeólitas presentes no catalisador desativando-as. O uso de Pt foi proposto por YOO e JAECKER [72, 73], mas mostrou-se caro e pouco efetivo nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC. Óxidos de ferro seriam também catalisadores de oxidação efetivos, porém o ferro aumenta a formação de coque e altera a distribuição dos produtos de craqueamento de modo desfavorável [1].

O uso do dióxido de cério (CeO₂) suportado em Al₂O₃, para promover a oxidação do SO₂ a SO₃, foi proposto por BHATTACHARYYA et al. [1]. Segundo estes autores, nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC, o CeO₂ promoveria a rápida oxidação do SO₂, além de ser rapidamente regenerado em presença de oxigênio. O SO₃ formado seria então capturado pelo catalisador.



Apesar da potencialidade do CeO_2 , o catalisador mostrou-se pouco efetivo em função da baixa quantidade de SO_3 capturado pela alumina devido à instabilidade térmica do sulfato de alumínio nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC, indicando que, para o catalisador ser efetivo, há a necessidade de combinar a propriedade redox com uma grande capacidade de adsorção.

A substituição da alumina por um óxido com propriedades básicas, tal como o MgO foi, então, proposta como tentativa de tornar mais eficiente a captura de enxofre pelo catalisador. A rápida desativação do catalisador aliada à dificuldade de regeneração do MgO nas condições de operação do regenerador, devido à alta estabilidade do MgSO_4 (altas temperaturas são necessárias para a redução completa), justificaram o fato dos catalisadores CeO_2/MgO não terem sido considerados como potencialmente interessantes para a remoção do SO_x .

Os mesmos autores [1] relataram, ainda, o uso de compostos com uma basicidade intermediária tais como o espinélio não-estequiométrico $\text{MgAl}_2\text{O}_4.\text{MgO}$, que foi preparado visando buscar um ótimo entre a captura de SO_x e a regeneração do catalisador. Os resultados foram significativamente melhores do que os correspondentes ao CeO_2 suportado nos óxidos de magnésio ou alumínio separadamente. Tais resultados sugeriram que os óxidos metálicos desejáveis para a quimissorção e estocagem de SO_3 são aqueles que possuem uma grande capacidade de adsorção de SO_3 e formam sulfatos metálicos com estabilidade moderada. Bases fortes, tais como CaO , BaO , SrO , MgO e óxidos de metais alcalinos, embora possuam uma grande capacidade de adsorção de SO_3 , formam sulfatos metálicos muito estáveis, não sendo reduzidos nas condições do *riser*. Por outro lado, os óxidos mistos e os espinélios derivados de Mg-Al-hidrotalcitas poderiam ter elevada atividade para a remoção de SO_x , uma vez que seria possível combinar a eficiência na remoção de enxofre e a facilidade de regeneração do catalisador.

WAQIF e colaboradores [74] também relataram a superioridade do espinélio MgAl_2O_4 (Cernel – Dow Chemical Co) ao estudar a sulfatação, em condições similares, de vários óxidos tais como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e MgO , usando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e de análise gravimétrica.

Os resultados indicaram que, comparativamente aos demais óxidos estudados, o espinélio mostrou-se o melhor catalisador para transferência de SO_x , graças à sua grande capacidade de adsorção em virtude da possibilidade de formação de espécies de sulfato mássico, não observadas sob as mesmas condições para Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Embora espécies de sulfato mássico possam ser formadas no MgO , são mais facilmente redutíveis quando adsorvidas no espinélio do que neste óxido, como esquematizado na Figura 5.1. Portanto, em termos de regenerabilidade, o espinélio é superior ao MgO como catalisador para transferência de SO_x . É interessante notar que a Al_2O_3 tem estabilidade térmica compatível à do espinélio e que sulfatos nela adsorvidos podem ser reduzidos a menor temperatura, contudo sua capacidade de adsorção é inferior à do espinélio, em virtude da instabilidade térmica do sulfato de alumínio formado, nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC.

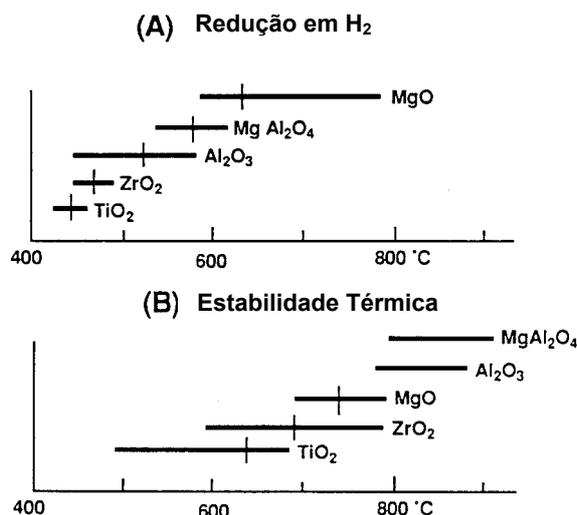


Figura 5.1: Faixas de temperatura para a redução dos sulfatos sob atmosfera de hidrogênio (A) e para a decomposição sob vácuo (B). A barra vertical indica a temperatura na qual, aproximadamente 50% dos sulfatos foram removidos. Taxa de aquecimento: 1°C/min.

Além da composição química dos aditivos, a performance global de remoção de SO_x depende das condições de operação da unidade de FCC. A eficiência aumenta com o aumento da taxa de circulação do catalisador, com o aumento da pressão parcial de oxigênio (operar no modo de combustão completa é muito melhor do que operar no modo de combustão parcial), com uma melhor mistura do catalisador e em maiores concentrações de SO_2 . Por exemplo, a performance de um aditivo comercial pode variar entre 8 e 60 kg de SO_2 removido por kg de aditivo, dependendo das condições operacionais da unidade de FCC [71].

A literatura relata uma série de trabalhos [3-6, 70-77] voltados para avaliação de catalisadores à base de óxidos mistos ou espinélios de magnésio e alumínio obtidos a partir de hidrotalcitas, contendo diferentes metais com características redox, sob as mesmas condições operacionais empregadas nas unidades de FCC.

YOO et al. [71, 75] estudaram o papel de metais de transição como ferro e vanádio na oxidação do SO_2 a SO_3 e na redução do material sulfatado e observaram que as amostras obtidas por coprecipitação, onde o Al foi parcialmente substituído pelo ferro, impregnadas ou não com cério, exibiram uma melhor atividade de remoção de SO_x quando comparadas com o espinélio não estequiométrico correspondente, apenas impregnado com cério.

De acordo com os resultados obtidos, os autores resolveram estudar o efeito do teor de ferro sobre a eficiência de remoção de SO_x e verificaram que a atividade aumentava com o aumento da fração de ferro na amostra $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4.\text{MgO}$, para um valor de x até 0,4. Acima deste valor não foram observadas alterações significativas, exceto para a amostra $\text{MgFe}_2\text{O}_4.\text{MgO}$ (substituição completa do alumínio pelo ferro) para a qual houve um decréscimo significativo da atividade de remoção de SO_x . Levando-se em consideração o efeito adverso do ferro sobre a reação de craqueamento catalítico, devido à formação de coque, espinélios com uma quantidade limitada de ferro ($0,03 \leq x \leq 0,4$) seriam melhores candidatos para aplicação comercial como catalisadores de SO_x .

A melhora na eficiência de remoção de SO_x , observada para as amostras $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4.\text{MgO}$, indicou que o ferro na estrutura do espinélio funciona como um agente de oxidação, convertendo SO_2 a SO_3 . A partir dos resultados mais promissores obtidos para as amostras $\text{Ce}/\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4.\text{MgO}$, poderia-se especular um efeito sinérgico entre o cério e o ferro ao atuarem como agentes oxidantes. Entretanto, nenhum deles participaria da formação do sulfato, conforme evidenciado pelos resultados de difração de raios X, onde não foram detectadas a presença das fases $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, neste último caso, devido à instabilidade térmica do sulfato formado, nas condições do regenerador da unidade de FCC.

A redução sob atmosfera de hidrogênio indicou que os espinélios que continham ferro na sua composição apresentaram uma temperatura inicial de redução do sulfato formado bem menor do que aquela encontrada para o espinélio de magnésio e alumínio impregnado com cério. O mesmo decréscimo foi observado para a amostra impregnada com vanádio, porém este foi menos significativo, conforme indicado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Análise Termogravimétrica – redução em atmosfera de hidrogênio [71]

Amostra	%S [*] _{inicial}	T _{inicial} (°C)	Taxa de perda de massa (mg/min)
Ce/MgAl ₂ O ₄	5,0	652	3,8
Ce/MgAl ₂ O ₄ .MgO	4,8	677	3,0
Ce(10%)/V(1,65%)/MgAl ₂ O ₄ .MgO	5,0	665	9,2
Ce/MgAl _{1,6} Fe _{0,4} O ₄	5,2	635	4,2
Ce(10%)/MgO	5,0	661	6,5

*Condições da etapa de adsorção oxidativa de SO₂: 1,5% SO₂, 5,9%O₂ em N₂ por 15 minutos a 732°C.

Desta forma, a incorporação de um metal de transição como ferro ou vanádio na estrutura do espinélio é benéfica, pois aumenta a taxa na qual o sulfato pode ser reduzido, atuando como um promotor capaz de reduzir o sulfato de magnésio. Além disso, a incorporação de ferro melhora as propriedades mecânicas do catalisador.

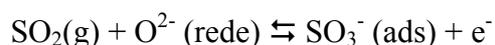
Devido ao fato de que a estabilidade térmica e a redutibilidade dos sulfatos são significativamente afetadas pelos íons metálicos, WANG et al. [76] sugeriram que dois íons metálicos diferentes estivessem envolvidos na formação do sulfato. Se somente o íon magnésio estivesse envolvido na formação do sulfato, nas condições de operação da unidade de FCC, a redução do MgSO₄ não iria ocorrer, já que sua redução acontece em torno de 900°C. Se somente ferro ou alumínio, no caso de amostras MgAl_{2-x}Fe_xO₄, contribuíssem para a formação do sulfato (Al₂(SO₄)₃ ou Fe₂(SO₄)₃), a remoção de SO_x não seria efetiva, devido à instabilidade térmica destes sulfatos nas condições do regenerador.

Para verificar tal suposição, estes autores estudaram o comportamento da adsorção oxidativa e da decomposição redutiva do sulfato formado sobre o catalisador MgAl_{2-x}Fe_xO₄ (x = 0,2).

No processo de adsorção ou adsorção oxidativa do SO₂, 90mg do aditivo foram misturados com 3g do catalisador de FCC, sendo a mistura aquecida a 700°C sob fluxo de N₂ por 20min, quando então, uma corrente contendo 5%O₂ em N₂ foi admitida ao reator por 5 minutos. Posteriormente, uma mistura gasosa composta por 1,5% SO₂ e 5% de O₂ em N₂ foi alimentada ao reator na temperatura de 700°C.

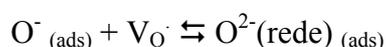
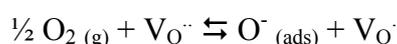
Na etapa de redução, a temperatura empregada foi de 500°C e 30% de H₂ em N₂ foi utilizado como gás de redução. As espécies dessorvidas ou produtos da redução foram determinados por espectrometria de massas.

Durante a etapa de adsorção oxidativa do SO₂ foram realizadas medidas de condutividade elétrica do catalisador. Tais resultados mostraram um aumento da condutividade elétrica com o aumento da pressão parcial de SO₂, indicando que elétrons de condução foram gerados durante a adsorção de acordo com a seguinte equação de equilíbrio:



Se uma molécula de SO₂ se adsorvesse sobre o oxigênio da rede do catalisador MgAl_{1,8}Fe_{0,2}O₄, um elétron seria liberado do íon oxigênio da rede, de acordo com a equação acima. Aumentando a pressão de SO₂, o equilíbrio seria deslocado para a direita, aumentando a concentração dos elétrons de condução e conseqüentemente, aumentando a condutividade elétrica. Os resultados obtidos concordam com tal hipótese, de modo que os autores [76] deduziram que os íons oxigênio da rede MgAl_{1,8}Fe_{0,2}O₄ seriam os sítios de adsorção de SO₂.

No caso do O₂, as vacâncias (de oxigênio) no catalisador seriam os sítios ativos para a adsorção do mesmo. Esta hipótese está suportada pelo fato de que durante a adsorção de O₂ a condutividade elétrica diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio. Este resultado está de acordo com as seguintes equações:



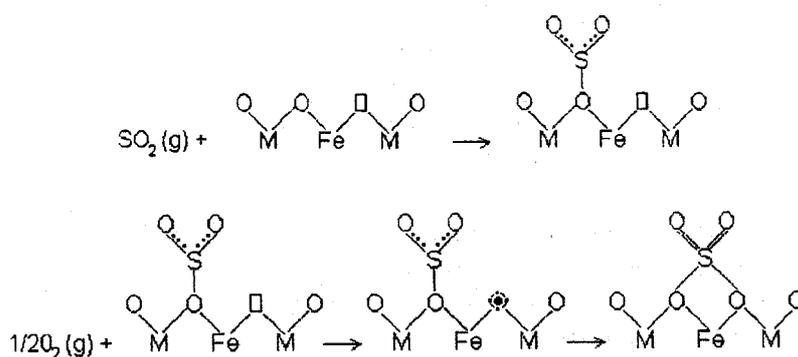
onde: V_{O²⁻} – vacância de oxigênio com dois elétrons

Para a caracterização por IV *in situ* da adsorção de SO₂ e da adsorção oxidativa do SO₂, a amostra foi aquecida a 300°C por 2 horas sob vácuo. No caso da adsorção de SO₂, 500 Torr de SO₂ foram admitidos ao sistema, enquanto que no caso da adsorção oxidativa, utilizou-se uma mistura de 500 Torr de SO₂ e 100 Torr de O₂. Diferentes temperaturas de adsorção foram empregadas de 50 a 550°C.

Os resultados indicaram que, na ausência de O₂, a adsorção de SO₂ sobre o catalisador resultou na presença de três bandas na região do infravermelho localizadas, respectivamente a 850, 910 e 1340cm⁻¹.

A banda a 1340cm⁻¹ foi atribuída a espécies fisicamente adsorvidas e as bandas a 850 e 910 cm⁻¹ foram atribuídas a complexos de superfície tipo sulfito (SO₃⁻) formados pela reação do SO₂ com os íons oxigênio da rede.

Quando o oxigênio está presente na carga, observam-se quatro bandas distintas em 910, 1070, 1200 e 1400cm⁻¹, similares àquelas observadas nas moléculas de ácido sulfúrico. Os autores atribuíram as bandas a 1400 e 1200 cm⁻¹ às frequências de estiramento assimétrico e simétrico no íon SO₄²⁻. O fato da formação do sulfato somente ocorrer em presença de oxigênio, indica que, provavelmente, o íon sulfato é produzido a partir de espécies de oxigênio adsorvidas (O⁻), reagindo com espécies tipo sulfito (SO₃⁻) conforme ilustrado no esquema a seguir:



onde: (□) vacância de oxigênio; (M) íon Al³⁺ ou Mg²⁺; (círculo sólido dentro do círculo pontilhado) oxigênio adsorvido.

Na etapa de redução, acompanhada por GC-MS, durante os 5 primeiros minutos de reação a 500°C, uma grande quantidade de H₂S e uma pequena quantidade de SO₂

foram produzidas. Quando a temperatura de sulfatação foi aumentada de 500°C para 700°C, sendo a amostra posteriormente reduzida a 500°C, a concentração de SO₂ nos produtos de redução caiu de 6 para 1%. Deve-se ressaltar que a liberação de SO₂ ocorre predominantemente no início da redução. Esta liberação não pode ser atribuída à fisissorção do SO₂, já que antes da etapa de redução a amostra foi tratada sob fluxo de He a 500°C por 30 minutos. A pequena quantidade de SO₂ liberada foi relacionada aos diferentes modos de quimissorção do SO₂. Estudos sobre a basicidade da amostra mostraram a coexistência de sítios básicos fortes e fracos na superfície da MgAl_{2-x}Fe_xO₄ e que a concentração de sítios fracos era baixa. Sendo o SO₂ um ácido forte, sua adsorção e reatividade são afetadas pela basicidade do catalisador. Parte do SO₂ nos sítios básicos fracos (ligações químicas fracas) foi estável durante o pré-tratamento, mas foi desorvida ou facilmente decomposta durante a etapa de redução. Como a concentração dos sítios básicos fracos é pequena, os sítios para a adsorção de SO₂ fracamente ligados são limitados. Portanto, a quantidade de SO₂ nos produtos é inferior a 6%. Estes resultados concordam muito bem com os resultados de condutividade elétrica pelos quais os íons oxigênio da rede foram sugeridos como sendo os sítios de reação ou adsorção de SO₂. Acredita-se que o oxigênio da rede seja o sítio básico devido ao fato de ser um sítio rico em elétrons. O aumento da temperatura de adsorção resultaria no decréscimo do número de moléculas de SO₂ adsorvidas nos sítios básicos fracos. Assim, durante o processo de redução, uma menor quantidade de SO₂ seria liberada.

Durante o processo de redução, provavelmente o hidrogênio atacaria primeiro a ligação S-O-Fe, capturando o íon oxigênio. Isto resultaria na quebra da ligação entre os íons Fe e S, deixando uma vacância de oxigênio e espécies de ferro reduzidas. Continuando a redução com hidrogênio, uma grande quantidade de H₂S seria produzida.

A espectroscopia Mössbauer foi usada para analisar as valências químicas e os ambientes de coordenação dos íons ferro durante os processos de oxidação e redução. No caso da adsorção oxidativa do SO₂, todos os íons ferro encontravam-se no estado de oxidação +3.

Quando a amostra foi primeiramente tratada com uma mistura de SO₂ e O₂ a 700°C por 20 minutos e então reduzida na presença de uma corrente composta por 30% de H₂ em

N₂ a 500°C pelo mesmo tempo, foi possível observar a presença de Fe³⁺, Fe²⁺ em sítios de coordenação tetraédrica (espinélio FeAl₂O₄ também identificado por DRX), Fe^{2,5+}, que é uma consequência da existência da fase Fe₃O₄ num estado não estequiométrico e α-Fe^o.

Quando a amostra fresca foi reduzida, observou-se a presença de Fe³⁺ octaédrico, íons Fe²⁺ em sítios tetraédricos e α-Fe^o, não sendo formada a fase Fe₃O₄. Como discutido anteriormente, íons oxigênio da rede seriam os sítios de adsorção de oxigênio e os íons oxigênio adsorvidos reagiriam com as espécies sulfito adsorvidas para formar o sulfato. Portanto, a fase Fe₃O₄ com déficit de oxigênio parece ser uma espécie ativa durante a adsorção oxidativa na amostra sulfatada e posteriormente reduzida.

Com base nos resultados obtidos, os autores [76] propuseram um mecanismo para a etapa de adsorção oxidativa do SO₂ e a subsequente etapa de redução do sulfato, conforme apresentado na Figura 5.2.

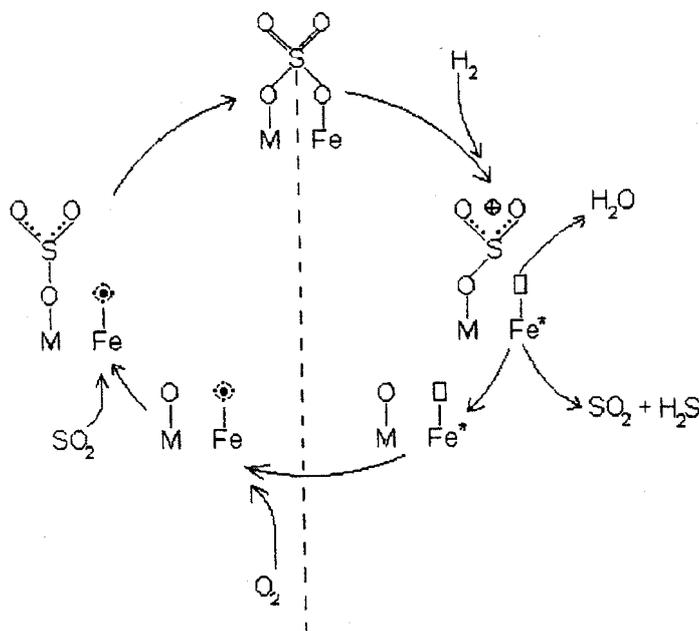


Figura 5.2: Mecanismo de adsorção oxidativa do SO₂ e de redução do sulfato formado sobre a amostra MgAl_{1,8}Fe_{0,2}O₄. (M) Mg²⁺ ou Al³⁺; (Fe*) íon ferro reduzido; (círculo sólido dentro do círculo tracejado) íon oxigênio adsorvido; (□) vacância de oxigênio.

Na metade do ciclo em que ocorre a adsorção oxidativa, as moléculas de O₂ e SO₂ são adsorvidas, respectivamente sobre a vacância de oxigênio e o oxigênio da rede,

produzindo as espécies adsorvidas O^- e SO_3^- . Posteriormente, as espécies de oxigênio adsorvidas reagem com os íons sulfito (SO_3^-), formando íons sulfato. Na etapa de redução uma grande quantidade de H_2S juntamente com SO_2 é produzida, devido à reação dos íons oxigênio que ligam os íons enxofre e ferro na ligação S-O-Fe com a molécula de hidrogênio, resultando em algumas espécies de ferro reduzido e vacâncias de oxigênio adicionais. As espécies de ferro reduzidas serão oxidadas e as vacâncias de oxigênio serão preenchidas na próxima etapa do ciclo.

CORMA et al. [3] estudaram o comportamento dos espinélios não estequiométricos ($MgAl_2O_4.MgO$) de magnésio e alumínio obtidos a partir de hidrotalcitas sintetizadas por coprecipitação, para diferentes valores da relação molar $Al/(Al + Mg)$ (0, 0,25, 0,33, 0,50, 0,66, 1), impregnadas com 5%p/p de CeO_2 e calcinadas a $750^\circ C$. Durante a captura de SO_2 , 0,6g de catalisador eram aquecidos até $750^\circ C$ sob fluxo de N_2 . Quando a temperatura desejada era atingida, o fluxo de N_2 era interrompido e uma corrente de $700cm^3/min$ contendo 1400ppm de SO_2 , 3% de O_2 e N_2 era introduzida. A mistura passava pelo catalisador em leito fixo e posteriormente por um analisador de infravermelho não-dispersivo, sendo a concentração de SO_2 no gás efluente continuamente monitorada. O ciclo de adsorção era finalizado quando a quantidade de SO_2 na saída do reator correspondia a 50% do teor de SO_2 da corrente de entrada.

Para a etapa de redução foi empregada uma corrente de $800cm^3/min$ de H_2 puro, na temperatura de $530^\circ C$ por 2 horas.

Os autores observaram que não havia uma relação entre a área superficial do catalisador e a sua capacidade de adsorção, mas que a quantidade de SO_2 adsorvido aumentava com o aumento do teor de magnésio na amostra, enquanto a regeneração era incrementada com o aumento do teor de alumínio.

A análise de difração de raios X do catalisador após a reação indicou um forte decréscimo da intensidade dos picos relativos à fase MgO e o aparecimento do espinélio $MgAl_2O_4$ e de $MgSO_4$. A fase relativa ao óxido de cério permaneceu praticamente inalterada, indicando que os sítios ativos para a remoção de SO_x estariam na fase MgO .

Para promover a decomposição do sulfato formado, o espinélio não estequiométrico, $MgAl_2O_4.MgO$ foi impregnado com 1% p/p do óxido de diferentes metais de transição (Co, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, V, ou Ti). Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção diminuiu discretamente para os catalisadores impregnados com V, Co, Ni, Zn, Cr, Cu e Ti e que permaneceu praticamente constante para aqueles contendo Fe. Além disso, houve um aumento na taxa de decomposição do sulfato formado quando Cu, V, e Fe foram utilizados. Tendência similar foi relatada por YOO et al. [65, 69] ao estudarem o uso de Fe e V como co-catalisadores.

Embora Ni, Zn, Co e Cr apresentem excelentes características de oxirredução, não se mostraram efetivos, devido ao fato de seus sulfatos serem reduzidos a sulfetos sob as condições de regeneração:



No caso do cobre, vanádio e ferro, a formação dos sulfatos correspondentes não é observada, já que os mesmos se decompõem a temperaturas inferiores a $700^\circ C$. Assim, a princípio, qualquer um destes três metais poderia ser usado como co-catalisador para a redução dos sulfatos. Entretanto, como já mencionado anteriormente, ferro e vanádio podem causar problemas quando empregados como aditivos para o catalisador de FCC. Por esta razão e também pelo fato do cobre também catalisar a decomposição e a redução de NO_x , CORMA e colaboradores [3] optaram pela otimização do sistema Cu/Mg/Al para a adsorção de SO_x e regeneração do material sulfatado. Para tanto, sintetizaram uma série de hidrotalcitas com diferentes razões $Al/(Al+Mg)$, nas quais o Mg foi parcialmente substituído pelo Cu, conforme indicado na Tabela 5.2. Os resultados indicaram que, tanto as quantidades de SO_2 adsorvido sobre o catalisador contendo 5%p/p de CuO quanto a capacidade de regeneração do mesmo foram incrementadas. Para maiores teores de cobre, houve um aumento da capacidade de regeneração e um decréscimo da capacidade de adsorção, devido ao fato do SO_x ser

preferencialmente adsorvido sobre a fase MgO. Resultados apresentados na Tabela 5.2 mostram que a capacidade inicial de captura de SO_x é maior para a amostra que não contém cobre. Entretanto, já no primeiro ciclo de regeneração, as amostras contendo cobre em sua composição são capazes de capturar maiores quantidades de SO_x. Além disso, um aumento no teor de cobre de 5 para 10% não altera significativamente a capacidade de adsorção de SO_x após o primeiro ciclo de regeneração.

Tabela 5.2: Composição química, análise textural e capacidade de adsorção de SO_x dos catalisadores com diferentes teores de cobre

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	SO _x adsorvido (gSO ₂ /gcat)			
		Inicial	Após 1 ^a regeneração	Após 2 ^a regeneração	Após 3 ^a regeneração
Mg/Al/Cu = 75/25/0	173	41	10	4,8	-
Mg/Al/Cu = 50/0/50	10	-	-	-	-
Mg/Al/Cu = 33/33/33	59	-	-	-	-
Mg/Al/Cu = 70/10/20	72	-	-	-	-
Mg/Al/Cu = 70/20/10	117	21	17,6	17,7	17,7
Mg/Al/Cu = 70/25/5	208	32	17	18	15

Deve ser ressaltado que, depois da regeneração com H₂, a atividade inicial de adsorção do aditivo não é máxima, mas aumenta com o tempo de reação, até chegar a um máximo. Este fato é devido à presença de cobre metálico no catalisador, após a regeneração. Durante o primeiro ciclo, as espécies de cobre reduzido consomem oxigênio para formar CuO, competindo com a oxidação do SO₂ a SO₃.

A temperatura de regeneração tem um impacto importante sobre a captura de SO_x. Quando os autores aumentaram a temperatura de regeneração de 530° para 620°C, uma porcentagem maior do valor inicial para a captura de SO_x foi restabelecida. Este resultado é função da temperatura de redução do sulfato gerado no processo. A temperaturas mais baixas não há redução completa do sulfato formado, tornando-se o catalisador inativo ou com uma capacidade de adsorção reduzida.

PALOMARES e colaboradores [4] estudaram a reatividade de remoção de SO₂ sobre óxidos mistos derivados de hidrotalcitas, nos quais o magnésio foi parcialmente substituído por cobre ou cobalto.

A composição química e as áreas superficiais dos catalisadores utilizados estão comparativamente indicadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Composição química e propriedades texturais das amostras estudadas

Amostra	Composição (razão molar)	Área Superficial (m ² /g)
Mg/Al/Cu	70/20/10	117
Mg/Al/Co	70/20/10	173
Mg/Al/Cu/Ce	47/47/1/5	145
Mg/Al/Co/Ce	47/47/1/5	150
Mg/Al/Ce	47,5/47,5/5	210

Após a calcinação a 750°C, os autores observaram a formação de óxido de magnésio pouco cristalino e, para as amostras contendo cobalto, contrariamente ao que ocorreu para as amostras Cu-hidrotalcitas calcinadas [3], não foi detectada a presença do óxido metálico, indicando uma melhor dispersão do cobalto na matriz.

Considerando as propriedades básicas das hidrotalcitas, as amostras contendo cobalto foram testadas na remoção do SO₂ para as condições de reação usuais das unidades de FCC, sendo os resultados comparados com aqueles obtidos para o catalisador Cu/Mg/Al.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram, respectivamente, a variação da atividade catalítica para a remoção de SO_x em função do tempo de campanha a 750°C para os sistemas Cu/Mg/Al e Co/Mg/Al.

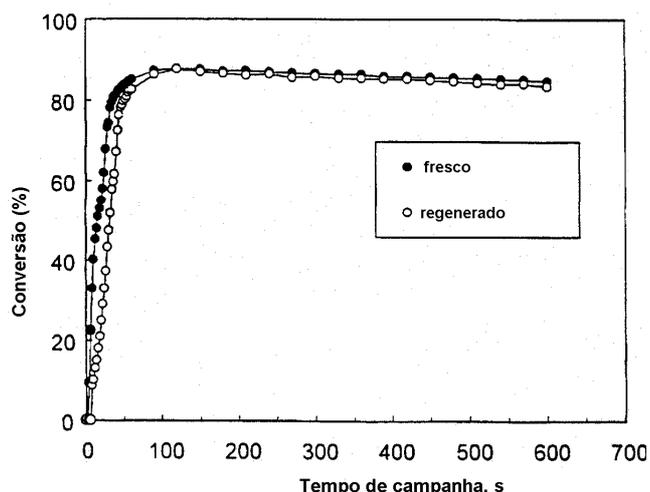


Figura 5.3: Variação da conversão para remoção de SO_x com o tempo de campanha durante a oxidação do SO_2 sobre o catalisador Cu/Mg/Al: (●) fresco e (○) regenerado. Condições experimentais: $T = 750^\circ\text{C}$, 1400 ppm SO_2 , 3% O_2 , balanço com N_2 . 0,6g de catalisador, 700 cm^3/min . Condições de regeneração: $T = 530^\circ\text{C}$, 700 cm^3/min de H_2 .

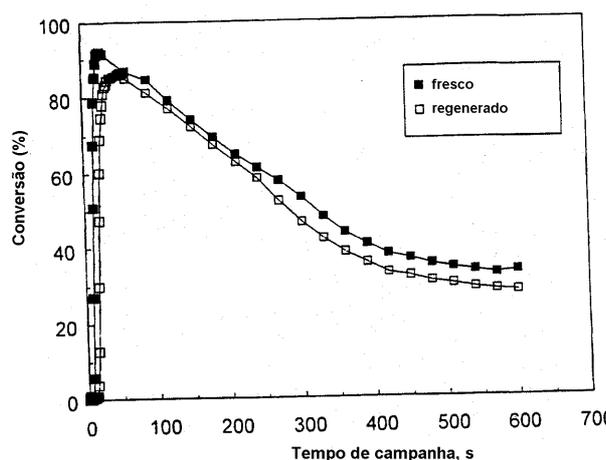


Figura 5.4: Variação da conversão para remoção de SO_x com o tempo de campanha durante a oxidação do SO_2 sobre o catalisador Co/Mg/Al: (■) fresco e (□) regenerado. Condições experimentais: $T = 750^\circ\text{C}$, 1400 ppm SO_2 , 3% O_2 , balanço com N_2 . 0,6g de catalisador, 700 cm^3/min . Condições de regeneração: $T = 530^\circ\text{C}$, 700 cm^3/min de H_2 .

Os autores [4] observaram que embora a Co-hidrotalcita tivesse uma atividade inicial para a remoção de SO_x similar àquela da Cu-hidrotalcita, esta foi muito menor após 10 minutos de reação. Como a razão atômica Mg/Al de ambos os catalisadores é a mesma, este comportamento catalítico não pode ser relacionado às propriedades básicas dos mesmos, mas sim às diferentes capacidades redox das duas amostras. Pode ser observado ainda, que a regeneração da Cu-HTLC foi melhor do que a da Co-HTLC. Tal comportamento pode ser atribuído à formação de sulfeto de cobalto inativo, que limita a

performance do metal de transição como um co-catalisador de redução, contrariamente ao que ocorre com o catalisador à base de cobre, em que o CuS é facilmente decomposto na temperatura de reação.

A partir destes resultados, os autores [4] estudaram, comparativamente, o comportamento catalítico dos sistemas Mg/Al, Cu/Mg/Al e Co/Mg/Al dopados com cério.

Embora o sistema Mg/Al dopado com cério tenha mostrado os melhores resultados, todos os três catalisadores apresentaram uma elevada atividade e estabilidade para a remoção de SO_x, indicando o papel predominante desempenhado pelo CeO₂ na oxidação do SO₂ a SO₃.

Desta forma, um sistema catalítico que atende a todos os requisitos para a remoção de SO_x seria do tipo CeO₂/MgAl₂O₄ [77], derivando o papel do cério nesta formulação do seu caráter básico/redox. O óxido de cério possui atividade de oxidação suficiente para promover a oxidação do SO₂ a SO₃ e seus sítios básicos permitem a adsorção do SO₃ com formação de sulfatos. Embora a adsorção do SO₃ para formar sulfatos seja uma função específica do óxido misto de magnésio e alumínio, a adsorção do SO₂ sobre o óxido de cério, com concomitante redução do CeO₂ também seria possível. Portanto, WAQIF et al. [78] estudaram a adsorção oxidativa do SO₂ por espectroscopia na região do infravermelho sobre duas amostras de céria: uma calcinada a 400°C, apresentando uma área superficial específica de 115m²/g, denominada CeO₂-A e a amostra CeO₂-B, calcinada a 850°C, com área superficial de 5m²/g. O objetivo de empregar estas duas amostras foi o de detectar a influência da área superficial sobre a natureza e estabilidade das espécies formadas.

As amostras A e B foram sulfatadas por impregnação com solução aquosa de sulfato de cério, seguida de calcinação a 400°C ou submetidas a quantidades conhecidas de SO₂ em excesso de oxigênio a mesma temperatura.

Os espectros de infravermelho das amostras sulfatadas são mostrados nas Figuras 5.5A e B. Eles dependem fortemente da amostra de céria usada e da quantidade de espécies sulfato introduzidas.

Sobre a amostra $\text{CeO}_2\text{-A}$, a introdução de uma pequena quantidade de espécies sulfato ($100\mu\text{mol/g}$ – Figura 5.5Aa) levou ao aparecimento das bandas a 1340 e 1005cm^{-1} , com ombros em 1045 e 940cm^{-1} . A banda a 1340cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(\text{S}=\text{O})$, enquanto as outras bandas são atribuídas a estiramentos $\nu(\text{S}-\text{O})$. Estas bandas caracterizam a formação de espécies sulfato de superfície com apenas uma ligação $\text{S}=\text{O}$, sendo estas ligadas à superfície por outros três átomos de oxigênio. A adição de uma quantidade maior de sulfato de cério (Figura 5.5Ab) levou à formação de um espectro mais complexo, com bandas em 1400 , 1375 , 1340 , 1220 , 1180 , 1100 , 1045 e 995cm^{-1} . Além disso, quando uma grande quantidade de espécies sulfato de superfície é formada, outro componente aparece próximo de 1400cm^{-1} , atribuído também a espécies $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ou espécies SO_3 .

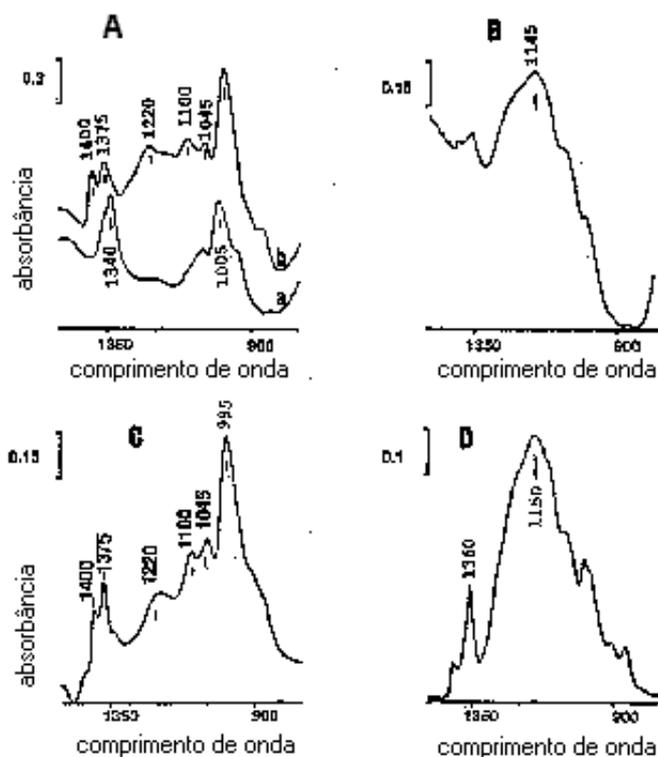


Figura 5.5: Os espectros de IV da amostra $\text{CeO}_2\text{-A}$ impregnada com $100\mu\text{mol/g}$ (espectro Aa) ou $400\mu\text{mol/g}$ (espectro Ab) de sulfato de cério e submetida a vácuo a 400°C ; amostra $\text{CeO}_2\text{-B}$ impregnada com $100\mu\text{mol/g}$ de sulfato de cério e submetida a vácuo a 400°C (espectro B); espécies formadas sobre a amostra $\text{CeO}_2\text{-A}$ (C) ou $\text{CeO}_2\text{-B}$ (D) por oxidação do SO_2 ($400\mu\text{mol/g}$) com O_2 a 400°C , seguida de tratamento a vácuo, também a 400°C [78].

Observou-se que os espectros na região das hidroxilas são perturbados pela formação dos sulfatos. A intensidade das bandas $\nu(\text{OH})$ próximas de 3650cm^{-1} e 3630cm^{-1} diminuiu, enquanto a quantidade das espécies sulfato aumentou. A absorbância a 3500cm^{-1} , atribuída aos grupamentos OH internos não foi alterada.

O espectro das espécies sulfato para a amostra $\text{CeO}_2\text{-B}$ apresentou uma banda larga, centrada em 1145cm^{-1} com ombros em 1240 , 1060 e 990cm^{-1} (Figura 5.5B), atribuídas a espécies sulfato mássico. A diferença dos números de ondas nos espectros das espécies de superfície ou mássicas resulta do caráter fracamente covalente da primeira e do caráter mais iônico da segunda. O espectro mostrado na Figura 5.5B também indicou a presença de duas bandas fracas em 1405 e 1360cm^{-1} , devidas a uma pequena quantidade de espécies superficiais, enquanto o espectro da Figura 5.5Ab mostrou bandas na faixa de frequência entre $1220\text{-}1150\text{cm}^{-1}$, indicando a formação de uma pequena quantidade de espécies sulfato mássico na amostra $\text{CeO}_2\text{-A}$.

Portanto, dois tipos principais de espécies sulfato foram formados sobre o CeO_2 : espécies de superfície e mássicas, bem diferenciadas pela espectroscopia na região do infravermelho, correspondentes respectivamente, as bandas entre 1400 e 1340cm^{-1} e a banda larga centrada em aproximadamente 1160cm^{-1} .

Ao aquecer SO_2 ($400\mu\text{mol/g}$) em presença de excesso de O_2 sobre a amostra $\text{CeO}_2\text{-A}$, Figura 5.6, a banda a 1340cm^{-1} , característica da formação de uma pequena quantidade de sulfato de superfície, aparece assim que a temperatura alcança os 100°C . Em 150°C , a banda a 1400cm^{-1} aparece, indicando que uma grande quantidade de sulfato foi formada. A formação de sulfato mássico também é evidenciada pelo aparecimento de uma banda larga a 1200cm^{-1} . Todas as espécies são formadas à custa das espécies sulfito previamente formadas, conforme demonstrado pelo concomitante decréscimo da intensidade das bandas abaixo de 950cm^{-1} . O aquecimento posterior a 500°C provoca um grande aumento na formação de espécies mássicas.

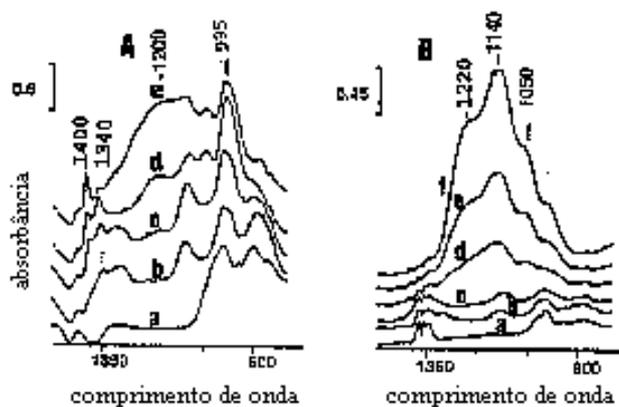


Figura 5.6: Os espectros de IV das espécies formadas após admissão de $400\mu\text{mol/g}$ de SO_2 em presença de excesso de O_2 sobre (A) $\text{CeO}_2\text{-A}$ a temperatura ambiente (a), 100°C (b), 150°C (c), 400°C (d) ou 500°C (e); (B) $\text{CeO}_2\text{-B}$ a temperatura ambiente (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d), 400°C (e) ou 500°C (f) [78].

O mesmo experimento realizado com a amostra $\text{CeO}_2\text{-B}$ (Figura 5.6B) evidenciou a formação de uma pequena quantidade de espécies mássicas (banda a 1140cm^{-1}). Esta quantidade também aumentou consideravelmente quando a temperatura foi aumentada para 500°C , confirmando que a formação de espécies mássicas é favorecida por uma oxidação a temperatura elevada.

Estes resultados indicaram que a formação do sulfato superficial é muito mais fácil do que a formação do sulfato mássico, sendo este último formado sobre a amostra com uma elevada área superficial, em presença de uma grande quantidade de SO_2 e sob temperaturas elevadas.

Para determinar se o O_2 é necessário para transformar o SO_2 em sulfato, foram realizados experimentos em que uma grande quantidade de SO_2 foi adicionada sobre o óxido de cério ativado, sendo o sistema progressivamente aquecido a 400°C . Com uma grande quantidade de SO_2 , as espécies de superfície são difíceis de serem evidenciadas devido à presença de bandas de SO_2 gasoso e SO_2 fisissorvido. Sobre ambas as amostras houve a formação de uma banda larga entre $1180\text{-}1160\text{cm}^{-1}$, quando a temperatura de 200°C foi alcançada. A intensidade desta banda aumentou com o aumento da temperatura indicando que espécies sulfato mássico foram formadas na ausência de oxigênio. Deve ser observado ainda, que mesmo após aquecimento a 400°C , a banda a 900cm^{-1} ainda persiste, sugerindo a existência de espécies sulfito.

Se tal processo ocorre, isto significa que o SO₂ age como um agente redutor. Para confirmar tal suposição foram realizados experimentos de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível. Os resultados indicaram o aparecimento de uma banda em 17 km⁻¹ durante o aquecimento das amostras sob atmosfera de SO₂, devida à transferência de carga Ce³⁺ - Ce⁴⁺, confirmando que a transformação do SO₂ em espécies sulfato na ausência de oxigênio ocorre com uma redução concomitante dos íons Ce⁴⁺ para Ce³⁺.

WAQIF e colaboradores [78] estudaram ainda a estabilidade térmica das espécies formadas por espectroscopia na região do infravermelho com o objetivo de diferenciar o comportamento do sulfato superficial para o sulfato mássico quando as amostras sulfatadas eram aquecidas sob vácuo. Os resultados indicaram que as espécies formadas na superfície foram estáveis após submetidas a vácuo por 15 minutos a 700°C. Em contrapartida, a maior parte das espécies sulfato desapareceram quando a temperatura atingiu os 600°C.

Experimentos de redução à temperatura programada foram realizados e os resultados indicaram que as espécies formadas na superfície são mais facilmente reduzidas do que aquelas formadas no seio do catalisador. Pode ser observado, ainda, que, quando grandes quantidades de sulfato são introduzidas no catalisador, as curvas do TPR apresentam dois máximos, correspondentes à redução de duas espécies de sulfato. Além disso, os máximos são deslocados para temperaturas maiores quando a quantidade de sulfato aumenta. Entretanto, aquecendo as amostras sulfatadas acima de 500°C ocorre a redução de todas as espécies de sulfato.

TWU e colaboradores [79] examinaram a sulfatação do óxido de cério via impregnação com (NH₄)₂SO₄, seguida de aquecimento na faixa de temperatura de 220 – 720°C, usando a técnica de espectroscopia Raman associada à análise termogravimétrica.

O resultado de TGA indicou quatro perdas de massa a 220 – 280°C, 300 – 350°C, 360 – 420°C e 610 – 750°C, atribuídas, respectivamente, a decomposição de cristais de (NH₄)₂SO₄ não suportados, liberação de NH₃ e H₂O e saída de óxido de enxofre. A grande diferença de temperatura entre as duas últimas perdas de massa sugeriu a presença de dois diferentes tipos de estruturas de ligação entre os óxidos de enxofre e o

óxido de cério. Entretanto, devido à natureza da análise termogravimétrica, nenhuma estrutura molecular poderia ser sugerida nesta etapa, tendo sido utilizada a técnica de espectroscopia Raman para obter um melhor entendimento sobre os resultados de TGA.

Os resultados de espectroscopia Raman indicaram a presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SO_4^{2-} e HSO_4^- na superfície do óxido de cério a 220°C , enquanto a 280°C ocorreu a completa conversão do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a SO_4^{2-} e HSO_4^- .

Os espectros da amostra de óxido de cério sulfatada e aquecida a 350°C sob diferentes atmosferas apresentaram bandas a 1370 e 1400 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento assimétrico $\text{S}=\text{O}$ das espécies pirossulfato de superfície ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) e as bandas a 975 , 993 , 1008 e 1111 cm^{-1} a um novo tipo de composto mássico, identificado com $\text{Ce(IV)(SO}_4)_x(\text{SO}_3)_{2-x}$ ($0 < x < 2$). Após a introdução de umidade, as espécies $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ foram transformadas em $\text{HSO}_4^-_{(\text{sup})}$ (1008cm^{-1}), enquanto a espécie mássica permaneceu inalterada. A 400°C , somente o componente mássico foi observado.

Os autores relataram ainda que a 450°C somente $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ foi gerado e permaneceu estável até 650°C . Um aumento na temperatura até 720°C resultou na formação de CeOSO_4 . Como os dados da análise termogravimétrica indicaram que a maior perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre $610 - 750^\circ\text{C}$, os autores concluíram que o CeOSO_4 é um intermediário formado na transição de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ a CeO_2 .

Os resultados obtidos indicaram que o óxido de cério tem uma forte afinidade química com as espécies SO_x e deve portanto ter um papel ativo na adsorção de SO_3 . Pode ser observado ainda que o sulfato formado sobre o CeO_2 tem uma elevada estabilidade térmica e, desta forma, para que a etapa de redução do sulfato formado que ocorre no *riser* da unidade de FCC seja efetiva, ela deve ocorrer a temperaturas elevadas.

O óxido de cério também é um catalisador eficiente para a redução dos sulfatos, gerando H_2S . Uma análise comparativa da eficiência de vários óxidos metálicos suportados sobre Mg/La/Al-O ($34,7\%$ MgO ; $18,9\%$ La_2O_3 ; $42,8\%$ Al_2O_3) foi conduzida através de estudos dos perfis de TPR sob diferentes atmosferas redutoras [6]. Foi demonstrado que a redução das espécies sulfatadas sobre CeO_2 foi facilmente alcançada, usando-se propano como agente redutor.

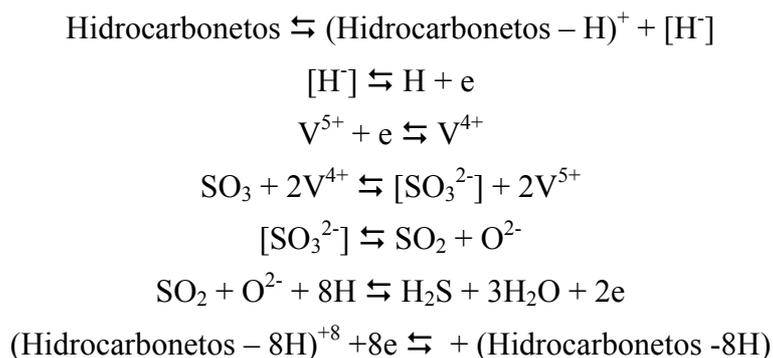
Dentre os óxidos testados, CeO₂ e V₂O₅ foram os mais promissores, tanto em termos da temperatura inicial para a formação de H₂S, quanto em termos da quantidade de H₂S liberado, conforme indicado na Tabela 5.4 [6].

Tabela 5.4: Performance dos óxidos metálicos suportados sobre Mg/La/Al-O na redução por propano das amostras sulfatadas – TPR [6]

Catalisador	Óxido metálico (% p/p)	Área superficial (m ² /g)	Temperatura inicial (°C)	Total de H ₂ S liberado (μmol)
Suporte	-	151	600	118
V ₂ O ₅	2,49	167	460	235
Cr ₂ O ₃	2,14	193	580	212
Fe ₂ O ₃	2,13	186	520	171
CeO ₂	4,22	186	500	229

Estudos subseqüentes foram realizados para o catalisador DESOXTM (Ce e V suportados em (MgO)₂Al₂O₃), em que o propano foi substituído por metano ou hidrogênio [6]. Neste caso, a temperatura inicial para a liberação de H₂S foi substancialmente maior do que aquela encontrada para o teste com propano. Além disso, a liberação de H₂S foi precedida pela evolução de uma grande quantidade de SO₂, diferentemente do teste realizado com propano, onde o produto de reação foi essencialmente H₂S.

A decomposição dos sulfatos é, portanto, favorecida por óxidos com um forte caráter redox, tais como CeO₂ e V₂O₅. Segundo os autores [6], o principal papel do óxido metálico é prover hidrogênio ativo a partir dos hidrocarbonetos, sob condições típicas das unidades de FCC, para facilitar a quebra da ligação C-H. Uma vez que os hidrocarbonetos são a fonte primária de hidrogênio ativo no *riser* das unidades de FCC e V⁵⁺ pode ser prontamente reduzido a V⁴⁺, a etapa de redução do sulfato pode ser descrita a partir da seguinte seqüência de eventos:



A redução do S^{6+} a S^{2-} ocorreria através de reações consecutivas, nas quais o papel do catalisador não seria somente o de promover a redução do S^{6+} a S^{4+} , mas também e mais importante, promover a etapa de redução de S^{4+} a S^{2-} , que é evidentemente lenta.

Embora os estudos recentes estejam focados na melhoria da eficiência dos catalisadores $DeSO_x$, estudos sobre a natureza, a estabilidade térmica e a transformação das espécies de enxofre formadas sobre o espinélio de magnésio e alumínio poderiam trazer esclarecimentos sobre o mecanismo de desativação do catalisador e fornecer importantes informações para o aprimoramento e o desenvolvimento de novos aditivos.

WANG e LI [38] estudaram o comportamento da adsorção e da adsorção oxidativa de SO_2 sobre o espinélio $MgAl_2O_4$ usando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho *in situ*, procurando enfatizar a estabilidade térmica e a redutibilidade do sulfito e sulfato formados sobre o catalisador para diferentes condições experimentais.

Os espectros na região do infravermelho registrados após o tratamento da amostra com 500 Torr de SO_2 a $50^\circ C$, indicaram a presença de bandas de adsorção em 1040 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} , que foram atribuídas ao estiramento vibracional S-O das espécies sulfito resultantes da forte quimissorção do SO_2 sobre a superfície através dos oxigênios da rede do espinélio $MgAl_2O_4$, sendo estas espécies termicamente estáveis até $550^\circ C$ sob vácuo. Foi identificada também uma banda a 1150 cm^{-1} , que foi relacionada a espécies SO_2 fracamente fisissorvidas.

Para avaliar a adsorção oxidativa do SO_2 , uma mistura gasosa de SO_2 e O_2 foi introduzida sobre a amostra a $450^\circ C$. Durante o processo, quatro bandas com diferentes estabilidades térmicas apareceram em 1070 , 1200 , 1340 e 1395 cm^{-1} , características de SO_2 fisicamente adsorvido e da formação de sulfato mássico e de superfície. A banda a 1340 cm^{-1} foi atribuída ao SO_2 fisissorvido e as bandas a 1070 e 1395 cm^{-1} foram relacionadas a espécies de sulfato superficiais. Já a banda a 1200 cm^{-1} foi associada a espécies de sulfato mássico formadas no seio do espinélio.

Ao avaliar a regeneração da amostra sulfatada sob atmosfera de hidrogênio, os autores [38] observaram que a banda a 1340 cm^{-1} sofreu um grande decréscimo na sua intensidade quando a temperatura atingiu $200^\circ C$. Entretanto, como esta banda foi

produzida por espécies fracamente adsorvidas, seu desaparecimento foi principalmente causado pelo tratamento a vácuo e não pela redução com hidrogênio. Quando a temperatura foi aumentada para 600°C, as bandas a 1395 e 1070 cm^{-1} desapareceram completamente, e a banda a 1200 cm^{-1} permaneceu inalterada, indicando que o sulfato formado no seio do espinélio apresenta uma grande estabilidade térmica, sendo sua redução mais difícil que a das espécies de sulfato formadas na superfície do material.

Os autores [38] realizaram ainda, uma série de ciclos de oxidação e redução e observaram que a habilidade de adsorção oxidativa do SO_2 está diretamente ligada a capacidade de redução dos sulfatos formados na superfície do catalisador, uma vez que, de acordo com os resultados obtidos, a redução do sulfato formado no seio do catalisador é limitada nas condições de operação do *riser* da unidade de FCC.

Resultados semelhantes já haviam sido relatados por WAQIF e colaboradores [74] ao estudarem a sulfatação do espinélio MgAl_2O_4 por oxidação do SO_2 em presença de excesso de O_2 numa faixa de temperaturas de 300 a 550°C. Estes autores observaram o aparecimento de bandas na região de 1375 a 1350 cm^{-1} , que foram atribuídas a espécies de superfície contendo uma ou duas ligações S=O e uma banda intensa a 1175 cm^{-1} , que foi relacionada à formação de sulfato mássico. Foi observado ainda que, para pequenas quantidades de SO_2 , houve formação preferencial do sulfato covalentemente ligado a superfície do catalisador, enquanto que para concentrações maiores, houve a formação de sulfato iônico (mássico). Além disso, as espécies formadas foram termicamente estáveis quando submetidas a vácuo até a temperatura de 800°C, mas completamente removidas quando aquecidas a 900°C. Experimentos em atmosfera de hidrogênio mostraram que as espécies sulfato foram completamente removidas da superfície numa faixa de temperatura entre 550 e 640°C.

5.2 – A Remoção Simultânea de SO_x e NO_x da Corrente de Efluentes das UFCC

A queima do coque nos regeneradores das unidades de FCC gera a emissão não só de SO_x como poluente atmosférico, mas também de NO_x ambos considerados precursores da chuva ácida e do smog fotoquímico.

Nas temperaturas típicas do regenerador, as concentrações de NO_x (aproximadamente 90% de NO e 10% NO₂) e SO_x (aproximadamente 90%SO₂ e 10%SO₃) encontram-se na faixa de 100-1000ppm e 50-500ppm, respectivamente [80]. Como a corrente de efluentes gasosos é composta por O₂, CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, SO₃ e H₂O, o regenerador das unidades de FCC torna-se um problema desafiador no que diz respeito ao controle das emissões gasosas e motiva o desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a remoção simultânea de SO_x e NO_x.

Óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita, nos quais Mg ou Al foram parcialmente substituídos por metais de transição com propriedades redox e/ou impregnados com céria, têm se mostrado altamente ativos para a remoção de SO_x [1, 3-6, 18, 70-81]. Além disso, levando-se em consideração que compostos de Cu e Co são ativos para a remoção de NO_x [5, 82-85], amostras de hidrotalcita contendo Cu ou Co têm sido avaliadas na remoção simultânea de SO_x e NO_x em condições que simulam a fase densa do regenerador das unidades de FCC [5, 18, 80, 86].

CORMA e colaboradores avaliaram, comparativamente, diferentes amostras derivadas de HTLCs contendo Cu [5] ou Co [18] impregnadas ou não com cério, na remoção de NO_x e SO_x, separadamente, e observaram que, para uma corrente composta apenas de NO e Ar, as amostras apresentaram elevada atividade inicial para a decomposição do NO a 750°C (> 90%). No entanto, enquanto a amostra Cu/Mg/Al apresentava uma atividade constante e aproximadamente igual a 80%, durante 10 minutos, a amostra Co/Mg/Al não era mais ativa após 75s de reação.

A atividade dos catalisadores foi então incrementada pela presença de propano como agente redutor e conversões de 100% foram alcançadas para ambas as amostras. De acordo com estes resultados, foi possível concluir que, diferentemente da amostra Cu/Mg/A, nem todas as espécies de cobalto são ativas para a redução de NO. Somente a forma reduzida desse metal de transição apresenta atividade para este sistema.

Quando oxigênio foi adicionado à carga, uma elevada atividade foi obtida para concentrações reduzidas deste reagente, mas a atividade de ambos catalisadores decresceu para concentrações de O₂ acima de 0,6% e 1,0% para os materiais contendo Cu e Co, respectivamente. Este efeito foi relacionado à oxidação das espécies ativas

reduzidas. Estes resultados sugerem, então, que uma elevada conversão de NO pode ser obtida na fase densa do leito fluidizado, onde a concentração de O₂ é muito pequena e uma atmosfera redutora poderia ser formada devido à combustão incompleta do coque.

Considerando as propriedades básicas dos compostos derivados da calcinação de compostos tipo hidrotalcita, as amostras foram testadas na remoção de SO_x. Para 10 minutos de reação, a amostra Cu/Mg/Al mostrou-se mais efetiva para catalisar a oxidação do SO₂ a SO₃ do que a amostra Co/Mg/Al. Além disso, a regeneração da amostra contendo Cu foi melhor do que a amostra Co/Mg/Al, resultado que foi atribuído à formação de sulfeto de cobalto inativo, piorando a performance do metal de transição como co-catalisador de redução, contrariamente ao que ocorre com a amostra Cu/Mg/Al, em que o CuS é facilmente decomposto na temperatura de reação.

Neste caso, o menor poder de oxidação da amostra Co/Mg/Al pode ser aumentado pela incorporação de um outro metal com propriedades redox. Desta forma, as amostras contendo Cu e Co e uma amostra de referência contendo apenas Mg e Al foram dopadas com cério e comparativamente avaliadas. Os três catalisadores mostraram uma elevada atividade e estabilidade para a remoção de SO_x, indicando o importante papel desempenhado pelo cério na oxidação do SO₂ a SO₃. Estes catalisadores foram estáveis por 2h de reação e restabeleceram suas atividades após a etapa de regeneração.

No caso da remoção de SO_x, a amostra Ce/Mg/Al apresentou a melhor atividade catalítica. Entretanto, este catalisador mostrou-se inativo para a remoção de NO_x e por esta razão, a presença de Cu ou Co faz-se necessária para a remoção simultânea de SO_x e NO_x.

WEN et al. [80, 86] também avaliaram os óxidos mistos derivados de HTLCs, nos quais o magnésio foi parcialmente substituído por Cu, na remoção simultânea de SO_x e NO_x. Os testes catalíticos foram conduzidos a 720°C, sob condições que simulam a fase densa do regenerador de FCC (500ppm SO₂, 600ppm NO, 1,4%v/v CO, 0,5% O₂ e balanço de Ar).

Os resultados dos testes catalíticos indicaram uma eficiência de remoção de NO igual a 100% e conversões de CO variáveis entre 45 e 95% para os aditivos contendo Cu e/ou Ce em sua composição, em função da carga, conforme indicado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Características físico-químicas e conversão de CO para aditivos a base de Cu/Mg/Al

Catalisador	Composição (%p/p)				S _{BET} (m ² /g)	V (mL/g)	Conversão CO (%)		
	MgO	Al ₂ O ₃	CuO	CeO ₂			a	b	c
Cu/Mg/Al	62,0	29,3	8,4		184	0,68	75,7	95,3	74,4
Ce/Mg/Al	60,0	29,0		9,1	160	0,59	75,6	86,8	46,1
Ce/Cu/Mg/Al	56,0	26,0	7,2	8,7	169	0,93	75,7	95,8	93,1
Mg/Al-ref.	69,0	30,0			160	0,70	-	-	-

a = CO + O₂; b = CO + O₂ + H₂O + NO; c = CO + O₂ + H₂O + NO + SO₂

A Figura 5.7 mostra o efeito da adição de SO₂ sobre a conversão de NO a 720°C.

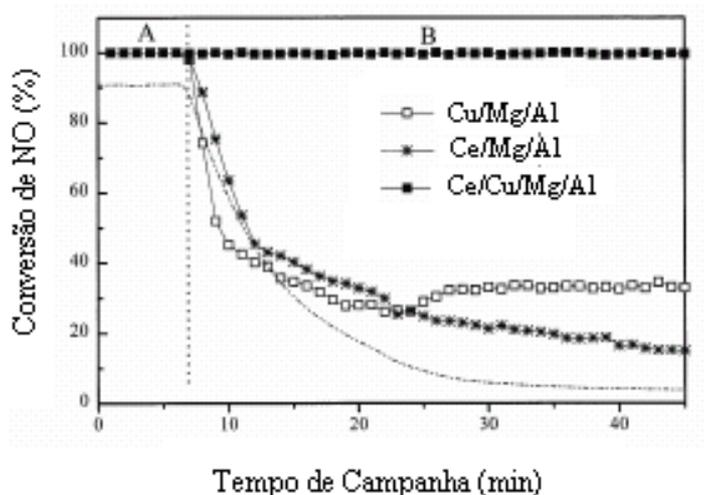


Figura 5.7: Efeito da adição de SO₂ na conversão de NO sobre os catalisadores Cu/Mg/Al, Ce/Mg/Al e Ce/Cu/Mg/Al, a 720°C. **A:** NO (600ppm) + CO (1,4%) + O₂ (0,5%) + H₂O(1,0%); **B:** SO₂ (500ppm) + NO (600ppm) + CO (1,4%) + O₂ (0,5%) + H₂O(1,0%).

Observa-se que a adição de SO₂ resulta num declínio drástico da conversão de NO, de 100% para 32% para a amostra Cu/Mg/Al e de 100% para 36% para a amostra Ce/Mg/Al durante os primeiros 10 minutos de reação. Após 40 minutos, as conversões de NO sobre os catalisadores Cu/Mg/Al e Ce/Mg/Al foram iguais a 31% e 16%, respectivamente, indicando que estes catalisadores são rapidamente envenenados pelo

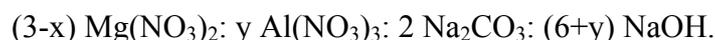
SO₂. Entretanto, a presença de SO₂ na carga não provocou um efeito adverso na conversão de NO sobre o catalisador Ce/Cu/Mg/Al, que manteve 100% de conversão, mesmo após 24h de reação. Estes resultados estão relacionados à forte adsorção do SO₂ e formação de sulfato na superfície dos catalisadores Cu/Mg/Al e Ce/Mg/Al, ocasionando a sua desativação para a remoção de NO_x. Sobre a amostra Ce/Cu/Mg/Al uma pequena quantidade de sulfato também é formada. Entretanto, a interação entre o Cu e o Ce leva à formação de íons Cu⁺ e vacâncias de oxigênio, provendo sítios extras para a adsorção de CO e NO, respectivamente. Além disso, devido à elevada atividade do catalisador Ce/Cu/Mg/Al para a reação $\text{SO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{S} + \text{CO}_2$ [80, 86], parte do SO₂ pode ser removido dos sítios ativos via reação com CO, reduzindo a desativação do catalisador para a redução do NO a N₂ e garantindo, ainda, uma excelente performance para remoção de CO na presença de SO₂.

6. Materiais e Métodos

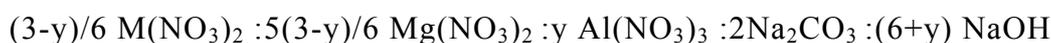
6.1 – Síntese dos Compostos Tipo Hidrotalcita

As amostras de compostos tipo hidrotalcita (HDLs), que foram utilizadas como precursoras dos óxidos mistos estudados como catalisadores, foram sintetizadas por coprecipitação a temperatura ambiente. Duas soluções A e B, cuja composição foi estabelecida a partir das fórmulas gerais apresentadas a seguir, foram utilizadas na preparação do gel de síntese:

(i) Mg, Al-HTLC



(ii) M, Mg, Al-HTLC (M substitui parcialmente o Mg)



(iii) Mg, Al, M-HTLC (M substitui parcialmente o Al)



sendo y igual a 0,75, 1,5 e 2,25 para os valores da razão $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})$ iguais a 0,25, 0,50 e 0,75 para o caso (i) e 0,25 para (ii) e (iii).

A escolha do valor 0,25 para os itens ii e iii teve como objetivo a obtenção de estruturas lamelares típicas das hidrotalcitas, uma vez que valores de x fora da faixa entre 0,17 e 0,33 podem conduzir à formação de outras fases. A razão molar M/Mg (0,20) ou M/Al (1,0) foi definida de modo a corresponder a um teor de metal de transição de cerca de 11% em base molar [4].

A solução A foi preparada a partir da dissolução dos nitratos metálicos em água destilada de modo a se obter a relação $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ desejada para o gel de síntese.

No preparo da solução B, o Na_2CO_3 e o NaOH foram dissolvidos em água destilada de modo a se obter uma concentração de carbonato igual a 1 M e quantidade de NaOH suficiente para manter o pH de envelhecimento em 13.

No procedimento de síntese, a solução B era colocada em um reator de teflon de 150 mL da capacidade e a solução A era gradativamente adicionada a esta solução numa taxa de 60 mL/h, sob agitação vigorosa. Ao final da adição, o gel formado (pH = 13) permanecia sob vigorosa agitação até que se completassem 4h. O gel era então envelhecido por 18h a 60°C e, posteriormente, filtrado e lavado com água destilada a quente (temperatura entre 80 e 90°C) até que a água de lavagem apresentasse pH neutro. O material assim obtido foi seco em estufa a 80°C por 12 h, sendo obtidos, ao final, cerca de 10 g de hidrotalcita por batelada.

As amostras assim obtidas foram denominadas pela sigla M-HTR, onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg ou o Al na estrutura do composto tipo hidrotalcita e R a razão $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

6.2 – Ativação dos Catalisadores

As formas cataliticamente ativas das amostras de hidrotalcita (óxidos mistos de Mg e Al) foram obtidas por decomposição térmica do material original sob fluxo de ar (100 mL/min) da temperatura ambiente até 750°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo, a seguir, mantidas nesta temperatura por 2 horas.

Estas amostras foram denominadas pela sigla M-OMR (óxido misto), onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg ou o Al na estrutura do composto tipo hidrotalcita precursor e R a razão $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$.

6.3 – Impregnação com Nitrato de Cério Hexaidratado

Os óxidos mistos derivados das Mg,Al-hidrotalcitas sofreram impregnação úmida a fim de obter-se um teor de 5% de CeO₂ em base molar no catalisador (\cong 17%p/p de CeO₂). Aproximadamente 2g de cada amostra foram impregnados com 100mL de uma solução 12,5M de Ce(NO₃)₃.6H₂O em um evaporador rotativo a 80°C sob vácuo. As amostras assim obtidas foram secas em estufa a 120°C por uma noite e novamente calcinadas, conforme descrito no item 6.2.

6.4 – Difração de raios X (DRX)

As amostras foram estudadas pela técnica de difração de raios X (DRX), objetivando-se determinar a pureza dos materiais sintetizados através da identificação das diferentes fases presentes nas amostras. O material obtido após calcinação a 750°C também foi avaliado por esta técnica visando-se identificar a formação dos óxidos mistos ou do espinélio MgAl₂O₄.

Os difratogramas foram registrados num difratômetro de raios X Miniflex/Rigaku, utilizando-se radiação de CuK α , com voltagem 30 kV e corrente de 15 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2 θ) crescentes, partindo-se de 2°, com passos de 0,05° até 80°, sendo o tempo de contagem fixo em 2s/passos.

Para algumas amostras selecionadas, esta técnica foi também empregada para o estudo dos catalisadores após as etapas de sulfatação e de redução (regeneração), procurando-se identificar a formação de nova (s) fase (s) e assim compreender melhor o modo pelo qual a remoção de SO_x se processa.

A determinação do tamanho do cristalito foi feita através da equação de Scherrer [87]:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

onde D é o tamanho da partícula; θ é o ângulo de Bragg em graus; λ (1,54178Å) o comprimento de onda da radiação; β é a meia largura da linha de difração e k é uma constante relacionada à forma do cristal e ao método de medida da largura do pico.

A regeneração dos aditivos a base de Ce/Mg/Al sulfatados foi acompanhada por análises de difração de raios X *in situ*, as quais foram realizadas num difratômetro de raios X Rigaku equipado com um monocromador de grafite, utilizando-se radiação de CuK α , com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Para estes estudos a temperatura foi aumentada em rampas de 25°C, a partir de 530°C até a completa regeneração da amostra, sendo estas mantidas em cada temperatura por 10 minutos sob atmosfera de 30%H₂/He antes da aquisição dos dados.

6.5 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química global das amostras foi determinada através de análises por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, controlado por computador através do software Rix 3100 e dotado de tubo gerador de raios X de Rh. A contagem dos pulsos foi feita através de um detetor proporcional de fluxo.

6.6 – Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG)

As amostras de hidrotalcitas sintetizadas foram submetidas às análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), a fim de determinar as perdas de massa associadas às etapas de desidratação e desidroxilação/descarbonatação.

A análise foi realizada em termobalança Rigaku modelo PAS100, sob fluxo de ar seco (30 mL/min), numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

6.7 – Análise textural

A análise textural das amostras calcinadas, sulfatadas e regeneradas foi realizada no equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2000 da Micromeritics. Este equipamento fornece, a partir das medidas de adsorção e dessorção do N₂ a -196°C, a área específica BET, a área e o volume de microporos pelo método t (usando a equação de Harkins e Jura) e a área, o volume e a distribuição de mesoporos pelo método BJH [88, 89].

Para realização da análise, a amostra era previamente seca a 120°C em uma estufa e em seguida submetida a um pré-tratamento, no próprio equipamento, que consistia no aquecimento sob vácuo de cerca de 200 mg do material a 200°C, por uma noite. Após o tratamento, a amostra era pesada para a determinação de sua massa real e finalmente analisada.

Para a determinação do volume de mesoporos foi usado o ramo da adsorção.

6.8 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

As amostras contendo Cu ou Mn na sua estrutura foram analisadas por espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-visível para identificar os estados de oxidação desses elementos nas amostras na forma óxido e naquelas obtidas após as etapas de sulfatação e de regeneração da amostra sulfatada.

As amostras foram previamente geradas na unidade reacional (item 6.11). Para os catalisadores estudados, uma primeira aquisição de espectro foi feita a 25°C. As amostras foram então submetidas a um tratamento térmico, sob fluxo de He, da temperatura ambiente até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo a seguir, mantidas nesta temperatura por 2 horas e posteriormente resfriadas a temperatura ambiente, quando um segundo espectro foi adquirido. Como referência, foi empregada uma amostra contendo apenas Mg e Al, cuja leitura foi realizada na temperatura ambiente.

Foi usado um espectrofotômetro VARIAN, modelo CARY 5, equipado com acessório de refletância difusa (Harrick Sci) e câmara de pré-tratamento modelo HVC-DR2.

A função Schuster-Kubelka-Munk foi utilizada para expressar os resultados na forma de F(R).

6.9 – Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS)

Para as análises por MEV/EDS as amostras foram preparadas visando a possibilidade de observar a forma das partículas e a sua composição química superficial. As amostras foram fixadas em superfície adesiva de carbono e recobertas com varias camadas de carbono condutor (não foi utilizado ouro, uma outra opção disponível, pois a presença do mesmo dificultaria ou impediria a observação do enxofre, elemento de interesse no estudo).

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um LEO S440, equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. As imagens foram geradas por detetor de elétrons retro-espalhados (backscatter electrons detector - BSD), em que os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo portanto imagens composicionais, com os tons mais claros representando as fases de densidades atômicas médias mais elevadas. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 mm de raio em superfície e uma profundidade da ordem de 1,5 a 5 mm, dependendo da densidade do material no ponto analisado.

6.10 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho (DRIFTS)

Os aditivos contendo Cu ou Mn na sua estrutura foram analisados por espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com adsorção de NO e CO, a temperatura ambiente. As amostras calcinadas foram tratadas “*in situ*” sob fluxo de 30mL/min de 5% O₂/He a 500°C por 2h, sendo posteriormente resfriadas a temperatura ambiente e tendo seu espectro obtido. As amostras foram então mantidas a temperatura ambiente sob fluxo de 35 mL/min de NO por 30 minutos, quando um segundo espectro foi obtido. Uma outra leitura foi realizada com a câmara de aquecimento fechada. Para esta análise, foi admitido um fluxo de 35mL/min de NO por 2 minutos, mantendo-se a câmara fechada por 30 minutos antes da aquisição dos dados. Após este procedimento, as amostras foram submetidas a um fluxo de 20mL/min de He por 5 minutos, tendo seu espectro obtido. As amostras foram, posteriormente, aquecidas a 100°C, 200°C e 300°C, sob fluxo de inerte, tendo seu espectro obtido a cada temperatura.

Para as análises de quimissorção de CO, repetiu-se o mesmo procedimento empregando-se fluxo de CO de 20mL/min.

As análises foram realizadas num espectrômetro modelo Thermo Nicolet Nexus 470 com acessório de DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*) da Spectra Tech, com câmara para aquecimento a alta temperatura e janelas de ZnSe ($4000-650\text{cm}^{-1}$) e detetor MCT-A com resolução de 4cm^{-1} e 64 scans. O espectro da amostra tratada foi usado como *background*.

6.11 – Avaliação Catalítica

O desempenho catalítico dos aditivos para remoção de SO_x foi avaliado numa unidade de testes catalíticos construída especificamente para o presente trabalho e que possui acoplado um espectrômetro de massas para acompanhamento da corrente de efluentes. Sua representação esquemática é mostrada na Figura 6.1. A reação foi conduzida num micro-reator de quartzo, sob pressão atmosférica. Para a etapa de adsorção oxidativa, que ocorre no regenerador das unidades de FCC, a temperatura de reação foi fixada em 720°C ; e para a etapa de redução do sulfato formado, foi utilizada a temperatura de 530° , usualmente praticada no *riser* das unidades de FCC. Durante a etapa de regeneração foram realizados, ainda, testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 530°C até 800°C .

As condições das correntes de entrada foram variadas de acordo com as etapas de estudo. Na primeira etapa, na qual foi comparada a performance dos diferentes catalisadores no processo de interesse, a corrente foi composta por 1630ppm de SO_2 , 1,6%v/v de O_2 e balanço de He na etapa de sulfatação e por uma mistura de 30% H_2 em He na etapa de redução (regeneração). Uma vez selecionado(s) o(s) melhor(es) catalisador(es), as reações de interesse foram avaliadas sob condições operacionais diversas, que objetivaram simular as condições das unidades de FCC. Na etapa de adsorção oxidativa do SO_2 , foram utilizadas três composições distintas de correntes de entrada: (1) 1630ppm de SO_2 + 1,6% O_2 ; (2) 1630ppm de SO_2 + 1,6% O_2 + 5,0% CO ; (3) 1630ppm SO_2 + 1,6% O_2 + 5,0% CO + 2630ppm NO .

A literatura [1, 3-5, 75-77] indica que o hidrogênio molecular é o responsável pela redução dos sulfatos metálicos no ambiente redutor do *riser*. Entretanto, alguns estudos mais recentes [6, 70] propõem que os hidrocarbonetos existentes no *riser* sejam os responsáveis pelo provimento de hidrogênio ativo para a redução dos sulfatos, sendo o propano um hidrocarboneto representativo e conveniente, por apresentar átomos de hidrogênio ligados tanto a carbono primário, quanto a carbono secundário. Portanto, para a etapa de regeneração do catalisador, foi empregada inicialmente uma corrente de 30% H_2 em He e, posteriormente, foram realizados testes adicionais envolvendo o uso de 30% C_3H_8 /He na corrente de regeneração, tornando-a mais representativa da atmosfera reinante no *riser* da UFCC.

Os produtos de reação foram analisados em linha através de um espectrômetro de massas quadrupolo da Balzers, modelo PRISMA-QMS 200, monitorando-se H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), O_2 ($m/z = 16, 32$), H_2S ($m/z = 32, 33, 34$), SO_2 ($m/z = 32, 48, 64$), CO ($m/z = 12, 28$), CO_2 ($m/z = 12, 28, 44$), NO ($m/z = 30$) e NO_2 ($m/z = 46$). As análises quantitativas foram baseadas nas áreas dos picos dos diversos componentes e seus perfis de fragmentação, com o uso de fatores de calibração e de deconvolução numérica.

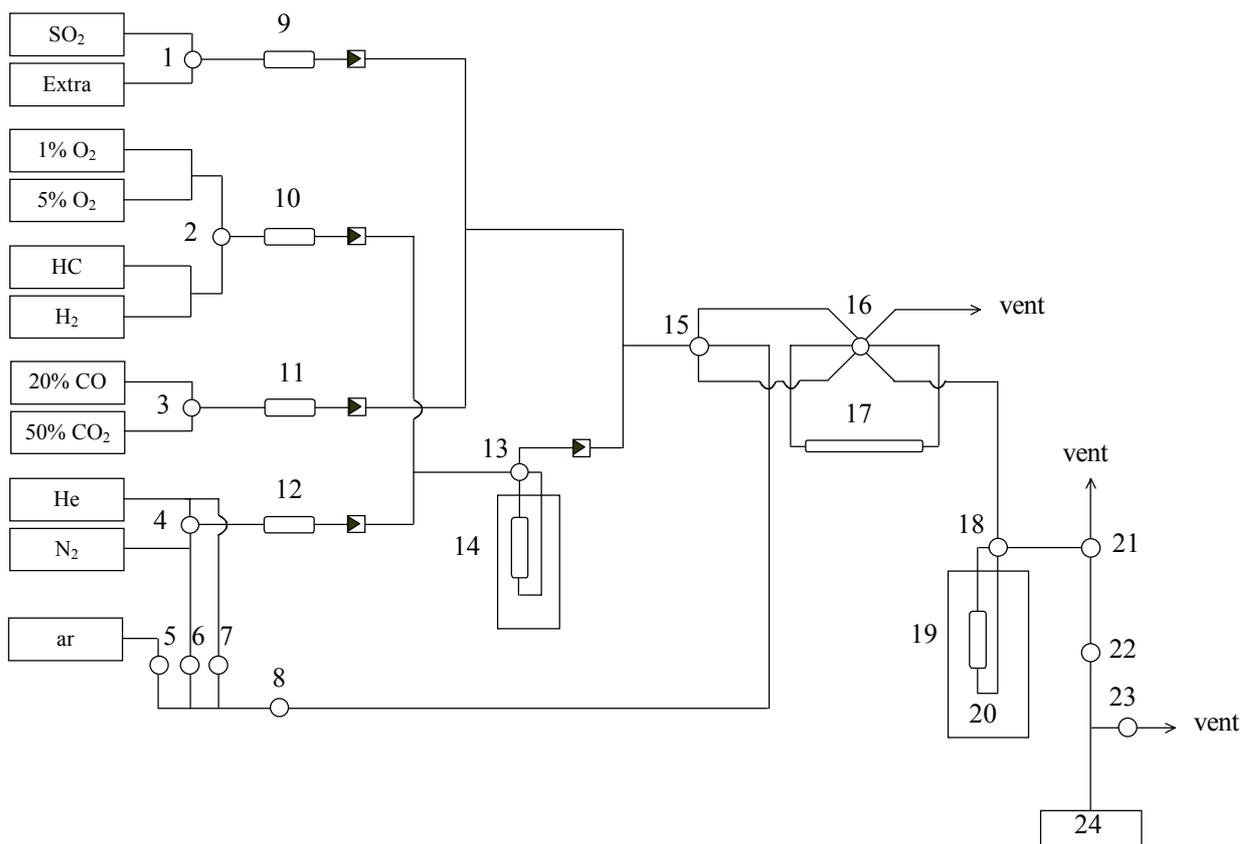


Figura 6.1: Unidade de Testes Catalíticos

Legenda da Figura 6.1:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1, 2, 3, 4 - Válvula de três vias | 17 – Loop para calibração por pulsos |
| 5, 6, 7, 8 - Válvula de duas vias | 18 – válvula de quatro vias |
| 9, 10, 11, 12 – Controlador de vazão
(mass flow meter) | 19 – Micro-reator de quartzo |
| 13 – Válvula de quatro vias | 20 – Forno |
| 14 – Saturador | 21 – Válvula de três vias |
| 15 – Válvula de quatro vias | 22, 23 – Válvula de duas vias |
| 16 – Válvula de seis vias | 24 – Espectrômetro de massas |

7. Resultados e Discussão

7.1 – Amostras Contendo Apenas Mg, Al na sua Composição

7.1.1 – Caracterização Físico-Química

7.1.1.1 – Composição Química

Na Tabela 7.1 são apresentados os resultados da análise química das amostras de Mg e Al preparadas. Observa-se que os valores da relação Al/(Al+Mg) dos sólidos sintetizados mostraram-se consistentes com a composição do gel de síntese.

Tabela 7.1: Análise por fluorescência de raios X das amostras

Amostra	Al/(Al+Mg) _{gel}	Al/(Al+Mg) _{amostra}	Mg/Al
HT25	0,25	0,24	3
HT50	0,50	0,47	1
HT75	0,75	0,75	1/3

7.1.1.2 – Análise por Difração de Raios X

Os resultados das análises por difração de raios X das amostras sintetizadas são mostrados nas Figuras 7.1 a 7.3. O difratograma da amostra HT25 apresentou apenas os picos correspondentes aos padrões de difração da hidrotalcita na forma carbonato ($2\theta = 11,55^\circ, 23,00^\circ, 34,55^\circ, 38,70^\circ, 45,55^\circ, 60,60^\circ, 61,90^\circ, 65,55^\circ$) [90], indicando a obtenção de uma amostra pura. Na Figura 7.1 estão assinalados os planos cristalográficos associados aos picos principais.

Para a amostra HT50 o difratograma apresentado na Figura 7.2 mostra a presença de alguns picos de difração correspondentes a uma outra fase, identificada como bayerita (hidróxido de alumínio, Al(OH)₃), sendo esta fase predominante para a amostra HT75. Para valores da razão Al/(Al+Mg) acima de 0,33, há um aumento no número de íons Al³⁺ vizinhos na camada de hidróxidos. Este efeito se sobrepõe à repulsão provocada

pelas cargas positivas que determinaria seu afastamento e leva à formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ [14].

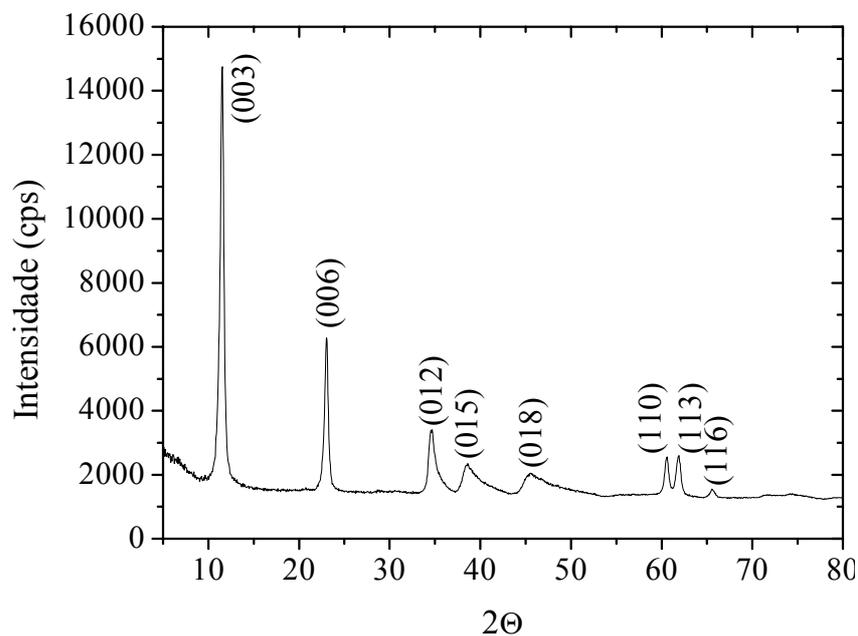


Figura 7.1: Difratoograma da amostra de hidrotalcita HT25.

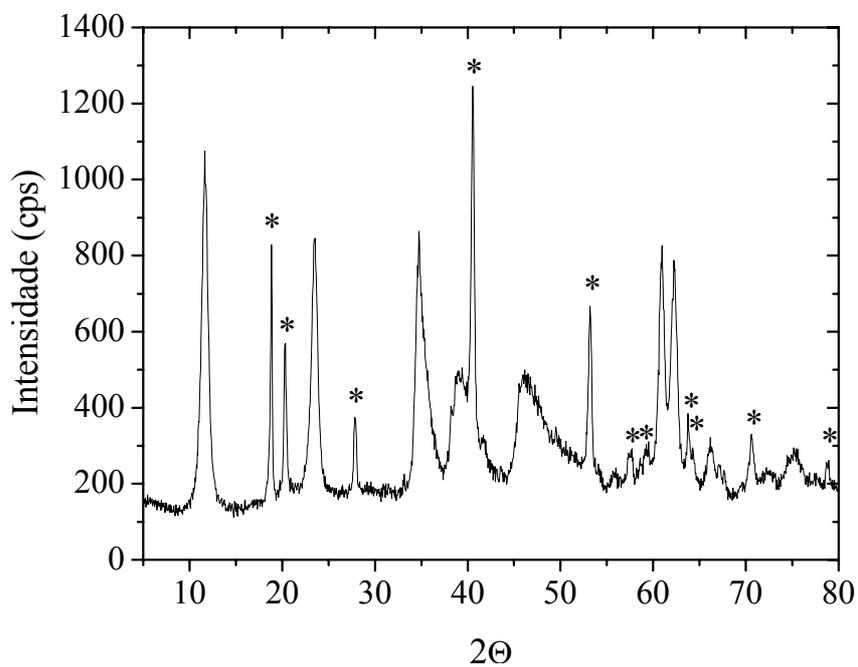


Figura 7.2: Difratoograma de raios X da amostra HT50.

(*) fase correspondente a bayerita - $\text{Al}(\text{OH})_3$.

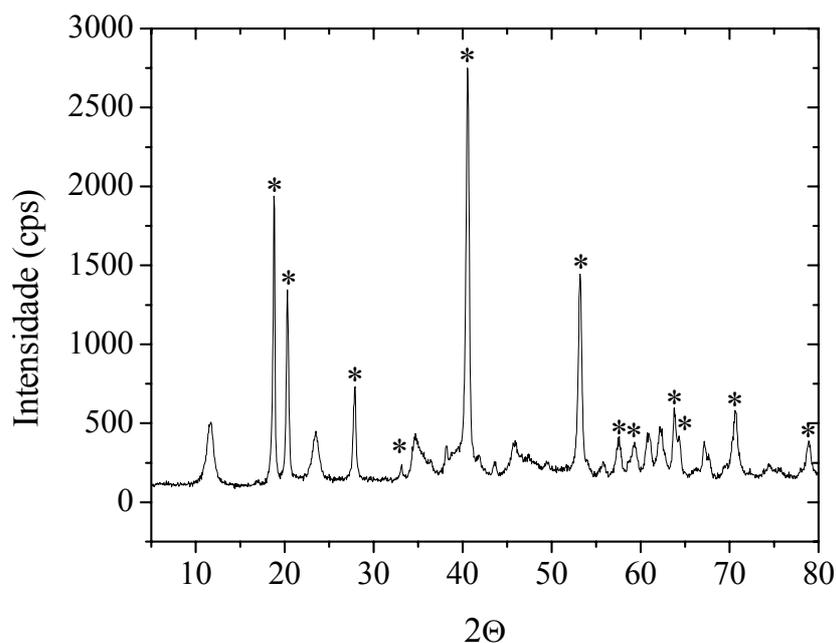


Figura 7.3: Difratoograma de raios X da amostra HT75.

(*) fase correspondente à bayerita - $\text{Al}(\text{OH})_3$.

7.1.1.3 – Análise Textural

Os resultados da análise textural das amostras de hidrotalcita são apresentados na Tabela 7.2. Observa-se um aumento na área BET e um decréscimo no volume de mesoporos com o aumento do teor de alumínio, resultados que podem estar relacionados à presença de uma outra fase, identificada como bayerita, presente nas amostras HT50 e HT75.

Tabela 7.2: Análise textural dos compostos tipo hidrotalcita contendo apenas Mg, Al na sua composição.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Externa} (m^2/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g) ^b
HT25	71	58	0,378	0,005
HT50	76	36	0,235	0,018
HT75	148	27	0,178	0,056

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

7.1.1.4 – Análise Termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas das amostras são apresentados nas Figuras 7.4 a 7.7 e na Tabela 7.3.

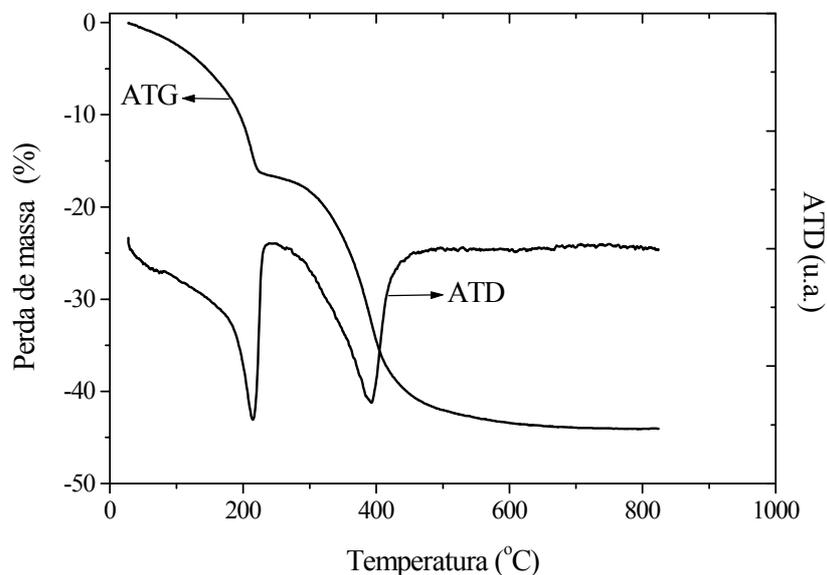


Figura 7.4: Termograma correspondente à análise da amostra HT25.

A Figura 7.4 apresenta o termograma da amostra HT25, onde são observados dois picos associados às perdas de massa: o primeiro, com mínimo na curva de ATD a 214°C, pode ser associado à perda de água interlamelar, enquanto que aquele a 393°C corresponde às perdas de hidroxila e carbonato da estrutura sob a forma de H₂O e CO₂.

Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas estão de acordo com aqueles reportados na literatura [14], segundo os quais as hidrotalcitas apresentam duas perdas de massa bem definidas. A primeira, ocorrendo até 227°C, correspondendo à perda de água interlamelar, e a segunda, entre 275 e 500°C, associada à desidroxilação e descarbonatação, como pode ser observado na Tabela 7.3.

As Figuras 7.5 e 7.6 apresentam os termogramas das amostras HT50 e HT75, respectivamente. Nestas figuras é possível observar uma perda de massa intermediária, entre 260 e 270°C, associada à desidroxilação da fase bayerita presente em ambas as amostras.

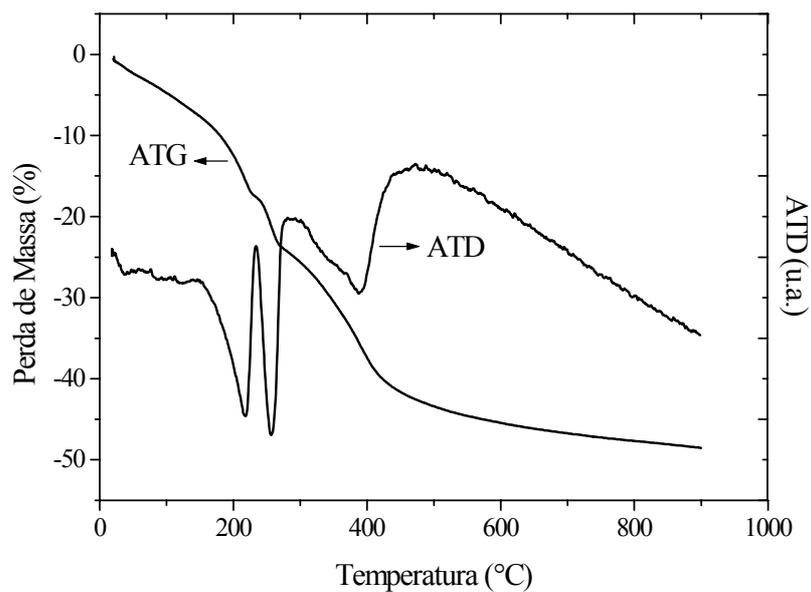


Figura 7.5: Termograma correspondente à análise da amostra HT50.

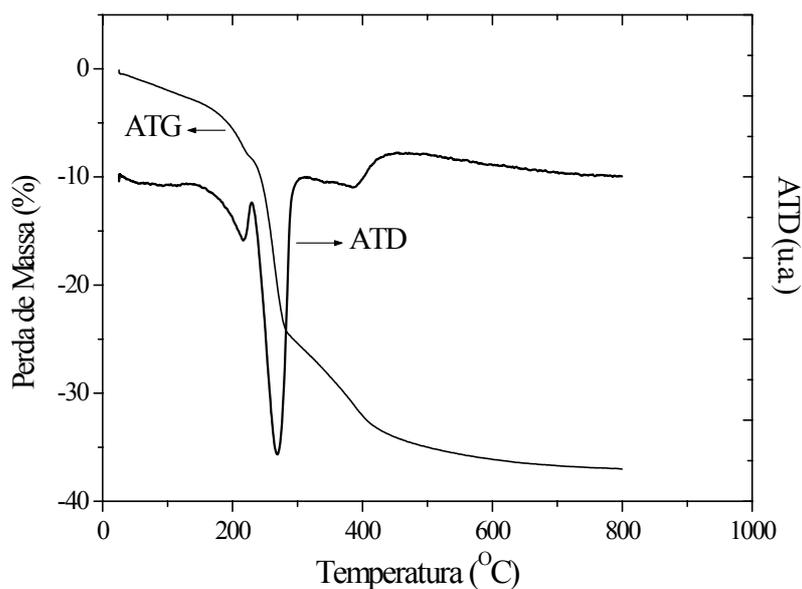


Figura 7.6: Termograma correspondente à análise da amostra HT75.

A Figura 7.7 mostra o resultado da análise termogravimétrica da bayerita em termos comparativos com as amostras HT50 e HT75 que mostraram a presença desta fase nos seus difratogramas.

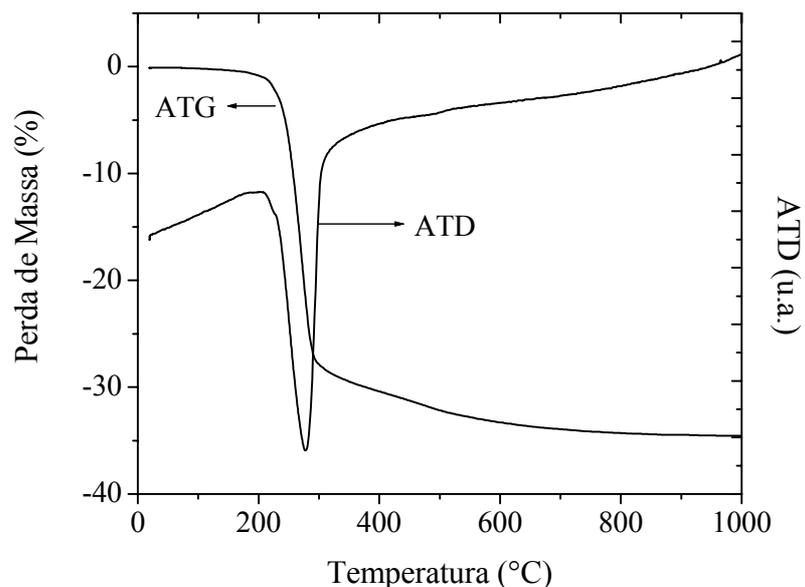


Figura 7.7: Termograma correspondente à análise da amostra bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Tabela 7.3: Análise termogravimétrica das amostras precursoras

Amostra	1ª perda de massa		perda de massa intermediária		2ª perda de massa		Perda Total (%)
	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	
HT25	16,2	214	-	-	27,8	393	44,0
HT50	17,0	221	6,5	259	25,0	391	48,5
HT75	8,0	216	16,1	269	12,9	385	37,0
$\text{Al}(\text{OH})_3$	-	-	34,5	277	-	-	34,5

Os resultados das análises termogravimétricas indicam que aproximadamente 19% em massa da amostra HT50 correspondem à fase bayerita, enquanto que para a HT75 este valor sobe para 47%, sendo 53% correspondentes à fase hidrotalcita.

7.1.2 – Óxidos Mistos de Magnésio e Alumínio

Os resultados mostrados a seguir são relativos aos óxidos mistos obtidos pelo tratamento térmico dos precursores a 750°C sob fluxo de ar, conforme descrito no item 6.2.

A Figura 7.8 mostra os difratogramas das amostras após a etapa de calcinação. Para o precursor HT25, o tratamento térmico sob fluxo de ar a 750°C determinou a segregação de uma fase MgO de baixa cristalinidade, com estrutura tipo periclásio ($2\theta = 35,70^\circ$, $43,40^\circ$ e $62,90^\circ$) [90]. Já para as amostras sintetizadas com uma razão Al/(Al+Mg) maior ou igual a 0,50, além do MgO, pode ser observada a presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, proveniente da decomposição térmica da bayerita.

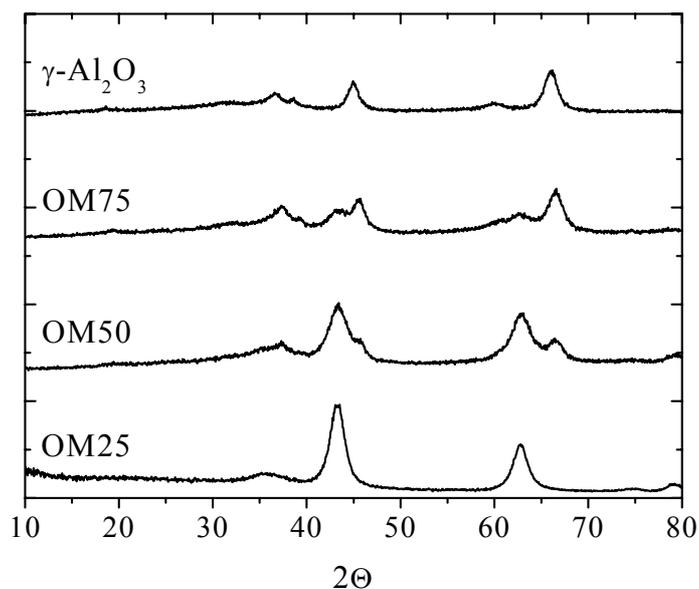


Figura 7.8: Difratograma das amostras de hidrotalcitas calcinadas e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ proveniente da calcinação da bayerita a 750°C.

Os resultados da análise textural das amostras calcinadas são apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4: Análise textural dos óxidos mistos de Mg e Al obtidos pela decomposição térmica das amostras precursoras.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	S_{Externa} (m^2/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g) ^b
OM25	213	213	0,747
OM50	177	177	0,447
OM75	243	243	0,453
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	226	226	0,337

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

A análise das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C dos óxidos mistos de magnésio e alumínio permitiu classificá-las como do tipo IV (segundo IUPAC), indicando serem os mesmos mesoporosos. Observa-se que a área BET passa por um mínimo para uma razão Al/(Al+Mg) = 0,50, aumentando novamente com o aumento do teor de alumínio. Estes resultados diferem daqueles encontrados por NODA [12] ao estudar a síntese de hidrotalcitas, com diferentes razões Al/(Al+Mg) (0,20; 0,25 e 0,33), nas mesmas condições realizadas neste trabalho. Segundo a autora [12] para as amostras envelhecidas a 60°C, os resultados da caracterização textural indicaram que as áreas BET diminuía com o aumento do teor de Al. Embora fosse esperado que as tendências encontradas por NODA [12] se repetissem, no caso dos materiais com uma relação Al/(Al+Mg) = 0,50 e 0,75, deve-se considerar a presença da fase bayerita, que tem uma contribuição significativa na composição destes precursores, o que poderia justificar as diferenças encontradas.

7.1.3 – Remoção de SO_x

Os testes catalíticos realizados com o objetivo de avaliar os catalisadores com diferentes razões Al/(Al+Mg), conforme metodologia discutida na seção 6.11, indicaram que a quantidade de SO₂ removido não foi significativamente afetada pelo aumento do teor de magnésio, como mostrado na Tabela 7.5. Não foi observada nenhuma relação entre a área superficial e a capacidade de adsorção. Os perfis de sulfatação são mostrados na Figura 7.9, na qual pode-se observar que não foi fixado um tempo de reação, tendo sido este o tempo necessário para a completa sulfatação da amostra.

Para todas as amostras estudadas, os valores teóricos apresentados na Tabela 7.5 foram calculados admitindo-se que apenas o magnésio presente no óxido misto participa na formação de sulfato (MgSO₄), durante a etapa de captura do SO₂. O alumínio não é incluído neste cálculo em função da instabilidade térmica do Al₂(SO₄)₃ nas condições de reação.

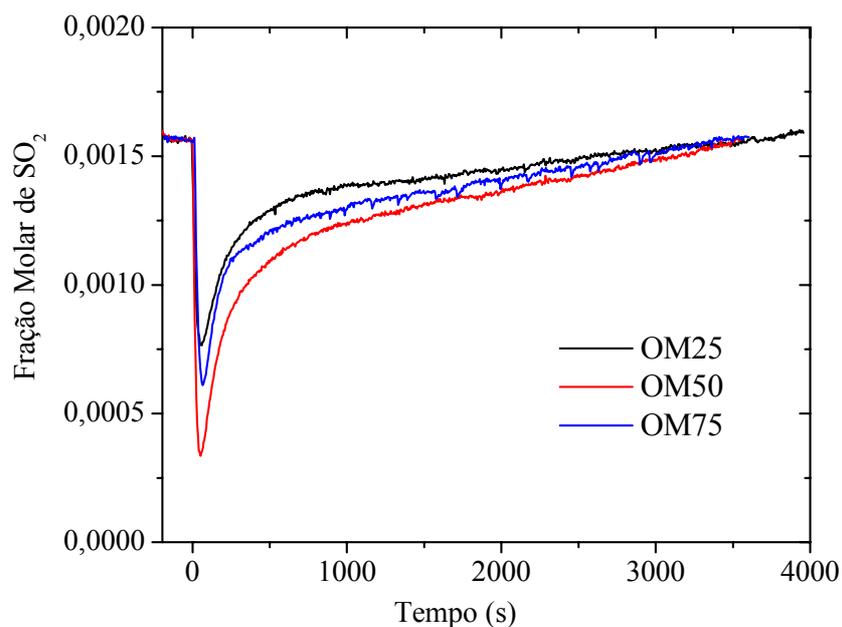


Figura 7.9: Perfis de sulfatação das amostras com diferentes razões $Al^{3+}/(Mg^{2+}+Al^{3+})$. Condições de reação: 1630ppm de SO_2 , 1,6%v/v O_2 (5%), balanço de He, $T = 720^{\circ}C$.

Tabela 7.5: Quantidade de SO_2 removido por g de catalisador.

Amostra	Mg/Al	Observado ($\mu mol SO_2/g$)	Teórico ($\mu mol SO_2/g$)	Eficiência de Remoção (%)*
OM25	3	400	17800	2,25
OM50	1	381	11570	3,29
OM75	1/3	369	5175	7,13

* eficiência de remoção = (observado/teórico) x 100

Buscando-se compreender melhor a etapa de adsorção oxidativa do SO_2 , foram realizadas análises texturais das amostras antes e após a etapa de sulfatação, conforme mostrado na Tabela 7.6. Os resultados indicaram que, para a amostra OM25, 44,6% dos mesoporos inicialmente presentes na amostra foram parcialmente preenchidos ou bloqueados durante a etapa de sulfatação, sendo gerado um volume de microporos, ainda que pouco significativo. A Figura 7.10 mostra que a distribuição de tamanho de poros da amostra OM25 calcinada e não reagida está predominantemente na faixa de diâmetro de poros de 100-900 Å. Com a sulfatação, a distribuição do tamanho de poros é similar nesta faixa, podendo ser observado o desaparecimento dos poros com diâmetro entre 20 e 100 Å.

Tabela 7.6: Análise textural comparativa das amostras antes e após a sulfatação.

Amostra	OM25	OM25 sulfatada	OM50	OM50 sulfatada	OM75	OM75 sulfatada
S_{BET} (m^2/g)	213	97	177	98	243	128
S_{Externa} (m^2/g) ^a	213	49	171	77	243	128
V_{meso} (cm^3/g) ^b	0,747	0,414	0,447	0,212	0,453	0,232
V_{micro} (cm^3/g)	-	0,022	-	0,009	-	-

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

Já a amostra OM50 sulfatada teve uma redução de 52,6% do volume de mesoporos, quando comparada à amostra original (Figura 7.11). Nesta amostra, a presença da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece o acesso à superfície interna desse óxido, fazendo com que ele seja utilizado de forma mais eficiente (Tabela 7.5), provocando uma redução acentuada da mesoporosidade na faixa 100-300 Å. Novamente para a amostra OM75, Figura 7.12, o preenchimento dos poros ocorreu preferencialmente na faixa de 100 a 300 Å, havendo uma redução de 48,8% do volume dos mesoporos. A redução dessa região sugere que ela seria devida ao óxido misto derivado da hidrotalcita e que num caso “limite”, o da amostra OM75, onde apenas 53% da amostra precursora correspondem à fase hidrotalcita, estes poros seriam totalmente bloqueados. Analogamente, o aumento da concentração de poros na região até 70Å indicaria estar a mesma relacionada à presença de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

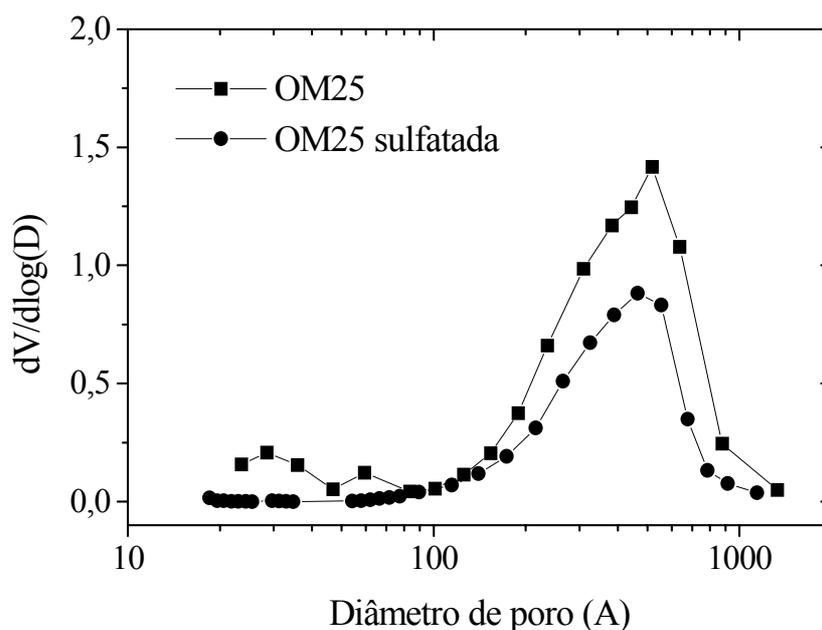


Figura 7.10: Distribuição de poros da amostra OM25 antes e após a sulfatação.

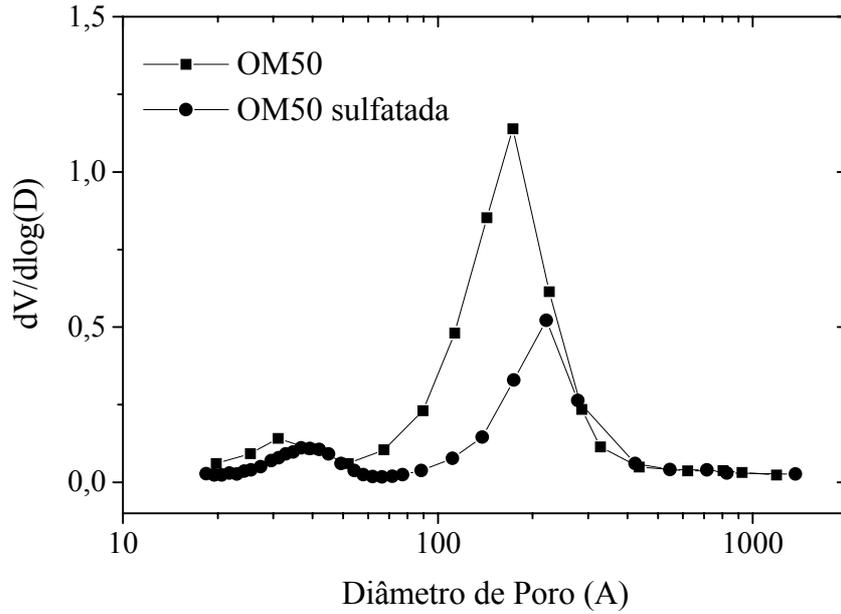


Figura 7.11: Distribuição de poros da amostra OM50 antes a após a sulfatação.

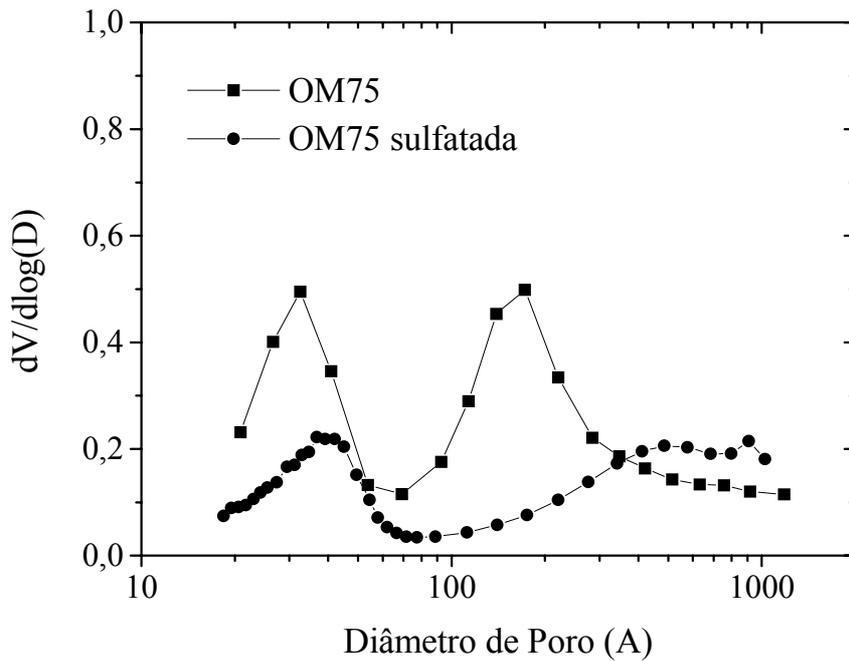


Figura 7.12: Distribuição de poros da amostra OM75 antes a após a sulfatação.

Devido à reduzida capacidade de remoção de SO_x das amostras puras, observa-se que se faz necessária a adição de um componente com propriedades redox, capaz de promover a oxidação do SO_2 a SO_3 [1, 3-6, 70-77]. Portanto, os óxidos mistos derivados dos compostos tipo hidrotalcita foram impregnados com cério [91, 92], objetivando-se melhorar seu desempenho como catalisador DeSO_x .

7.2 – Efeito da Impregnação com Cério

7.2.1 – Caracterização Físico-Química

7.2.1.1 – Composição Química das Amostras

A Tabela 7.7 mostra a composição química molar dos óxidos mistos derivados das hidrotalcitas impregnados com cério, conforme descrito no item 6.3. As amostras foram impregnadas com aproximadamente 20%p/p de CeO_2 , valor típico dos catalisadores DeSO_x comerciais.

Tabela 7.7: Composição química das amostras impregnadas com cério.

Amostras	CeO_2 (%p/p)	Mg/Al
Ce/OM025	18	3
Ce/OM050	21	1
Ce/OM075	17	1/3

7.2.1.2 – Análise de Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras impregnadas com cério, após tratamento térmico sob fluxo de ar a 750°C , são apresentados na Figura 7.13. Os resultados indicaram o aparecimento dos picos de difração relativos à fase óxido de cério (CeO_2), assinalados por (*). Também foi possível observar que os difratogramas são extremamente influenciados pela composição química dos óxidos mistos. Assim, para a amostra contendo o menor teor de alumínio (Ce/OM25) a etapa de calcinação determinou apenas a segregação de uma fase MgO de baixa cristalinidade, com estrutura tipo periclásio ($2\theta = 35,70^\circ, 43,40^\circ$ e $62,90^\circ$) [90], além da fase CeO_2 . Com o aumento do teor de alumínio, a presença do espinélio MgAl_2O_4 foi detectada. Para a amostra Ce/OM50, foi possível observar a coexistência das duas fases MgO-periclásio e MgAl_2O_4 ; enquanto que para a amostra com o maior teor de alumínio (Ce/OM75) apenas a fase espinélio foi detectada, juntamente com a céria. A impregnação com nitrato de cério teve um papel decisivo na formação do espinélio de Mg,Al uma vez que quando as amostras originais (HT25, HT50 e HT75) foram submetidas às mesmas condições das amostras preparadas com céria (as amostras foram submetidas a duas

calcinações consecutivas a 750°C, sob fluxo de ar), não foi observada a formação do espinélio $MgAl_2O_4$.

Foi determinado o tamanho do cristalito de céria, utilizando-se a equação de Sherrer [87] e o pico do plano cristalográfico (111) do CeO_2 . Os resultados obtidos para as amostras Ce/OM25, Ce/OM50 e Ce/OM75 indicaram que os tamanhos dos cristalitos foram iguais a 125, 68 e 101Å, respectivamente.

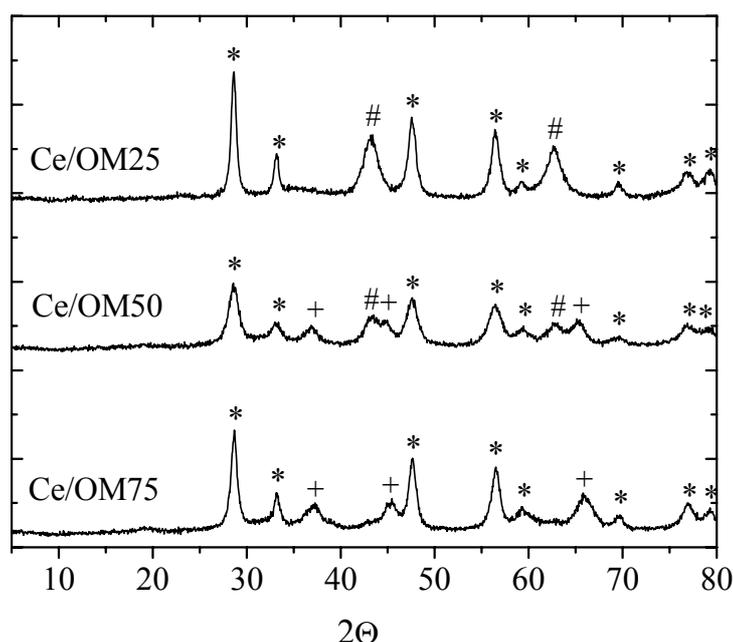


Figura 7.13: Difratograma dos óxidos mistos impregnados com cério.

(*) CeO_2 ; (#) MgO ; (+) $MgAl_2O_4$

7.2.1.3 – Análise Textural

A Tabela 7.8 apresenta os principais resultados de caracterização textural dos óxidos mistos após a etapa de impregnação com cério. A amostra Ce/OM25 apresentou uma faixa de diâmetros de poros entre 40 e 300Å, com máximo em torno de 100Å. Este resultado indica que as partículas de céria bloquearam parcialmente os poros maiores da amostra OM25 (Figura 7.10), causando um decréscimo significativo tanto do volume de mesoporos quanto da área específica (Tabela 7.4). Para a amostra Ce/OM50 os poros na faixa de 80-400Å, associados à fase MgO foram bloqueados gerando um leve aumento da quantidade de poros na faixa de 20-60Å. Como consequência, o decréscimo da área

específica não foi tão importante quanto a diminuição do volume de mesoporos. No caso da amostra Ce/OM75, embora a distribuição de poros bimodal originalmente presente na amostra OM75 (Figura 7.12) ainda esteja presente, uma clara redução da quantidade de poros em ambas as faixas foi observada, levando a uma redução importante do volume de mesoporos e da área específica. O tamanho de cristalito da fase CeO₂ também passou por um mínimo para a amostra Ce/OM50. Este resultado poderia estar associado tanto às características texturais do óxido misto original, como à interação do CeO₂ com as diferentes fases formadas após a etapa de calcinação.

Tabela 7.8: Características texturais dos óxidos de Mg e Al impregnados com CeO₂.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g) ^a	V _{meso} (cm ³ /g) ^b	V _{micro} (cm ³ /g)
Ce/OM25	104	54	0,120	0,022
Ce/OM50	153	153	0,207	-
Ce/OM75	143	36	0,198	0,056

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

7.2.2 – Estudo da Remoção de SO_x Empregando-se como Catalisadores as Amostras Impregnadas com Cério

7.2.2.1 – Adsorção Oxidativa do SO₂

A Figura 7.14 mostra os perfis de adsorção de SO₂ para as amostras estudadas. Observa-se que, para todas as amostras, a taxa máxima de captura de SO_x ocorre nos primeiros 5 minutos de reação, o que é de extremo interesse, já que o tempo de residência no regenerador de FCC fica entre 5 e 10 minutos dependendo do modo de operação deste reator.

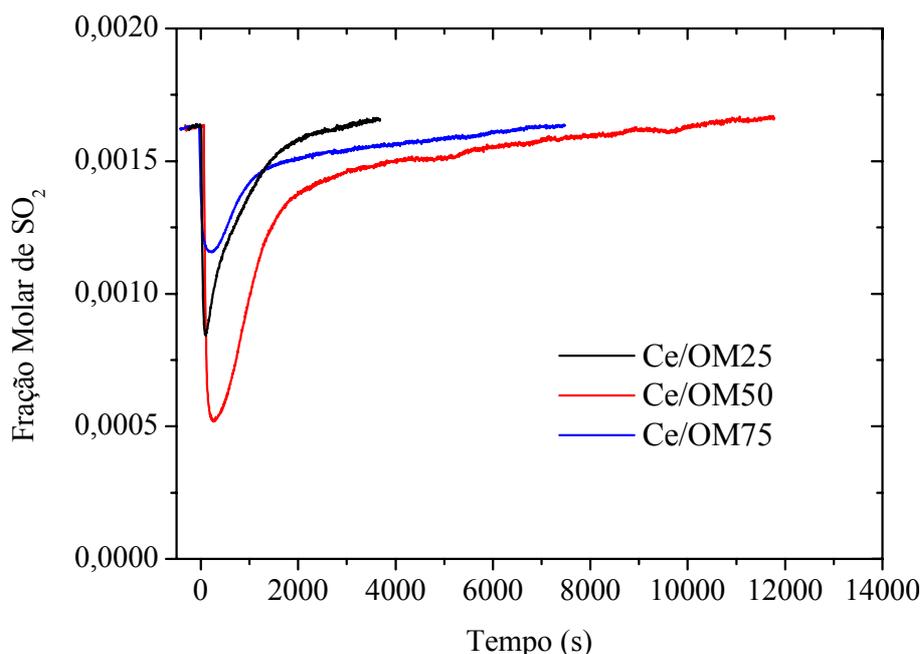


Figura 7.14: Perfil de adsorção de SO₂ para as amostras impregnadas com cério. Condições da reação: 720°C, 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂ e balanço de He.

Os resultados da etapa de adsorção oxidativa do SO_x, mostrados na Tabela 7.9, indicam, quando comparados com os resultados da Tabela 7.5, que a eficiência de remoção de SO_x foi incrementada pela impregnação de céria.

Tabela 7.9: Eficiência de remoção de SO_x (tempo de reação variável até completa sulfatação da amostra)

Amostra	Observado (μmol SO ₂ /g)	Teórico (μmol SO ₂ /g)	Eficiência de Remoção (%)
Ce/OM25	2332	15089	15
Ce/OM50	11174	9360	119
Ce/OM75	2909	4295	68

Pelos motivos expostos anteriormente, para todas as amostras estudadas, os valores teóricos apresentados na Tabela 7.9 foram calculados admitindo-se que apenas o magnésio presente no óxido misto participa na formação de sulfato (MgSO₄), durante a etapa de adsorção oxidativa do SO_x.

A eficiência de remoção de SO_x indicou que para a amostra Ce/OM25 somente 15% dos sítios teóricos de quimissorção foram utilizados, enquanto que para a amostra Ce/OM75

este valor correspondeu a aproximadamente 68% dos sítios disponíveis. Deve ser enfatizado ainda, que a eficiência de remoção de SO_x superior a 100% apresentada pela amostra CeOM50 seria um indício da possível formação de outras espécies de sulfato, como por exemplo a formação do sulfato de cério, observada por diversos autores em estudos específicos na região do infravermelho [77-79] e conforme confirmado por espectroscopia de massas no presente trabalho. Entretanto, estas hipóteses não foram suportadas pelas análises de difração de raios X ou por espectroscopia na região do infravermelho, mostrada na Figura 7.15.

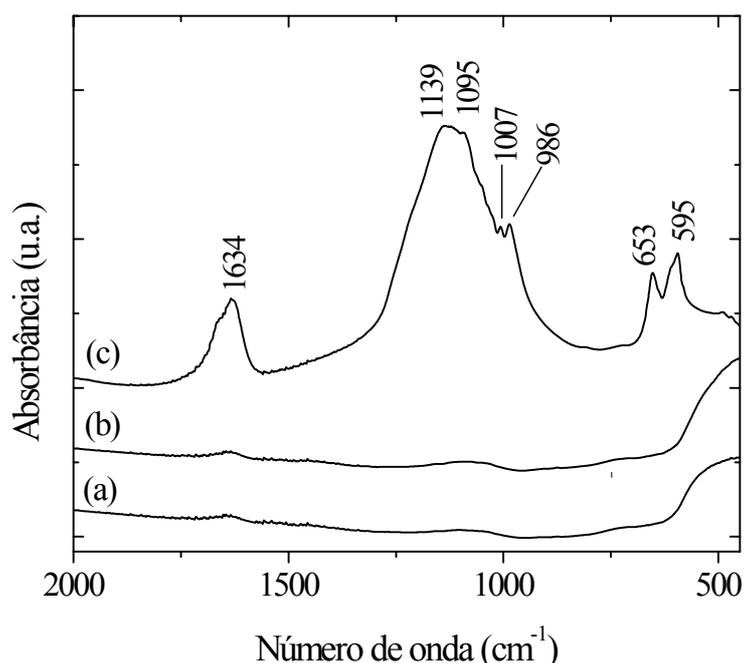


Figura 7.15: Análise de espectroscopia na região do infravermelho para a amostra (a) CeO_2 calcinada a 750°C , (b) CeO_2 sulfatada (condições de reação: 720°C ; 1630ppm de SO_2 , 1,6% v/v O_2 e balanço de He) e (c) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ utilizado como referência. As bandas assinaladas correspondem ao $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ mássico.

A Figura 7.16 compara os difratogramas de raios X da amostra Ce/OM25 antes e depois da sulfatação. Com a sulfatação, observa-se o aparecimento dos picos relativos à fase MgSO_4 em detrimento da fase MgO-periclásio. Os picos relativos ao CeO_2 , aparentemente, permanecem inalterados, confirmando que os sítios ativos para a remoção de SO_x estariam preferencialmente na fase MgO. Resultados similares foram obtidos para a amostra Ce/OM50, conforme indicado na Figura 7.17. No caso desta amostra observou-se que, além da fase CeO_2 , a fase MgAl_2O_4 não foi significativamente

afetada, sugerindo novamente que o SO_3 é preferencialmente adsorvido na fase MgO . Entretanto, no caso da amostra Ce/OM75 (Figura 7.18), na qual a fase MgO não estava originalmente presente, também foi observada a formação do MgSO_4 , indicando o consumo da fase espinélio.

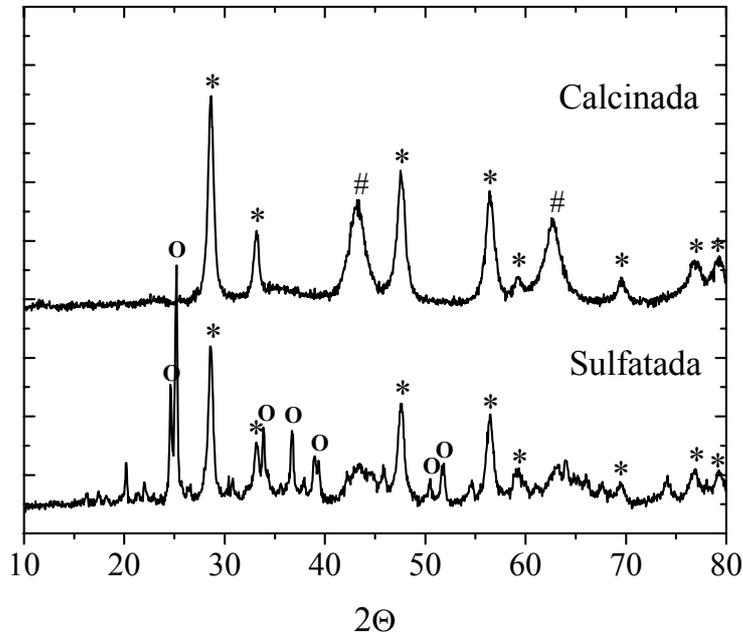


Figura 7.16: Amostra Ce/OM25 antes e após a sulfatação.

(*) CeO_2 ; (#) MgO -periclásio; (O) MgSO_4

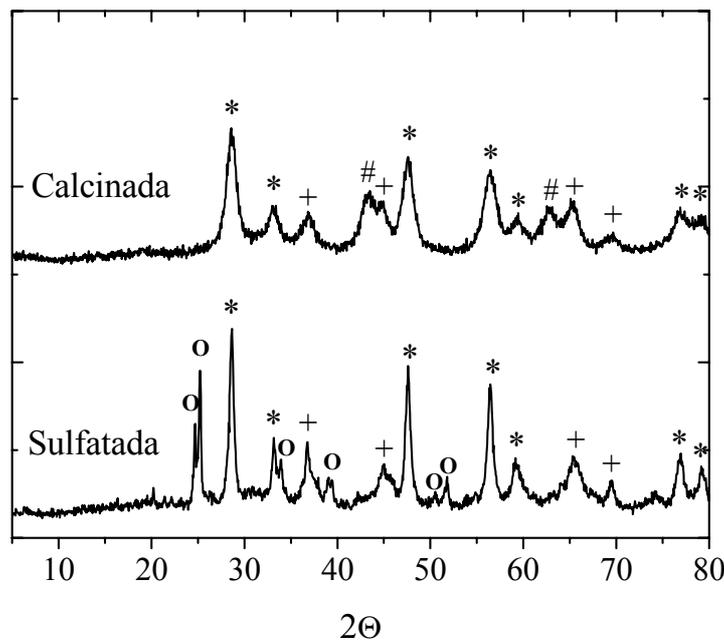


Figura 7.17: Amostra Ce/OM50 calcínada e sulfatada.

(*) CeO_2 ; (#) MgO -periclásio; (+) MgAl_2O_4 ; (O) MgSO_4

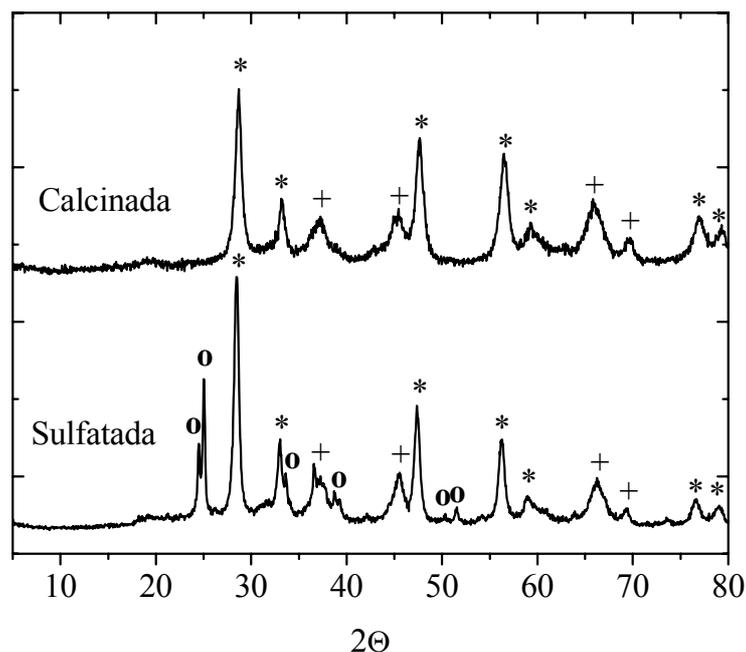


Figura 7.18: Amostra Ce/OM75 calcinada e sulfatada.

(*) CeO₂; (+) MgAl₂O₄; (O) MgSO₄

7.2.2.2 – Regeneração dos Aditivos DeSO_x Empregando-se H₂ como Agente Redutor

Durante a etapa de regeneração, simulada nas condições de operação do *riser* (530°C/30min), não houve liberação de H₂S. Foram realizados, então, testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo até 800°C, cujos resultados são apresentados nas Figuras 7.19, 7.20 e 7.21 para as amostras Ce/OM25, Ce/OM50 e Ce/OM75, respectivamente.

Os resultados obtidos para a amostra Ce/OM25 indicaram que a liberação de H₂S foi precedida pela evolução de uma quantidade significativa de SO₂ (a partir de, aproximadamente, 575°C). A temperatura inicial para a liberação de H₂S foi superior a 630°C, maior do que a temperatura de reação praticada no *riser* da unidade de FCC, e foi possível observar a presença de dois picos distintos a 672°C e 737°C. Este comportamento seria indicativo da existência de diferentes espécies de sulfato, como proposto anteriormente por WANG e LI [38] e WAQIF et al. [74], com base em estudos de espectroscopia na região do infravermelho. Vale ressaltar ainda, que a presença dos dois picos é também indicada pelo perfil do SO₂.

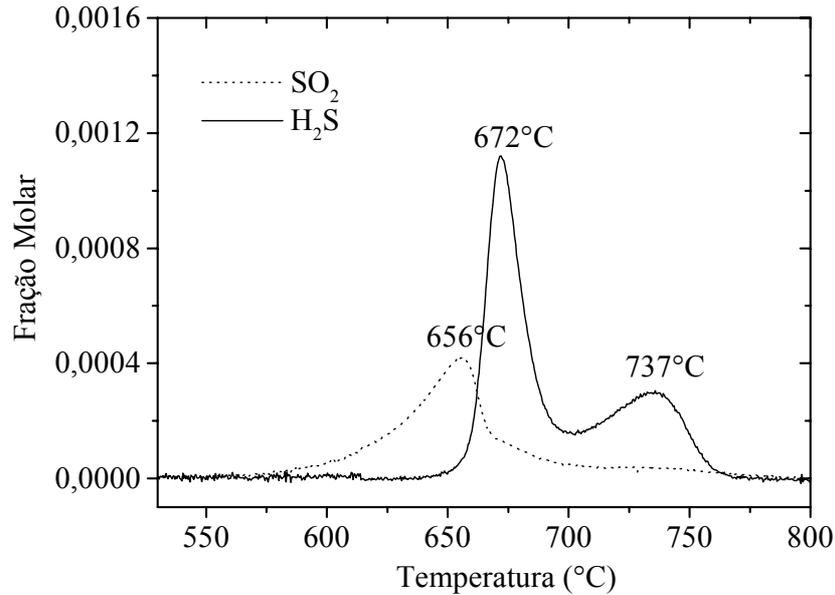


Figura 7.19: Perfil de redução da amostra Ce/OM25.

30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min.

No caso das amostras Ce/OM50 e Ce/OM75, a liberação de SO₂ foi relativamente menos importante e simultânea à de H₂S, que, também neste caso, foi liberado a temperatura superior àquela encontrada no *riser* da unidade de FCC. Novamente foi possível observar a presença de dois picos distintos durante a liberação de H₂S, confirmando um comportamento indicativo da existência de diferentes espécies de sulfato. Além disso, pode ser visto que a evolução de SO₂ diminuiu com o aumento do teor de alumínio, ou seja, com o aumento da importância relativa da fase espinélio na amostra. Estes resultados concordam com a maior liberação de SO₂ observada para a amostra Ce/OM25, em que não há a presença de MgAl₂O₄.

Para as espécies que são reduzidas liberando H₂S, os resultados demonstraram que elas são formadas tanto a partir da fase MgO-periclásio, quanto da fase espinélio. A temperatura inicial para a liberação de H₂S diminuiu com o aumento do teor de alumínio, ficando em torno dos 605°C e 569°C para as amostras com razões molares Mg/Al iguais a 1 e 1/3, respectivamente. Estes resultados confirmam que os sulfatos formados a partir do espinélio são mais facilmente redutíveis do que aqueles formados a partir do óxido de magnésio, como já havia sido demonstrado por WAQIF et al. [74]. Embora os dois picos distintos estejam presentes em todas as amostras, o máximo se desloca para temperaturas mais baixas e a importância relativa do segundo pico torna-se

maior quanto maior o teor de alumínio, novamente indicando a presença de diferentes espécies de sulfato, independentemente do fato delas se originarem a partir da fase MgO, MgAl₂O₄ ou de ambas.

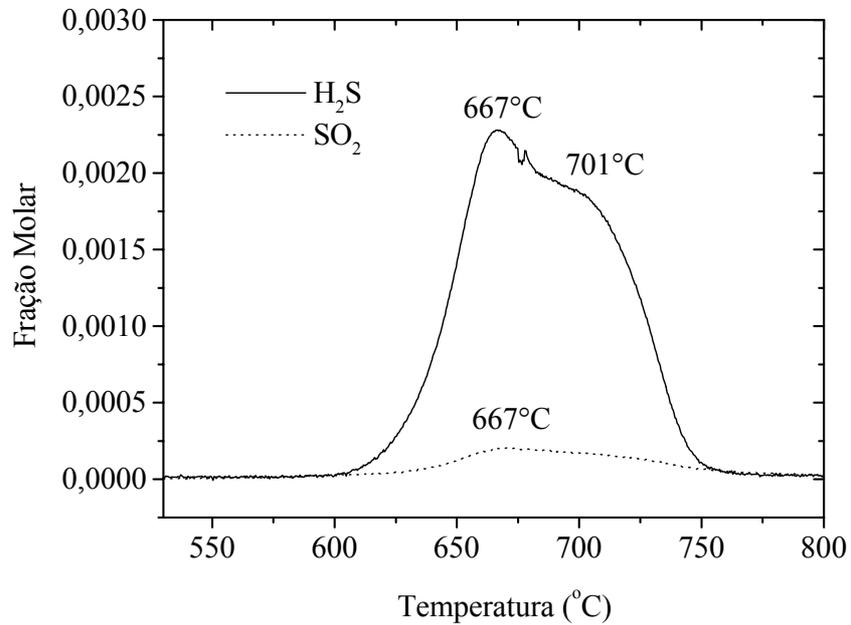


Figura 7.20: Perfil de redução da amostra Ce/OM50.
30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min.

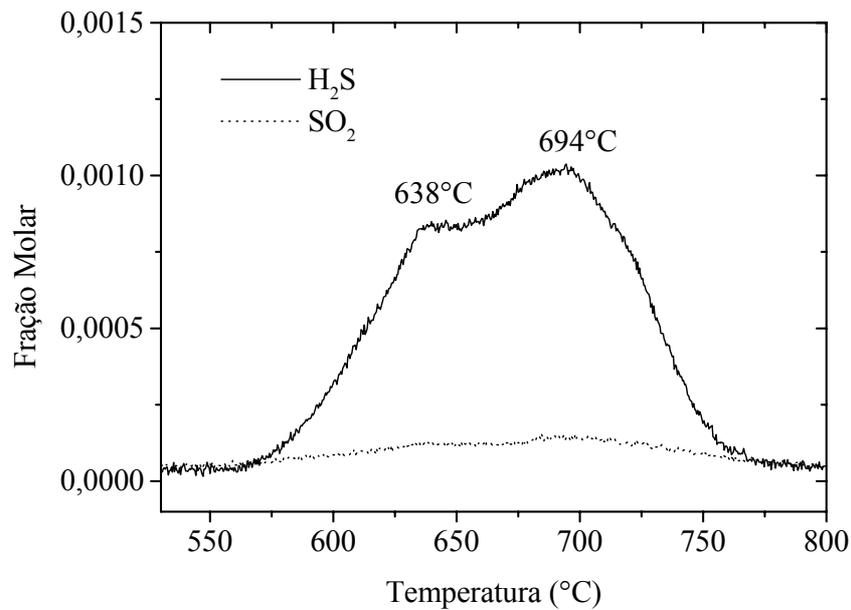


Figura 7.21: Perfil de redução da amostra Ce/OM75.
30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min.

A etapa de regeneração das amostras, sob atmosfera de 30% H_2/He , foi acompanhada por análises de difração de raios X *in situ*, apresentadas nas Figuras 7.22 a 7.24 para as amostras Ce/OM25, Ce/OM50 e Ce/OM75, respectivamente.

Os resultados obtidos para a amostra Ce/OM25, mostrados na Figura 7.22, indicaram que a transformação do $MgSO_4$ em MgO pode ser claramente observada a $605^\circ C$, que, de acordo com o perfil de TPR/MS, é a faixa de temperatura onde ocorre somente a liberação de SO_2 . Estes resultados indicaram que, no caso desta amostra, pelo menos uma das espécies de sulfato formadas é reduzida, restabelecendo a fase periclásio e liberando apenas SO_2 . A decomposição térmica das espécies de sulfato não pode ser a causa da liberação de SO_2 , uma vez que a amostra sulfatada foi resfriada de $720^\circ C$ (temperatura do regenerador) a $530^\circ C$ (temperatura de operação do *riser*) sob atmosfera inerte e com acompanhamento por espectrometria de massas, não tendo sido detectada, durante este período, a liberação de qualquer uma das espécies envolvidas na etapa de regeneração da amostra. A Figura 7.22 mostra ainda que outra espécie de sulfato ainda está presente a $655^\circ C$, sendo esta reduzida com liberação de H_2S , como mostrado na Figura 7.19. Desde que nenhuma outra fase sólida contendo enxofre foi observada, os resultados indicam que a redução do S^{6+} a S^{2-} não é uma reação consecutiva, como proposto por KIM e JUSKELIS [6].

A transformação do sulfato de magnésio em óxido de magnésio pode ser observada a $655^\circ C$ e $580^\circ C$ para as amostras Ce/OM50 e Ce/OM75 sulfatadas, respectivamente. Estes resultados concordam com aqueles obtidos das análises de TPR/MS. Entretanto, diferentemente do que foi observado para a amostra Ce/OM25, as transformações de fases derivam, agora, da redução do sulfato de magnésio com liberação de H_2S . Além disso, a regeneração da amostra Ce/OM75 levou à formação da fase MgO com estrutura do tipo periclásio, que não estava originalmente presente na amostra calcinada, antes da etapa de adsorção oxidativa do SO_2 . Para as outras duas amostras, a fase MgO já estava presente nas amostras antes da etapa de remoção de SO_x .

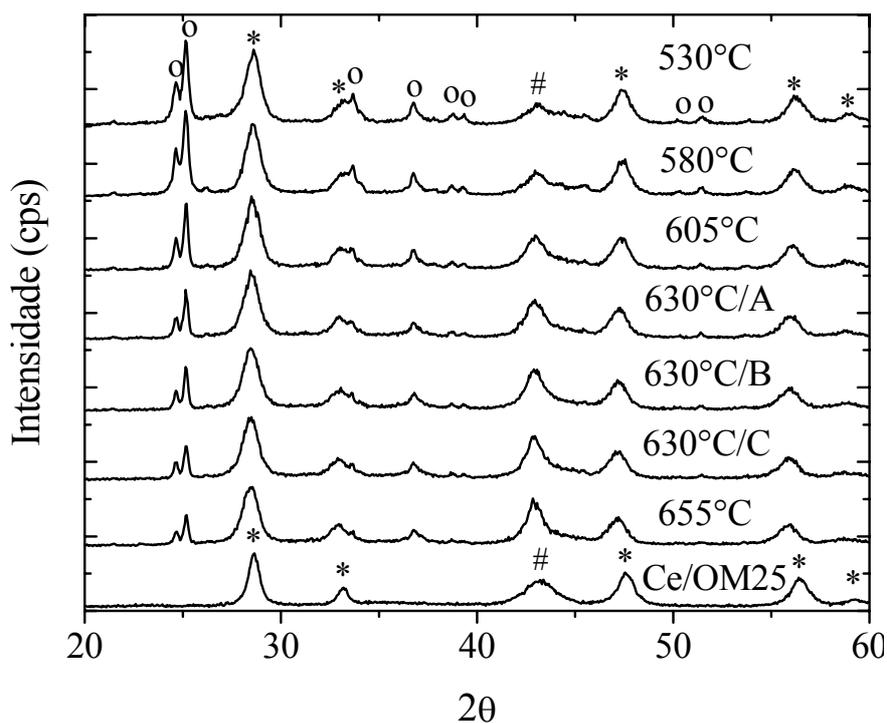


Figura 7.22: DRX *in situ* da etapa de redução da amostra Ce/OM25. Atmosfera de redução: 30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram mantidas na temperatura indicada por um período de 10min antes de cada leitura.
 (*) CeO₂; (#) MgO-periclase; (O) MgSO₄

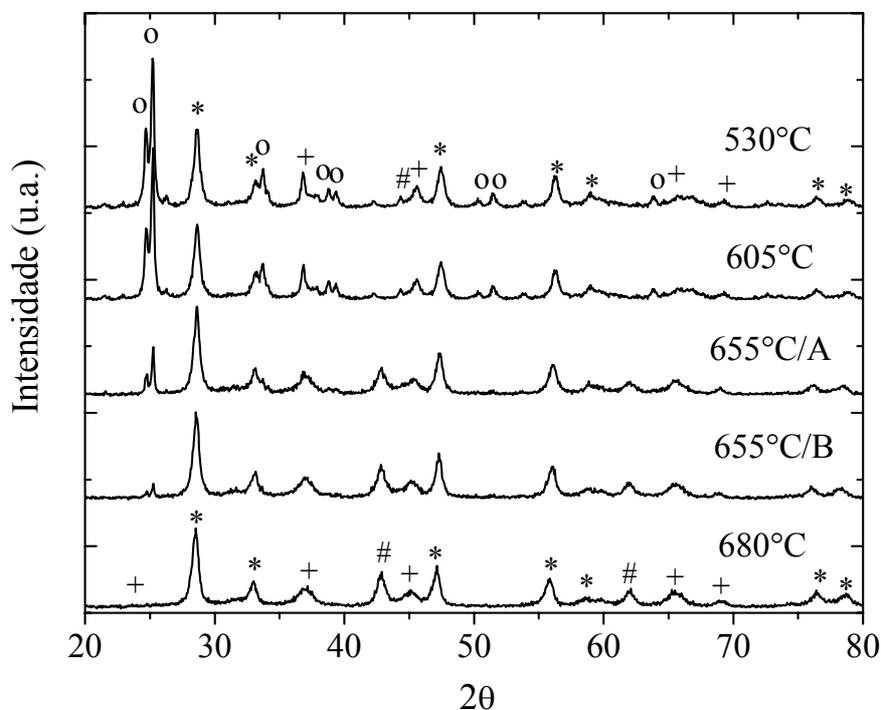


Figura 7.23: DRX *in situ* da etapa de redução da amostra Ce/OM50. Atmosfera de redução: 30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram mantidas na temperatura indicada por um período de 10min antes de cada leitura.
 (*) CeO₂; (#) MgO-periclase; (+) MgAl₂O₄; (o) MgSO₄

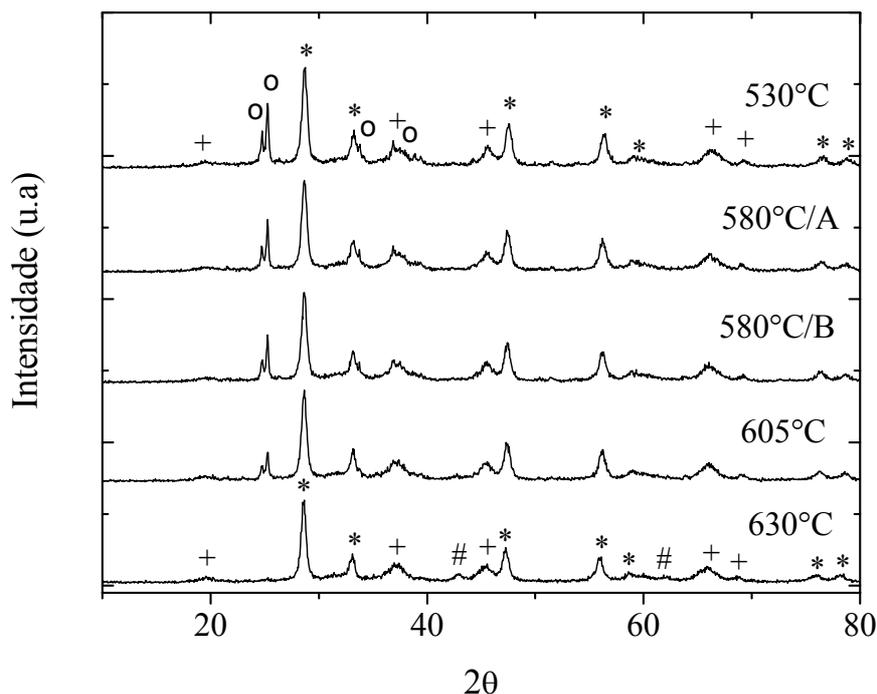


Figura 7.24: DRX *in situ* da etapa de redução da amostra Ce/OM75. Atmosfera de redução: 30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram mantidas na temperatura indicada por um período de 10min antes de cada leitura.
 (*) CeO₂; (#) MgO-periclasio; (+) MgAl₂O₄; (O) MgSO₄

A Tabela 7.10 mostra os resultados da quantificação do SO₂ e do H₂S liberados, bem como a capacidade de regeneração do catalisador definida como a razão entre a quantidade de SO₂ removido da corrente de entrada (etapa de adsorção oxidativa) e as quantidades de SO₂ + H₂S liberadas durante a etapa de regeneração. A melhor performance De-SO_x exibida pela amostra Ce/OM50, dentre todos os aditivos estudados, reflete um balanço ótimo entre as propriedades básicas responsáveis pela eficiência de remoção de SO_x, associada ao MgO, e a capacidade de regeneração relacionada à presença da fase espinélio.

Tabela 7.10: Regeneração dos catalisadores de remoção de SO_x.

Amostra	SO ₂ (μmol/g)	H ₂ S (μmol/g)	Regeneração (%)
Ce/OM25	677	1132	78
Ce/OM50	1032	10096	100
Ce/OM75	324	2302	90

7.2.2.3 – Regeneração dos Aditivos DeSO_x Usando-se C_3H_8 como Agente Redutor

A etapa de regeneração da amostra Ce/OM50 sulfatada também foi avaliada usando-se propano como agente redutor ($30\%\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$). A regeneração foi muito mais pobre, com apenas 46% do enxofre incorporado durante a etapa de sulfatação ($12.348 \mu\text{mol}$) tendo sido liberados. Além disso, a quantidade de enxofre liberado como SO_2 ($2.199 \mu\text{mol}$) foi muito maior do que quando H_2 foi usado como agente de redução (Tabela 7.10). Embora a liberação de H_2S ($3.447 \mu\text{mol}$) tenha ocorrido aproximadamente à mesma temperatura de antes, o mesmo não pode ser dito para a evolução de SO_2 , que na presença de propano foi liberado numa faixa de temperatura bem mais ampla. Ambos os perfis mudaram significativamente, como pode ser visto na Figura 7.25. SO_2 foi liberado em duas temperaturas claramente distintas, reforçando a hipótese de que dois tipos de espécies de sulfato estariam envolvidas. A espécie correspondente ao segundo pico é muito mais resistente à redução por propano do que por hidrogênio. Estas constatações não suportam o esquema de reação proposto por KIM e JUSKELIS [6] e não concordam com os resultados observados por estes autores, nos quais a temperatura inicial para a liberação de H_2S , no caso dos testes catalíticos envolvendo o uso de H_2 como agente redutor, foi substancialmente maior do que aquela encontrada para o teste com propano. Quanto ao H_2S , a importância relativa dos dois picos foi significativamente afetada pela natureza do agente redutor, indicando que as espécies de sulfato correspondentes apresentam diferentes reatividades relativas frente ao hidrogênio e ao propano.

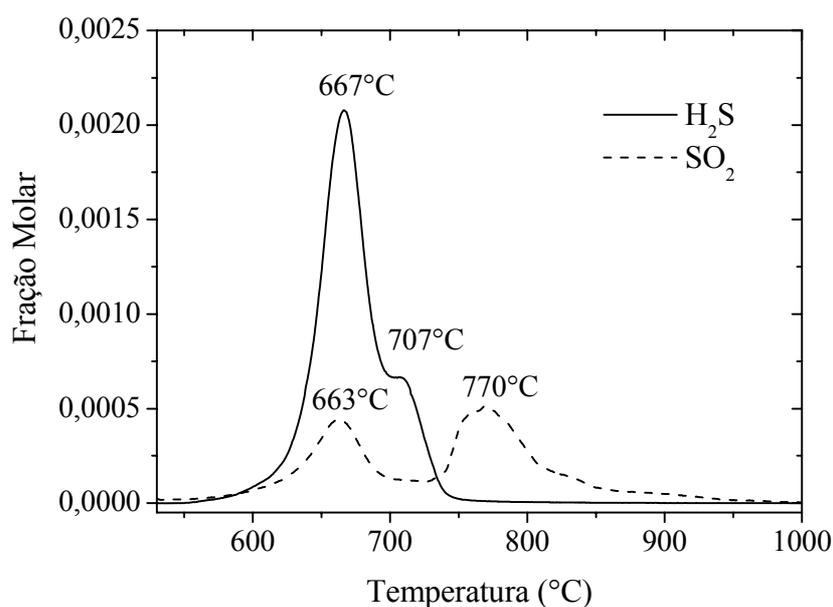


Figura 7.25: Perfil de redução da amostra Ce/OM50. 30% de C_3H_8 em He; taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.2.3 – Caracterização Textural e Morfológica da Amostra Ce/OM50 após as etapas de Calcinação, Sulfatação e Regeneração

Levando-se em consideração que a amostra Ce/OM50 apresentou a melhor performance como aditivo DeSO_x , foram realizadas análises de caracterização textural e de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS), com o objetivo de compreender melhor o processo de remoção de SO_x .

A Tabela 7.11 mostra os resultados da análise textural da amostra Ce/OM50 em diferentes níveis de sulfatação (45 e 100%) e da amostra regenerada. Com a utilização de 45% da sua capacidade de remoção de SO_x , observa-se uma queda brusca da área BET e no volume de mesoporos, indicando que a maior parte das alterações texturais ocorrem logo nos primeiros momentos da etapa de sulfatação, conforme pode ser confirmado pelo perfil de adsorção oxidativa do SO_x (Figura 7.14), em que pode se observar que num instante inicial a taxa de captura de SO_x é máxima, decrescendo rapidamente com o tempo. Este fato explicaria também as menores alterações da área BET e do volume de mesoporos com o término da sulfatação da amostra, relativamente à amostra Ce/OM50 45% sulfatada. A regeneração da amostra 100% sulfatada provoca uma alteração na distribuição do volume de poros (entre 20 e 100 Å na amostra calcinada e entre 50 e 250 Å para a amostra regenerada) que se traduz na recuperação do volume mesoporoso da amostra original sem a correspondente regeneração da área BET. A Figura 7.26, compara a distribuição de tamanho de poros destas amostras.

Tabela 7.11: Análise textural da amostra Ce/OM50 calcinada, sulfatada e regenerada

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_{Externa} (m^2/g) ^a	V_{meso} (cm^3/g) ^b
Ce/OM50	153	153	0,207
Ce/OM50 sulfatada (45%)	30	24	0,058
Ce/OM50 sulfatada (100%)	17	13	0,042
Ce/OM50 100% sulfatada e regenerada	54	43	0,192

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

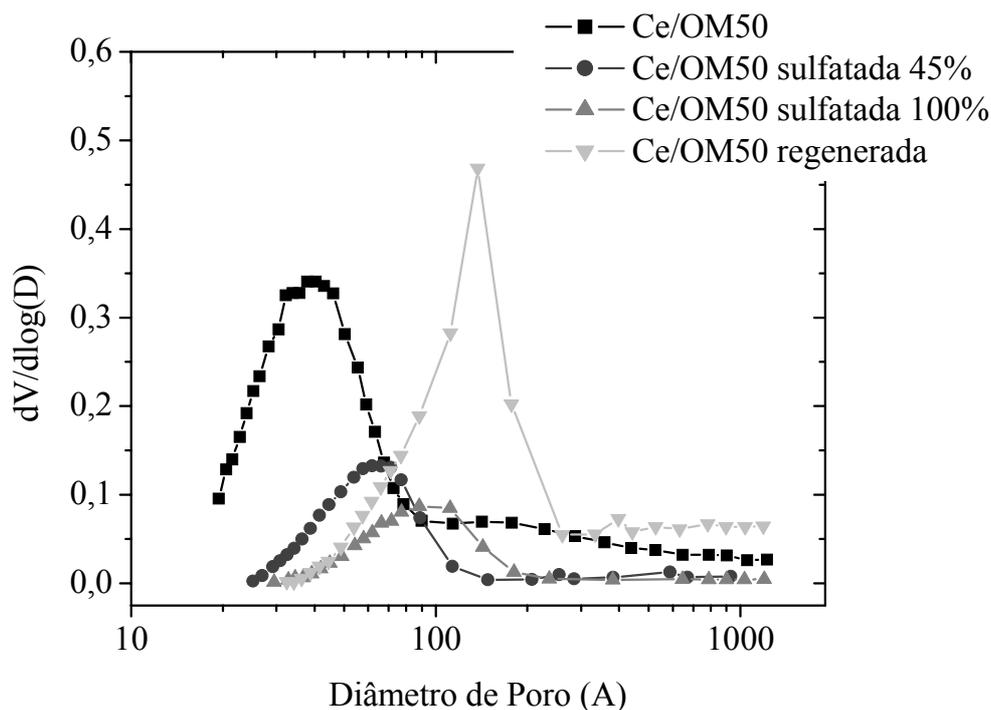


Figura 7.26: Distribuição de poros da amostra Ce/OM50 calcinada, sulfatada e regenerada.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7.11 e Figura 7.26, torna-se possível propor que o crescimento da fase sulfato causa a destruição dos mesoporos menores, existentes na amostra Ce/OM50. A presença desta fase bloquearia o espaço disponível dentro da estrutura porosa. Estes dois efeitos seriam os responsáveis pelos menores volume de mesoporos e área específica BET observados para a amostra sulfatada. Após a etapa de regeneração, a fase sulfato desaparece, levando à formação de mesoporos maiores.

A imagem da amostra Ce/OM50 obtida por microscopia eletrônica de varredura (Figura 7.27) apresenta duas regiões que foram analisadas quanto à sua composição química superficial por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). A resolução desta análise é da ordem de 1mm de raio em superfície e uma profundidade da ordem de 1,5 a 5mm, dependendo da densidade do material no ponto analisado. A imagem foi gerada por detector de elétrons retro-espalhados (backscatter electrons detector - BSD), em que os níveis de cinza são proporcionais ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo portanto imagens composicionais, com os tons mais claros representando as fases de densidades atômicas médias mais elevadas. Neste caso, na Figura 7.27, a região 1, representativa do

conjunto, indicaria a presença de Mg, Al, O e Ce (Figura 7.28), elementos relacionados às fases MgO, MgAl₂O₄ e CeO₂, identificadas pela análise de difração de raios X, e os tons de cinza mais claros, observados na região 2, seriam representativos do CeO₂ (Figura 7.29). A Figura 7.30 mostra a micrografia da amostra Ce/OM50 em detalhe. Em ambas as imagens, Figuras 7.27 e 7.30, é possível observar duas faixas distintas de distribuição de tamanhos de partículas, encontrando-se a maior parte das partículas na faixa de 10 a 30µm e uma quantidade menor, mas ainda significativa, na faixa de 50 a 100µm.

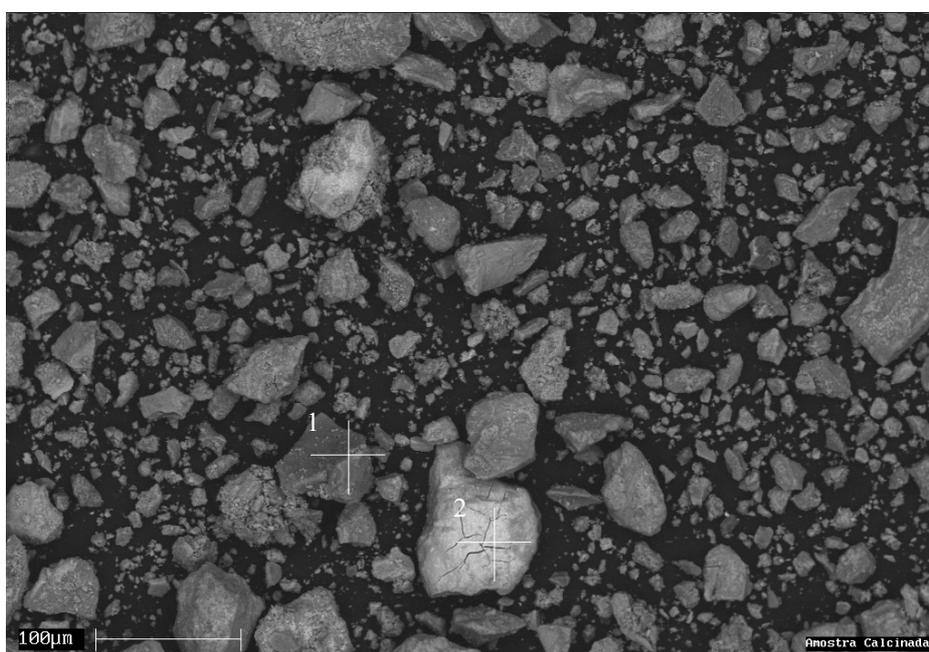


Figura 7.27: Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ce/OM50. Esta imagem foi gerada numa distância de trabalho de 25 mm e magnitude de 500x. As regiões 1 e 2 foram contempladas quanto a sua composição química superficial por EDS.

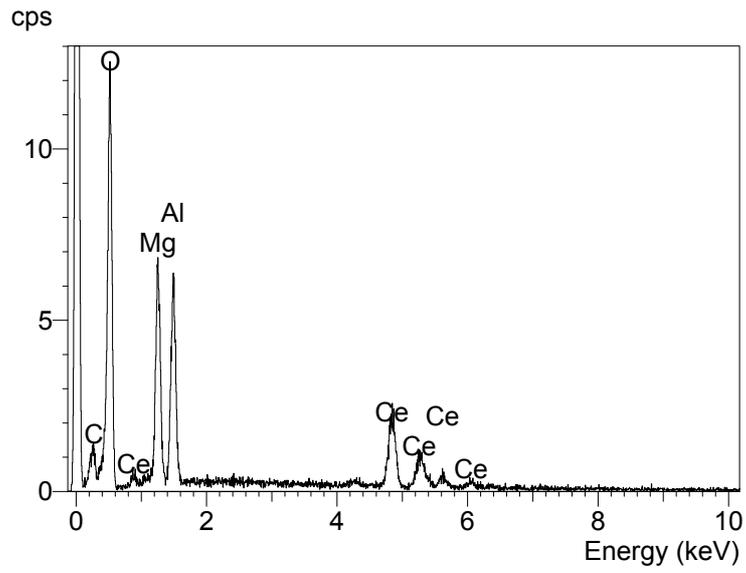


Figura 7.28: Espectro EDS da amostra Ce/OM50 relativo à região 1 na Figura 7.27.

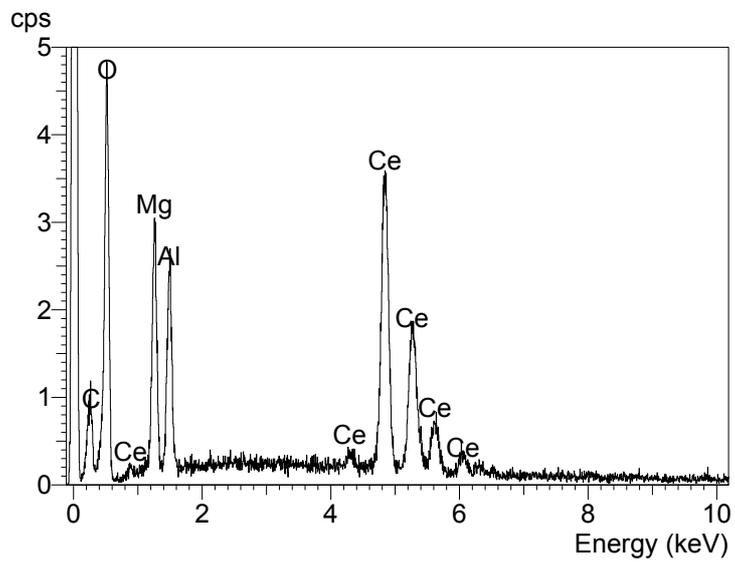


Figura 7.29: Espectro EDS da amostra Ce/OM50 relativo à região 2 na Figura 7.27.

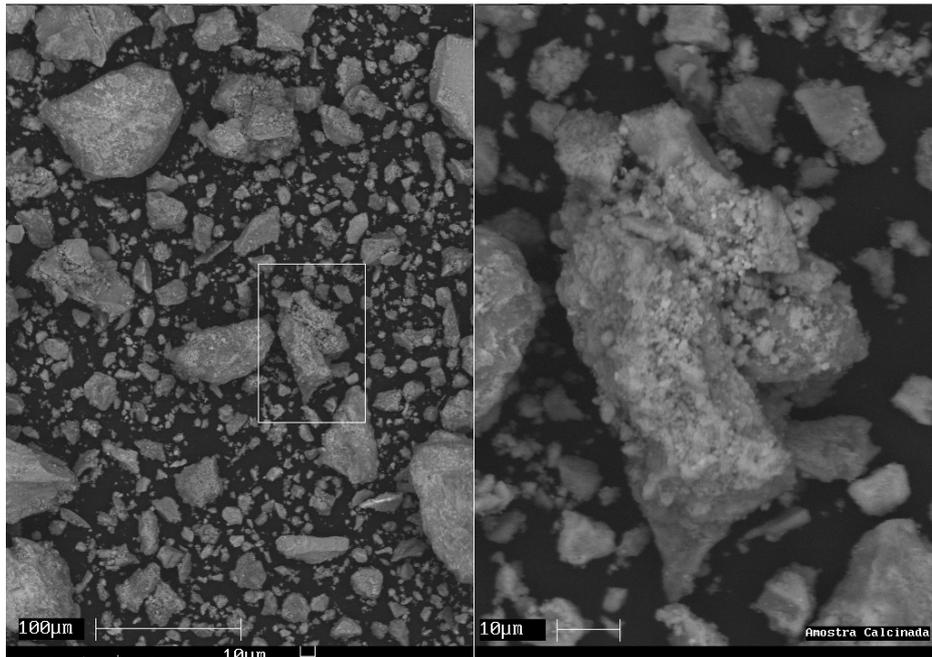


Figura 7.30: Amostra Ce/OM50 em detalhe.

A seguir será mostrada uma série de fotos da amostra Ce/OM50 100% sulfatada. As Figuras 7.31, 7.32, 7.35 e 7.36 mostram as imagens geradas numa distância de trabalho de 25 mm e magnitudes de 500, 1000, 800 e 2000x, respectivamente, enquanto as Figuras 7.33 e 7.34 apresentam os espectros de EDS da amostra sulfatada. Os resultados indicaram alterações morfológicas significativas na amostra 100% sulfatada, que apresentou um tipo de superfície granulada, atribuída ao crescimento da fase sulfato na superfície externa das partículas. Os espectros de EDS sugeriram a presença de uma fase predominante, que de acordo com os resultados de difração de raios X seria o sulfato de magnésio.

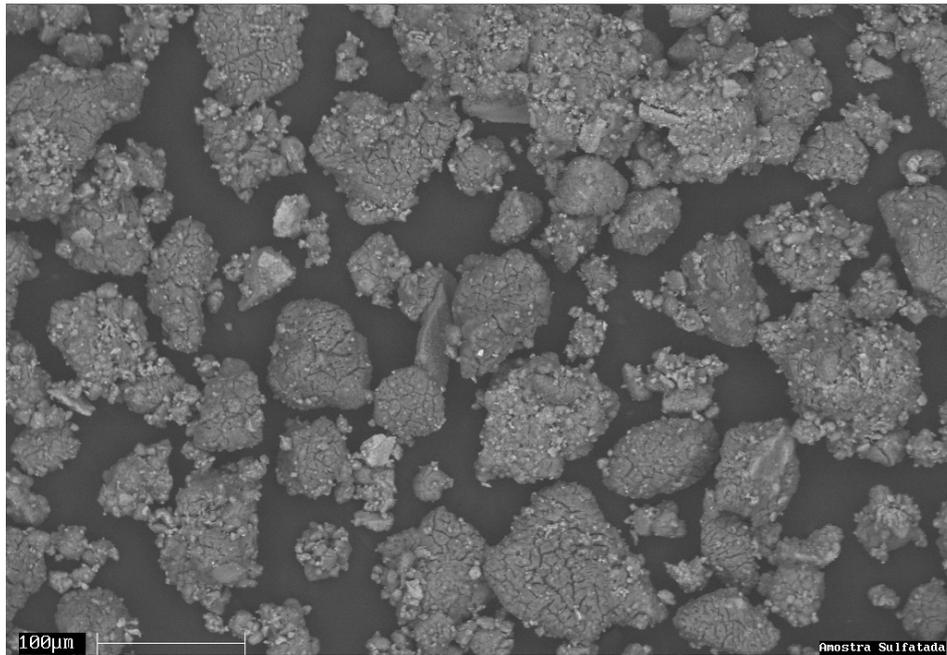


Figura 7.31: Microscopia eletrônica de varredura da amostra Ce/OM50 100% sulfatada (500x).

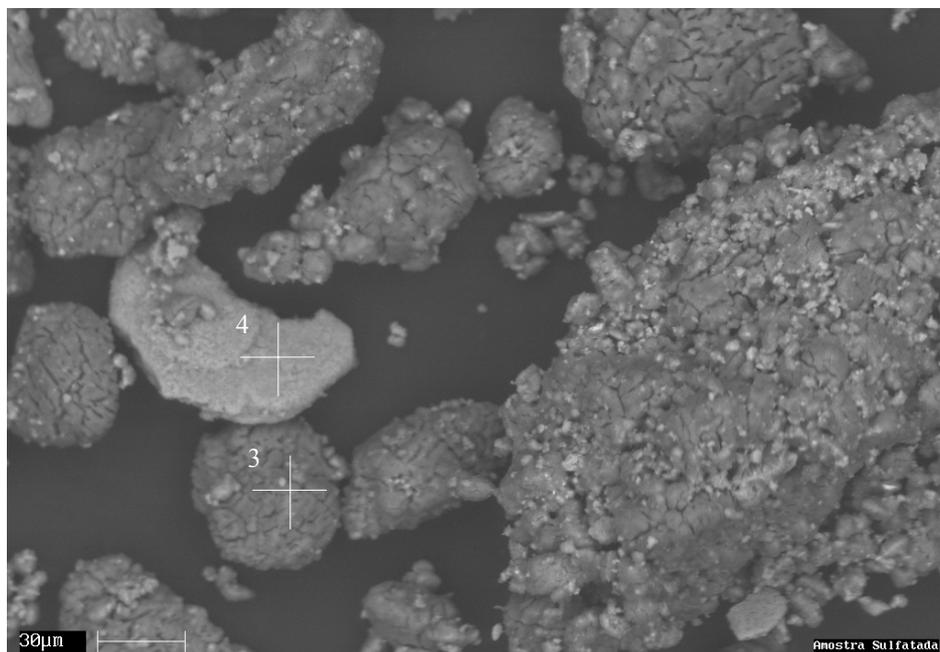


Figura 7.32: Amostra Ce/OM50 100% sulfatada (1000x). Região 3: fase predominante na amostra e identificada por DRX como MgSO_4 . Região 4: partícula rica em alumínio.

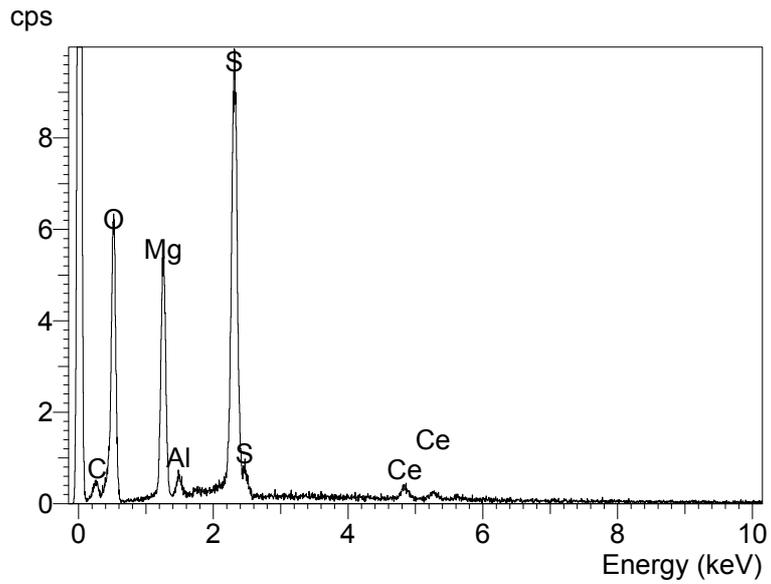


Figura 7.33: Espectro de EDS da amostra Ce/OM50 sulfatada e relativo à região 3 da Figura 7.32. A fase predominante de acordo com os resultados de DRX seria o MgSO_4 .

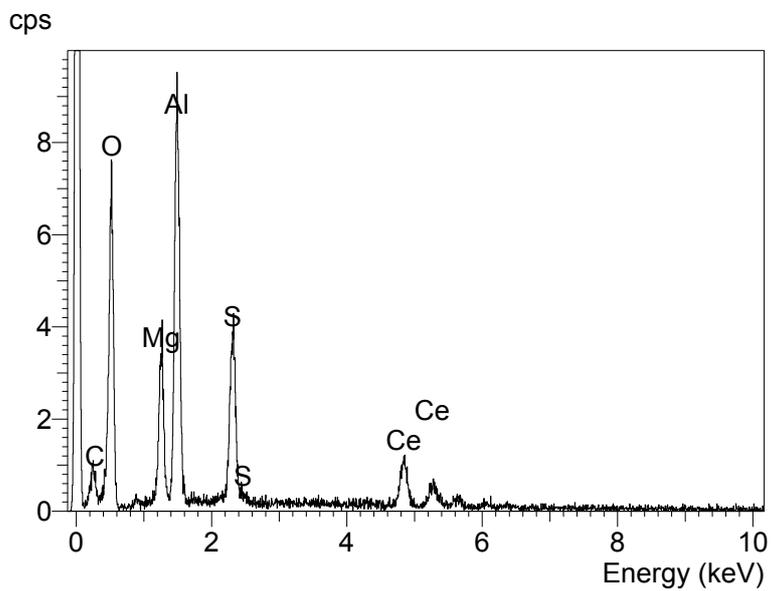


Figura 7.34: Espectro de EDS da amostra Ce/OM50 sulfatada relativo à região 4 da Figura 7.32

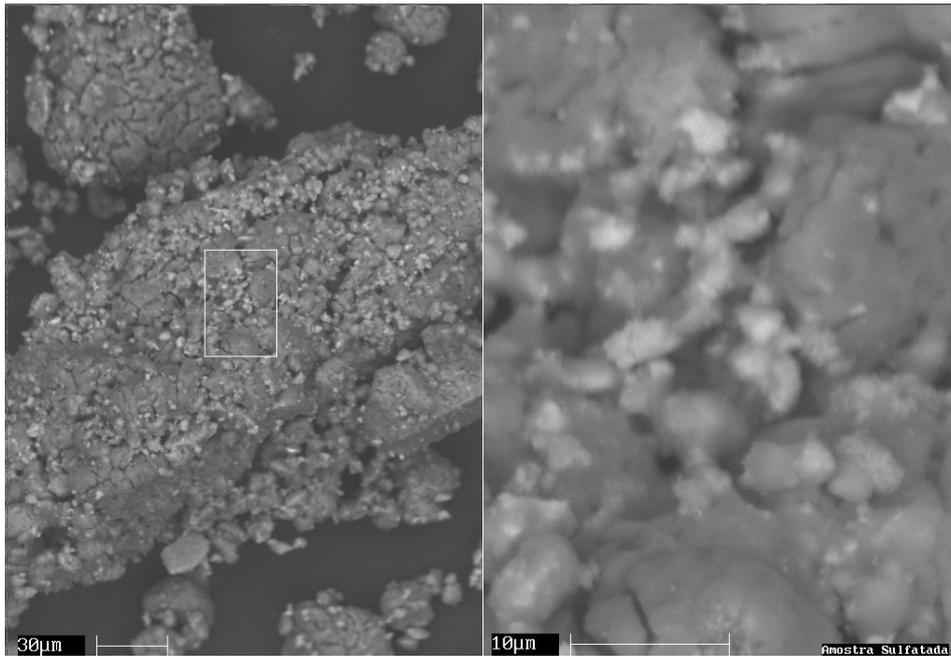


Figura 7.35: Detalhe de amostra Ce/OM50 sulfatada (800x).

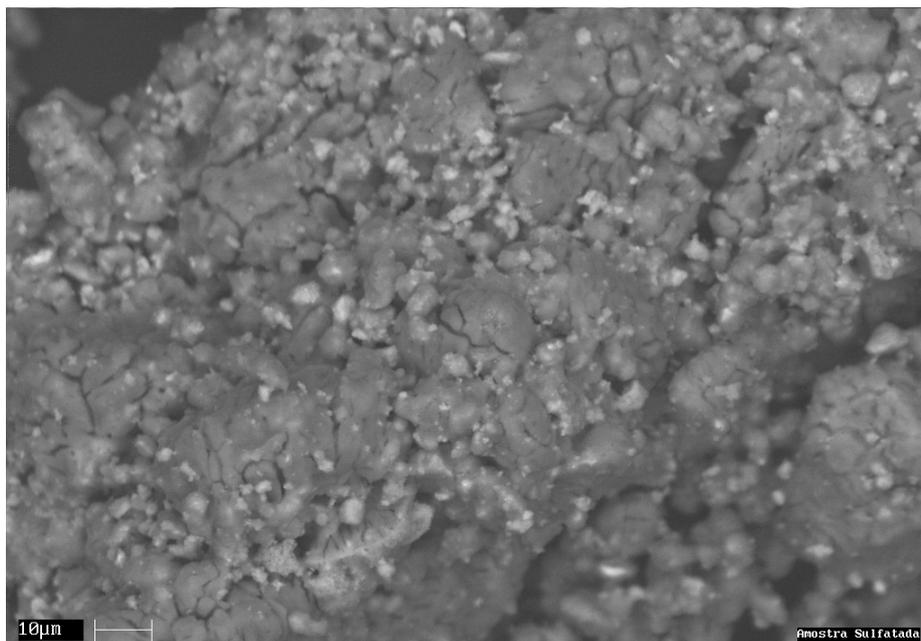


Figura 7.36: Amostra Ce/OM50 100% sulfatada (2000x).

Com a finalidade de confirmar tais resultados, foram realizados novos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, desta vez, procurando-se relacionar o mapeamento da região estudada com os resultados dos espectros de EDS. Estes resultados são apresentados nas Figuras 7.37 e 7.38, respectivamente, para a amostra 100% sulfatada, em que a região com maior densidade de pontos indica a presença do elemento

analisado. A presença do cério é indicada na Figura 7.37 (d) pelos pontos brancos e a dos demais elementos, nas Figuras 7.37 (a), (b) e (c) pelos pontos coloridos.

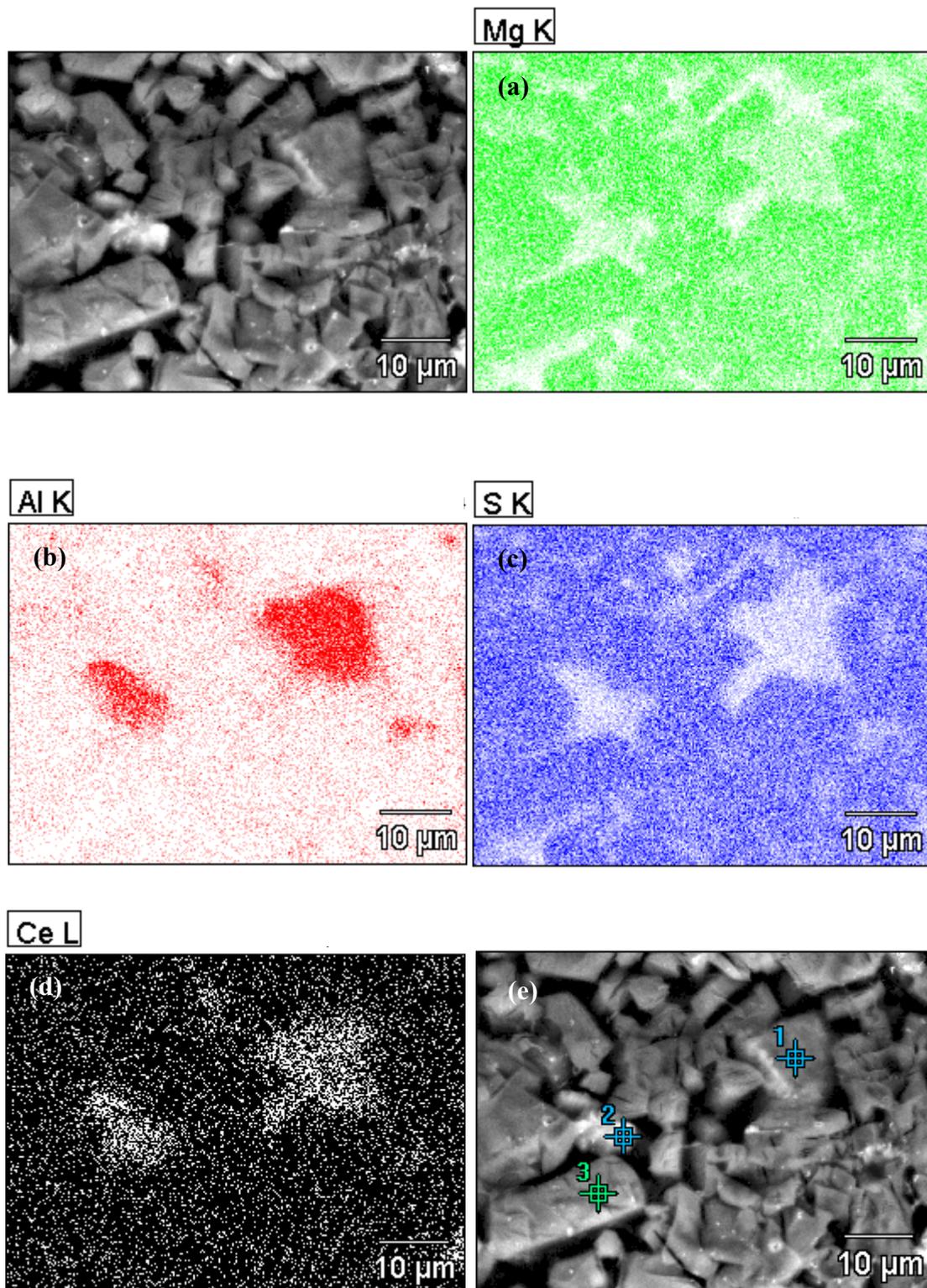
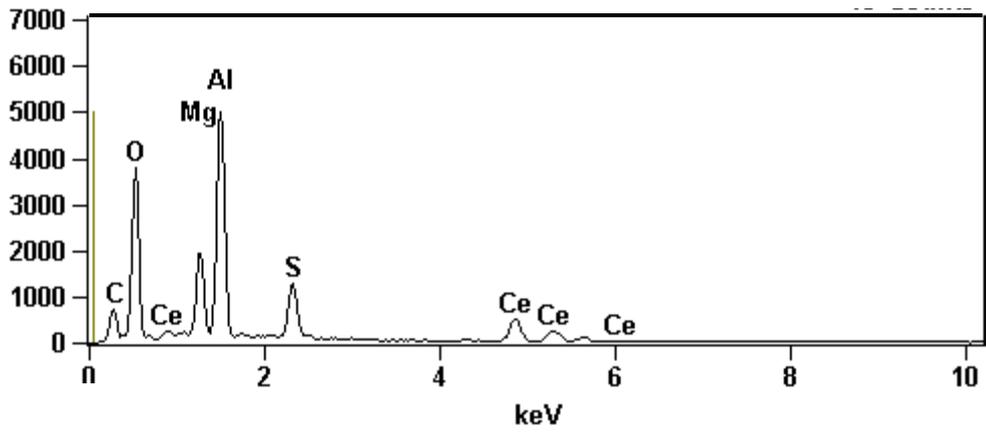


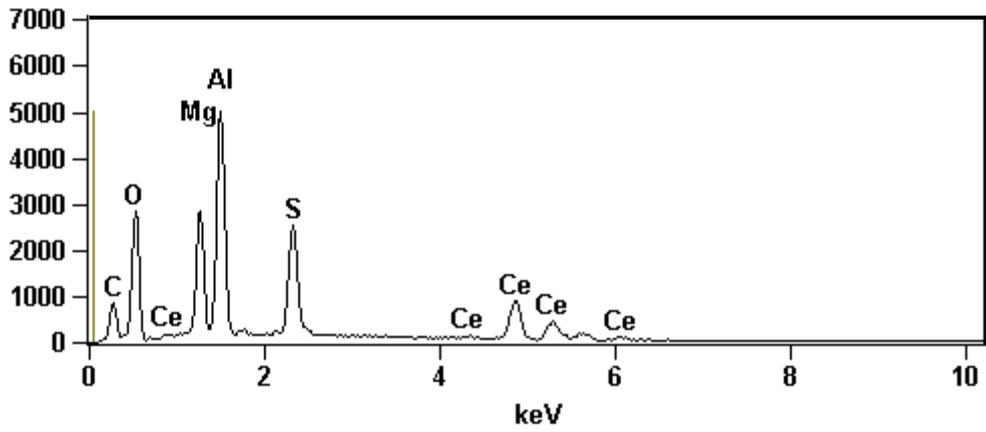
Figura 7.37: Mapeamento da amostra Ce/OM50 100% sulfatada (2000x).

Elementos mapeados: (a) Mg, (b) Al, (c) S e (d) Ce.

Região 1



Região 2



Região 3

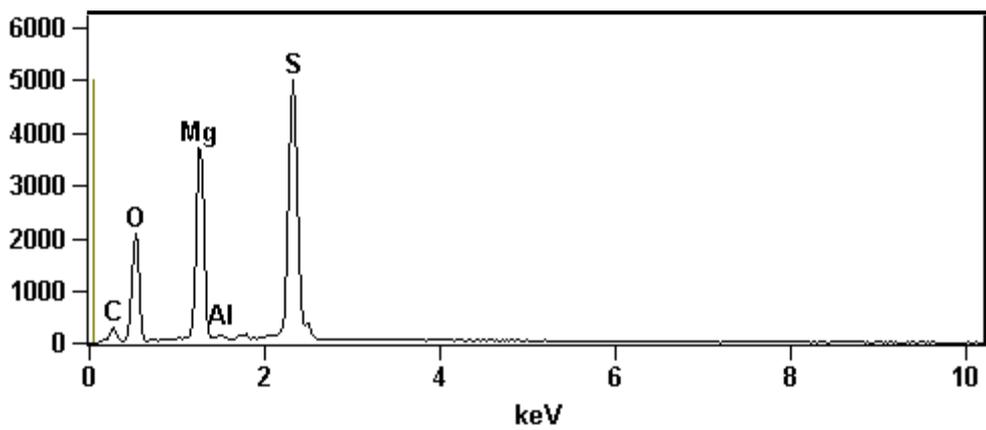
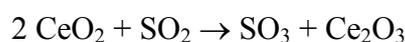


Figura 7.38: Espectros de EDS das Regiões 1, 2 e 3 da Figura 7.37 (e).

Os resultados do mapeamento indicaram a segregação da fase MgSO_4 (confirmada pelos resultados de DRX) e o aparecimento de uma fase rica em alumina e céria, observando-se uma nítida predominância de uma ou outra dessas fases em diferentes regiões da amostra. Além disso, observa-se que nas regiões ricas em alumínio e cério a presença de enxofre é pouco significativa. Tais resultados foram confirmados pelos espectros de EDS, realizados em pontos específicos da mesma região mapeada, indicando ser este um comportamento global da amostra e não apenas pontual. Além disso, estes resultados suportam a hipótese de que não há formação significativa de sulfato de alumínio ou de sulfato de cério, sendo o papel deste último apenas de promotor redox:



A Figura 7.39 mostra a micrografia da amostra Ce/OM50 após a etapa de regeneração em atmosfera de H_2 , podendo-se observar que a aparência original é restabelecida. Além disso, a composição original da amostra foi recuperada, conforme indicado pelas análises de EDS (não apresentado) e confirmado pelos difratogramas de raios X.

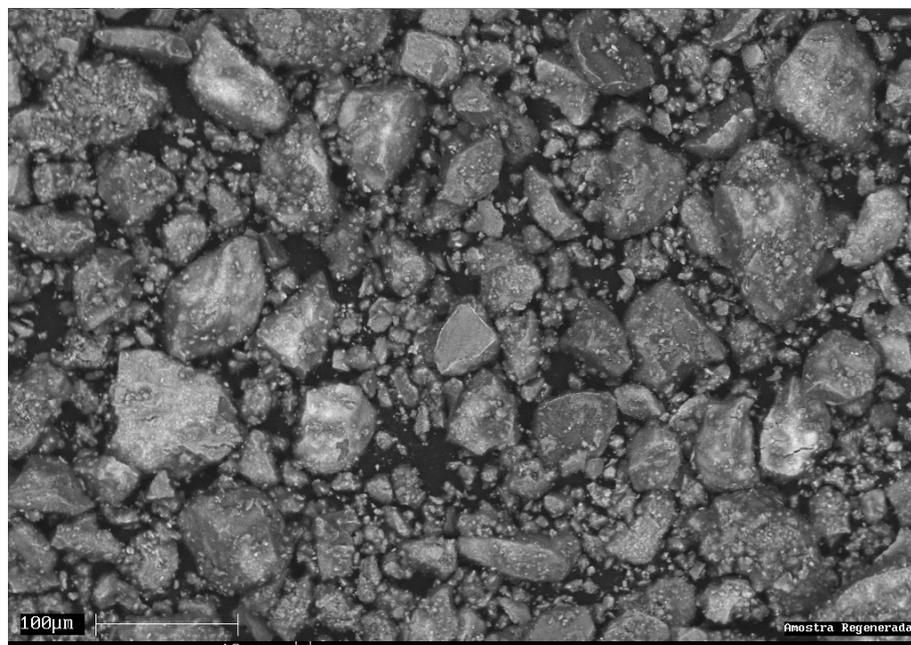


Figura 7.39: Amostra Ce/OM50 regenerada (500x). Condições de reação: 30% H_2 em He. $T = 530^\circ\text{C}/30\text{min}$. Posteriormente, a amostra foi aquecida até 800°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

7.3 - Efeito da Substituição Parcial do Magnésio ou Alumínio Sobre as Características das Mg, Al – Hidrotalcitas

7.3.1 – Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$

7.3.1.1 – Composição Química das Amostras

A Tabela 7.12 apresenta os dados da análise química (FRX). Para todas as amostras, os valores da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ mostraram-se compatíveis com a composição dos géis de síntese correspondentes. Exceto para a amostra Mn-HT25, os resultados obtidos indicaram uma incorporação do metal de transição algo inferior à desejada. Para esta amostra, a incorporação do Mg foi inferior ao valor nominal.

Tabela 7.12: Análise química dos compostos tipo hidrotalcitas sintetizados.

Amostra	Teor Metal (%) [*]	Gel de Síntese			Amostra		
		M/Mg	M/Al	$M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$	M/Mg	M/Al	$M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$
HT25	-	-	-	0,25	-	-	0,24
Cu-HT25	11,2	0,20	-	0,25	0,17	-	0,24
Co-HT25	11,9	0,20	-	0,25	0,18	-	0,24
Ni-HT25	11,9	0,20	-	0,25	0,18	-	0,24
Zn-HT25	10,3	0,20	-	0,25	0,16	-	0,26
Mn-HT25	15,8	0,20	-	0,25	0,26	-	0,23
Fe-HT25	11,4	-	1,0	0,25	-	0,94	0,24
Cr-HT25	11,0	-	1,0	0,25	-	0,88	0,24

^{*} $[M/(M + Mg + Al)] \times 100$ em base molar

7.3.1.2 – Análise por Difração de Raios X

A Figura 7.40 mostra os difratogramas de raios X dos compostos sintetizados. Para as amostras HT25, Co-HT25, Ni-HT25, Zn-HT25, Fe-HT25 e Cr-HT25 são observados apenas os picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonato, indicando a incorporação dos metais de transição na estrutura cristalina. No caso da amostra Cu-HT25 foram observados, além da fase hidrotalcita, picos em 2θ iguais a $35,45^\circ$ e $48,75^\circ$, característicos da formação da fase tenorita (CuO) e para a amostra Mn-HT25 picos em 2θ iguais a $18,30^\circ$, $29,15^\circ$, $32,65^\circ$, $36,20^\circ$, $51,00^\circ$ e $58,75^\circ$, característicos da formação de óxido de manganês do tipo hausmanita (Mn_3O_4) [12], indicando a coexistência dos cátions Mn^{2+}/Mn^{3+} . Pode-se notar que o HTLC contendo cromo apresentou baixa cristalinidade, mesmo tendo sido usado um tempo de envelhecimento de 7 dias ao invés de 18 horas, sugerindo uma cinética de cristalização bastante lenta em comparação com os demais. Os picos presentes nos difratogramas foram refinados com o auxílio do software UnitCell [13], visando a determinação dos parâmetros de rede característicos, a e c , apresentados na Tabela 7.13, juntamente com os raios iônicos dos cátions presentes [14]. Em função da baixa cristalinidade apresentada pela amostra Cr-HT25, os picos característicos da hidrotalcita se mostraram pouco definidos e seu refinamento não foi possível.

Comparando-se os valores do parâmetro a , associado à distância cátion-cátion na camada de hidróxidos [14], observa-se que as diferenças são compatíveis com as existentes entre os raios iônicos do Mg^{2+} ou do Al^{3+} e o dos cátions di e trivalentes que os substituem isomorficamente. Aparentemente, a presença das fases Mn_3O_4 (hausmanita) e CuO (tenorita) parecem ter afetado a distância entre os cátions nas amostras Mn-HT25 e Cu-HT25, respectivamente, uma vez que o valor do parâmetro a para a amostra Mn-HT25 apresenta valor abaixo do esperado e para a amostra Cu-HT25 um valor pouco acima do esperado.

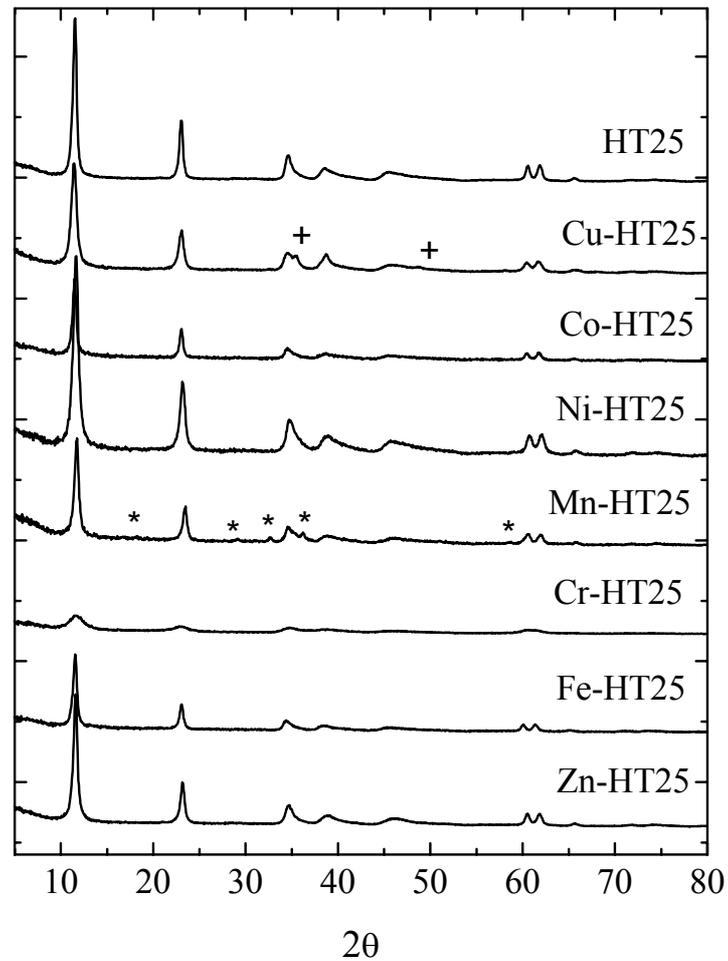


Figura 7.40: Difratoformas de raios X das amostras sintetizadas. (+) CuO, (*) Mn₃O₄.

Tabela 7.13: Parâmetros de rede dos compostos tipo hidrotalcita sintetizados.

Amostra	<i>a</i>	<i>c</i>	Raio iônico (Å) [14]
HT25	3,0536	23,1392	Mg ²⁺ = 0,72 Al ³⁺ = 0,54
Cu-HT25	3,0602	23,3020	Cu ²⁺ = 0,73
Co-HT25	3,0596	23,2677	Co ²⁺ = 0,75
Ni-HT25	3,0471	23,1131	Ni ²⁺ = 0,69
Zn-HT25	3,0573	23,0037	Zn ²⁺ = 0,74
Mn-HT25	3,0536	22,6720	Mn ²⁺ = 0,83
Fe-HT25	3,0791	23,0999	Fe ³⁺ = 0,64
Cr-HT25	-	-	Cr ³⁺ = 0,62

O parâmetro c , relacionado à espessura das lamelas e à distância interlamelar [14], é influenciado tanto pelo ânion de compensação como pelo tamanho dos cátions. Uma vez que todas as amostras sintetizadas têm o CO_3^{2-} como o principal ânion de compensação, seria razoável que a variação no parâmetro c apresentasse a mesma tendência observada para o parâmetro a , dependendo apenas dos cátions presentes. Entretanto, este comportamento não foi observado para todas as amostras, havendo em alguns casos um decréscimo no parâmetro c , que pode ser atribuído a alterações nas interações eletrostáticas entre a camada de hidróxidos e a rede interlamelar quando um outro metal além do Mg e do Al é introduzido na camada de hidróxidos [15].

7.3.1.3 – Análise Textural

Com relação às características texturais, apresentadas na Tabela 7.14, observa-se que a substituição parcial do Mg^{2+} ou do Al^{3+} pelos cátions Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ou Fe^{3+} não promoveu diferenças significativas na área BET das amostras precursoras, ao contrário do observado quando da substituição parcial do Al^{3+} por Cr^{3+} . Uma vez que a análise por DRX mostrou baixa cristalinidade para esta amostra, associada à taxa de cristalização mais lenta, os resultados da análise textural podem estar refletindo o menor tamanho dos cristais desta amostra em relação ao das demais, justificando assim a maior área específica.

Tabela 7.14: Características texturais dos compostos tipo hidrotalcita.

Amostra	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3/\text{g})^{\text{a}}$
HT25	71	0,378
Cu-HT25	76	0,413
Co-HT25	69	0,489
Ni-HT25	82	0,493
Mn-HT25	94	0,596
Zn-HT25	83	0,490
Fe-HT25	71	0,490
Cr-HT25	170	0,190

a: calculado pelo método BJH

7.3.1.4 – Análise Termogravimétrica

Os perfis de ATG e ATD (**Apêndice A**) correspondentes à HT25 e às demais amostras nas quais o Mg ou o Al foi parcialmente substituído, apresentaram duas perdas de massa, típicas dos HTLCs na forma carbonato, ambas associadas a transformações endotérmicas. A primeira perda de massa (“máximos” dos picos entre 170-210°C) pode ser associada à perda de água interlamelar e a segunda (“máximos” entre 370-390°C), à desidroxilação e descarbonatação, com liberação de H₂O e CO₂. A variação da composição química das amostras não apresentou influência significativa sobre o formato das curvas de ATG/ATD (exceto para a amostra Cr-HT25) e sobre perda de água interlamelar, cujos valores entre 15 e 17% indicaram a presença de 5 a 6 moléculas de água por cela unitária de hidrotalcita. Os resultados das análises termogravimétricas das amostras sintetizadas são apresentados na Tabela 7.15, não sendo observada nenhuma correlação clara entre os mesmos e a composição química das amostras.

Tabela 7.15: Análise termogravimétrica das amostras de hidrotalcita precursoras.

Amostra	1ª perda de massa		2ª perda de massa (%)		Perda total (%)
	(%)	T(°C)	(%)	T(°C)	
HT25	16,4	212	27,7	390	44,1
Cu-HT25	16,4	199	24,7	385	41,1
Co-HT25	16,0	207	25,6	368	41,6
Ni-HT25	17,2	213	25,9	383	43,1
Mn-HT25	15,6	187	23,8	370	39,4
Zn-HT25	15,5	198	25,7	386	41,2
Fe-HT25	16,8	196	26,8	380	43,6
Cr-HT25	15,0	172	29,1	387	44,1

7.3.2 – Caracterização Físico-Química dos Óxidos Mistos Derivados das Hidrotalcitas com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$

Os resultados mostrados a seguir são relativos aos óxidos mistos obtidos pela calcinação dos compostos tipo hidrotalcita precursores segundo procedimento descrito no item 6.2. Estas amostras foram denominadas pela sigla M-OMR (óxido misto), onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg ou o Al na estrutura da hidrotalcita precursora e R a razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$.

7.3.2.1 – Análise por Difração de Raios X

O tratamento térmico das amostras sob fluxo de ar a 750°C determinou a segregação de uma fase MgO de baixa cristalinidade, com estrutura do tipo periclásio, cujos picos característicos em 2θ iguais a 35,70, 43,40 e 62,90° [90] são mostrados nas Figuras 7.41 e 7.42. Para a amostra Cu-OM25 observa-se, além da fase MgO, a fase CuO (tenorita), cujos picos característicos [90] encontram-se assinalados (*) no difratograma. Esta fase já estava presente no material precursor e ficou mais evidenciada após o tratamento térmico a 750°C. Para a amostra contendo Mn, observa-se, na Figura 7.42, o desaparecimento da fase hausmanita e a formação de uma estrutura do tipo espinélio (+), na qual os íons Mn estão dissolvidos na rede do MgO para formar soluções sólidas do tipo Mg–O–Mn ou Mg–O–Al/Mn [93, 94]. Por outro lado, para a amostra Cr-OM25, observa-se, além do MgO - periclásio, a fase $MgCr_2O_4$ (magnesiocromita), uma outra estrutura do tipo espinélio, cujos picos estão assinalados com (#). Diferentemente do observado para as amostras Mn-OM25, Cu-OM25 e Cr-OM25, nos óxidos mistos resultantes da calcinação das amostras Co-HT25, Ni-HT25, Zn-HT25 e Fe-HT25 não são observados picos relativos à segregação dos seus respectivos óxidos, confirmando que estes se encontram bem dispersos na matriz.

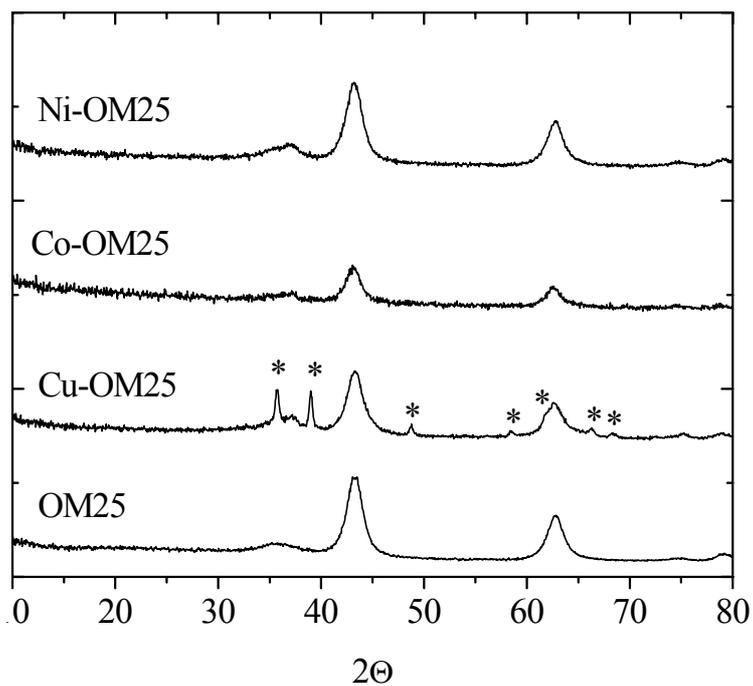


Figura 7.41: Difratoograma das amostras calcinadas a 750°C. (*) CuO

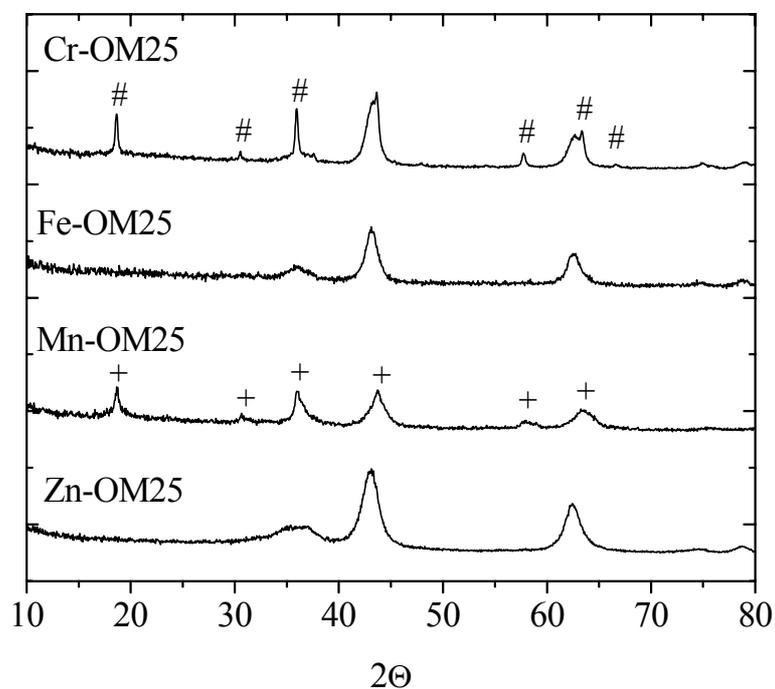


Figura 7.42: Difratoograma das amostras calcinadas a 750°C.
 (#) espinélio $MgCr_2O_4$; (+) Mn,Mg,Al – espinélio

7.3.2.2 – Análise Textural

O tratamento térmico das amostras sob fluxo de ar a 750°C promoveu aumento importante da área específica de todas as amostras, exceto a Cr-OM25, sendo este aumento menos significativo para a Mn-OM25 e Cu-OM25. O tratamento térmico também promoveu um aumento no volume de mesoporos, menos significativo para as amostras Cu-OM25 e Mn-OM25, conforme indicado na Tabela 7.16.

O aumento na mesoporosidade estaria associado à eliminação dos íons carbonato, sob a forma de CO₂, que se iniciaria por volta de 277°C, provocando destruição parcial das lamelas e o surgimento de poros. No caso da amostra Cr-HT25 (Tabela 7.14), o tratamento térmico a 750°C alterou de modo importante a textura do material, sendo as variações observadas na área BET e no volume de mesoporos associadas ao surgimento de poros com diâmetro entre 80-200 Å formados possivelmente a partir do colapso dos mesoporos com diâmetro 20-60 Å presentes no precursor, indicando ser esta amostra formada por cristais pequenos e pouco estáveis. Para a amostra contendo Cu, a fase CuO presente bloquearia os poros formados, justificando a menor variação textural observada, enquanto para a amostra Mn-OM25, a menor variação nas propriedades texturais pode ser associada à formação de uma única fase com estrutura do tipo espinélio. Sendo assim, observa-se que as amostras que apresentam baixa área específica e menor volume de mesoporos são aquelas nas quais houve a formação de novas fases e para as amostras em que há o predomínio da fase periclásio, a área é relativamente maior.

Tabela 7.16: Características texturais das amostras calcinadas.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g) ^a
OM25	213	0,747
Cu-OM25	114	0,495
Co-OM25	179	0,656
Ni-OM25	223	0,667
Zn-OM25	159	0,774
Mn-OM25	113	0,569
Fe-OM25	140	0,617
Cr-OM25	118	0,365

a: calculado pelo método BJH

7.3.2.3 – Avaliação Catalítica

Os óxidos mistos derivados das hidrotalcitas precursoras em que o Mg ou Al foi parcialmente substituído por um metal de transição foram testados como catalisadores para a remoção de SO_x. O critério de comparação adotado foi a avaliação da quantidade de SO₂ removido, sob condições similares às aquelas encontradas no regenerador da unidade de FCC. A corrente de sulfatação utilizada foi composta por 1630ppm de SO₂ e 1,6%v/v de O₂, tendo sido o tempo de reação fixado em 4h.

A Tabela 7.17 compara as quantidades de SO₂ removido por grama de catalisador para as diferentes amostras testadas, podendo ser observada a seguinte ordem decrescente de atividade: Cu-OM25 > Co-OM25 > Mn-OM25 > Fe-OM25 ≥ Cr-OM25 >> Ni-OM25 > Zn-OM25. A análise dos resultados indicou as amostras Cu-OM25 e Mn-OM25 como as mais promissoras para a remoção de SO_x em corrente de efluentes nas unidades de FCC, sendo as mesmas selecionadas para um estudo mais detalhado do seu desempenho no processo em estudo. Embora a amostra Co-OM25 tenha sido a segunda mais ativa para a remoção de SO₂, ela apresentou um comportamento distinto das demais, como pode ser visto pelos perfis de adsorção de SO_x apresentados no **Apêndice B**. Para esta amostra, a adsorção oxidativa do SO₂ ocorreu em duas etapas distintas, sendo a segunda (que teve início, aproximadamente, a partir de 2h de reação) de maior importância. Como o tempo máximo de reação no regenerador das unidades de FCC é de 10 min, esta amostra não seria tão ativa para a remoção de SO_x em tempos de reação curtos. Assim, estudos subsequentes foram conduzidos empregando-se compostos tipo hidrotalcita contendo Cu ou Mn na sua composição.

A análise dos resultados indicou as amostras Cu-OM25 e Mn-OM25 como as mais promissoras para a remoção de SO_x. Este fato, associado aos resultados obtidos a partir de aditivos impregnados com cério com diferentes razões Al³⁺/(Al³⁺ + Mg²⁺) (item 7.2), os quais confirmaram que compostos com uma razão molar Al³⁺/(Al³⁺ + Mg²⁺) = 0,50 são melhores aditivos para a remoção de SO_x, levaram ao desenvolvimento de uma terceira etapa do trabalho, na qual foram sintetizadas amostras contendo Cu ou Mn com uma razão molar M³⁺/(M²⁺ + M³⁺) igual a 0,50. Estas amostras foram então selecionadas para um estudo mais detalhado do seu desempenho como aditivos DeSO_x.

Tabela 7.17: Quantidade de SO₂ removido por g de catalisador em 4h de reação. Condições reacionais: T = 720°C, 1atm, 1630 ppm SO₂, 1,6% (v/v) O₂ e balanço de He.

Amostra	Observado (μmol SO ₂ /g)	Teórico (μmol SO ₂ /g)	Eficiência de Remoção (%)	Regeneração (%)
OM25	400	17660	2,3	-
Cu-OM25	23167	13695	169	74
Co-OM25	12661	13589	93	79
Ni-OM25	482	13596	3,5	81
Zn-OM25	62	13409	0,5	24
Mn-OM25	9080	12619	72	66
Fe-OM25	8420	16596	51	84
Cr-OM25	8263	16789	49	77

7.3.3 – Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$ nos quais o Mg e/ou Al foram Parcialmente Substituídos por Cu ou Mn

7.3.3.1 – Composição Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$

A Tabela 7.18 apresenta os principais resultados de caracterização química (FRX) dos compostos tipo hidrotalcita precursores. Os resultados da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ mostraram-se compatíveis com a composição dos géis de síntese correspondentes, enquanto a incorporação do Cu e do Mn seguiu as tendências observadas anteriormente para a amostra com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$.

Tabela 7.18: Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$.

Amostra	Teor Metal (%)	Gel de Síntese			Amostra		
		M/Mg	Mg/Al	$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$	M/Mg	Mg/Al	$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$
Cu-HT50	8,4	0,20	0,83	0,50	0,18	0,98	0,46
Mn-HT50	12,2	0,20	0,83	0,50	0,29	0,91	0,46

7.3.3.2 – Análises de difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos compostos tipo hidrotalcita sintetizados são apresentados na Figura 7.43. Para as duas amostras observa-se a presença dos picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonato com estrutura lamelar (#) e alguns picos de difração correspondentes a uma outra fase, identificada como hidróxido de alumínio, Al(OH)₃-bayerita (*), assim como observado para a amostra HT50. Nos compostos tipo hidrotalcita sintetizados com razão Al/(Al + Mg) acima de 0,33 há um aumento no número de íons Al³⁺ vizinhos na camada de hidróxidos. Este efeito se sobrepõe à repulsão provocada pelas cargas positivas que determinaria seu afastamento e leva à segregação da fase Al(OH)₃ [14]. Diferentemente do observado para as amostras com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$, não se observa segregação das fases de óxido de cobre ou de manganês, indicando que estes elementos são incorporados na estrutura lamelar do HTLC, resultado que estaria relacionado com as menores quantidades de Cu e Mn nas amostras.

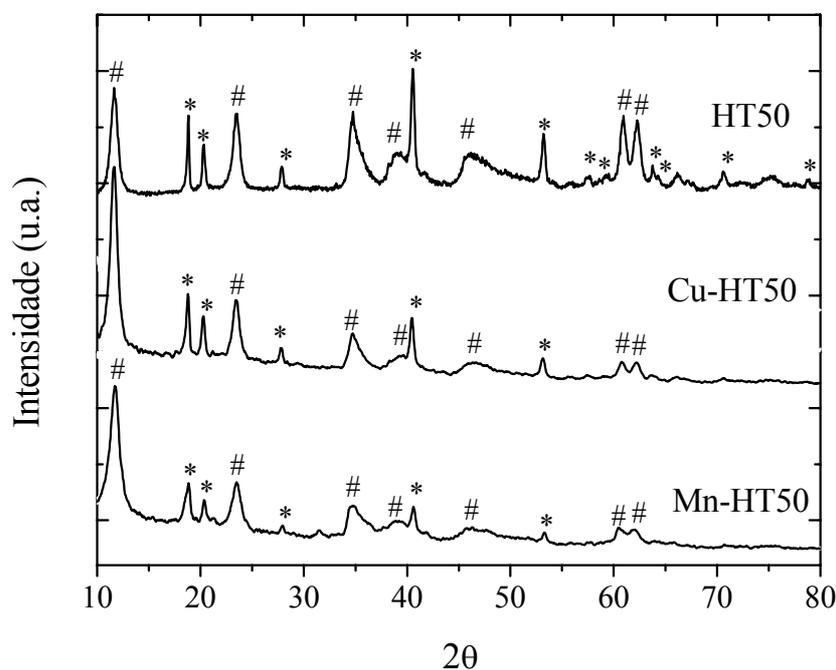


Figura 7.43: Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas Cu-HT50 e Mn-HT50.

(#) hidrotalcita, (*) bayerita.

7.3.3.3 – Análise Textural

A Tabela 7.19 mostra as principais características texturais dos compostos tipo hidrotalcita precursores. Assim como para as amostras Cu-HT25 e Mn-HT25 (item 7.3.1.3), observa-se que a substituição parcial do Mg^{2+} ou do Al^{3+} pelos cátions Mn^{2+} ou Cu^{2+} não promoveu diferenças significativas na área BET.

Tabela 7.19: Características texturais dos compostos tipo hidrotalcita.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	$S_{Externa}$ (m ² /g) ^a	V_{meso} (cm ³ /g) ^b
HT50	76	36	0,250
Cu-HT50	88	69	0,347
Mn-HT50	97	49	0,332

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

7.3.3.4 – Análise Termogravimétrica

Os perfis de ATG e ATD, apresentados no **Apêndice C**, correspondentes à HT50 e às amostras nas quais o Mg foi parcialmente substituído por Cu ou Mn, apresentaram as duas perdas de massa típicas dos HTLCs na forma carbonato, ambas associadas a transformações endotérmicas e uma perda de massa intermediária, na faixa dos 250°C, associada à desidroxilação da fase bayerita presente em todas as amostras. Os resultados das análises termogravimétricas das amostras sintetizadas são apresentados na Tabela 7.20.

A variação da composição química das amostras influenciou os resultados de ATG/ATD, uma vez que o aumento do teor de alumínio provocou um decréscimo dos máximos dos picos associados à segunda perda de massa dos compostos tipo hidrotalcita. Comparando-se os resultados obtidos para as amostras contendo Cu em sua composição, observa-se que o aumento do teor de alumínio causou um decréscimo de 13°C na temperatura relacionada à etapa de desidroxilação e descarbonatação da amostra Cu-HT50, quando comparada com a amostra Cu-HT25. No caso da amostra contendo Mn, o aumento do teor de alumínio levou a um decréscimo ainda mais significativo na temperatura relativa a segunda perda de massa, que diminuiu de 370°C

(Mn-HT25) para 347°C (Mn-HT50). Entretanto, a perda de massa global não foi significativamente afetada pela composição química das amostras.

Tabela 7.20: Análise termogravimétrica das amostras de hidrotalcita precursoras.

Amostra	1ª perda de massa		perda de massa intermediária		2ª perda de massa		Perda Total (%)
	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	
HT50	17,0	221	6,5	259	25,0	391	48,5
Cu-HT50	14,2	196	7,5	252	22,4	372	44,0
Mn-HT50	14,8	185	6,8	250	20,8	347	42,4
Al(OH) ₃	-	-	34,5	277	-	-	34,5

7.3.4 – Caracterização Físico-Química dos Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$

7.3.4.1 – Análises de difração de Raios X

O tratamento térmico da amostra Cu-HT50 sob fluxo de ar a 750°C ocasionou a destruição da estrutura lamelar da hidrotalcita e levou à formação de um óxido misto de baixa cristalinidade com estrutura tipo MgO-periclásio (#) [90], como mostrado no difratograma da Figura 7.44. Além da fase MgO, observa-se também a formação de uma outra fase pouco cristalina, associada à formação do espinélio MgAl₂O₄ (+) [90]. Diferentemente da amostra Cu-OM25, em que foi observada a segregação da fase tenorita (CuO), para a amostra Cu-OM50 não são observados picos relativos à segregação do óxido de cobre, indicando que este se encontra bem disperso na matriz.

Para a amostra Mn-HT50, o tratamento térmico levou apenas à formação do espinélio de Mn, Mg e Al com estrutura cúbica (x) [90] e baixa cristalinidade, como pode ser observado no difratograma da Figura 7.44. Para esta amostra há a formação de um espinélio com um parâmetro de rede intermediário ($a = 8,256 \text{ \AA}$) entre os parâmetros de rede dos espinélios MgAl₂O₄ ($a = 8,083 \text{ \AA}$) e MnAl₂O₄ ($a = 8,371 \text{ \AA}$), indicando ser o mesmo, uma solução sólida dos espinélios de Mg e Mn. Este comportamento é similar

àquele apresentado pela amostra Mn-HT25, na qual após a etapa de calcinação houve o desaparecimento da fase hausmanita (Mn_3O_4) e a formação de uma estrutura do tipo espinélio, na qual os íons Mn encontravam-se dissolvidos na rede do MgO, formando soluções sólidas.

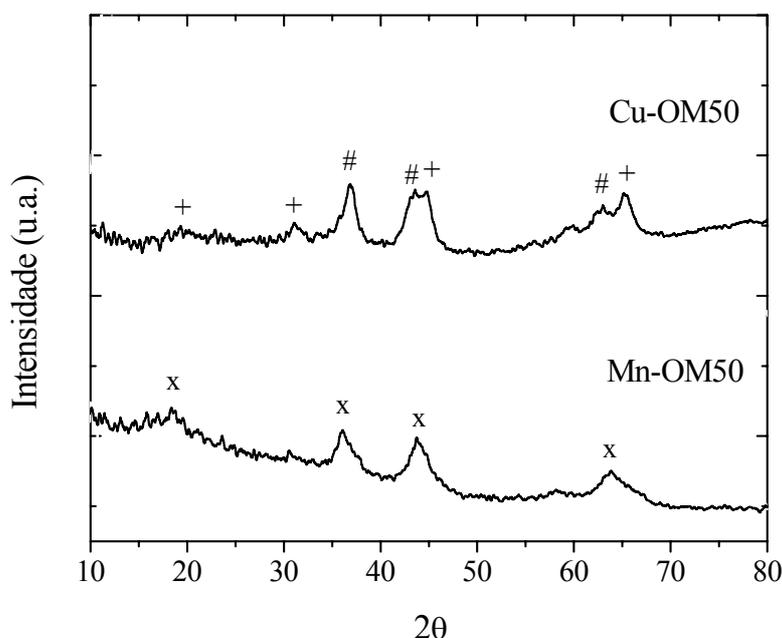


Figura 7.44: Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas Cu-OM50 e Mn-OM50.

(#) MgO-periclásio, (+) $MgAl_2O_4$, (x) espinélio de Mn, Mg, Al.

7.3.4.2 – Análise Textural

O tratamento térmico sob fluxo de ar a $750^\circ C$ promoveu um aumento significativo da área específica e do volume de mesoporos das amostras, principalmente para a amostra Mn-OM50, conforme indicado na Tabela 7.21. A análise das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ das amostras calcinadas permitiu classificá-las como do tipo IV (segundo IUPAC), indicando serem as mesmas mesoporosas, do mesmo modo que para as amostras com uma razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$.

Tabela 7.21: Características texturais dos óxidos mistos derivados da calcinação dos compostos tipo hidrotalcita precursores.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	$S_{externa}$ (m ² /g) ^a	V_{meso} (cm ³ /g) ^b
Cu-OM50	137	137	0,458
Mn-OM50	211	211	0,476

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

7.3.5 – Compostos Tipo Hidrotalcita Contendo Cu ou Mn como Precursores de Aditivos para a Remoção de SO_x

Na Tabela 7.22 são mostrados os principais resultados relativos ao estudo comparativo entre as amostras contendo Cu ou Mn com valores de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ iguais a 0,25 e 0,50. Os resultados indicaram que para um tempo de campanha de 10min, não é possível observar uma grande diferença na etapa de adsorção oxidativa do SO₂ para qualquer uma das amostras em questão. Entretanto, o aumento do teor de alumínio nas amostras influencia positivamente na etapa de regeneração do aditivo, particularmente no caso da amostra contendo manganês.

Para 4h de reação, observa-se que, para as amostras contendo cobre, a variação da razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ não influenciou a capacidade de remoção de SO_x. Por outro lado, para as amostras contendo Mn, o aumento da razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ de 0,25 para 0,50, levou a um aumento significativo na quantidade de SO_x removido, o que seria de grande interesse no caso da realização dos sucessivos ciclos de reação-regeneração, principalmente para amostras que não alcançam 100% de regeneração, quando submetidas a uma atmosfera redutora. Com relação à regeneração das amostras, observa-se uma menor porcentagem de redução do sulfato com o aumento do teor de alumínio. Como observado para a amostra Ce/OM50, para tempos de sulfatação de 4h, ocorre um bloqueio de poros, resultante da segregação da fase MgSO₄, dificultando o acesso do agente redutor.

Considerando-se que o tempo de sulfatação de 10min é mais representativo das condições de operação das UFCC, as amostras com razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$ foram selecionadas para testes subseqüentes, explorando alterações da composição da mistura reacional. Técnicas adicionais de caracterização físico-química foram empregadas, visando melhor compreender o comportamento catalítico das mesmas.

Tabela 7.22: Avaliação da composição química das amostras e do tempo de campanha no desempenho catalítico dos aditivos DeSO_x. Corrente de sulfatação: 1630ppm SO₂; 1,6%(v/v) O₂; balanço de He. Corrente de regeneração: 30%H₂/He.

Etapa	Amostra	Cu-OM25		Cu-OM50		Mn-OM25		Mn-OM50	
Adsorção oxidativa do SO ₂	Tempo (min)	10	240	10	240	10	240	10	240
	Remoção de SO ₂ (μmol/g)	3487	23167	3530	22230	2639	9080	2890	13300
Regeneração 30%H ₂ /He	SO ₂ liberado (μmol/g)	78	1432	196	1900	4,3	804	24	1303
	H ₂ S liberado (μmol/g)	3346	15596	3334	6236	705	5199	1661	3974
	Regeneração (%)	98	74	100	37	27	66	58	40

7.3.5.1 – Adsorção oxidativa do SO₂

O regenerador das UFCC é composto por uma fase fluida, rica em oxigênio e uma fase densa, na qual existe uma grande quantidade de CO proveniente da combustão parcial do coque. Além do CO, durante a etapa de regeneração do catalisador coqueificado são gerados no meio reacional NO_x (≅ 90% NO e 10%NO₂) e SO_x (≅ 90% SO₂ e 10%SO₃) [70, 86], poluentes atmosféricos que compõem a corrente de efluentes gasosos liberada durante o processo de craqueamento catalítico.

Para solucionar o problema da poluição atmosférica que seria causada pela emissão desta corrente gasosa para o meio ambiente, sem tratamento prévio, têm sido empregados aditivos DeSO_x e DeNO_x. Os aditivos DeNO_x são usados para catalisar a reação do NO_x com o CO ou com o coque e atuam na fase densa dos regeneradores. Entretanto, a presença de O₂, H₂O e SO₂, a temperaturas elevadas, causa a desativação destes catalisadores. Tem-se então, um problema desafiador: desenvolver um

catalisador multifuncional capaz de promover a redução simultânea do SO_x e do NO_x no regenerador. Desta forma, procurando-se verificar o comportamento dos melhores aditivos DeSO_x selecionados no presente trabalho, sob uma atmosfera mais semelhante aquela encontrada nas UFCC, as amostras foram submetidas a três correntes de composições distintas, visando avaliar a influência da presença de NO e CO na eficiência de remoção de SO_x .

As Figuras 7.45 e 7.46 mostram, respectivamente, os perfis de adsorção de SO_2 para as amostras Cu-OM50 e Mn-OM50.

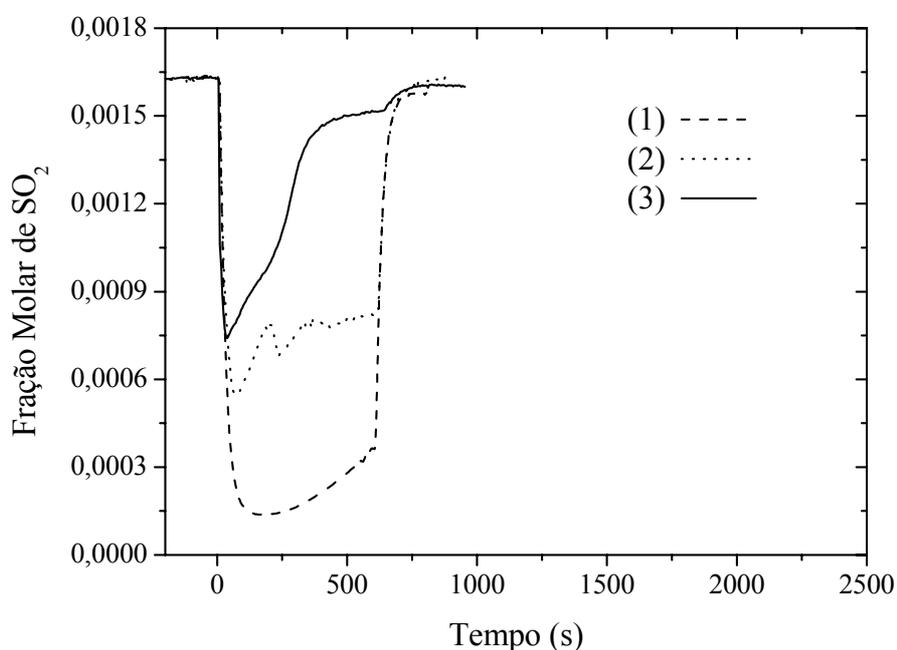


Figura 7.45: Perfis de adsorção de SO_2 para a amostra Cu-OM50. Condições de reação: 720°C , (1) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 ; (2) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 , 5%(v/v) de CO ou (3) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 , 5%(v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

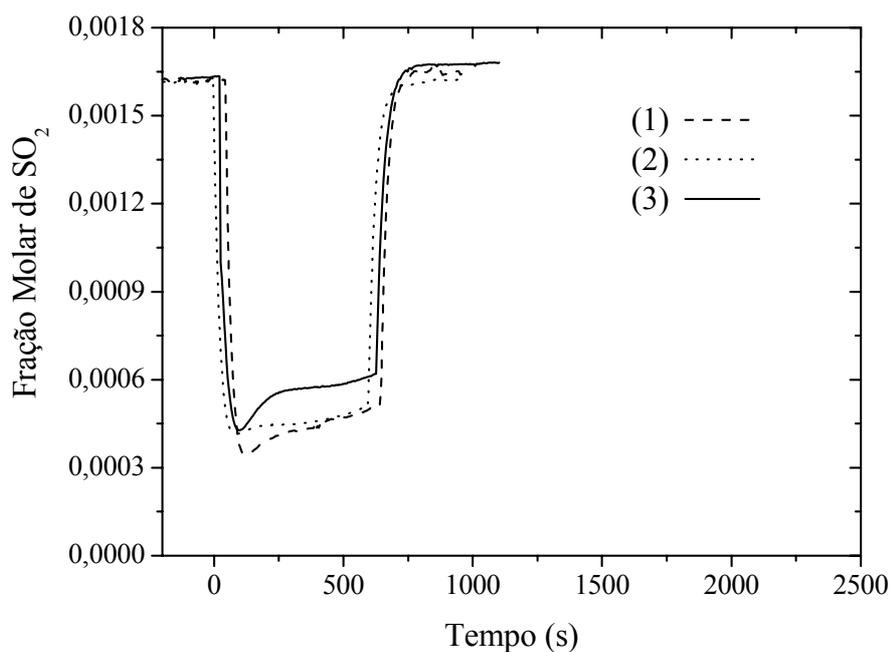


Figura 7.46: Perfis de adsorção de SO_2 para a amostra Mn-OM50. Condições de reação: 720°C , (1) 1630ppm de SO_2 , 1,6% de O_2 ; (2) 1630ppm de SO_2 , 1,6% de O_2 , 5% de CO ou (3) 1630ppm de SO_2 , 1,6% de O_2 , 5% de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

Os resultados da etapa de adsorção oxidativa do SO_x , mostrados nas Tabelas 7.23 e 7.24, indicam que, em relação ao óxido misto de Mg e Al, amostra OM50 (item 7.1.3), a eficiência de remoção de SO_x foi incrementada pela incorporação de Mn e, principalmente, de Cu na estrutura do HTLC precursor, sendo este comportamento catalítico relacionado ao caráter redox dos metais de transição isomorficamente substituídos nas amostras. A amostra OM50 foi capaz de capturar apenas $381 \mu\text{mol/g}$ de SO_2 , enquanto as amostras Cu-OM50 e Mn-OM50 consumiram, respectivamente, $3530 \mu\text{mol/g}$ e $2890 \mu\text{mol/g}$ de SO_2 para 10 minutos de reação, quantidades similares àquela encontrada para a amostra Ce/OM50 ($3165 \mu\text{mol SO}_2/\text{g}$) para um mesmo tempo de reação. Os cálculos referentes à eficiência de remoção de SO_x indicaram que aproximadamente 34% dos sítios de quimissorção presentes na amostra Mn-OM50 foram utilizados, enquanto para a amostra Cu-OM50 este número correspondeu a 38% dos sítios, quando a corrente de sulfatação era composta apenas por SO_2 e O_2 .

Estes valores de eficiência de remoção de SO_x foram calculados admitindo-se que apenas o magnésio presente no óxido misto participa da formação de sulfato (MgSO_4), durante a etapa de adsorção oxidativa do SO_x . O alumínio não foi incluído neste cálculo

em função da instabilidade térmica do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nas condições de reação. Cu e Mn também não foram incluídos neste cálculo devido ao fato das fases MnSO_4 e CuSO_4 não terem sido identificadas nos estudos de difração de raios X das amostras sulfatadas.

Tabela 7.23: Efeito da composição da corrente de sulfatação na eficiência de remoção de SO_x em 10 min de reação para a amostra Cu-OM50. Corrente de regeneração: 30% H_2 /He.

Corrente de sulfatação ^a		1	2	3
Consumo de SO_2 ($\mu\text{mol/g}$)		3530	2180	936
Regeneração (%)		100	29	39
S liberado (%)	como SO_2	5	2	0
	como H_2S	95	27	39
$X^b_{\text{global}} \text{SO}_2$ (%)		86	57	25
$X^b_{\text{global}} \text{CO}$ (%)		-	85	76
$X^b_{\text{global}} \text{NO}$ (%)		-	-	70

^a(1) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 ; (2) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 , 5%(v/v) de CO ou (3) 1630ppm de SO_2 , 1,6%(v/v) de O_2 , 5%(v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

^b $X_{\text{global}} = \mu\text{mol de } \text{SO}_2 \text{ (CO ou NO) removido} / \mu\text{mol total de } \text{SO}_2 \text{ (CO ou NO) admitido em 10min de reação}$

Tabela 7.24: Efeito da composição da corrente de sulfatação na eficiência de remoção de SO_x em 10 min de reação para a amostra Mn-OM50. Corrente de regeneração: 30% H_2 /He.

Corrente de sulfatação*		1	2	3
Consumo de SO_2 ($\mu\text{mol/g}$)		2890	2674	2642
Regeneração (%)		58	58	60
S liberado (%)	como SO_2	1	2	3
	como H_2S	57	56	57
$X_{\text{global}} \text{SO}_2$ (%)		74	72	70
$X_{\text{global}} \text{CO}$ (%)		-	22	12
$X_{\text{global}} \text{NO}$ (%)		-	-	7

* (1) 1630 ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 ; (2) 1630 ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 , 5% (v/v) de CO ou (3) 1630 ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 , 5% (v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

A comparação dos dados referentes ao consumo de SO₂ quando os catalisadores foram submetidos à corrente 1 (SO₂ + O₂) nos leva à suposição inicial de que o Cu promoveria a captura de SO_x de modo mais eficiente que o Mn. Entretanto, quando a composição da corrente do regenerador tornou-se mais próxima da condição real, observou-se que a presença de CO e, principalmente, NO na corrente de sulfatação, alterou de modo significativo a eficiência da amostra Cu-OM50 para a remoção de SO_x, como mostrado na Tabela 7.23. Ao simular as condições da fase densa do regenerador das unidades de FCC, onde a concentração de CO é muito maior do que a concentração de O₂ [85], observou-se que introduzindo-se apenas CO no sistema SO₂ + O₂, ocorreu uma redução no consumo de SO₂ e uma elevada conversão de CO. Dada a quantidade insuficiente de oxigênio para a oxidação completa de ambos os reagentes, propõe-se que a oxidação do CO tenha ocorrido preferencialmente sobre o catalisador estudado. O valor calculado da conversão de CO foi superior ao previsto pela estequiometria da reação, sugerindo que parte do consumo de CO e do SO₂ poderia estar associado à reação: $2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}$, como evidenciado pela presença de enxofre condensado na saída do reator, ou ainda à redução das espécies de Cu²⁺ existentes no catalisador, como confirmado por DRS (item 7.3.6.2).

No caso da presença de NO, este competiria com o SO₂ pelos mesmos sítios ativos, Cu²⁺ [80, 85, 86]. Desta forma, poder-se-ia especular que, em presença de NO, a reação de oxidação do SO₂ tenha ocorrido em menor extensão pelo fato dos sítios ativos catalisarem preferencialmente as transformações do NO. Deve ser destacado, ainda, que nem todo NO foi convertido a N₂. Dos 70% de NO consumidos, aproximadamente 10% corresponderam à formação de NO₂ e 90% à formação de N₂.

Assim, óxidos mistos derivados de compostos tipo HTLCs contendo Cu, Mg e Al em sua composição parecem ser aditivos DeNO_x eficientes para catalisar a reação entre NO_x e CO ou coque ($2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$) na fase densa de regenerador, sem contudo serem muito ativos para a remoção de SO_x. Este resultado difere da recomendação feita por CORMA et al.[5] ao avaliarem óxidos mistos derivados de Cu-HTLCs. Segundo estes autores, as amostras contendo cobre seriam promissoras para a remoção combinada de SO_x e NO_x. Entretanto, deve-se ressaltar que os autores [5] não estudaram a remoção simultânea destes poluentes atmosféricos. Como visto no presente trabalho, a amostra Cu-OM50 poderia ter sido considerada o melhor aditivo para a

remoção de SO_x , quando avaliada na presença de uma corrente composta apenas por SO_2 e O_2 . Entretanto, estudos subsequentes, nos quais a corrente do regenerador se fez mais próxima daquela encontrada nas UFCC, indicaram que as considerações feitas por CORMA e colaboradores [5] não estariam corretas, pois a eficiência de remoção de SO_x da amostra contendo cobre é extremamente influenciada pela presença de CO e principalmente de NO_x .

WEN et al. [80, 86] também avaliaram óxidos mistos derivados de HTLCs nos quais o Mg foi substituído por Cu na remoção simultânea de SO_x e NO_x . Embora os autores tenham empregado condições que simulam a fase densa dos regeneradores das UFCC (corrente composta por SO_2 , NO, CO e O_2), as condições de reação e as técnicas empregadas para a avaliação do desempenho catalítico dos aditivos são diferentes daquelas usadas no presente trabalho, de modo que os resultados obtidos não podem ser diretamente comparados entre si. Além disso, o enfoque do trabalho de WEN et al. [80, 86] está voltado para a remoção de NO_x , de modo que os autores apenas concluem que a adição de SO_2 à carga causa um rápido envenenamento do aditivo contendo Cu, já que ocorre um decréscimo significativo da conversão de NO sobre esta amostra, novamente dificultando maiores comparações entre os trabalhos.

Para a amostra Mn-OM50, as alterações na composição da corrente de sulfatação influenciaram de modo pouco significativo a remoção de SO_2 , como mostrado na Tabela 7.24. Constata-se assim que este catalisador caracteriza-se por ser ativo e altamente seletivo para a oxidação do SO_2 , sendo, porém, muito pouco ativo para catalisar reações envolvendo o CO e o NO. Este comportamento foi semelhante àquele apresentado pela amostra Ce/OM50 que se mostrou seletiva para a remoção de SO_x e pouco ativa para a conversão de NO a N_2 (25%) e de CO a CO_2 (19%).

7.3.5.2 – Regeneração do catalisador

A regeneração dos catalisadores sulfatados a partir da corrente de sulfatação 1 ($\text{SO}_2 + \text{O}_2$) foi estudada, buscando-se avaliar, também, o efeito da composição da corrente de regeneração (30% H_2 /He ou 30% C_3H_8 /He).

Independentemente da composição da corrente de regeneração, quando foram empregadas condições experimentais similares às condições de operação do *riser* (530°C/30min) não foi observada a regeneração dos catalisadores sulfatados. Em função disto, foram realizados testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo até 800°C, cujos resultados são apresentados nas Figuras 7.47 e 7.48, para a amostra Cu-OM50, e 7.49 e 7.50, para a amostra Mn-OM50. Os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 7.25.

Para a amostra Cu-OM50, os resultados obtidos indicaram a completa regeneração da amostra em presença da corrente de H₂/He. O H₂S foi o principal produto da redução do sulfato, sendo pequena a fração reduzida parcialmente (associada à formação de SO₂). A avaliação do perfil de redução da amostra (Figura 7.47) indica que a temperatura inicial para a liberação de H₂S foi superior a 575°C e, portanto, maior do que a temperatura de reação praticada no *riser* da unidade de FCC. A liberação do SO₂ foi simultânea à do H₂S.

Tabela 7.25: Efeito da composição da corrente de redução na regeneração do aditivo de remoção de SO_x para uma composição da corrente de sulfatação fixa e igual a 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂.

Amostra		Cu-OM50		Mn-OM50	
Corrente de redução*		1	2	1	2
Consumo de SO ₂ (μmol/g)		3530	3275	2890	2757
Regeneração (%)		100	57	58	41
S liberado (%)	como SO ₂	5	14	1	12
	como H ₂ S	95	43	57	29

*(1) 30% de H₂ em He ou (2) 30% de C₃H₈ em He.

A substituição do H₂ pelo C₃H₈ reduziu de modo significativo a regeneração do catalisador. Além disso, a análise da Figura 7.48 mostra um leve deslocamento do perfil de liberação do H₂S para temperatura mais elevada (T_{max} desloca-se de 677°C para 687°C) e um aumento da quantidade relativa de SO₂ (redução parcial do sulfato), que passou a ser liberado, em sua maior parte, a temperaturas superiores a 720°C. Estes resultados indicam ser a redução do sulfato fortemente influenciada pela composição da corrente do *riser*.

No caso da amostra Mn-OM50, na presença de H₂, a liberação de SO₂ foi relativamente menos importante do que na amostra contendo Cu e simultânea à de H₂S, que, também neste caso, foi liberado a temperatura superior àquela encontrada no *riser* das unidades de FCC (Figura 7.49). Para esta amostra, como não foi descartada a possibilidade de formação de MnSO₄, este poderia ser reduzido a sulfeto nas condições da reação, contribuindo também para a liberação de SO₂.



As análises por difração de raios X confirmaram a formação da fase MnS (alabandita) no catalisador após a etapa de redução.

A Figura 7.50 mostra que, em presença do C₃H₈, o perfil de liberação do H₂S é levemente deslocado para temperaturas maiores (T_{max} desloca-se de 643°C para 660°C). Observa-se também que o uso do C₃H₈ na corrente de regeneração aumentou a quantidade de enxofre liberado como SO₂ e deslocou a faixa de temperatura na qual ocorre a liberação deste composto para valores muito maiores (> 720°C). Tendências semelhantes foram observadas para a amostra contendo cobre.

A substituição do H₂ pelo C₃H₈ reduziu de modo menos significativo a porcentagem de regeneração da amostra Mn-OM50 (de 58 para 41%) do que a da amostra Cu-OM50 (100 para 57%), o que indicaria ser o aditivo contendo manganês em sua composição menos susceptível a alterações na composição da corrente de redução no *riser* das unidades de FCC. Além disso, deve-se levar em conta que tanto a temperatura inicial quanto a temperatura máxima de liberação de H₂S foram menores do que aquelas observadas para a amostra Cu-OM50, independentemente da atmosfera de redução estudada.

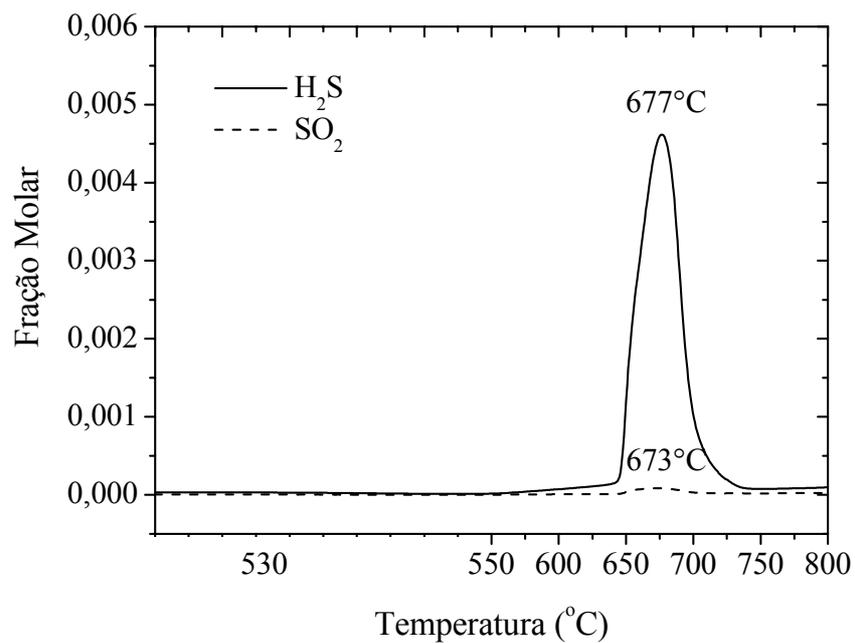


Figura 7.47: Perfil de redução da amostra Cu-OM50. 30% de H_2 em He; taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

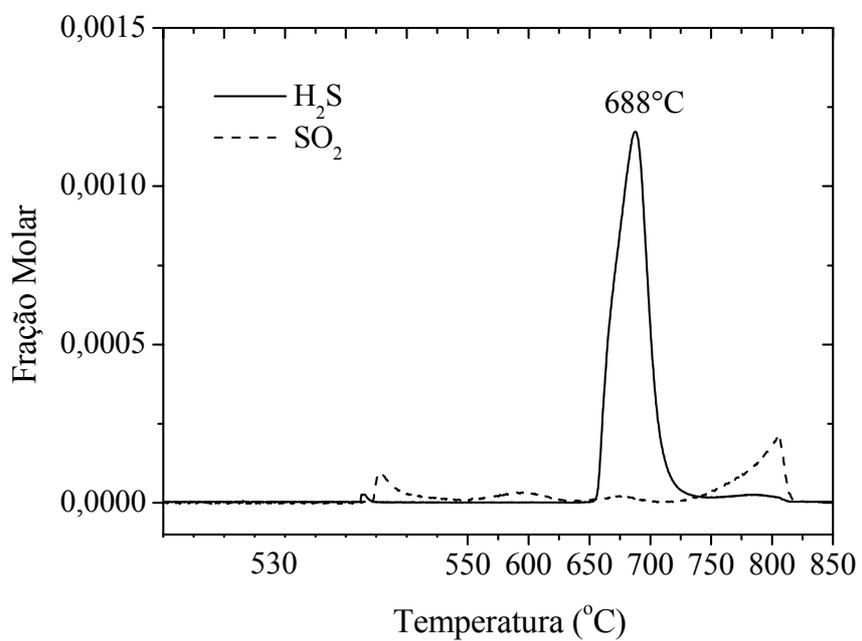


Figura 7.48: Perfil de redução da amostra Cu-OM50. 30% de C_3H_8 em He; taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A avaliação global dos resultados indica que o propano é um redutor menos eficiente que o hidrogênio, dados os menores níveis de redução observados para os dois catalisadores e também a maior liberação de SO_x , indesejável nesta etapa do processo. Tendências similares foram observadas para o catalisador de CeO_2 impregnado em óxido misto de Mg e Al ($\text{Al}/(\text{Mg}+\text{Al}) = 0,50$).

Além disso, a diferença observada entre os catalisadores com relação aos níveis de redução alcançados, concorda com a proposta de KIM e JUSKELIS [6] de que a regeneração do catalisador seria determinada não apenas pela natureza da corrente de redução, como também pela composição do mesmo, mas discorda do mecanismo proposto pelos mesmos autores, no qual a redução do S^{6+} a S^{2-} seria uma reação consecutiva, uma vez que o uso de C_3H_8 como agente redutor deslocou para valores muito maiores a faixa de temperatura na qual ocorre a liberação de SO_2 , tornado possível observar claramente a presença deste composto após a liberação de H_2S .

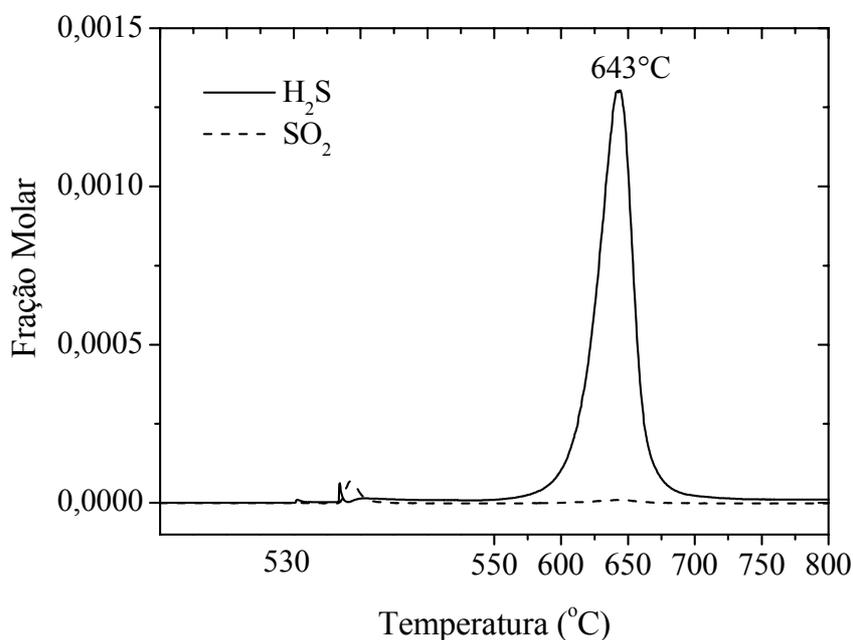


Figura 7.49. Perfil de redução da amostra Mn-OM50. 30% de H_2 em He; taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

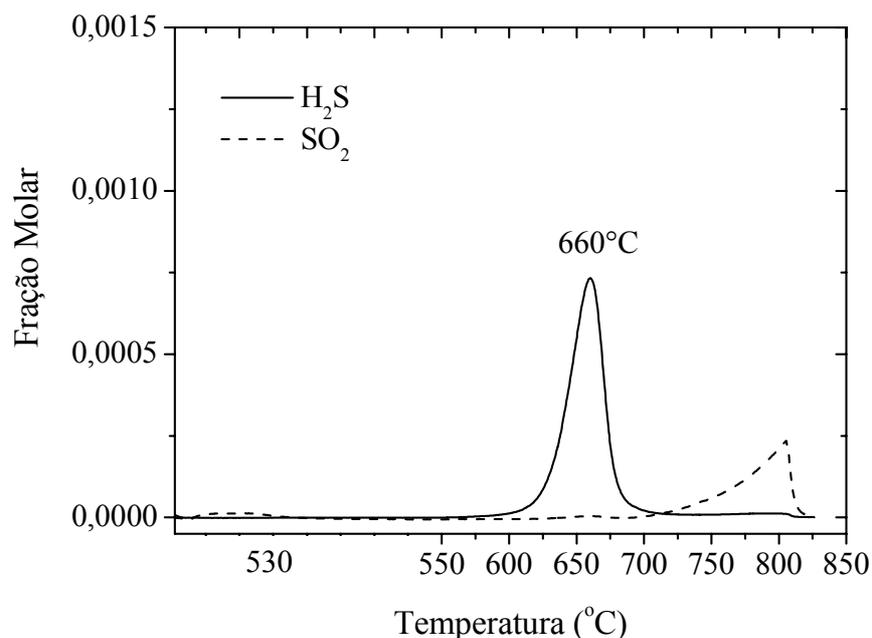


Figura 7.50: Perfil de redução da amostra Mn-OM50. 30% de C₃H₈ em He; taxa de aquecimento de 10°C/min.

7.3.6 – Caracterizações Físico-Químicas das Amostras Cu-OM50 e Mn-OM50 Após as Etapas de Adsorção Oxidativa do SO₂ e Regeneração sob Atmosfera de H₂.

Buscando-se compreender melhor o desempenho catalítico das amostras Cu-OM50 e Mn-OM50, elas foram caracterizadas por difração de raios X e por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível (UV-VIS-DRS) antes e após a etapa de sulfatação e após a redução, objetivando-se avaliar as fases formadas durante essas etapas, bem como os estados de oxidação dos componentes redox envolvidos no processo. Além disso, a adsorção/dessorção de CO e NO nos sítios ativos foi acompanhada por espectroscopia por refletância difusa na região do infravermelho (DRIFTS), buscando informações acerca das diferenças de seletividade em relação à remoção de SO_x observadas para as duas amostras estudadas, quando em presença das correntes de SO₂/O₂, SO₂/CO/O₂ e SO₂/CO/NO/O₂.

7.3.6.1 – Análises por Difração de Raios X

A análise por difração de raios X da amostra Mn-OM50 após a etapa de sulfatação indicou a formação da fase MgSO_4 , o consumo do espinélio de Mn, Mg, Al e a segregação da fase MgAl_2O_4 . Para a amostra regenerada sob atmosfera de $30\%\text{H}_2/\text{He}$, confirmou-se a formação da fase MnS (alabandita), sendo possível observar que a estrutura tipo espinélio Mn-Mg-Al não foi recuperada, ocorrendo alterações estruturais que levaram à formação da fase MgO, com estrutura do tipo periclásio, e do espinélio MgAl_2O_4 , conforme indicado na Figura 7.51. A formação da fase alabandita justificaria a menor porcentagem de regeneração da amostra Mn-OM50, quando comparada com amostra Cu-OM50.

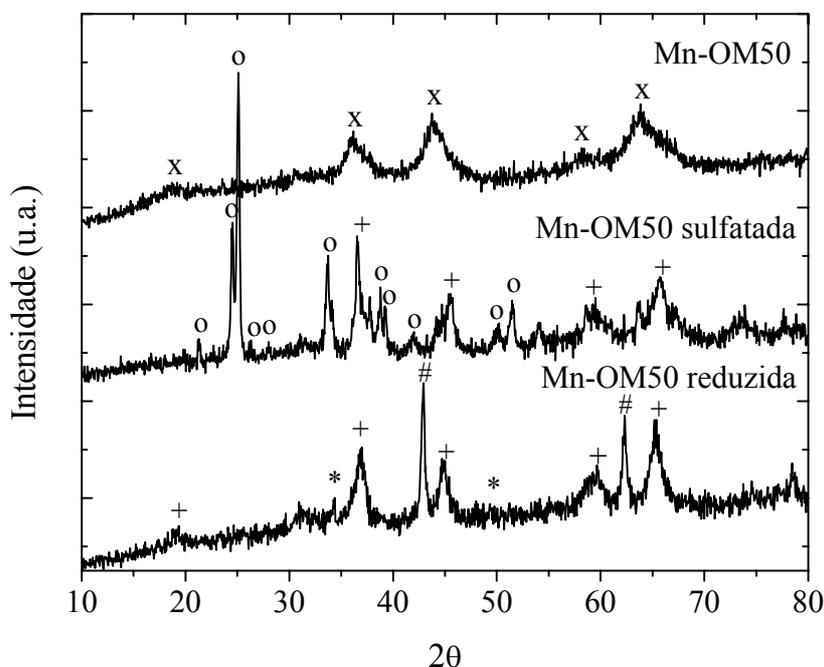


Figura 7.51: Análise de difração de raios X da amostra Mn-OM50 calcinada, sulfatada (1630ppm de SO_2 , $1,6\%\text{O}_2$ e balanço de He) e regenerada ($30\%\text{H}_2/\text{He}$). (x) espinélio de Mn, Mg, Al; (+) MgAl_2O_4 ; (o) MgSO_4 ; (#) MgO-periclásio; (*) MnS.

No caso do aditivo Cu-OM50, a etapa de sulfatação levou ao consumo da fase MgO-periclásio e à formação da fase MgSO_4 . O espinélio, MgAl_2O_4 , permaneceu aparentemente inalterado, sendo estes resultados similares àqueles encontrados para a amostra Ce/OM50. Após a etapa de redução sob atmosfera de H_2 (Figura 7.52) não

foram detectadas fases contendo enxofre em sua composição, indicando ter sido o mesmo completamente liberado como H_2S e SO_2 , justificando assim, o melhor desempenho desta amostra durante a etapa de regeneração.

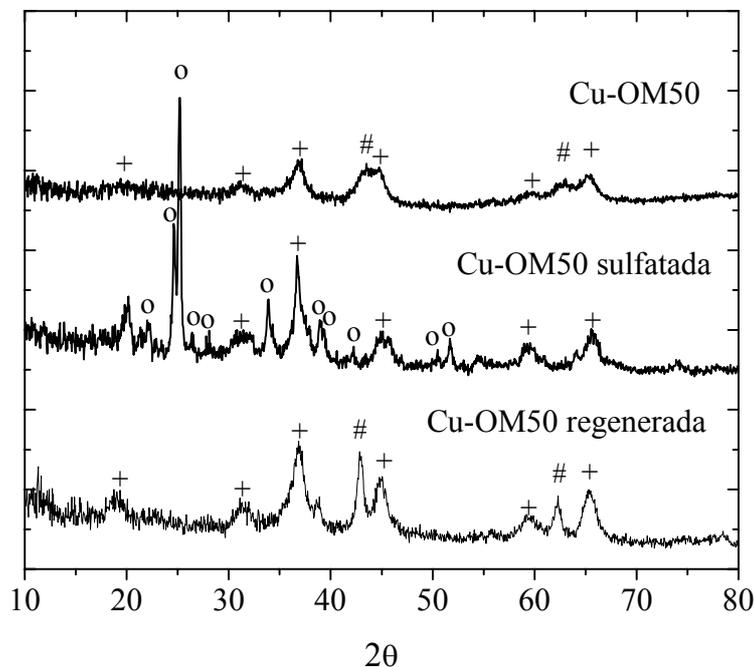


Figura 7.52: Análise de difração de raios X da amostra Cu-OM50 calcinada, sulfatada (1630ppm de SO_2 , 1,6% O_2 e balanço de He) e regenerada (30% H_2/He).

(+) $MgAl_2O_4$; (#) MgO-periclásio; (o) $MgSO_4$.

7.3.6.2 – Espectroscopia por Refletância Difusa na região do UV-visível

A Figura 7.53 apresenta espectros de refletância difusa na região do UV-visível da amostra Mn-OM50 antes a após a etapa de sulfatação e após a redução do aditivo sulfatado. A análise dos mesmos fornece informações a respeito do estado de oxidação do manganês e do seu ambiente químico, uma vez que as transições d-d das espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} têm associadas bandas identificadas na região do UV-visível [95-100], enquanto aquelas devido aos íons Mn^{2+} são, em princípio, proibidas por spin e por orbital, sendo, como consequência, mais fracas [97]. Por outro lado, as bandas associadas à transferência de carga para as espécies Mn^{2+} e Mn^{3+} são intensas e aparecem na região entre 200 – 300nm [95].

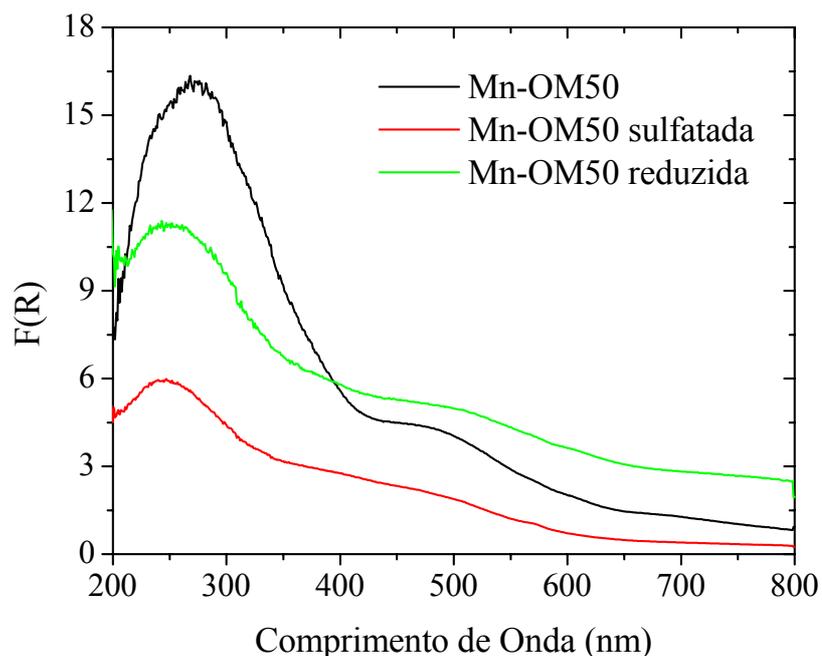


Figura 7.53: Espectro na região do UV-visível da amostra Mn-OM50.

Com base nos dados da literatura, considerando os vários estados de oxidação possíveis do Mn (+2, +3, +4) e lembrando que a espécie MnO_2 não é estável acima de 500°C [101], pode-se concluir que é muito improvável que Mn^{4+} esteja presente nos sólidos preparados e/ou tratados a temperaturas elevadas (calcinação a 750°C). Os íons Mn^{2+} , devido à sua estrutura eletrônica d^5 , apresentam, como já mencionado anteriormente, bandas de transição d-d proibidas por spin e por conseguinte, fracas [102, 103]. Portanto, os íons Mn^{3+} são os únicos que podem estar relacionados à banda observada em 470-480 nm, correspondente à única transição d-d permitida para uma configuração eletrônica d^4 . A banda em 270 nm pode ser atribuída a uma banda de transferência de carga entre o O^{2-} e o cátion Mn^{2+} (do orbital p do ligante para o orbital d do metal, LMCT), devido à sua posição (região de energia elevada) e à sua intensidade (F(R)).

Estes resultados indicariam que o Mn substituiu isomorficamente não só o Mg, conforme esperado, mas também o Al, na estrutura dos compostos obtidos a partir da calcinação dos HTLCs precursores. Poder-se-ia especular, ainda, que o decréscimo na intensidade da banda relativa ao Mn^{3+} , para a amostra sulfatada, estaria relacionado à redução do Mn^{3+} a Mn^{2+} com a formação de sulfato de manganês, que embora não tenha sido

identificado por análise de difração de raios X, parece estar presente na amostra sulfatada, uma vez que a regeneração desta leva à formação de MnS, o qual é produto da redução do MnSO₄ em presença de H₂. A formação de MnS (confirmada pela análise de difração de raios X) também explicaria a menor intensidade da banda relativa ao Mn³⁺, observada para o espectro na região do UV-Visível da amostra regenerada. Estes resultados confirmam o papel redox do Mn no aditivo de remoção de SO_x.

Assim como observado para as amostras contendo manganês, a espectroscopia no UV-visível da amostra Cu-OM50, cujos espectros são mostrados na Figura 7.54, pode fornecer informações importantes acerca do estado de oxidação e do ambiente químico do cobre.

A hidrotalcita original apresenta um pico bem definido a 230 nm que pode ser atribuído a uma banda de transferência de carga (O₂⁻→Cu⁺) [104]. A presença de cobre (I) concorda com os resultados de DRIFTS (item 7.3.6.3). Bandas menos intensas, relacionadas a transições d-d podem ser observadas em 700, 890 e 1460 nm. As duas bandas iniciais podem ser atribuídas a presença de Cu⁺² (d⁹) em ambiente octaédrico [105, 106], enquanto que a banda entre 1300 e 1600 nm pode ser atribuída a cobre em coordenação tetraédrica [106].

Após a calcinação, pode-se observar um deslocamento da banda de transferência de carga para 250 nm, atribuído à oxidação de parte do Cu(I) a Cu(II). O aumento da intensidade (F(R)) pode ser explicado pela maior interação dos átomos de oxigênio presentes no material com o cobre, fato propiciado pela decomposição do hidroxicarbonato presente no material original. Observa-se, também, o aparecimento de um ombro em torno de 360 nm, possivelmente associado à formação de uma estrutura tipo espinélio contendo cobre (II) em sua composição [107]. A presença de uma fase com estrutura do tipo espinélio na amostra Cu-OM50 foi evidenciada por DRX, embora sem indicar a presença do cobre na composição do mesmo.

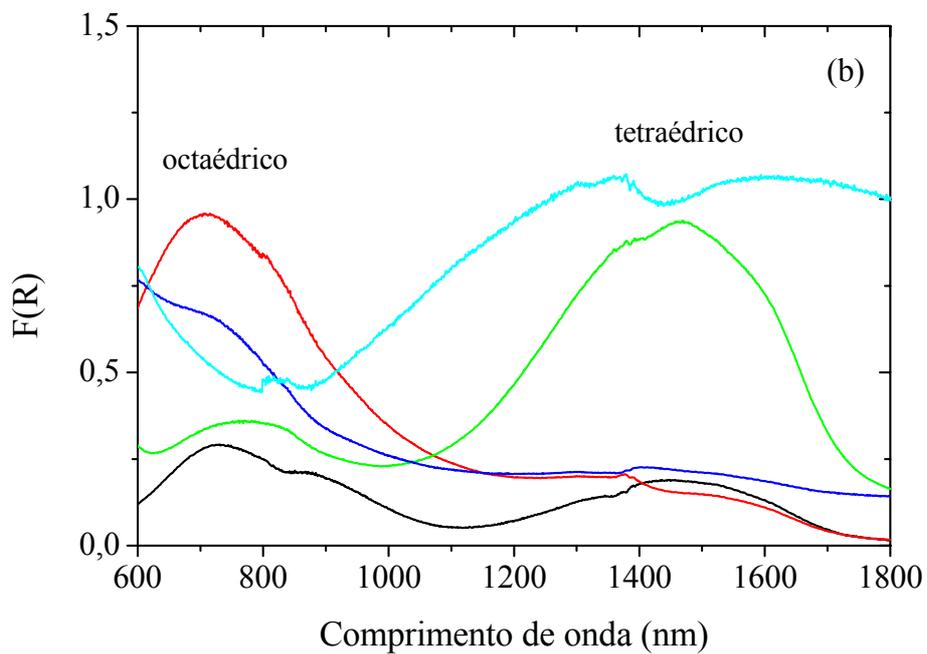
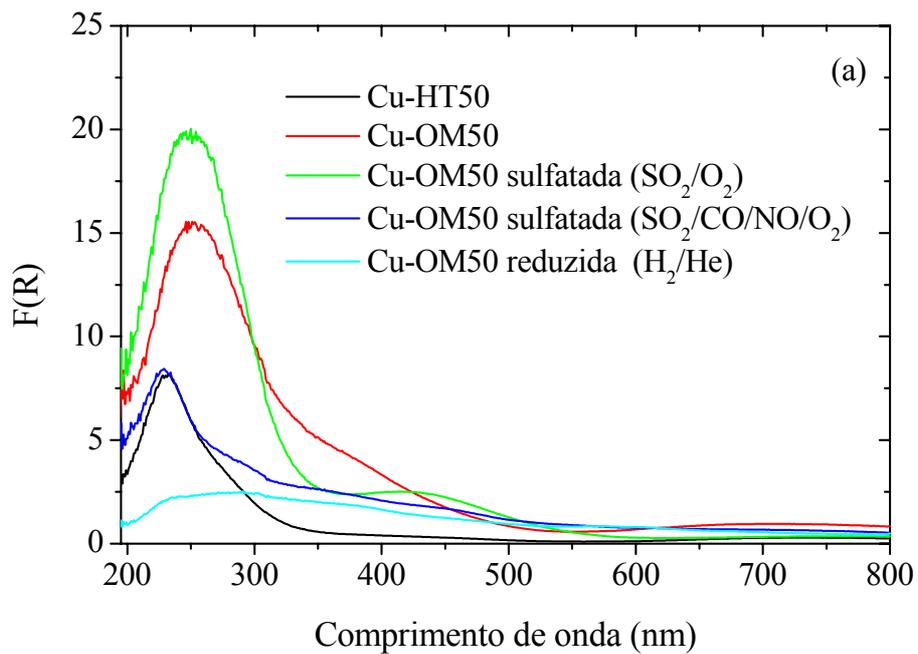


Figura 7.54: Espectro na região do UV-visível da amostra Cu-OM50. (a) região de 200 a 800nm; (b) região compreendida entre 600 e 1800nm.

A sulfatação da amostra em corrente de SO_2/O_2 promoveu o surgimento de uma banda em 413 nm, também atribuída à transferência de carga. Esta banda em maior comprimento de onda pode ser explicada pela presença de um ambiente eletrônico distinto do observado para a amostra calcinada [107], devido à presença de átomos de enxofre provenientes da sulfatação. O pico em 250 nm indica que nesta condição temos predominância de cobre divalente (embora não se possa excluir a presença de cobre (I)). As bandas menos intensas em torno de 700 e 1400 nm são devidas à presença de cobre em ambiente octaédrico e em ambiente tetraédrico, respectivamente. Neste caso, observa-se predominância das espécies tetraédricas sobre as octaédricas (espinélio).

A amostra submetida a sulfatação em presença de CO e NO, além do SO_x e do O_2 , não apresentou a banda em 413 nm, confirmando o menor grau de sulfatação desta amostra. O deslocamento da banda de transferência de carga novamente para 230 nm indica que parte do cobre presente foi reduzido na presença do CO e do NO. A banda relacionada ao cobre tetraédrico permaneceu pequena em comparação com a amostra sulfatada sem CO e NO, sugerindo que esta esteja relacionada com espécies de cobre formadas após a sulfatação.

Estes resultados sugerem que o cobre octaédrico está relacionado ao cobre dissolvido no espinélio, enquanto que o cobre tetraédrico está relacionado à etapa de sulfatação (não se pode descartar o fato de já se ter observado pequena quantidade mesmo antes da calcinação da hidrotalcita).

Após a amostra sulfatada em presença de SO_x e O_2 ser submetida à redução em condições que simulam aquelas encontradas no *riser* das UFCC, foi observado um decréscimo significativo de $F(R)$ na região relacionada à transferência de carga. Este decréscimo pode ser atribuído à redução de parte do cobre presente a cobre metálico. A não observação por DRX sugere que as partículas de cobre metálico formadas podem apresentar tamanho de partícula abaixo do limite de detecção da técnica. Embora tenha sido observado decréscimo em $F(R)$, ondulações em torno de 230 nm e em torno de 360 nm foram observadas, as primeiras sugerindo a presença de cobre (I) ($\text{O}_2^- \rightarrow \text{Cu}^+$) [102] e a segunda, atribuída à formação de uma estrutura tipo espinélio [107], concordando com os resultados de DRX. Observou-se também que o cobre presente nesta etapa se

mantém predominantemente em coordenação tetraédrica, como foi observado na amostra submetida a sulfatação em presença de SO_x e oxigênio.

7.3.6.3 – Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do Infravermelho

A análise comparativa das amostras contendo Cu e Mn indicou ser a amostra Mn-OM50 mais efetiva na remoção de SO_x do que a amostra Cu-OM50, quando estas foram submetidas a uma corrente de sulfatação composta por SO₂, CO, NO e O₂. A amostra contendo Mn mostrou-se altamente seletiva para a remoção de SO_x, não sendo ativa para a conversão de CO em CO₂ e de NO em N₂. Visando melhor compreender as tendências observadas, foram obtidos espectros de refletância difusa na região do infravermelho com adsorção de CO e NO, a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que a amostra contendo manganês adsorve apenas fracamente as espécies CO ou NO, conforme mostrado nas Figuras 7.55 e 7.57, justificando os resultados obtidos para a etapa de adsorção oxidativa.

A adsorção de CO sobre a amostra Mn-OM50 levou ao aparecimento de uma banda a 2358cm⁻¹ atribuída ao modo de vibração ν_3 do CO₂ fisicamente adsorvido, linearmente ligado ao cátion por interação do tipo dipolo induzido [108]. A presença dessa banda é um indicativo da formação de CO₂ durante a adsorção de CO sobre o cátion do metal de transição. As bandas a 2183cm⁻¹ e 2119cm⁻¹ estão relacionadas à formação de bicarbonilas ($\nu_s(\text{CO})$ e $\nu_{as}(\text{CO})$) [108]. As bandas na região de 1700 a 1000cm⁻¹ foram atribuídas a espécies carbonatadas monodentadas (1323 cm⁻¹) e bidentadas (1226, 1562 e 1674cm⁻¹) [109, 110].

Após a adsorção de CO, a amostra foi submetida a fluxo de He a 25°C, com a finalidade de explorar o comportamento das espécies Mn e CO sobre a superfície do catalisador. Após fluxo de He a 25°C, as bandas relativas às carbonilas desapareceram, enquanto a banda a 2358cm⁻¹, atribuída à formação do CO₂, permaneceu inalterada, desaparecendo completamente apenas a 200°C.

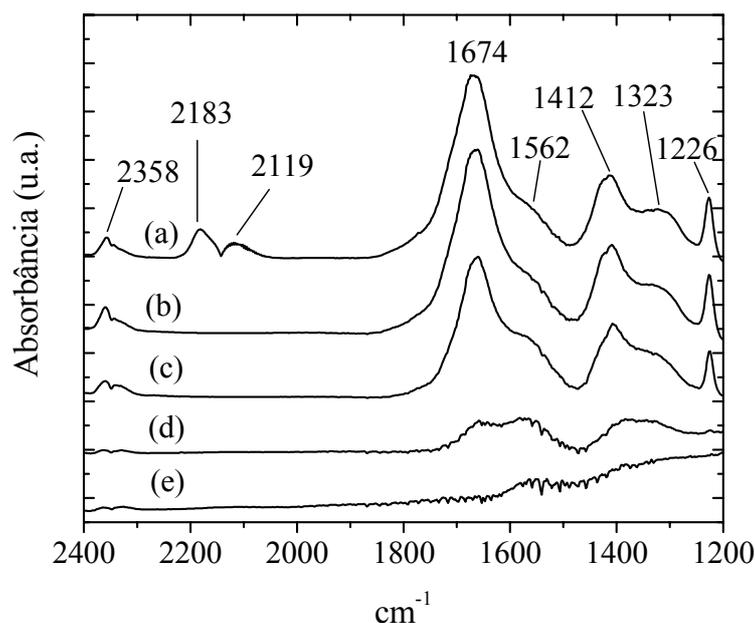


Figura 7.55: Espectro de infravermelho da adsorção de CO sobre a amostra Mn-OM50 tratada sob fluxo de O_2/He a $500^\circ C$. (a) adsorção de CO a temperatura ambiente; tratamento sob fluxo de He a (b) temperatura ambiente; (c) $100^\circ C$; (d) $200^\circ C$; (e) $300^\circ C$.

Para a amostra contendo Cu em sua composição (Figura 7.56), foi observado o aparecimento de uma banda intensa em 2112 cm^{-1} atribuída a CO ligado a Cu^+ (modo ν_{as} das espécies $Cu^+(CO)_2$) [85, 111-114]. Após subsequente tratamento sob fluxo de He, a banda a 2112 cm^{-1} diminuiu de intensidade. SCARANO et al. [115] sugeriram que espécies $Cu^+(CO)_2$ são produzidas durante a adsorção de CO a baixas temperaturas sobre Cu/SiO_2 e propuseram que a banda em aproximadamente 2160 cm^{-1} corresponderia ao estiramento simétrico e a banda em torno de 2115 cm^{-1} estaria relacionada ao estiramento assimétrico das espécies $Cu^+(CO)_2$. Resultados semelhantes foram relatados por VENKOV e colaboradores [111] ao estudar a adsorção de CO no sistema Cu/TiO_2 . Novamente as bandas na faixa de 1000 a 1700 cm^{-1} foram atribuídas a formação de espécies carbonatadas [67, 109].

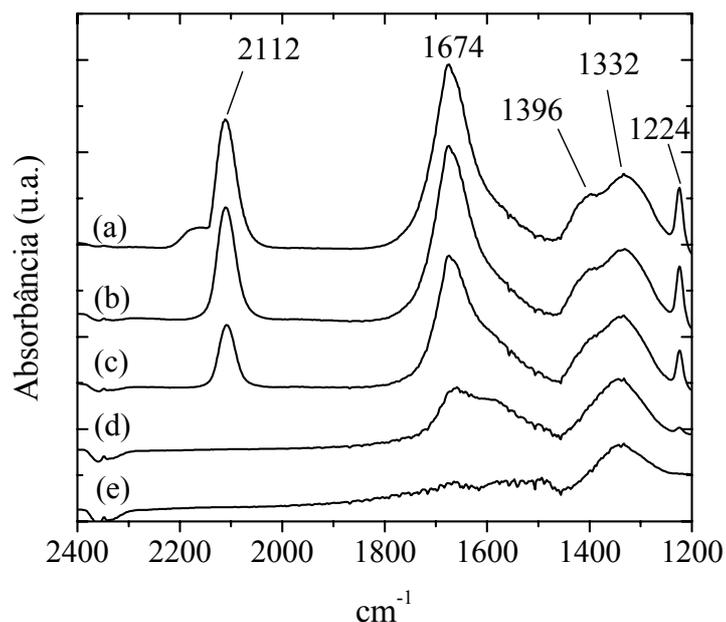


Figura 7.56: Espectro de infravermelho da adsorção de CO sobre a amostra Cu-OM50 tratada sob fluxo de O₂/He a 500°C. (a) adsorção de CO a temperatura ambiente; tratamento sob fluxo de He a (b) temperatura ambiente; (c) 100°C; (d) 200°C; (e) 300°C.

As Figuras 7.57 e 7.58 mostram os resultados relativos a interação de NO sobre as amostras Mn-OM50 e Cu-OM50, respectivamente.

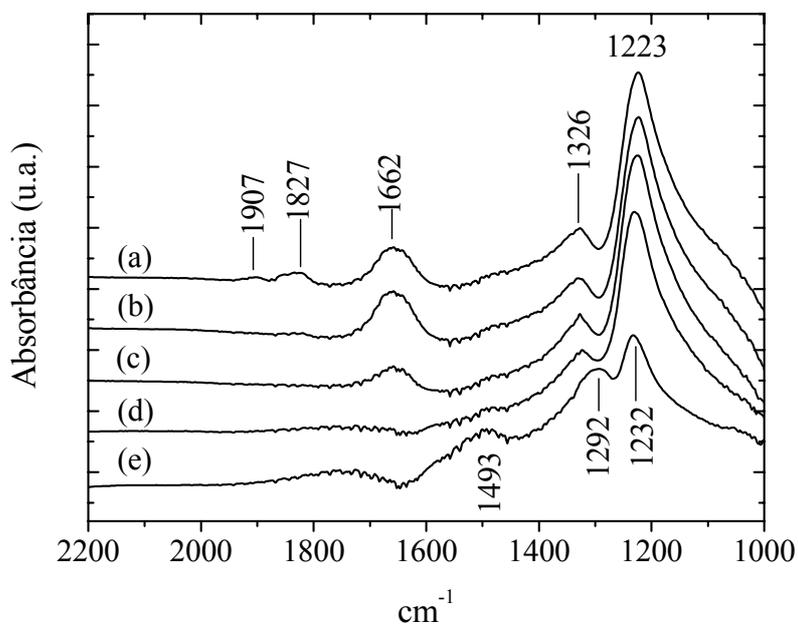


Figura 7.57: Espectro de infravermelho da adsorção de NO sobre a amostra Mn-OM50 tratada sob fluxo de O₂/He a 500°C. (a) adsorção de NO a temperatura ambiente; tratamento sob fluxo de He (b) a temperatura ambiente; (c) 100°C; (d) 200°C; (e) 300°C.

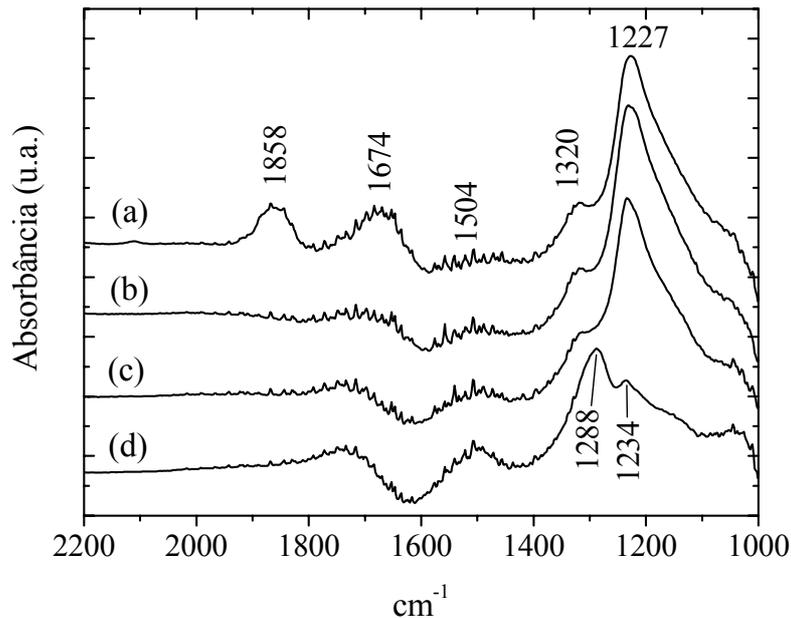


Figura 7.58: Espectro de infravermelho da adsorção de NO sobre a amostra Cu-OM50 tratada sob fluxo de O₂/He a 500°C. (a) adsorção de NO a temperatura ambiente; tratamento sob fluxo de He a (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C.

A adsorção de NO, a temperatura ambiente, sobre a amostra Mn-OM50 gerou duas bandas na região de 1000-1650cm⁻¹, atribuída às frequências de estiramento vibracional de espécies NO₃⁻ e NO₂⁻ e a formação de três tipos de complexos metal-NO_x. A banda a 1907cm⁻¹ foi atribuída a formação de espécies dinitrosil (Mn-(NO)₂) [108] e as bandas em 1827cm⁻¹ e 1662cm⁻¹ a ligações coordenadas (Mn:NO) e covalentes (Mn – N = O), respectivamente [109]. Com o aumento da temperatura, observa-se um decréscimo da intensidade das bandas relativas aos complexos metal-NO_x, indicando uma adsorção fraca. Um comportamento semelhante foi apresentado pela amostra Cu-OM50, onde as bandas em 1858cm⁻¹ e 1674cm⁻¹ foram atribuídas, respectivamente, a formação de ligações coordenada e covalente e a região do espectro entre 1000-1650cm⁻¹ foi relacionada à formação de nitratos e nitritos. Novamente, o tratamento térmico levou ao desaparecimento das bandas relativas à formação dos complexos metálicos. Entretanto, as bandas atribuídas à formação dos complexos metal-NO_x foram mais estáveis no caso da amostra Cu-OM50 do que para a amostra contendo Mn, para a qual estas bandas desapareceram completamente após tratamento sob fluxo de He a 100°C. Estes resultados estão de acordo com o mau desempenho da amostra Mn-OM50 na remoção de NO_x.

8. Conclusões

Na primeira etapa do trabalho, foram estudados óxidos mistos/espínélios de magnésio e alumínio derivados de compostos tipo hidrotalcita, com razões $Al/(Al+Mg) = 0,25, 0,50$ e $0,75$, impregnados com cério, procurando-se correlacionar a influência da razão $Al/(Mg + Al)$ sobre as características físico-químicas destes catalisadores e seu desempenho catalítico na remoção de SO_x da corrente de efluentes das UFCC.

A natureza das fases presentes na forma ativa dos catalisadores foi afetada pela razão $Al/(Al + Mg)$ do precursor. Deste modo, no caso do catalisador Ce/OM25, foi identificada a presença das fases CeO_2 e MgO-periclásio, na qual encontrava-se disperso o óxido de alumínio. Para o Ce/OM50, as fases CeO_2 e MgO-periclásio coexistiam com uma fase $MgAl_2O_4$ –espínélio, enquanto que no caso do Ce/OM75 apenas as fases CeO_2 e $MgAl_2O_4$ –espínélio foram detectadas.

A avaliação da etapa de adsorção oxidativa do SO_2 indicou que tanto a fase MgO-periclásio como o espínélio $MgAl_2O_4$ foram ativos para a captura do SO_x . Na etapa de redução, para os aditivos impregnados com cério, foi possível observar a presença de dois picos distintos durante a liberação de H_2S , confirmando a existência de diferentes espécies de sulfato que se formariam a partir da fase MgO (amostra Ce/OM25), da fase $MgAl_2O_4$ (amostra Ce/OM75) ou de ambas (amostra Ce/OM50). Além disso, foi visto que a evolução de SO_2 diminuiu com o aumento do teor de alumínio, ou seja, com o aumento da importância relativa da fase espínélio na amostra. Para as espécies que são reduzidas liberando H_2S , os resultados demonstraram que elas foram formadas tanto a partir da fase MgO-periclásio, quanto da fase espínélio. A temperatura inicial para a liberação de H_2S diminuiu com o aumento do teor de alumínio, confirmando que os sulfatos formados a partir do espínélio são mais facilmente redutíveis do que aqueles formados a partir do óxido de magnésio.

A avaliação do desempenho catalítico dos aditivos derivados de compostos tipo hidrotalcita, com razões $Al/(Al+Mg) = 0,25, 0,50$ e $0,75$, impregnados com céria, indicou que a amostra Ce/OM50 apresentou a melhor performance dentre os três aditivos estudados. Este resultado reflete um balanço ótimo entre as propriedades

básicas responsáveis pela eficiência de remoção de SO_x , associada ao MgO , e a capacidade de regeneração relacionada à presença da fase espinélio.

Com relação ao papel desempenhado pelo CeO_2 no processo reacional, os resultados obtidos pelas análises de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X suportaram a hipótese de que não há formação significativa de sulfato de alumínio ou de sulfato de cério, sendo o papel deste último apenas de promotor redox.

Na segunda parte do trabalho, foi comparado o desempenho de óxidos mistos de Mg e Al derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo em sua composição um metal de transição com características redox. A presença do óxido deste metal na forma cataliticamente ativa (precursor calcinado) facilitaria a oxidação do SO_2 a SO_3 no regenerador, bem como a recuperação do óxido básico no *riser*. Foram testados, então, catalisadores com diferentes metais de transição (Cu, Co, Mn, Zn, Ni, Cr e Fe), introduzidos no precursor por coprecipitação. Eles foram comparados com relação à quantidade de SO_2 removido por grama de catalisador (etapa de captura do SO_x), tendo sido observado serem as amostras contendo cobre (Cu-OM25) ou manganês (Mn-OM25) as mais promissoras para a remoção de SO_x em corrente de efluentes nas unidades de FCC.

Este fato, associado aos resultados obtidos na primeira parte do trabalho, que indicaram que, no caso de aditivos a base de óxidos mistos/espinélios de Mg e Al, o melhor desempenho catalítico estaria relacionado à razão molar $\text{Al}^{3+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}) = 0,50$, levou ao estudo de aditivos a base de óxidos mistos/espinélios de Mg e Al contendo também Cu ou Mn na sua composição e uma razão molar $\text{Al}/(\text{M}^{2+} + \text{Al})$ igual a 0,50 (amostras Cu-OM50 e Mn-OM50).

A comparação da quantidade de SO_x capturado pelos aditivos Cu-OM50 e Mn-OM50 quando submetidos à corrente composta apenas por $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ por 10 min (3530 $\mu\text{mol/g}$ para o Cu-OM50 e 2890 $\mu\text{mol/g}$ para o Mn-OM50), levou à suposição inicial de que a presença do cobre promoveria a captura de SO_x de modo mais eficiente que a presença do manganês ou até mesmo da céria (3165 $\mu\text{mol SO}_2/\text{g}$ para a amostra Ce/OM50).

Entretanto, ao simular-se as condições da fase densa do regenerador das unidades de FCC, onde a concentração de CO é muito maior do que a concentração de O₂, observou-se que, introduzindo-se CO no sistema SO₂ + O₂, ocorreu uma redução no consumo de SO₂ e uma elevada conversão de CO, no caso da amostra Cu-OM50. Em função da quantidade insuficiente de oxigênio para a oxidação completa de ambos os reagentes, e do valor de conversão de CO superior ao previsto pela estequiometria da reação, sugere-se que parte do consumo de CO e do SO₂ possa estar associado à reação: $2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}$, como evidenciado pela presença de enxofre condensado na saída do reator, ou ainda à redução das espécies de Cu²⁺ existentes no catalisador, fato confirmado pelas análises de DRS. No caso da presença de NO na corrente de reação, este competiria com o SO₂ pelos mesmos sítios ativos, Cu²⁺, de modo que, em presença de NO, a reação de oxidação do SO₂ ocorreu em menor extensão pelo fato dos sítios ativos catalisarem preferencialmente as transformações do NO.

Assim, óxidos mistos derivados de compostos tipo HTLCs contendo Cu, Mg e Al em sua composição parecem ser aditivos DeNO_x eficientes para catalisar a reação entre NO_x e CO ou coque ($2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$) na fase densa de regenerador, sem contudo serem muito ativos para a remoção de SO_x.

A amostra Mn-OM50 caracterizou-se por ser seletiva para a oxidação do SO₂, uma vez que as alterações na composição da corrente de sulfatação influenciaram de modo pouco significativo a remoção do mesmo.

As análises por espectrometria de refletância difusa na região do infravermelho com adsorção de CO e NO, a temperatura ambiente, indicaram que, diferentemente da amostra Cu-OM50, a amostra contendo manganês adsorve apenas fracamente as espécies CO ou NO, justificando os resultados obtidos na etapa de adsorção oxidativa.

Para a etapa de regeneração, independentemente da composição da corrente de regeneração, não foi observada a regeneração dos aditivos sulfatados quando foram empregadas condições experimentais similares às condições de operação do *riser* (530°C/30min). Por outro lado, os resultados dos testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo até 800°C, indicaram, no caso da amostra Cu-OM50, a completa regeneração da mesma em presença da corrente de H₂/He, sendo o H₂S o principal produto da

redução do sulfato. No caso da amostra Mn-OM50, na presença de H₂, a porcentagem de regeneração (58%) foi inferior aquela encontrada para a amostra Cu-OM50. Para esta amostra, como não foi descartada a possibilidade de formação de MnSO₄, este poderia ter sido reduzido a sulfeto nas condições da reação. A formação da fase alabandita (MnS), confirmada por análise de DRX, justificaria, então, a menor porcentagem de regeneração da amostra Mn-OM50, quando comparada com amostra Cu-OM50.

O estudo da influência da composição da corrente de redução sobre o desempenho catalítico dos aditivos DeSO_x, indicou que o propano é um redutor menos eficiente que o hidrogênio, dados os menores níveis de redução observados e a maior liberação de SO_x, indesejável nesta etapa do processo. Tendências similares foram observadas para o catalisador Ce/OM50. Foi observado, porém, que este efeito foi menos significativo na amostra Mn-OM50 (de 58 para 41%) do que nas amostras Ce/OM50 (de 100 para 46%) e Cu-OM50 (100 para 57%), o que indica ser o aditivo contendo manganês em sua composição menos susceptível a alterações na composição da corrente de redução no *riser* das unidades de FCC.

9. Sugestões

Visando dar continuidade às pesquisas no tema do presente trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões:

- impregnar os catalisadores Mn-OM50 e Cu-OM50 com céria, uma vez que, embora a amostra Ce/OM50 tenha mostrado o melhor desempenho para a remoção de SO_x, não foi efetiva como aditivo DeNO_x ou para a conversão de CO a CO₂;
- avaliar catalisadores preparados a partir de compostos tipo hidrotalcita, com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ igual a 0,50, contendo Mn, Cu, Mg e Al na sua composição. Avaliar, também, o desempenho destes materiais após a impregnação com céria.

Buscando simular as condições reais existentes nas UFCC, sugere-se também:

- avaliar o efeito do pré-tratamento com vapor d'água, a 720° C, sobre a performance dos aditivos mais promissores;
- avaliar o desempenho dos aditivos mais promissores frente a sucessivos ciclos de reação – regeneração – reação;
- avaliar o desempenho de uma mistura formada pelo catalisador de equilíbrio previamente coqueificado e cerca de 3% do aditivo.

10. Referências Bibliográficas

1. BHATTACHARYYA, A. A., WOLTERMANN, G. M., YOO, J. S., et al. “Catalytic SO_x Abatement: The Role of Magnesium Aluminate Spinel in the Removal of SO_x from Fluid Catalytic Cracking (FCC) Flue Gas”, *Industrial Engineering Chemical Research* v. 27, pp.1356-1360, 1988.
2. CIDADE, J. C. Revista Petrobrás – Edição Especial Tecnologia, pp.19-23, Dez. 2000.
3. CORMA, A., PALOMARES, A. E., REY, F. “Optimization of SO_x Additives of FCC Catalysts Based on MgO-Al₂O₃ Mixed Oxides Produced from Hydrotalcites”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 4, n. 1, pp. 29-43, 1994.
4. PALOMARES, A. E., LÓPES-NIETO, J. M., LÁZARO, F. J., et al. “Reactivity in the Removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites”, *Applied catalysis B: Environmental* v. 20, n. 4, p. 257 – 266, 1999.
5. CORMA, A., PALOMARES, A. E., REY, F., MÁRQUES, F. “Simultaneous Catalytic Removal of SO_x and NO_x with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units”, *Journal of Catalysis* v. 170, n. 1, pp. 140-149, 1997.
6. KIM, G., JUSKELIS, M. V. “Catalytic Reduction of SO₃ Stored in SO_x Transfer Catalysts – A Temperature-Programmed Reaction Study”, *Studies in Surface Science Catalysis* v. 101, pp. 137-142, 1996.
7. MARTINS, C. R., ANDRADE, J. B. “Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões em Fase Aquosa e Impacto Ambiental”, *Química Nova* v.25, n.2, pp.259-272, 2002.
8. MONTEIRO, J. L. F., LEIRAS, A. “Craqueamento Catalítico”, Comunicação Pessoal.
9. SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, 1991
10. BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford University Press, 1987.
11. DECROOCQ, D., *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, Technip, Paris, 1984

12. PÉREZ, C. N. “Hidrotalcitas: Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica na Condensação Citral/Acetona”, Tese D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.
13. CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. “Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações”, *Química Nova* v.21, n.3, pp. 300-311, 1998.
14. CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. “Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications”, *Catalysis Today* v.11, n.2, pp. 173-301, 1991.
15. KUŚTROWSKI, P., RAFALSKA-LASOCHA, A., MAJDA, D., et al. “Preparation and Characterization of New Mg-Al-Fe Oxide Catalyst Precursors for Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of Carbon Dioxide”, *Solid State Ionics* v. 141-142, pp. 237-242, 2001.
16. FORNASARI, G., GAZZANO, M., MATTEUZZI, D., et al. “Structure and Reactivity of High-Surface-Area Ni/Mg/Al Mixed Oxides”, *Applied Clay Science* v. 10, pp.69-82, 1995.
17. LEBEDEVA, O., TICHIT, D., COQ, B. “Influence of the Compensating Anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides on Their Activation Under Oxidizing and Reducing Atmospheres”, *Applied Catalysis A* v.183, pp. 61-71, 1999.
18. PALOMARES, A. E., LÓPES-NIETO, J. M., LÁZARO, F. J., et al. “Reactivity in the Removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites”, *Applied catalysis B: Environmental* v. 20, n. 4, pp. 257-266, 1999.
19. KOVANDA, F., JIRÁTOVÁ, K., RYMEŠ, J., KOLOUŠEK, D. “Characterization of Activated Cu/Mg/Al Hydrotalcites and Their Catalytic Activity in Toluene Combustion”, *Applied Clay Science* v. 18, pp. 71-80, 2001.
20. MARQUES, F., PALOMARES, A. E., REY, F., CORMA, A. “Characterization of Active Copper Species for the NO_x Removal on Cu/Mg/Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites: an in Situ XPS/XANES Study”, *Journal of Materials Chemistry* v.11, n. 6, pp. 1675-1680, 2001.
21. ROSS, G. J., KODAMA, H. “Properties of Synthetic Magnesium-Aluminium Double Hydroxide, Manasseite and Hydrotalcite”, *American Minerals* v.52, pp.1036, 1967.

- 22.VACARI, A. "Clays and Catalysis: a Promising Future", *Applied Clay Science* v.14, pp. 161-198, 1999.
- 23.MIYATA, S. "The Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties – I: Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- ", *Clays and Clay Minerals* v. 23, n. 5, pp. 369-375, 1975.
- 24.MASCOLO, G., MARINO, O. "A new Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminum Hydroxides", *Mineralogical Magazine* v. 43, pp. 619-621, 1980.
- 25.REICHLER, W. T., KOMG, S. Y., EVERHARDT, D. S. "The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral", *Journal of Catalysis* v.101, pp. 352-359, 1986.
- 26.MIYATA, S. "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition", *Clays and Clay Minerals* v.28, n.1, pp. 50-56, 1980.
- 27.BOEHM, H. P., STEINLE, J., VIEWEGER, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v.16, pp. 265, 1977.
- 28.ROY, A. de, FORANO, C., EL MALKI, K., BESSE, J. P. "Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry", New York, Van Nostrand Reinhold, v.2, cap.7, pp.108-169, 1992.
- 29.LOPEZ T., RAMOS E. BOSCH, P. et al. "DTA and TGA Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites", *Materials Letters* v.30, pp. 279-282, 1997.
- 30.TAYLOR, R. M. "The Rapid Formation Of Crystalline Double Hydroxy Salts And Other Compounds By Controlled Hydrolysis", *Clay Minerals* v.4, n.19, pp.591-603, 1984.
- 31.DEMOURGUES-GUERLOU, L., BRACONNIER, J. J., DELMAS C. "Iron-substituted Nickel Oxyhydroxides and Hydroxides Obtained by Chimie Douce", *Journal of Solid State Chemistry* v.104, pp.359, 1993.
- 32.INDIRA L., DIXIT, M., KAMATH, P. V. "Electrosynthesis of Layered Double Hydrotalcites of Nickel with Trivalent Cations", *Journal of Power Sources* v.52, pp.93-97, 1994.
- 33.INDIRA L., KAMATH, P. "Electrogeneration of Base by Cathodic Reduction of Anions - Novel One-Step Route to Unary and Layered Double Hydroxides (LDHS)", *Journal of Material Chemistry* v.9, n.4, pp.1487-1490, 1994.

- 34.HIBINO, T., YMASHITA, Y., KOSUGE, K., TSUNASHIMA, A. “Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite Like Compounds During Heat Treatment”, *Clays and Clay Mineral* v.43, n.4, p.427-432, 1995.
- 35.REY, F., FORNES, V. “Thermal Decomposition of Hydrotalcites”, *Journal of Chemical Society. Faraday Trans.* v.88, n.15, pp.2233-2238, 1992.
- 36.CORMA, A. “Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of Chemical Compositions and Synthesis Conditions on the Hydrogenation of Isopropanol”, *Journal of Catalysis* v.148, pp. 205-212, 1994
- 37.TICHIT, D., LHOUBY, M. H., ALAIN, G., et al. “Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites”, *Journal of Catalysis* v.151, pp. 50-59, 1995.
- 38.WANG, J-A., LI, C-L. “SO₂ Adsorption and Thermal Stability and Reducibility of Sulfates Formed on the Mg-Al Spinel Sulfur Transfer Catalyst”, *Applied Surface Science* v.161, pp.406-416, 2000.
- 39.VACHEVA-TRAYKOVA, M. L. et al. “Thermal Decomposition of Mg-Al Hydrotalcite Material”, *Journal of Material Science* v.28, pp. 2157-2162, 1993.
- 40.TSUJI, M., MAO, G., YOSHIDA, T., TAMAURA, Y. *Journal of Materials Research* v.8, p.1137, 1993.
- 41.KLOPROGGE, J. T., FROST, R. L. “Infrared Emission Spectroscopic Study of the Thermal Transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts”, *Applied Catalysis A* v.184, pp.61-71, 1999.
- 42.RODRIGUES, A. C. C., ASSUMPÇÃO, C. H., MONTEIRO, J. L. F. “Efeito da Substituição Parcial do Magnésio Sobre as Características das Mg,Al-hidrotalcitas”, In: *XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Porlamar, Ilha Margarita, Venezuela, 2002.
- 43.BISH D.L., BRINDLEY, G.W. “Reinvestigation of Takovite, a Nickel Aluminum Hydroxy-Carbonate of Pyroaurite Group”, *Am Mineral* n.62, v.5-6, pp.458-464, 1977.
- 44.SERNA, C. J., WHITE, J. L., HEM, S. L. “Hydrolysis of Aluminum-Tri-(Sec-Butoxide) in Ionic and Nonionic Medianer”, *Clays and Clay Minerals*, n.25, v.6, pp.384-391, 1977.
- 45.NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1963.
- 46.BISH, D. L. *Bull. Miner.* v.170, pp.103, 1980.

47. LÓPEZ, T., BOSCH, P., ASOMOZA, M., GÓMEZ, R., RAMOS, E. "DTA-TGA and FTIR Spectroscopies of Sol-Gel Hydrotalcites: Aluminium Source Effect on Physicochemical Properties", *Materials Letters* v.31, pp. 311-316, 1997.
48. PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., MOULIJN, J. A. "In situ Fourier Transform Infrared and Laser Raman Spectroscopic Study of the Thermal Decomposition of Co-Al and Ni-Al-hydrotalcites", *Vibrational Spectroscopy* v.27, pp. 75-88, 2001.
49. KANNAN S, KISHORE D, HADJIIVANOV K, et al. "FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Mg,Al-Hydrotalcite and its Calcined Forms", *Langmuir* v.14, n.19, pp. 5742-5747, 2003.
50. NAKATSUKA, T., KAWASAKI, H., YAMASHITA, S., KOHJIYA, S. "The Polymerization of β -Propiolactone by Calcined Synthetic Hydrotalcite", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* v. 52, n.8, pp. 2449-2450, 1979.
51. SUZUKI, E., ONO, Y. "Aldol Condensation Reaction Between Formaldehyde and Cetone over Heat-Treated Synthetic Hydrotalcite and Hydrotalcite-Like Compounds", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* v. 61, n.3, pp. 1008-1010, 1988.
52. RAO, K. K., GRAVELLE, M., VALENTE, J. S., FIGUEIRAS, F. "Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions", *Journal of Catalysis* v. 173, pp.115-121, 1998.
53. TESSIER, R., TICHIT, D., FIGUEIRAS, F., KERVENNAL, J., French Patent 00,094 to Elf Atochem, 1995.
54. CORMA, A., FORNES, V., MARTIN-ARANDA, R. M., REY, F. "Determination of Base Properties of Hydrotalcites - Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate" *Journal of Catalysis* v.1, n.134, pp. 58-65, 1992.
55. CORMA, A., MARTIN-ARANDA, R. M. "Application of Solid Base Catalysts in the Preparation of Prepolymers by Condensation of Ketones and Malononitrile", *Applied Catalysis A: General* v. 105, pp. 271-279, 1993.
56. CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO J., REY, F. "One-Step Synthesis of Citronitril on Hydrotalcite Derived Base Catalysts", *Applied Catalysis A: General* v. 114, pp. 215-225, 1994.

57. CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S., PRIMO J. "Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and HTCs for the Production of Chalcones and Flavonones of Pharmaceutical Interest", *Journal of Catalysis* v. 151, pp. 80, 1995.
58. GUIDA, A., LHOUBY, M. H., TICHIT, D., et al. "Hydrotalcites as Base Catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt Condensation, Intramolecular Condensation of Acetylacetone and Synthesis of Chalcone", *Applied Catalysis A: General* v. 164, pp. 251-264, 1997.
59. REICHLER, W. T. "Catalytic Reactions by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals", *Journal of Catalysis* v.94, pp. 547-557, 1985.
60. SHAPER, H., BERG-SLOT, J. J., STORK, W. H. J. "Stabilized Magnesia: A Novel Catalyst (Support) Material" *Applied Catalysis* v. 54, pp. 79-90, 1989.
61. CATIVELA, C., FIGUEIRAS, F., GARCIA, J. J., et al. *Synthetic Communications*, v.25, pp. 1745, 1995.
62. VELU, S., SWAMY, C. S. "Alkylation of Phenol with Methanol over Magnesium-Aluminium Calcined Hydrotalcites", *Applied Catalysis A: General* v.119, pp.241-252, 1994.
63. CATIVELA, C., FIGUEIRAS, F., FRAILE, J. M., et al. "Hydrotalcite-promoted Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide", *Tetrahedron Letters* v.36, pp. 4125-4128, 1995.
64. CORMA, A., IBORRA, S., MIQUEL, S., PRIMO J. "Catalysts for the Production of Fine Chemicals; Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts", *Journal of Catalysis* v.173, pp.315-321, 1998.
65. KUMBLAR, P., VALENTE, J. S., LOPES, J., FIGUEIRAS, F. *Journal of Chemical Society Chemical Communications*, pp. 535, 1998.
66. CHOUDARY, B. M., KANTAM, M. L., REDDY, C. R. et al. "The First Example of Michael Addition Catalysed by Modified Mg-Al Hydrotalcite", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.146, pp. 279-284, 1999.
67. DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., XU, M. et al. "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides", *Journal of Catalysis* v.178, pp. 499-510, 1998.

68. DI COSIMO, J. I., APESTEGUIA, C. R., GINES, M. J. L., IGLESIA E. "Structural Requiriments and Reaction Pathways in Condensations of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts", *Journal of Catalysis* v.190, pp.261-275, 2000.
69. DI COSIMO, J. I., DIEZ, V. K., APESTEGUIA, C. R. "Synthesis of Alpha,Beta-Unsaturated Ketones over Thermally Activated Mg-Al Hydrotalcites", *Applied Clay Science* v.5-6, n.13, pp. 433-449, 1998.
70. CHENG, W.-C., KIM, G., PETERS, A. W., et al. "Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology", *Catalysis Review Science Engineering* v. 40, n. 1&2, pp.39-79, 1998.
71. YOO, S. J., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWISKI, C. A. "Advanced De-SO_x Catalyst: Mixed Solid Solution Spinels with Cerium Oxide", *Applied Catalysis B: Environmental* v.1, pp. 169-186, 1992.
72. YOO J. S., JAECKER J. A. U.S. Patent 4 469 589, 1984.
73. YOO J. S., JAECKER J. A. U.S. Patent 4 472 267, 1984.
74. WAQIF, M., SAUR, O., LAVALLEY, J. C., WANG, Y., MORROW, B. A. "Evaluation of Magnesium Aluminate Spinel as a Sulfur Dioxide Transfer Catalyst", *Applied Catalysis* v.71, pp. 319-331, 1991.
75. YOO, S. J., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWISKI, C. A., KARCH, J. A. "Mixed Spinels with Cerium – SO_x Emission Control from Fluid Catalytic Cracking (FCC) Regenerator", In: *Proceedings of the 10th International Congress in Catalysis*, pp. 1391-1403, 1993.
76. WANG, J-A., ZHU, Z-L., LI, C-L. "Pathway of the Cycle Between the Oxidative Adsorption of SO₂ and the Reductive Decomposition of Sulfate on the $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ Catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 139, n. 1, pp. 31-41, 1999.
77. TROVARELLI, A., LEITENBURG, C., BORAO, M., DOLCETTI, G. "The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis", *Catalysis Today* v.50, pp. 353-367, 1999.
78. WAQIF, M., BAZIN, P., SAUR, O. et al. "Study of Ceria Sulfation", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 11, pp. 193-205, 1997.
79. TWU, J., CHUANG, C. J., CHANG, K. I., et al. "Raman Spectroscopic Studies on the Sulfation of Cerium Oxide", *Applied Catalysis B: Environmental* v.12, pp. 309-324, 1997.

80. WEN, B., HE, M., COSTELLO, C. "Simultaneous Catalytic Removal of NO_x, SO_x, and CO from FCC Regenerator", *Energy & Fuels* v.16, n.5, pp. 1048-1053, 2002.
81. WANG, J. A., CHEN, L. F., LIMAS-BALLESTEROS, R. et al. "Evaluation of Crystalline Structure and SO₂ Storage Capacity of a Series of Composition-Sensitive De-SO₂ Catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.194, pp. 181-193, 2003.
82. CENTI, G., PASSARINI, N., PERATHONER, S., et al. "Combined DeSO_x/DeNO_x Reactions on a Copper on Alumina Sorbent-Catalyst. 1. Mechanism of SO₂ Oxidation-Adsorption", *Industrial Engineering Chemistry Research* v.31, pp.1947-1956, 1992.
83. CENTI, G., PERATHONER, S. "Role of the Size and Texture Properties of Copper on Alumina Pellets during the Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas", *Industrial Engineering Chemistry Research* v.36, pp.2945-2953, 1997.
84. LI, Y., ARMOR, J. N., US Patent 5 171 533, 1992.
85. WEN, B., HE, M., SCHRUM, E., et al. "NO Reduction and CO Oxidation Over Cu/Ce/Mg/Al Mixed Oxide Catalyst in FCC Operation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.180, pp. 187-192, 2002.
86. WEN, B., HE, M. "Study of the Cu-Ce Synergism for NO Reduction with CO in the Presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC Operation", *Applied Catalysis B: Environmental* v.37, pp. 75-82. 2002.
87. SCHERRER, P., *Nachr. Gottinger Gessell., Zsigmondy's Kolloidchemie*, 3rd ed., p.394, 1918.
88. GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
89. BARRET, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I – Computations from Nitrogen Isotherms", *Journal of American Chemical Society* n.73, pp.373-380, 1951.
90. ICDD PDF-2 Database (Release 1998) – International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA.

91. POLATO, C. M. S., RODRIGUES, A. C. C., HENRIQUES, C. A., MONTEIRO, J. L. F. "Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas na Remoção Catalítica de SO_x " In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, v. 2, pp. 1044-1049, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, setembro de 2003.
92. POLATO, C. M. S., HENRIQUES, C. A., ALCOVER NETO, A., MONTEIRO, J. L. F. "Caracterização e Avaliação de Aditivos DeSO_x Derivados de Compostos Tipo Mg/Al-Hidrotalcitas Impregnados com CeO_2 " In: XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, Yucatán, México, setembro de 2004.
93. VELU, S., SHAH, N., JYOTHI T. M., SIVASANKER, S. "Effect of Manganese Substitution on the Physicochemical Properties and Catalytic Toluene Oxidation Activities of Mg-Al Layered Double Hydroxides", *Microporous and Mesoporous Materials* n.33, pp. 61-75, 1999.
94. RODRIGUES, A. C. C., HENRIQUES, C. A., RONCOLATTO, R. E., MONTEIRO, J. L. F. "Caracterização Físico-Química de Compostos Tipo Hidrotalcita com Diferentes Composições: Efeito da Substituição Parcial do Mg por Mn ou Zn e do Al por Fe ou Cr", In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise* v.I, pp. 290-295, 2003.
95. MILELLA, F., GALLARDO-AMORES, J. M., BALDI, M., BUSCA, G., "A Study of Mn-Ti Oxide Powders and Their Behavior in Propane Oxidation Catalysis", *Journal of Material Chemistry* v.8, pp. 2525-2531, 1998.
96. KIJLSTRA, W. S., POELS, E. K., BLIEK A., et al. "Characterization of Al_2O_3 -Supported Manganese Oxides by Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B* v.101, n.3, pp. 309-316, 1997.
97. PRATT, G. W., COELHO, R., "Optical Absorption of CoO and MnO Above and Below the Neel Temperature", *Phys. Review* v.116, pp. 281-286, 1959.
98. MCCLURE, D. S., "Optical spectra of transition-metal ions in corundum", *Journal of Chemical Physics* v.36, pp. 2757-2779, 1962.
99. GESCHWIND, S., KISLIUK, M. P., REMEIKA, J. P., WOOD, D. L., "Sharp-line Fluorescence, Electron Paramagnetic Resonance, and Thermoluminescence of Mn^{+4} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Physics Review* v.126, pp. 1684-1686, 1962.
100. FIGGIS, B. N., *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1966.

101. STOBBE, E. R., DE BOER, B. A., GEUS, J. W. "The Reduction and Oxidation Behaviour of Manganese Oxides", *Catalysis Today* v.47 pp. 161-167, 1999
102. LEVER, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
103. HOLMES, O. G., MCCLURE, D. S., "Optical Spectra of Hydrated Ions of the Transition Metals", *Journal of Chemical Physics* v.26, pp. 1686-1694, 1957.
104. CARVALHO, M. C. N. A., PASSOS, F. B., SCHMAL, M., "The Behavior of Cu/ZSM-5 in the Oxide and Reduced Form in the Presence of NO and Methanol", *Applied Catalysis A: General* v.193, pp 265-276, 2000.
105. DOSSI, C., FUSI, A., RECCHIA, S. et al. "Cu-ZSM-5 (Si/Al = 66), Cu-Fe-S⁻¹ (Si/Fe = 66) and Cu-S⁻¹ Catalysts for NO Decomposition: Preparation, Analytical Characterization and Catalytic Activity", *Microporous and Mesoporous Materials* v.30, pp 165-175, 1999.
106. MENDES, F. M. T., SCHMAL, M. "The Cyclohexanol Dehydrogenation on Rh-Cu/Al₂O₃ Catalysts Part 1. Characterization of the Catalyst", *Applied Catalysis A: General* v.151, pp393-408, 1997.
107. BENNICI, S., GERVASINI, A., RAVASIO, N., ZACCHERIA, F. "Optimization of Tailoring of CuO_x Species of Silica Alumina Supported Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x", *Journal of Physical Chemistry B* v.107, pp 5168-5176, 2003.
108. AKOLEKAR, D. B., BHARGAVA, S. K. "NO and CO Adsorption Studies on Transition Metal-Exchanged Silico-Aluminophosphate of Type 34 Catalysts", *Applied Catalysis A: General* v.207, pp. 355-365, 2001.
109. DAVYDOV, A. A., *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on Surface of Transition Metal Oxides*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
110. MATYSHAK, V. A., KRYLOV, O. V. "In situ IR Spectroscopy of Intermediates in Heterogeneous Oxidative Catalysis", *Catalysis Today* v.25, pp. 1-88, 1995.
111. VENKOV, Tz., HADJIIVANOV, K. "FTIR Study of CO Interaction with Cu/TiO₂", *Catalysis Communications* v. 4, pp. 209-213, 2003.
112. HADJIIVANOV, K., TSONCHEVA, T., DIMITROV, M., et al. "Characterization of Cu/MCM-41 and Cu/MCM-48 Mesoporous Catalysts by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO", *Applied Catalysis A: General* v.241, pp. 331-340, 2003.

113. HADJIIVANOV, K., KLISSURSKI, D., RAMIS, G., et al. "Fourier Transform IR Study of NO_x Adsorption on a CuZSM-5 DeNO_x Catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* v.7, pp.251-267, 1996.
114. BUSCA, G. "FT-IR study of the surface of copper oxide", *Journal of Molecular Catalysis* v.43, pp.225, 1987.
115. SCARANO, D., BORDIGA, S., LAMBERTI, C., et al. "FTIR Study of the Interaction of CO with Pure and Silica-Supported Copper(I) Oxide", *Surface Science* v.411, pp.272-285, 1998.

APÊNDICE A

Análises Termogravimétricas e Termodiferenciais dos Compostos Tipo Hidrotalcita com Razão Molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,25$

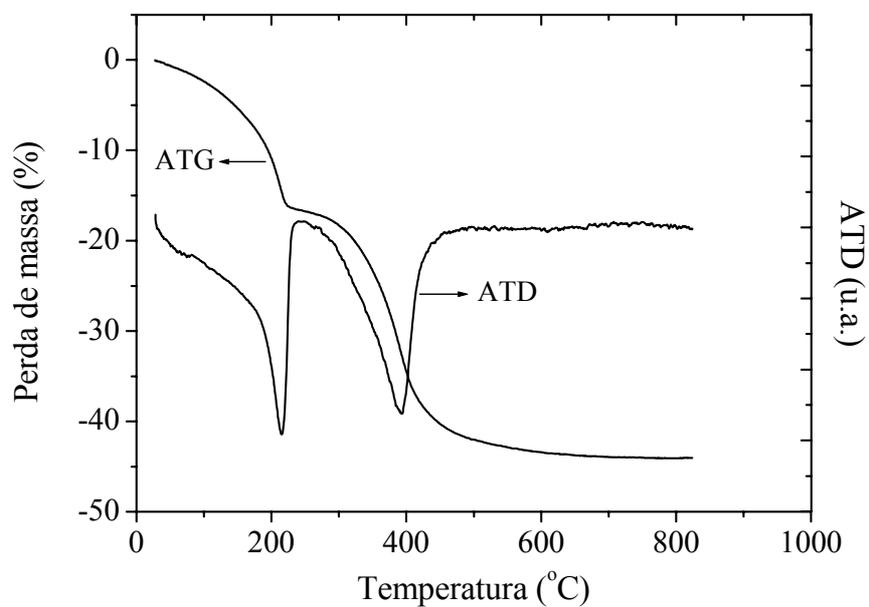


Figura A.1: Termograma correspondente à análise da amostra HT25.

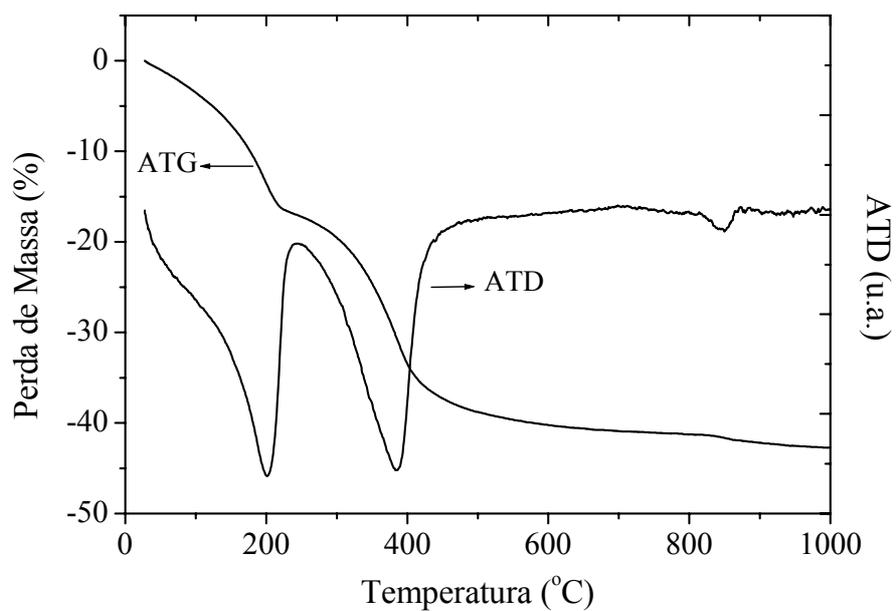


Figura A.2: Termograma da amostra Cu-HT25.

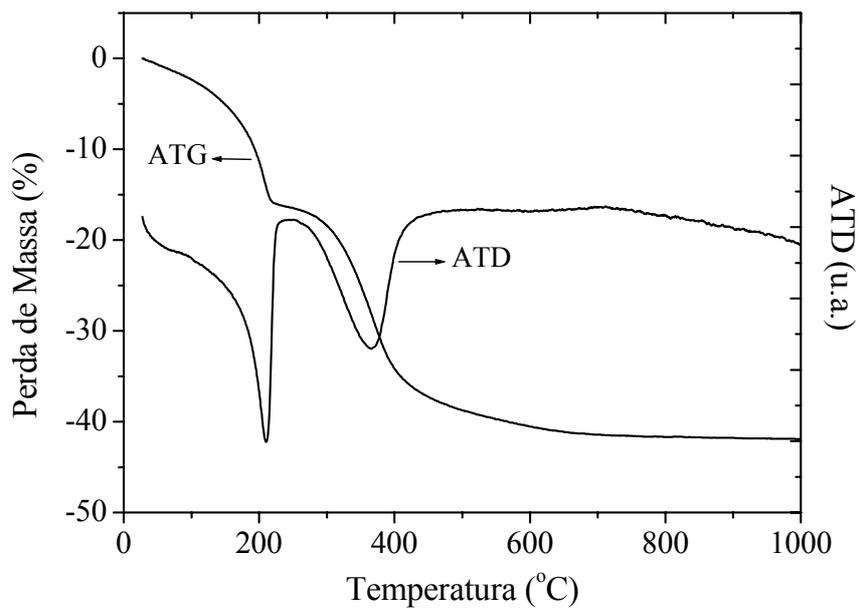


Figura A.3: Termograma da amostra Co-HT25.

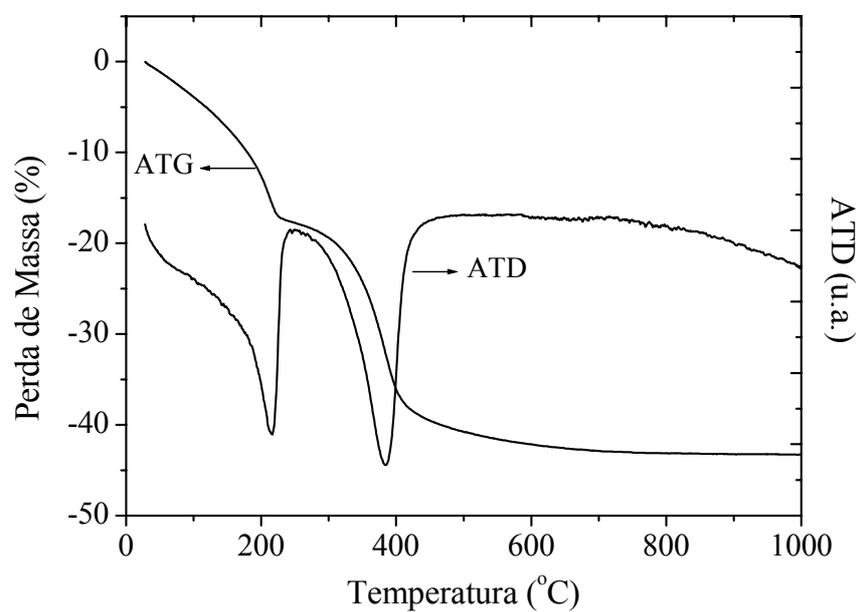


Figura A.4: Termograma da amostra Ni-HT25.

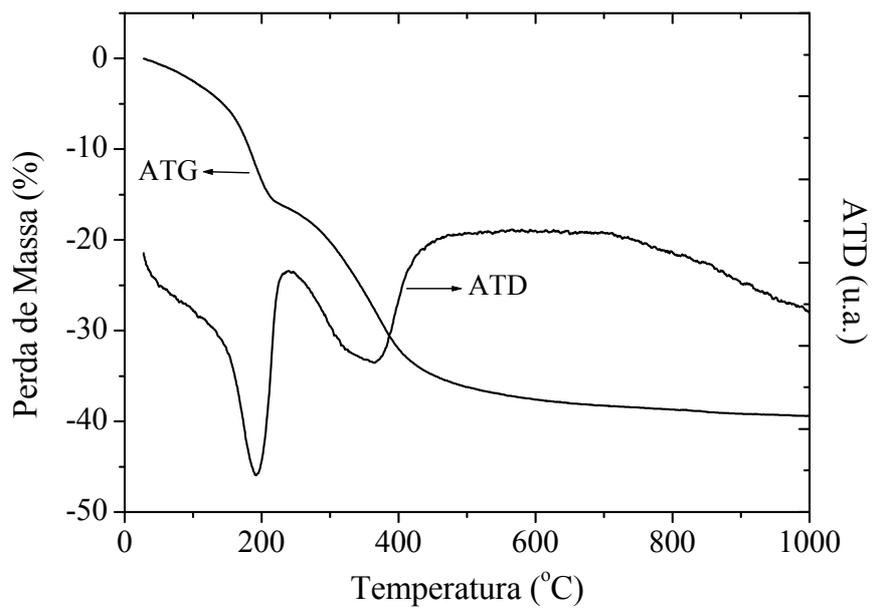


Figura A.5: Termograma da amostra Mn-HT25.

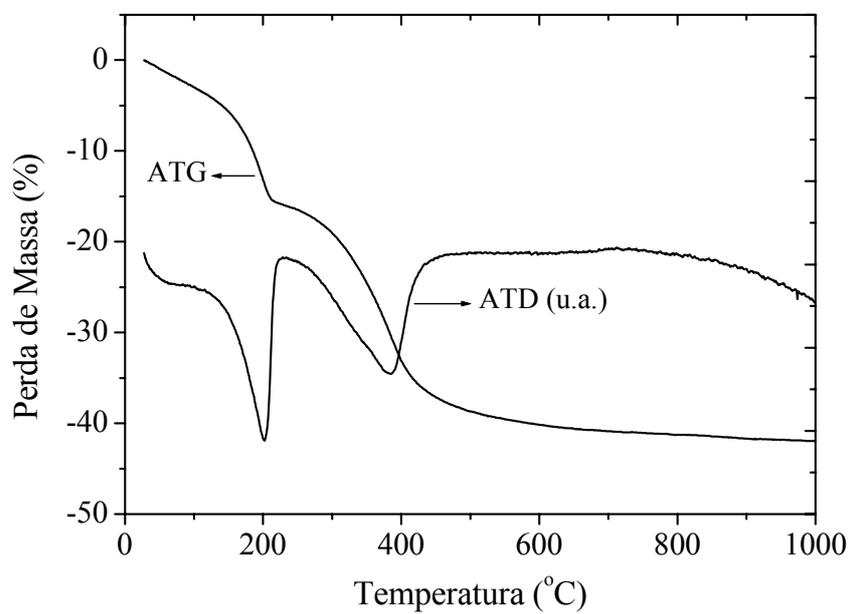


Figura A.6: Termograma da amostra Zn-HT25.

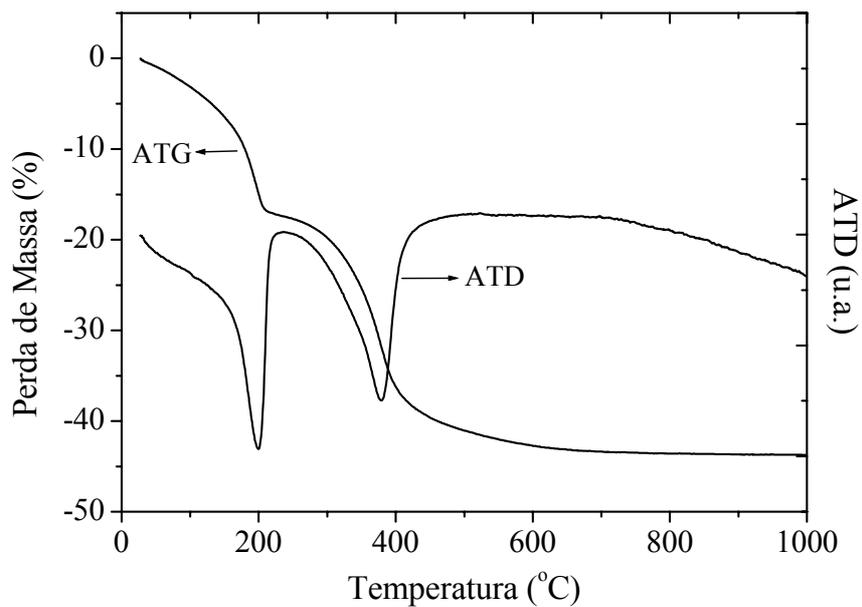


Figura A.7: Termograma da amostra Fe-HT25.

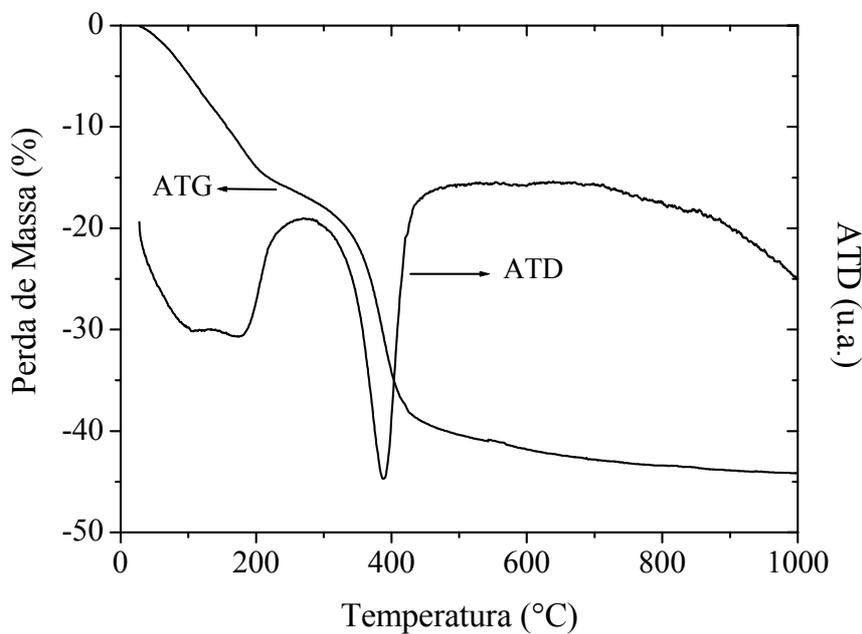


Figura A.8: Termograma da amostra Cr-HT25.

APÊNDICE B

Perfis de Adsorção das Amostras M-OM25

Condições reacionais: $T = 720^{\circ}\text{C}$; $p = 1 \text{ atm}$; 1630ppm de SO_2 , 1,6%v/v de O_2 e balanço de He. Massa de catalisador: 0,030g. Tempo de reação: 4h.

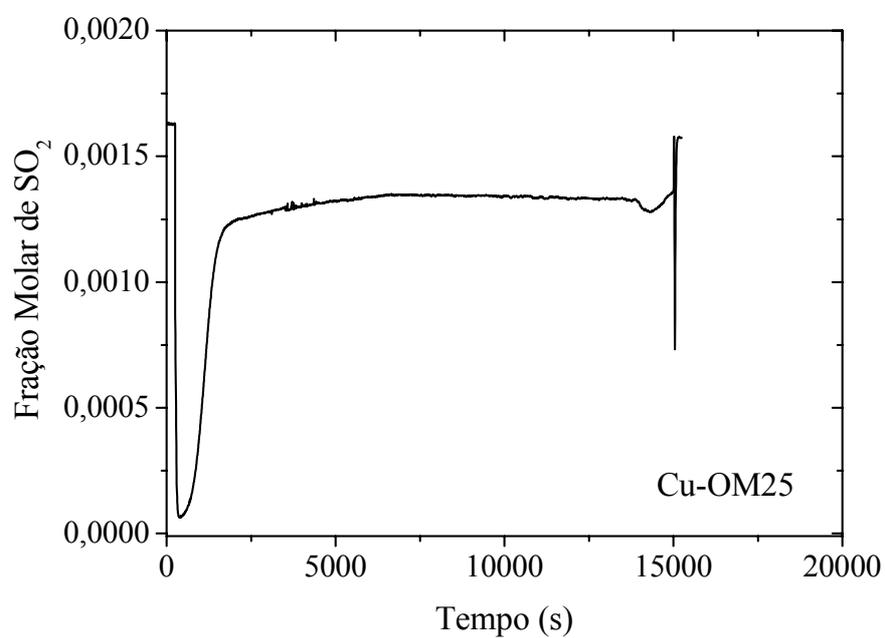


Figura B1: Perfil de adsorção de SO_2 para a amostra Cu-OM25.

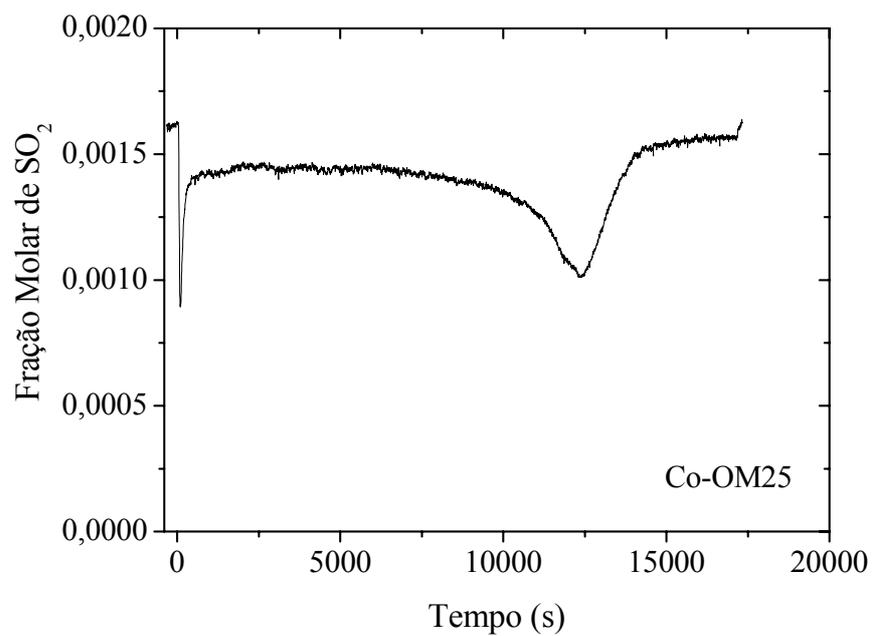


Figura B2: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Co-OM25.

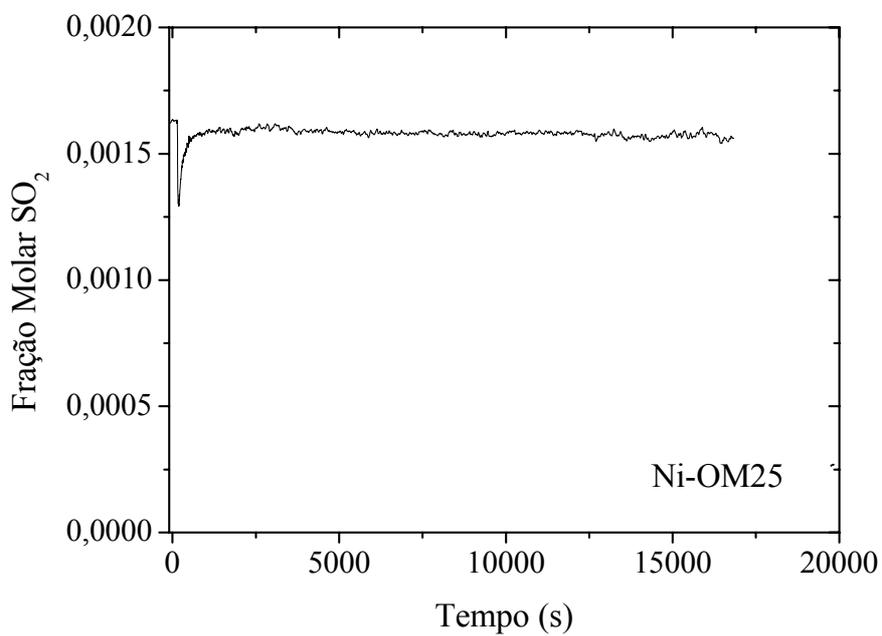


Figura B3: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Ni-OM25.

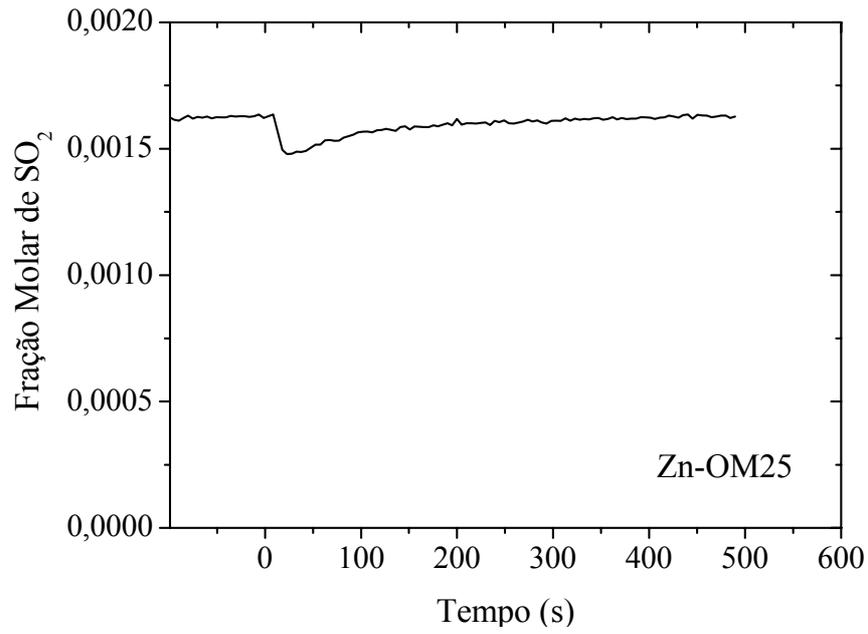


Figura B4: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Zn-OM25.

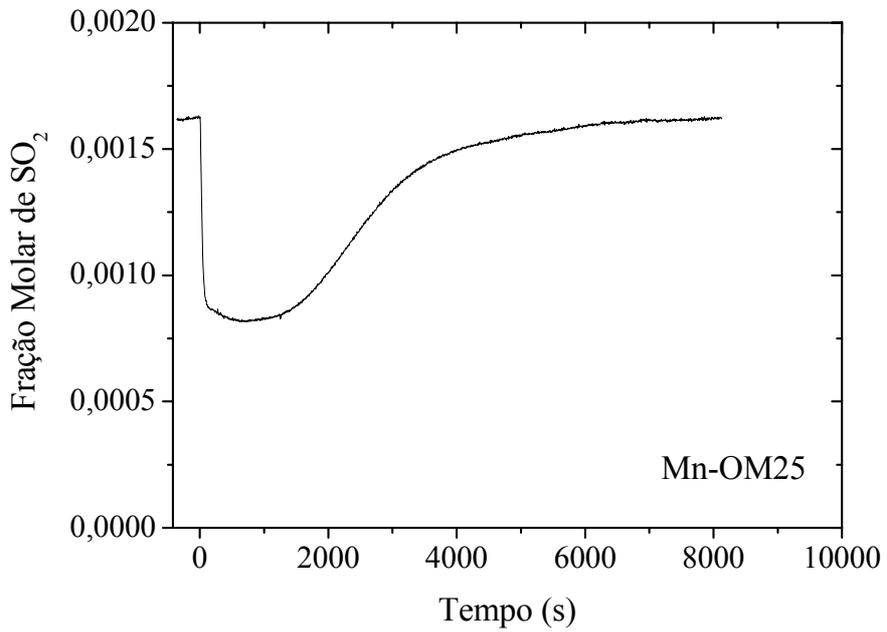


Figura B5: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Mn-OM25.

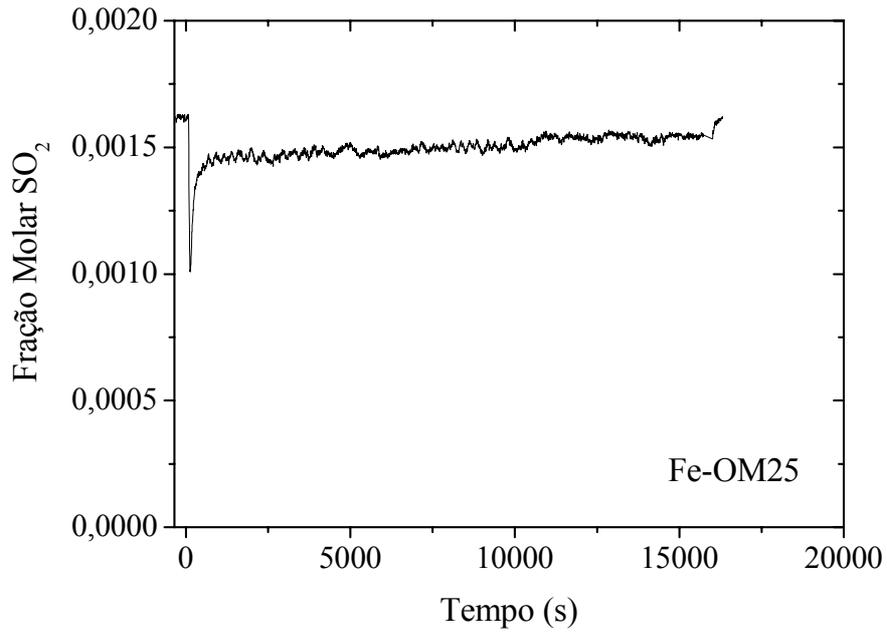


Figura B6: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Fe-OM25.

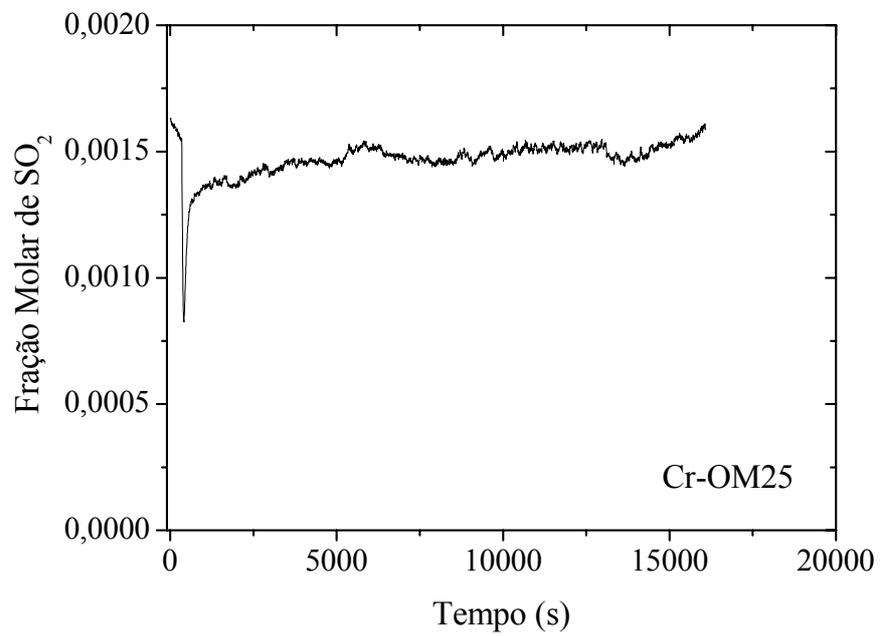


Figura B7: Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra Cr-OM25.

APÊNDICE C

Análise termogravimétrica das amostras com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+}) = 0,50$.

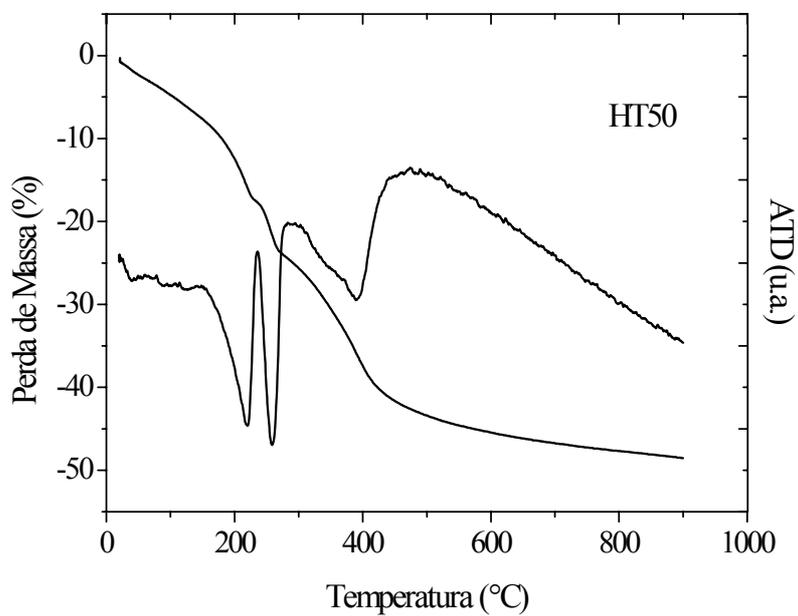


Figura C1: Termograma da amostra HT50.

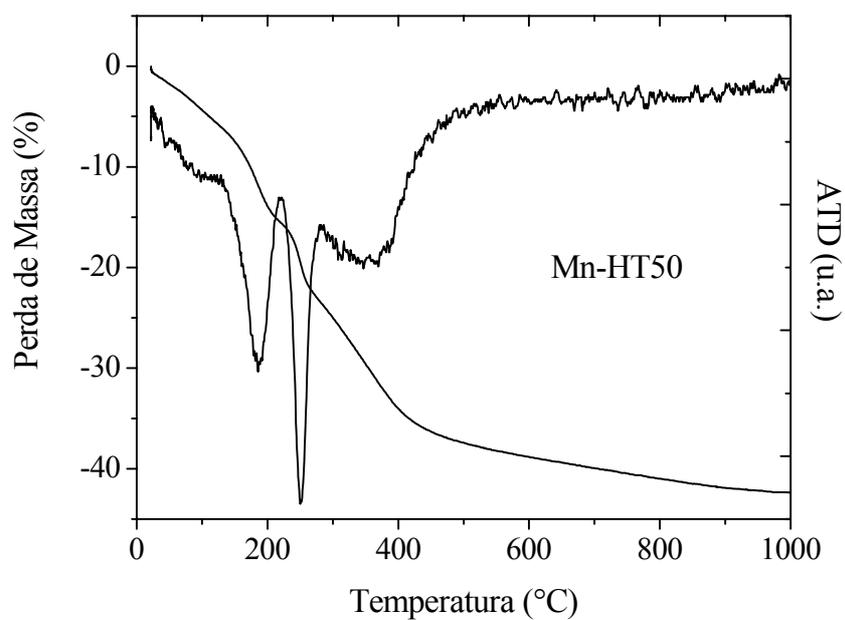


Figura C2: Termograma da amostra Mn-HT50.

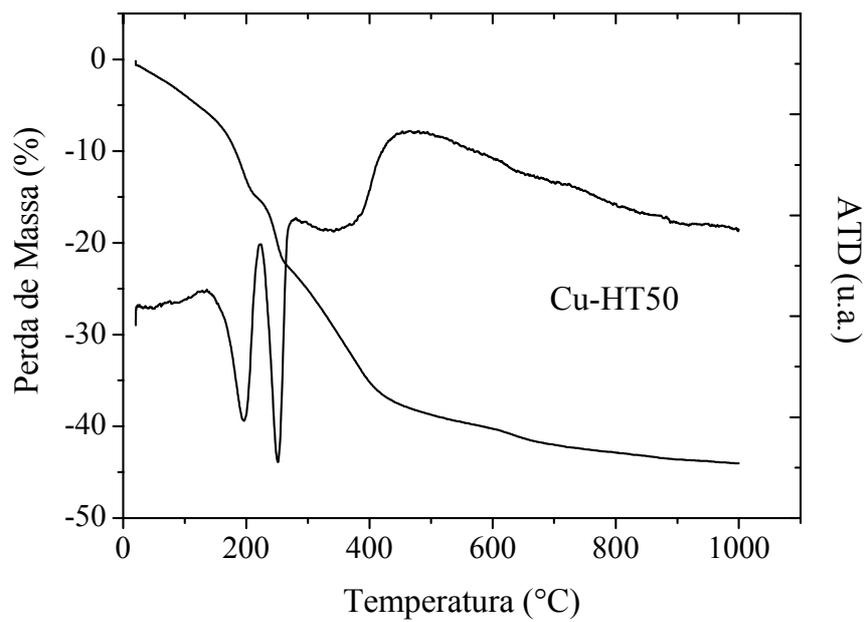


Figura C3: Termograma da amostra Cu-HT50.