



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS PARA REMOÇÃO
CATALÍTICA DE SO_x EM UNIDADES DE FCC**

Hugo Borges Pereira

Orientadores:

Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques

Prof. Dr. José Luiz Fontes Monteiro

Rio de Janeiro /2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DE ADITIVOS PARA REMOÇÃO
CATALÍTICA DE SO_x EM UNIDADES DE FCC

HUGO BORGES PEREIRA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro como requisito final para a obtenção do Diploma de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Cristiane Assumpção Henriques – PPGEQ/UERJ (orientadora)

Prof. Dr. José Luiz Fontes Monteiro – PEQ/COPPE/UFRJ (orientador)

Dra. Carla Maria Salerno Polato - INPI

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza – PEQ/COPPE/UFRJ

Prof. Dr. Marcio Luis Lyra Paredes – PPGEQ/UERJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Janeiro - 2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

P436 Pereira, Hugo Borges
Avaliação de aditivos para remoção catalítica de SO_x em unidades FCC / Hugo Borges Pereira. – 2007.
Xviii, 134 f

Orientadores : Cristiane Assumpção Henriques, José Luiz Fontes Monteiro.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Aditivos para Remoção de SO_x – Teses. 2. Hidrotalcitas – Teses. 3. FCC – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção; Monteiro, José Luiz Fontes. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU 66.092

Aos meus pais que me forneceram combustível para seguir nesta jornada e a todos os que contribuíram ao longo do caminho.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Cristiane Assumpção Henriques, por me mostrar o caminho para a elaboração deste trabalho e para o meu desenvolvimento pessoal e profissional, e pela amizade que foi se consolidando ao longo desses anos.

Ao meu orientador José Luiz Fontes Monteiro, pela riqueza das discussões que sempre resultaram em novas idéias e novas perspectivas na pesquisa.

Ao professor Aderval Severino Luna, figura chave não só na minha formação acadêmica, mas também humana, um grande amigo em todos esses anos.

Ao Ayr Manoel Portilho Bentes Junior, que me salvou nos momentos difíceis e que teve uma participação decisiva na resolução dos problemas laboratoriais; e, além disso, por sempre me receber em um clima de descontração e de amizade.

Ao Antonio José de Almeida (Macarrão), que também me ajudou sobremaneira a resolver os problemas encontrados no trabalho experimental.

À Carla Maria Salerno Polato, que contribuiu muito com discussões elucidativas e com dicas para uso do equipamento.

A todos do NUCAT, que me acolheram com como se eu fosse da casa, fornecendo equipamentos e materiais, mas que também me fizeram dar boas risadas ao longo dos trabalhos experimentais.

A todos do IQ-UERJ, verdadeiros companheiros neste caminho.

Ao meu pai, que não só contribuiu muito com as dicas e as revisões ortográficas, mas também sempre me apoiou no meu desenvolvimento profissional, intelectual e humano.

A minha mãe, pelas discussões filosóficas e pelo colo nos momentos difíceis.

Aos meus amigos Gabriel e Leo, e aos meus primos, principalmente Fábio, Vitor e Patrícia, pela força nos momentos de tensão.

À FAPERJ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os óxidos de enxofre (SO_x) são um dos maiores poluentes atmosféricos e um dos precursores da chuva ácida. Um levantamento feito na Petrobrás mostrou que cerca de 17% dos SO_x emitidos numa refinaria são oriundos do processo de FCC. Com o avanço dos controles ambientais, traduzido numa legislação mais restritiva, a técnica de incorporação de aditivos para remoção de SO_x em UFCCs apresenta-se como a alternativa de menor custo frente outras tecnologias de abate das emissões de SO_x . No presente trabalho, foram estudados aditivos constituídos por compostos derivados de hidrotalcitas com a substituição parcial do magnésio e do alumínio por cobre e/ou manganês, sendo estes impregnados ou não por dióxido de cério. Estes aditivos foram submetidos a testes de desempenho em uma unidade multi-propósito acoplada a um micro-GC/TCD. Em todos os testes, a corrente gasosa para a etapa de adsorção oxidativa foi de 1700 ppm de SO_2 e 1,5% O_2 em He e, para a etapa de regeneração, 30% H_2/He . No primeiro conjunto de testes, realizou-se uma adsorção a 720°C de 10 min e regeneração com um patamar a 530°C , seguido de um TPR até 800°C . Observou-se que as amostras impregnadas com cério apresentaram o melhor desempenho na remoção de SO_2 , indicando que o cério pode ter um papel de promotor da oxidação de SO_2 a SO_3 . Os resultados do TPR mostram que as amostras com cério e com manganês parecem apresentar menores temperaturas de redução dos sulfatos, apesar das maiores liberações de H_2S serem identificadas nas amostras com cobre. No segundo conjunto de testes, a adsorção foi a 720°C durante 35 min e a regeneração a 650°C por 5 minutos em um patamar de 5 minutos, seguida de um TPR até 800°C . Para os tempos de sulfatação curtos (5 e 10 min), os resultados confirmaram o efeito positivo que a incorporação de CeO_2 apresenta sobre a adsorção oxidativa do SO_2 . Todavia, para tempos de reação maiores (35 min), não se observou uma correlação clara entre a composição química do catalisador e a quantidade total de SO_x removida. Os aditivos foram ainda testados em ciclos de reação-regeneração em condições equivalentes ao segundo conjunto de testes descrito. De um modo geral, os aditivos que contêm cobre têm uma vida útil superior aos demais, possivelmente, pelo fato do cobre ter importante papel na regeneração do aditivo.

ABSTRACT

The sulfur dioxide emissions are one of the most atmospheric pollutant and precursor of acid rain. A survey carried out by Petrobras shows that around 17% of the SO_x emissions of its refineries derive from the FCC process. In recent years, the strengthening of environmental controls with more restrictive legislation turns the incorporation of additives for SO_x removal into a low-cost alternative technique compared with other technologies of SO_x abatement. The purpose of this work is to study additives composed by derivated hydrotalcite compounds with partial substitution of magnesium and aluminium for copper and/or manganese, and with or without dioxide cerium impregnation. The performance of these additives has been tested in a multi-proposal unit coupled with a micro-GC/TCD. In all the tests it was used a gas stream of 1700 ppm of SO₂ and 1,5% O₂ in He for the oxidative adsorption step and for the regeneration step a 30% H₂ in He stream. In the first test, it was carried out an adsorption step at 720°C for 10 minutes and a regeneration step at a 530°C level, followed by an TPR until 800°C. The cerium dioxide impregnated samples showed a better result for SO₂ removal, which implies cerium may play a role as catalyst for SO₂ to SO₃ oxidation. The TPR results show cerium and manganese may diminish the temperature of sulfates reduction, besides copper samples releases more H₂S gases. In the second test, the adsorption step was carry out at 720°C for 35 minutes and the regeneration step at 650°C for 5 minutes followed by a TPR until 800°C. In short times reaction (5 or 10 min) the results confirm the positive effect of cerium in the SO₂ oxidation adsorption. However, for longer time reaction (35 min), it can't be observed a relationship between chemical composition of the additive and the total amount of SO_x removed. Additives were still tested in reaction-regeneration cycles in the same conditions of the second test described above. In general, the additives without copper in their composition has a life time minor than that with copper; possibly, because copper plays an important role in the additive regeneration.

Keywords:

SO_x removal additives; Hydrotalcites; FCC, Mg,Al-mixed oxides/spinels, Copper, Manganese, CeO₂

SUMARIO

1. Introdução.....	1
2. A questão ambiental e os efeitos das emissões de SO_x.....	5
2.1. Avanços na consciência e na preocupação com o meio ambiente.....	5
2.2. As emissões de óxidos de enxofre.....	8
2.3. Planos de monitoramento e Legislação Ambiental.....	9
3. Tecnologias de FCC.....	12
3.1. Breve histórico sobre as UFCCs.....	13
3.2. Diversificadas tecnologias.....	15
3.3. Descrição do funcionamento dos conversores de FCC.....	15
3.4. Catalisadores de FCC.....	18
3.4.1. As faujasitas ou zeólitas Y.....	19
3.4.2. A matriz.....	21
4. Tecnologia dos aditivos de remoção de SO_x.....	22

6. Estudo termodinâmico.....	55
6.1. Modelagem termodinâmica.....	55
6.2. Etapa de adsorção oxidativa do SO₂.....	56
6.2.1. <i>Reações previstas.....</i>	56
6.2.2. <i>Resultados obtidos.....</i>	57
6.3. Redução do aditivo com H₂.....	59
6.3.1. <i>Reações previstas.....</i>	59
6.3.2. <i>Resultados obtidos.....</i>	60
7. Resultados e discussão.....	64
7.1. Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita precursores.....	64
7.1.1. <i>Composição química.....</i>	64
7.1.2. <i>Análise por difração de raios X.....</i>	64
7.1.3. <i>Análise termogravimétrica.....</i>	65
7.1.4. <i>Análise textural.....</i>	68
7.2. Caracterização físico-química dos óxidos mistos derivados de HTLCs impregnados ou não com CeO₂.....	69
7.2.1. <i>Análises por difração de raios-X (DRX).....</i>	69
7.1.2. <i>Análise textural.....</i>	71
7.3. Testes de avaliação do desempenho catalítico.....	75
7.3.1. <i>Avaliação do desempenho dos aditivos: adsorção oxidativa a 720°C (10min) e redução a 530°C (30min) seguida por TPR/GC até 800°C.....</i>	76
7.3.2. <i>Caracterização dos aditivos após as etapas de adsorção oxidativa do SO₂ e de regeneração do aditivo sulfatado.....</i>	83
7.3.3. <i>Avaliação do desempenho dos aditivos: adsorção oxidativa a 720°C (35min) e redução a 650°C (5min) seguida por TPR/GC até 800°C.....</i>	92
7.3.4. <i>Avaliação do desempenho dos aditivos frente a sucessivos ciclos de reação-regeneração.....</i>	101
8. Conclusões.....	112
9. Sugestões para trabalhos futuros.....	114
10. Referências bibliográficas.....	115

Anexos.....	120
Anexo A. Perfis de captura de SO₂ e de redução do sulfato (liberação de H₂S e de SO₂) nos experimentos envolvendo ciclos de reação-regeneração.....	120
Anexo B. Trabalho apresentado em evento científico.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Limites estabelecidos por Lei no Brasil para emissão de SO _x em UFCCs...	1
Tabela 2.1: Teor de enxofre em algumas cargas de petróleo[9].....	8
Tabela 2.2: Concentrações limites para emissão de SO ₂ estabelecidas pela Resolução CONAMA 003/1990 [13].....	10
Tabela 2.3: Faixas de concentração de poluentes para cálculo do IQA (Índice de Qualidade do Ar) usadas pela FEEMA com base na Resolução CONAMA 003/1990 [14].....	11
Tabela 3.1: Dados de capacidade de processamento das refinarias e de suas UFCCs [19].....	
Tabela 4.1: Resultados da adsorção e liberação de enxofre nos ciclos de reação-regeneração do aditivo CeO ₂ /Mg ₂ Al ₂ O ₅ [2].....	14
Tabela 4.2: Resultados das análises termogravimétricas em atmosfera de H ₂ puro na etapa de regeneração dos aditivos [68].....	31
Tabela 4.3: Resultados dos ciclos de reação-regeneração [56].....	34
Tabela 4.4: Performance dos óxidos metálicos suportados sobre Mg/La/Al-O na redução por propano das amostras sulfatadas – TPR [70].....	36
Tabela 4.5: Resultado da remoção de SO ₂ nos ciclos de reação-regeneração com amostras de diferentes razões de X _{Al} . [59].....	40
Tabela 4.6: Resultados da adsorção oxidativa do SO ₂ e da regeneração dos aditivos com H ₂ . W _i : representa a massa de aditivo fresco inicialmente colocada no reator; W _a : massa do aditivo sulfatado a 700°C; W _r : massa do catalisador regenerado; W _r /W _i : fator de redução; ΔW = W _a – W _i ; ΔW/ W _i : capacidade de remoção de SO ₂ do aditivo. [59].....	46
Tabela 6.1: Dados de composição de entrada (início) e de composição de equilíbrio (saída) calculados pelo estudo termodinâmico correspondente à etapa de adsorção oxidativa de SO ₂	47
Tabela 6.2: Dados de composição de entrada (início) e de composição de equilíbrio (saída) calculados pelo estudo termodinâmico correspondente à etapa de regeneração do aditivo com H ₂	62
Tabela 7.1: Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita precursores	63
Tabela 7.2: Análise termogravimétrica das amostras de hidrotalcita precursoras.....	64
Tabela 7.3: Características texturais dos compostos tipo hidrotalcita.....	66

Tabela 7.4: Características texturais dos óxidos mistos derivados dos compostos tipo hidrotalcita.....	72
Tabela 7.5: Quantidade de SO ₂ removido por g de catalisador em 10 min de reação. Condições reacionais: T = 720°C, 1atm, 1700 ppm SO ₂ , 1,5% (v/v) O ₂ e balanço de He.....	78
Tabela 7.6: Comparação entre os resultados do presente trabalho e os de POLATO [3] para as etapas de adsorção oxidativa do SO ₂ e de regeneração dos aditivos.....	81
Tabela 7.7: Comparação entre o desempenho dos aditivos CuMnOM50, CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50 nas etapas de adsorção oxidativa do SO ₂ e de redução do sulfato capturado.....	82
Tabela 7.8: Resumo dos resultados das análises por DRX.....	91
Tabela 7.9: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa de adsorção oxidativa do SO ₂ em diferentes tempos de reação.....	93
Tabela 7.10: Quantidade de SO ₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H ₂ S e SO ₂) durante 5 min de redução a 650°C para os aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 (µmol / g aditivo).....	98
Tabela 7.11: Quantidade de SO ₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H ₂ S e SO ₂) durante 5 min de redução a 650°C para os aditivos CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50. (µmol / g aditivo).....	99
Tabela 7.12: Quantidade de SO ₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H ₂ S e SO ₂) durante a etapa de regeneração (patamar + TPR) dos aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 (µmol / g aditivo).....	99
Tabela 7.13: Quantidade de SO ₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H ₂ S e SO ₂) durante a etapa de regeneração (patamar + TPR) dos aditivos CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50 (µmol / g aditivo)..	100
Tabela 7.14: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CuOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	106
Tabela 7.15: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo MnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	107
Tabela 7.16: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CuMnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	108
Tabela 7.17: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO ₂ /CuOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	109

Tabela 7-18: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO ₂ /MnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	110
Tabela 7.19: Quantidade de SO _x removido e de enxofre liberado (H ₂ S ou SO ₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO ₂ /CuMnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema básico do modelo PAC ^{RC} de um conversor de UFCC desenvolvido e patenteado pela Petrobras [17].....	16
Figura 3.2: Composição média dos materiais constituintes de um catalisador de FCC.....	18
Figura 3.3: Estrutura porosa das faujasitas [20].....	19
Figura 4.1: Reações que ocorrem nos equipamentos que compõem os conversores de FCC.....	27
Figura 4.2: Faixas de temperatura com decomposição do sulfato sob vácuo e taxa de aquecimento de 1°C/min - a barra representa aproximadamente 50% dos sulfatos removidos. [67].....	32
Figura 4.3: Faixas de temperatura com decomposição do sulfato sob atmosfera de H ₂ e taxa de aquecimento de 1°C/min - a barra representa aproximadamente 50% dos sulfatos removidos. [67].....	33
Figura 4.4: Influência da etapa de oxidação do cobre sobre a remoção de SO _x nos ciclos subsequentes ao primeiro. (x) 70%Mg – 20%Al – 10%Cu; (◊)CeO ₂ /70%Mg – 20%Al – 10%Cu.....	37
Figura 4.5: Teores de SO ₂ adsorvido na corrente gasosa nos testes com o aditivo fresco (a); o aditivo regenerado, após o primeiro ciclo (b); o aditivo regenerado submetido a uma etapa de oxidação antes do teste (c). [56].....	38
Figura 4.6: Influência das temperaturas de regeneração e da regeneração. (+)70%Mg – 20%Al – 10%Cu; (*) CeO ₂ /70%Mg – 20%Al – 10%Cu.[56].....	39
Figura 4.7: Mecanismo proposto para a adsorção de SO ₂ e posterior adsorção de oxigênio (◉), pelas vacâncias (□) com formação do sulfato. M = íons Al ³⁺ e Mg ²⁺ . [71].....	42
Figura 4.8: Mecanismo de adsorção oxidativa e regeneração do aditivo proposto pelos autores para a amostra MgAl _{1,8} Fe _{0,2} O ₄ ; sendo Fe* o íon ferro reduzido, ◉ o oxigênio adsorvido, □ a vacância de oxigênio e M = íons Al ³⁺ e Mg ²⁺ . [71].....	42
Figura 4.9: Mecanismo proposto para a adsorção de SO ₂ e posterior adsorção de oxigênio (◉), pelas vacâncias (□) com formação do sulfato. M = metal de transição. [72].....	43
Figura 4.10: Mecanismo de adsorção oxidativa e regeneração do aditivo proposto pelos autores para uma amostra que contenha um metal de transição co-precipitado na estrutura do espinélio de Mg e Al; sendo M* o íon do metal de transição reduzido, (◉) o oxigênio adsorvido, (□) a vacância de oxigênio e (M) metais de transição. [72].....	44

Figura 4.11: Fases presentes na amostra em função da relação X_{Al} e dos parâmetros de célula determinados com base nas análises de DRX.	45
Figura 5.1. Unidade de testes catalíticos.....	54
Figura 7.1: Difratomogramas de raios X das amostras HT50, CuHT50, MnHT50 e CuMnHT50. (#) hidrotalcita, (*) bayerita.....	65
Figura 7.2: Termograma da amostra HT50.....	66
Figura 7.3: Termograma da amostra CuHT50.....	67
Figura 7.4: Termograma da amostra MnHT50.....	67
Figura 7.5: Termograma da amostra CuMnHT50.....	68
Figura 7.6: Difrátograma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750°C. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (●) γ -Al ₂ O ₃ ; (+) espinélio de Mg e Al; (□) espinélio de Mg,Mn e Al.....	70
Figura 7.7: Difrátograma de raios-X das amostras impregnadas com cério e tratadas termicamente a 750°C. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (*) CeO ₂ - cerianita; (+) espinélio de Mg e Al; (□) espinélio de Mg,Mn e Al.....	71
Figura 7.8: Distribuição de diâmetro de poros para as amostras CuOM50 e CeO ₂ /CuOM50.....	73
Figura 7.9: Distribuição de diâmetro de poros para as amostras MnOM50 e CeO ₂ /MnOM50.....	73
Figura 7.10: Distribuição de diâmetro de poros para as amostras CuMnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50.....	74
Figura 7.11: Perfil de remoção de SO ₂ para as amostras CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50. Condições de reação: 720°C, 1700 ppm SO ₂ 1,5% (v/v) de O ₂ e balanço de He. Tempo de adsorção: 10 minutos.....	76
Figura 7.12: Perfil de remoção de SO ₂ para as amostras CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50. Condições de reação: 720°C, 1700 ppm SO ₂ , 1,5% (v/v) O ₂ , balanço de He. Tempo de adsorção: 10 minutos.....	77
Figura 7.13: Perfis de TPR/GC para as amostras de CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50. Taxa de aquecimento de 5,4°C/minutos de 530°C a 800°C sob atmosfera de 30% v/v H ₂ /He.....	79
Figura 7.14: Perfis de TPR para as amostras de CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50. Taxa de aquecimento de 5,4°C/minutos de 530°C a 800°C sob atmosfera de 30% v/v H ₂ /He.....	79

Figura 7.15: Análise por DRX da amostra CuOM50 calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Cu,Al)O-periclásio; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄	84
Figura 7.16: Análise por DRX da amostra MnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Mn,Al)O-periclásio; (□) espinélio de Mg, Mn e Al; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄ ; (@) alabandita – MnS.....	85
Figura 7.17: Análise por DRX da amostra CuMnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Cu,Mn,Al)O – periclásio; (□) espinélio de Mg, Al e Mn; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄ ; (@) alabandita – MnS	86
Figura 7.18: Análise por DRX da amostra CeO ₂ /CuOM50 calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Cu,Al)O-periclásio; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄ ; (*) cerianita – CeO ₂	87
Figura 7.19: Análise por DRX da amostra CeO ₂ /MnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Mn,Al)O-periclásio; (□) espinélio de Mg, Mn e Al; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄ ; (@) alabandita – MnS; (*) cerianita – CeO ₂	88
Figura 7.20: Análise por DRX da amostra CeO ₂ /CuMnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida (o) MgSO ₄ ; (#) Mg(Cu,Mn,Al)O-periclásio; (+) espinélio –MgAl ₂ O ₄ ; (@) alabandita – MnS; (*) cerianita – CeO ₂	89
Figura 7.21: Perfis de remoção de SO ₂ a 720°C por 35 minutos sob fluxo de 1700 ppm SO ₂ 1,5% O ₂ em He das amostras de CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50.....	92
Figura 7.22: Perfis de remoção de SO ₂ a 720°C por 35 minutos sob fluxo de 1700 ppm SO ₂ 1,5% O ₂ em He das amostras de CeO ₂ /CuOM50, CeO ₂ /MnOM50 e CeO ₂ /CuMnOM50.....	92
Figura 7.23: Perfil de liberação de H ₂ S, SO ₂ e de enxofre total (H ₂ S + SO ₂) para a amostra CuOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H ₂ /He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C	94
Figura 7.24: Perfil de liberação de H ₂ S, SO ₂ e de enxofre total (H ₂ S + SO ₂) para a amostra MnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H ₂ /He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C	94
Figura 7.25: Perfil de liberação de H ₂ S, SO ₂ e de enxofre total (H ₂ S + SO ₂) para a amostra CuMnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H ₂ /He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.....	95
Figura 7.26: Perfil de liberação de H ₂ S, SO ₂ e de enxofre total (H ₂ S + SO ₂) para a amostra CeO ₂ /CuOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H ₂ /He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C	95

Figura 7.27: Perfil de liberação de H

Figura A.10: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ nos ciclos 1 ao 11	127
Figura A.11: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ nos ciclos 12 ao 21.....	127
Figura A.12: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuOM50 na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H ₂ /He, a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total (H ₂ S + SO ₂), de H ₂ S e de SO ₂	128
Figura A.13: Desempenho da amostra CeO ₂ /MnOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ nos ciclos 1 ao 11	129
Figura A.14: Desempenho da amostra CeO ₂ /MnOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ dos ciclos 12 ao 21	129
Figura A.15: Desempenho da amostra CeO ₂ /MnOM50 na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H ₂ /He, a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total (H ₂ S + SO ₂), de H ₂ S e de SO ₂	130
Figura A.16: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuMnOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ nos ciclos 1 ao 11.....	131
Figura A.17: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuMnOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO ₂ dos ciclos 12 ao 21.....	131
Figura A.18: Desempenho da amostra CeO ₂ /CuMnOM50 na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H ₂ /He, a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total (H ₂ S + SO ₂), de H ₂ S e de SO ₂	132

Capítulo 1

Introdução

Os óxidos de enxofre (SO_x) são um dos 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 craqueamento catalítico em leito fluidizado (UFCCs), as regulamentações existentes desde 1984 limitam as emissões de SO_x a 9,8 kg por tonelada de coque queimado, ou aproximadamente 30 ppm em volume [1]. No Brasil três estados já têm legislação específica estabelecendo limites para emissão de SO_x em UFCCs, como apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Limites estabelecidos por Lei no Brasil para emissão de SO_x em UFCCs

Estado	Resolução	Limites SO _x
MG	Deliberação normativa COPAM 001/1992	1800 mg/Nm ³ ou 630 ppmv a 8% de O ₂
RJ	DZ-FEEMA	1800 mg/Nm ³ ou 630 ppmv
PR	SEMA 41	1700 mg/Nm ³ ou 595 ppmv

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°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°C).

A unidade de FCC (UFCC) é a maior fonte individual de emissão de SO_x e NO_x numa refinaria de petróleo. Levantamento feito na Petrobrás mostrou que cerca de 17% do SO_x e 22% do NO_x emitidos numa refinaria são oriundos do processo de FCC [10]. Vale lembrar que, embora a contribuição relativa das refinarias frente ao total de SO_x e NO_x emitidos na atmosfera por todas as fontes seja pequena, na faixa entre 6 e 10% [10], em áreas já saturadas ou em complexos industriais é um fato que não pode ser desprezado.

Assim, as crescentes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, têm redirecionado muitas pesquisas para a redução nas emissões de óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), ao lado da redução na emissão de CO, na corrente de efluentes gasosos do regenerador da unidade de FCC.

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. Geralmente, de 35 a 45% do enxofre presente na carga de FCC permanecem nas frações líquidas craqueadas e a maior parte, 45-55%, é convertida em H₂S no reator de FCC (riser), sendo recuperado numa Planta Claus. Uma pequena fração do enxofre da carga, normalmente de 5 a 10%, permanece no coque depositado no catalisador. É este enxofre depositado no coque que é oxidado a SO₂ (90%) e a SO₃ (10%) quando o coque é queimado no regenerador das unidades de FCC [2].

A purificação dos gases emitidos no regenerador e a hidrodessulfurização da carga são meios efetivos para o controle da emissão de SO_x, mas são trabalhosos e têm custo associado elevado. Uma alternativa para a redução das emissões de SO_x é o uso de substâncias cataliticamente ativas para tal fim como aditivos dos catalisadores de FCC. Como o SO_x constitui uma pequena fração do balanço de enxofre, o aumento da quantidade de H₂S devido ao uso do aditivo para remoção de SO_x é, normalmente, muito pequeno. Comparando-se com as outras opções, o uso de aditivos requer pouco investimento adicional, exceto pelo custo da carga de aditivo no sistema e a disponibilidade de uma planta Claus.

O panorama atual acerca do tema a ser estudado indica a existência de uma série de estudos envolvendo diferentes tipos de aditivos e diferentes técnicas de avaliação do desempenho catalítico dos mesmos. Embora haja um consenso de que os materiais derivados de compostos tipo hidrotalcita sejam os mais promissores para a captura de SO_x, ainda existe dificuldade na comparação direta dos resultados entre si, principalmente pelas diferenças nos procedimentos experimentais empregados pelos diversos autores. Além disso, alguns pontos ainda permanecem obscuros, sendo necessários estudos adicionais. Dentre estes pontos, destaca-se o comportamento destes catalisadores frente aos sucessivos ciclos de reação-regeneração.

Uma outra característica dos estudos sobre o tema é o reduzido conhecimento sobre o papel desempenhado pelos diferentes metais de transição, que têm sido incorporados aos óxidos mistos e espinélios de magnésio e alumínio, nas etapas de adsorção oxidativa do SO₂ e de redução do sulfato gerado no processo.

Os resultados obtidos por POLATO [3] mostraram que os aditivos à base de óxidos mistos/espínélios derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo apenas Mg e Al na sua composição foram muito pouco ativos, sendo fundamental a presença de um terceiro metal com características redox para garantir uma performance adequada, o que foi conseguido pela impregnação com CeO₂ ou pela incorporação de um metal de transição durante a etapa de síntese. Com relação ao efeito da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, a melhor performance foi apresentada para o aditivo com $Al^{3+}/(Mg^{2+} + Al^{3+}) = 0,50$, no qual coexistem as fases Mg(Al)O-periclásio e o espínélio de Mg e Al. Os resultados das caracterizações específicas realizadas nas diferentes etapas do processo (difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)) indicaram que não há formação significativa de sulfato de alumínio ou de sulfato de cério, sendo o papel deste último apenas de promotor redox, promovendo tanto a captura do SO_x como MgSO₄ como a redução do sulfato liberando H₂S. No caso da introdução do metal com propriedades redox na etapa de síntese das hidrotalcitas (precursores dos catalisadores), a incorporação do cobre ou do manganês levou às formulações com bons desempenhos. Particularmente com relação aos aditivos contendo manganês, destaca-se a sua performance promissora na remoção simultânea de SO_x e NO_x.

Dentro deste contexto, dando continuidade aos estudos iniciados por POLATO [3], no presente trabalho foram preparados catalisadores à base de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita (HTLC), nos quais o Mg foi parcialmente substituído por Cu e/ou Mn (mantendo-se a razão $(Al/(Al + Mg + M)) = 0,50$), visando avaliar a viabilidade da sua incorporação aos catalisadores de FCC como aditivos DeSO_x. O efeito da impregnação do CeO₂ foi também investigado.

Na avaliação do desempenho catalítico destes materiais foram empregados dois conjuntos de condições experimentais, selecionadas de modo a representar aquelas utilizadas no conversor das unidades de FCC. Assim, na primeira etapa do trabalho, a adsorção oxidativa do SO₂, representativa da reação que ocorre no regenerador, foi conduzida a 720°C por 10min e a etapa de redução do sulfato formado foi realizada a 530°C (temperatura usualmente praticada no *riser*) por 30min. Embora este conjunto simule bem as condições praticadas no regenerador das UFCC, o mesmo não ocorre com relação à etapa de redução, já que o tempo de contato entre o catalisador e a corrente de redução igual a 30 min é excessivamente elevado frente ao tempo de residência do catalisador no *riser*. Além disso, os resultados obtidos na primeira etapa indicaram que a redução do aditivo sulfatado exige temperaturas superiores a 530°C. Deste modo, foi selecionado um novo conjunto de

condições experimentais para comparação da performance dos aditivos, no qual a temperatura de redução do aditivo sulfatado foi elevada para 650°C, correspondente à encontrada pelo catalisador ao chegar à base do *riser*, e o tempo de contato reduzido para 5 min. Visando manter a proporção aproximada de 1:7 entre os tempos de residência do catalisador no *riser* e no regenerador [2], o tempo de contato do aditivo com a corrente de sulfatação foi aumentado para 35 min, sendo mantida a temperatura de 720°C.

Finalmente, numa terceira etapa, os catalisadores foram testados frente a sucessivos ciclos de reação-regeneração, empregando-se o segundo conjunto de condições experimentais. Pretendeu-se, assim, obter informações importantes sobre a sua eficiência e a viabilidade de uso em condições de recirculação do catalisador.

Capítulo 2

A questão ambiental e os efeitos das emissões de SO_x

Os óxidos de enxofre são importantes poluentes atmosféricos, cuja liberação para o meio ambiente se origina de fontes naturais (atividade vulcânica, principalmente) e antropogênicas (queima de combustíveis fósseis, atividades industriais, tais como refino de petróleo, indústrias de cimento e metalurgia e queima de biomassa).

Neste capítulo, é apresentado um histórico dos avanços no grau de conscientização e na preocupação da sociedade com o meio ambiente e uma exposição dos possíveis danos causados pela emissão de SO_x à saúde humana e ao meio ambiente.

2.1. Avanços na consciência e na preocupação com o meio ambiente

Diversos avanços tecnológicos e maior rapidez na produção foram alcançados com a Revolução Industrial do século XVIII. Por outro lado, esta revolução originou uma significativa alteração no meio ambiente. No início, as fábricas com suas máquinas a vapor queimavam toneladas de carvão mineral para gerar energia. Posteriormente, o vapor foi substituído pela energia elétrica e o carvão pelos derivados de petróleo. Além disso, as indústrias passaram a produzir em grande escala e, no início do século XX, estavam sendo produzidos veículos movidos à gasolina.[4]

A partir da década de 1960, diversas publicações passaram a relatar impactos ambientais relacionados às atividades humanas. Em 1968, foi realizada a Conferência Internacional Sobre a Utilização Racional e Conservação dos Recursos da Biosfera, promovida pela UNESCO. Neste mesmo ano, ocorreu a primeira reunião do Clube de Roma que deu origem, em 1972, à publicação de “Os Limites do Crescimento”. Este documento faz um alerta para as conseqüências do desenvolvimento, fazendo um apelo à diminuição da produção [5]. Entretanto, na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente, realizada em 1972 e conhecida como “Conferência de Estocolmo”, chegou-se à conclusão de que a solução não era diminuir a produção, mas produzir melhor [5,6]. Ou seja, produzir aproveitando melhor as matérias-primas e os recursos naturais do planeta, além de realizar uma racionalização dos processos produtivos para menor geração de poluentes e resíduos.

Visando concretizar os propósitos emanados na Conferência de Estocolmo, foi aprovado e divulgado pela ONU o relatório “Nosso Futuro Comum” em 1987. [5, 6, 7]

As décadas de 70 e 80 foram marcadas por diversos acidentes ecológicos com conseqüências graves à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre estes, destacam-se os seguintes:

- Em 1976, o superaquecimento de um dos reatores de uma fábrica de desfoliante, situada em Seveso – Itália, liberou uma densa nuvem que tinha como principal substância constituinte a dioxina, produto altamente venenoso . [4, 8].
- Em 1984, na cidade de Bhopal - Índia, um vazamento de isocianato de metila pode ter gerado a morte de aproximadamente 680 mil habitantes, além de bois, cães, aves, etc . [4].
- Em 1986, na antiga URSS e atual Ucrânia, um dos reatores da usina nuclear de Chernobyl explodiu, liberando uma quantidade muito grande de produto radiotivo, o que culminou na morte de mais de 10 mil pessoas . [4].
- Em 1989, o navio-tanque Exxon Valdez, ao se desviar de um iceberg, bateu num recife e encalhou no estreito de Príncipe Willian, no Alaska. O vazamento de óleo atingiu uma área de 260 km², poluindo águas, ilhas e praias da região, e matando milhares de animais, como peixes, moluscos, baleias e leões-marinhos [4].
- Em 1987, o nome do Brasil entrou na relação dos acidentes radioativos após uma célula radioativa desaparecida de um hospital ser encontrada em um depósito de ferro-velho. Este acidente custou a vida de quatro pessoas e atingiu pelo menos outras 250. [4,8]

As conseqüências da poluição industrial e urbana, além dos acidentes ecológicos acima citados, geraram uma preocupação com o meio ambiente que culminou numa transformação das atividades empresariais e industriais. Assim, a partir de meados da década de 1980, a maioria dos países criou leis ambientais ou tornou as existentes mais restritivas, regulando as atividades industriais e comerciais, no que concerne a seus impactos sobre o solo, a água e o ar. Para garantir o cumprimento da legislação, surgiram órgãos ambientais nos diversos níveis governamentais. Paralelamente, houve um aumento exponencial no número de organizações não-governamentais (ONGs) atuando de maneira crítica em relação às atividades dos governos e das empresas. Adicionalmente, ampliou-se a conscientização quanto à magnitude dos problemas ambientais, devido ao surgimento da imprensa especializada e a maior importância dada ao tema por veículos de comunicação de massa.

No Brasil, a Constituição promulgada em 1988 contém um parágrafo referente às questões do meio-ambiente. Através deste, foram estabelecidas as responsabilidades do

Estado e da sociedade no que diz respeito à preservação e conservação ambiental. No ano seguinte à promulgação da Constituição, foi criado o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Contudo, somente em 1992, possivelmente, influenciado pela conferência Rio-92, o Governo brasileiro criou o Ministério do Meio Ambiente [5].

A Conferência da ONU sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, que, por ter sido realizada no Rio de Janeiro, ficou mais conhecida como Rio-92, contou com a participação de 170 nações [4, 5]. Esta teve por objetivos: identificar estratégias regionais e globais para ações referentes às principais questões ambientais; examinar a situação ambiental do mundo e as mudanças ocorridas depois da Conferência de Estocolmo; e, examinar estratégias de promoção de desenvolvimento sustentado e de eliminação da pobreza nos países em desenvolvimento [4-6].

Em 1997, representantes de centenas de países se reuniram na cidade de Kioto, Japão, para realização da terceira Convenção da ONU sobre mudanças climáticas. O resultado deste encontro foi um documento, conhecido como “Protocolo de Kioto”, que seria assinado pelas nações envolvidas para redução das emissões atmosféricas de gases causadores do efeito-estufa. Todavia, os Estados Unidos, um dos maiores poluidores do planeta, não assinaram o documento e, por este motivo, outros países também se negaram a assiná-lo. Somente após seis anos de negociações, no dia 16 de fevereiro de 2005, entrou em vigor o Protocolo de Kioto. Este prevê que, até 2012, os países industrializados reduzam 5,2% da emissão dos gases causadores do efeito estufa em relação aos seus níveis em 1990. Cabe destacar que os EUA, apesar de representarem 36,1% da emissão destes gases (dados de 1990), se desligaram das negociações em 2001, não assinando o documento [8].

Hoje, um dos temas bastante abordado é o da poluição atmosférica gerada pela emissão de particulados, compostos orgânicos voláteis e outros gases, como os óxidos de enxofre, de nitrogênio e de carbono. A maioria destes gases é emitida pela queima de combustíveis fósseis oriundos do petróleo ou carvão. Particularmente com relação aos óxidos de enxofre, diversos países têm criado legislações visando restringir a concentração dos compostos sulfurados nos combustíveis derivados do petróleo, com o objetivo de regular as emissões de SO_x, que são as principais causadoras da chuva ácida e de outros danos ambientais graves.

2.2. As emissões de óxidos de enxofre

Na natureza, os óxidos de enxofre são produzidos por vulcões e pela oxidação de compostos contendo enxofre, originados da decomposição de plantas. Contudo, a atividade humana contribui fortemente para a presença destes óxidos na atmosfera através da queima de combustíveis fósseis ou das atividades industriais. O petróleo e o carvão mineral possuem teores de enxofre variáveis e, com a combustão destes, ocorre a liberação dos óxidos de enxofre. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de percentuais de enxofre em função do tipo de petróleo [9]. Dados de 2002 indicam que as UFCCs são responsáveis por mais de 23% das emissões de SO_x provenientes da indústria brasileira de petróleo e que este número tende a aumentar [10].

Tabela 2.1: Teor de enxofre em algumas cargas de petróleo [9]

Tipo de Petróleo (país de Origem)	Teor de Enxofre (% m/m)
Kuwait	2,50
Iraniano(pesado)	1,58
Abu Dhabi (Umm Shaif)	1,38
Nigeriano (Forcados)	0,21
Brent (UK)	0,44
Nemba (Angola)	0,19
Roncador (Brasil)	0,55
WTI (USA)	0,24
Marlim (Brasil)	0,78
Gitne (Noruega)	0,5
Hirbernia (Canadá)	0,34
Mesa (Venezuela)	1,00

Os óxidos de enxofre são gases irritantes à saúde humana, devido à formação dos ácidos sulfúrico e sulfuroso quando em contato com as mucosas umedecidas e a pele. Em baixas concentrações, a tosse é o sintoma mais comum. Estudos realizados em seres humanos saudáveis mostram alterações na função pulmonar, com aumento da resistência à respiração e diminuição do volume expiratório de reserva, secundários à constrição crônica. Pessoas

asmáticas podem apresentar broncoespasmo ao serem expostas, mesmo que a baixas concentrações. No entanto, a intoxicação aguda provocada pela inalação de concentrações elevadas dos óxidos pode resultar em pneumonia, broncoconstricção e sibilos. A morte pode ser causada pelo espasmo reflexo da laringe, que provoca edema de glote com conseqüente privação de fluxo de ar para os pulmões e, dada a redução na circulação, ocorre edema pulmonar e choque. Além disso, os óxidos de enxofre têm um efeito sinérgico com os materiais particulados. Assim, na presença simultânea de ambos, os efeitos das doenças respiratórias crônicas e agudas são agravados, podendo causar danos irreversíveis aos pulmões [9].

A toxicidade dos óxidos de enxofre sobre as plantas é bem conhecida, causando a redução das colheitas da área de influência regional. Contudo, estes gases também provocam a chuva ácida, cujos impactos sobre o meio ambiente podem ser regionais ou continentais. Estas podem ocasionar a diminuição do pH das águas superficiais e subterrâneas, com conseqüentes prejuízos ao abastecimento humano e outros usos, o declínio da população de peixes e de outros organismos aquáticos, com danos a atividades recreativas, econômicas e turísticas. A diminuição do pH também aumenta a solubilidade do alumínio e dos metais pesados, como cádmio, zinco e mercúrio, podendo ocasionar a intoxicação por estes metais a quem se alimenta dos peixes e organismos aquáticos. A chuva ácida também pode causar danos à vegetação, a microorganismos e alterações na química do solo, podendo provocar desequilíbrios ecológicos pela redução de certos grupos de zooplâncton, plantas, algas e plantas aquáticas, além de influir no processo de decomposição e de nitrificação [9].

2.3. Planos de monitoramento e Legislação Ambiental

A primeira tentativa a nível nacional para se estabelecer o controle sobre as emissões de poluentes gasosos se deu a partir da edição da Portaria n° 231 de 27/04/1976 do Ministério do Interior [11]. Por meio desta, foram estabelecidos níveis de concentração máximos permitidos pelos padrões de emissão, com o objetivo de proteger a população e criar metas que deveriam nortear os planos regionais de controle da poluição do ar. Estes padrões tiveram como base aqueles estabelecidos pela legislação norte-americana da época.

Em 1989, institui-se o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) a partir de uma Resolução lançada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) [12]. A edição desta resolução tinha por objetivo a limitação dos níveis de

poluição, gerando uma melhoria na qualidade do ar e o não comprometimento da qualidade do ar em áreas não degradadas. Para alcançar este objetivo, foram estabelecidos padrões primários e secundários para a qualidade do ar. Os primários são definidos como concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, podendo ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos. Os secundários são concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como, o mínimo dano à fauna e flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Por meio da edição de uma outra resolução [13], foram estabelecidos os valores destes padrões, os quais estão apresentados na Tabela 2.2. O órgão responsável pelo meio ambiente no Estado do Rio de Janeiro, a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA, utiliza faixas de concentração de SO₂ padrões para monitoramento constante da qualidade do ar, baseando-se nos padrões instituídos pela legislação federal [12,13]. Na própria página eletrônica da FEEMA, estão disponíveis os padrões adotados, não para o lançamento, mas para a qualidade do ar, conforme pode ser observado na Tabela 2.3. O monitoramento é realizado por estações de monitoramento e os valores diários são disponibilizados no site [14].

Tabela 2.2: Concentrações limites para emissão de SO₂ estabelecidas pela Resolução CONAMA 003/1990 [13].

Padrão	Tempo de Amostragem	Concentração (µg/m³)
Primário	Anual ^a	80
	24 horas ^b	240
Secundário	Anual ^a	60
	24 horas ^b	150

a – média geométrica anual; b- concentração que não pode ser excedida mais de uma vez no ano.

Tabela 2.3: Faixas de concentração de poluentes para cálculo do IQA (Índice de Qualidade do Ar) usadas pela FEEMA com base na Resolução CONAMA 003/1990 [14].

Classificação e Faixas do IQA SO₂

Capítulo 3

Tecnologias de FCC

A unidade de craqueamento catalítico de uma refinaria tem a função de aumentar a produção de gasolina e de GLP a partir de frações mais pesadas, que são provenientes da destilação do óleo bruto. Este processo é muito utilizado no mundo inteiro, pois, na maioria dos países, a demanda por gasolina ou GLP são muito superiores à demanda por óleo combustível. Por este motivo, do ponto de vista econômico, este tipo de unidade é muito atrativa, já que nestas ocorre a conversão de frações menos valorizadas (gasóleo e resíduo atmosférico) em frações de maior valor agregado (gasolina e GLP).

O processo de craqueamento catalítico consiste na quebra a altas temperaturas de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, assistida por um catalisador à base de alumínio-silicatos. Devido à seletividade dos catalisadores de FCC, a ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, contendo principalmente compostos com 3 a 12 átomos de carbono (faixa das frações de GLP e gasolina). No entanto, nestas reações, também são gerados em menor escala gases leves com 1 ou 2 átomos de carbonos, gasóleos leve e pesado, e coque.

A reação de craqueamento ocorre efetivamente no *riser*, onde o coque se deposita na superfície do catalisador de FCC, provocando a desativação do mesmo. Os catalisadores coqueificados são direcionados para o vaso separador, que segrega a corrente de produtos dos catalisadores. A primeira corrente passa através de uma coluna fracionadora e, posteriormente, sofre uma série de outras operações com o objetivo de se purificar ou melhorar a qualidade dos produtos. A última corrente é encaminhada para o regenerador, onde acontece a queima do coque com o ar e o retorno do catalisador para o *riser*.

O foco deste trabalho está no sistema regenerador, *riser* e vaso separador, o qual recebe o nome de conversor da unidade de FCC. Por este motivo, será dada uma ênfase neste, não ocorrendo a preocupação na descrição dos outros equipamentos que compõem as UFCCs.

3.1 – Breve histórico sobre as UFCCs

As refinarias, inicialmente, possuíam apenas processos físicos de separação das frações do óleo. Deste modo, a qualidade e a distribuição dos produtos obtidos dependiam fundamentalmente do petróleo processado, ocasionando um desequilíbrio na oferta dos produtos ao mercado. Este desequilíbrio era causado, principalmente por algumas frações como a gasolina que apresentavam uma maior demanda e, para atendê-la, geravam-se outros produtos que, em maior oferta, não eram compatíveis com suas demandas no mercado.

No início do século passado, com a expansão da indústria automobilística nos Estados Unidos, houve um aumento muito rápido da demanda por gasolina, o que superou a oferta deste produto [15]. Este fato culminou em uma mudança nos processos envolvidos numa refinaria, na qual, até 1913, todos os produtos eram obtidos por destilação direta do petróleo. Neste período, passou-se a utilizar o processo químico, e não mais físico, de pirólise do petróleo, no qual ocorre o craqueamento ou quebra de moléculas mais longas dos produtos provindos da destilação em moléculas mais curtas através do aumento da temperatura e da pressão[16].

Durante a Segunda Guerra Mundial, a demanda por gasolina de aviação era muito alta e o governo norte-americano emitiu uma recomendação obrigatória com o intuito de desenvolver a tecnologia de refino a ponto de atender a esta crescente demanda. A recomendação obrigatória lançada pelo governo, conhecida como a “Recomendação 41”, tinha força de lei e estabelecia que as principais companhias de petróleo deste país deveriam unir seus conhecimentos sobre refino, e principalmente sobre craqueamento catalítico, associando suas pesquisas e suas experiências com objetivo do desenvolvimento das tecnologias de FCC [17].

Em 1936, foi desenvolvido por Houdry da Mobil o leito fixo com uso de catalisadores de argilas naturais. Três anos mais tarde, o conceito de leito fluidizado foi criado por Lewis da Exxon e, em 1940, a primeira sílica-alumina foi produzida pela mesma empresa. [18]

A primeira unidade de craqueamento catalítico com leito fluidizado entrou em operação em 25/05/1942 na refinaria de *Standart Oil* (atual ExxonMobil Corporation) de Bateau Rouge (Lousiana-EUA) [17]. Em 1954, a Union Carbide desenvolveu a zeólita sintética e, em 1962, este material já era empregado em UFCCs. O *riser* que permite o rápido contato entre a carga e o catalisador quente, foi introduzido em 1971 pela Mobil, assim como, o catalisador ZSM-5 em 1986 [18].

Tabela 3-1: Dados de capacidade de processamento das refinarias e de suas UFCCs [9].

Refinaria	Localização	Capacidade da UFCC (m ³ /d)	Produtos Preferenciais	Capacidade de Processamento ^a de óleo cru (bpd)
REPLAN	Paulínia-SP	15.500	GLP	352.000
RLAM	Mataripe-BA	5.000 (FCC) 5.000 (RFCC)	GLP Diesel	306.000
REVAP	São José dos Campos-SP	12.000	GLP	226.000
REDUC	Duque de Caxias-RJ	9.500	Gasolina de Aviação	226.000
REPAR	Araucária-PR	9.200	GLP	189.000
RPBC	Cubatão-SP	9.500	Gasolina de Aviação	170.000
REGAP	Betim-MG	6.200	GLP	151.000
REFAP	Canoas-RS	2.400	Gasolina	188.000
RECAP	Capuava-SP	2.400	Gasolina	53.500
REMAN	Manaus-AM	500	GLP	46.000
Ipiranga	Canoas-RS	300	Gasolina	17.000
Total	-	73.000		1.924.500 ^b

a – os dados de capacidade são de 2003

b – o valor equivale ao somatório das capacidades de refino destas refinarias, o que não significa exatamente a quantidade total de óleo refinado no ano de 2003 no Brasil.

A partir desta data até os dias de hoje, ocorreram uma série de avanços no que diz respeito à tecnologia de FCC, desde o uso de catalisadores mais eficientes a mudanças no processo como a implantação do *riser* com atomização da carga e o uso de resíduo atmosférico (RAT) como carga no processo (unidades de RFCC) [17].

De um modo geral, o processo de FCC é amplamente utilizado em todo o mundo, pois é muito atrativo economicamente por transformar uma carga pesada, de menor valor, em produtos mais leves com maior valor no mercado. No Brasil, em 2003, existiam 12 UFCCs em funcionamento [9], sendo 11 destas distribuídas pelas dez refinarias pertencentes à Petrobras e uma pertencente à Ipiranga. Entre estas, está instalada uma unidade de RFCC na RLAM, como pode ser observado na tabela 3-1. Há previsão de ampliação das capacidades de

cada refinaria e de implantação de novas unidades para processamento de derivados mais pesados [9].

3.2 – Diversificadas Tecnologias

Os projetos de unidades de FCC requerem grande experiência e *know-how* por parte das empresas que os elaboram. No mundo existem poucas empresas que detêm conhecimento sobre esta tecnologia, as três principais: Kellogg, UOP, Stoned-Webster. Existem outras companhias, como a Shell, Exxon Mobil, Amonoco, Texaco, IFP/Total e Petrobras portadoras de tecnologias próprias, que, na grande maioria dos casos, constituem-se, principalmente, de projetos e modificações em suas próprias refinarias [17].

Cada empresa desenvolveu seus próprios projetos com diferentes arranjos e desenhos para os seus principais equipamentos e componentes internos, gerando uma vasta quantidade de patentes para suas unidades de FCC e/ou para seus equipamentos e componentes internos. Estas patentes são resultados de estudos, pesquisas e experiência operacional integrados com altos investimentos no setor de inovações e domínio tecnológico de cada empresa e dos grupos conveniados a estas [15].

3.3 – Descrição do Funcionamento dos Conversores de FCC

Existem diversas configurações de conversores de UFCCs e cada empresa projetista tem uma própria patente. Contudo, o princípio de funcionamento de todos estes é bem semelhante, uma vez que o catalisador sofre ciclos fechados com (i) reação endotérmica; (ii) separação dos produtos do craqueamento do catalisador no vaso separador; (iii) queima do coque, que é uma reação exotérmica, no regenerador; e (iv) separação dos gases de combustão do catalisador antes de ser iniciado um novo ciclo. Na figura 3-1, apresenta-se um exemplo de um conversor desenvolvido e patenteado pela Petrobras [17].

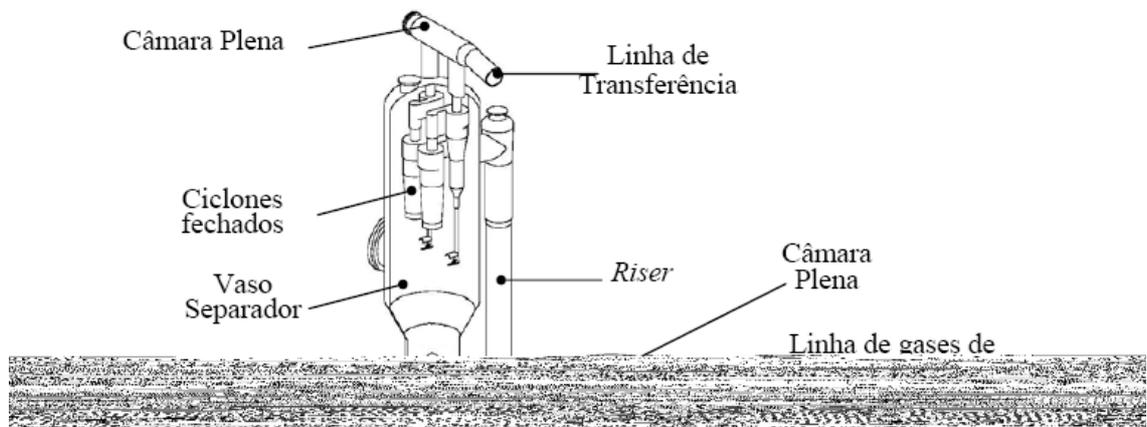


Figura 3-1: Esquema básico do modelo PAC^{RC} de um conversor de UFCC desenvolvido e patenteado pela Petrobras [17].

O gasóleo ou os resíduos provenientes das respectivas destilações a vácuo ou atmosférica são as cargas das UFCCs. Em geral, chama-se de RFCC o craqueamento destes resíduos oriundos da destilação atmosférica. A carga é injetada na base do *riser* pelos bocais de injeção de carga, onde ocorre a atomização desta por meio de vapor em altas velocidades. Deste modo, a carga, que é pulverizada, possui o menor tamanho possível de gotículas de óleo e tem contato com o catalisador que acaba de ser regenerado. A temperatura que o catalisador regenerado chega a alcançar no *riser* é de cerca de 700°C e a carga é aquecida a uma temperatura entre 200 e 300°C [17]. No contato do catalisador com a carga, ocorre instantânea vaporização do óleo, gerando enorme volume de gases que arrastam as partículas sólidas em alta velocidade e em direção ao topo do *riser*. O tempo de reação no *riser* é muito

pequeno, cerca de 1 a 3 segundos. A temperatura média na base do *riser* é de cerca de 650°C e, como a reação de craqueamento catalítico é endotérmica, a temperatura dos gases no topo do *riser* situa-se entre 510 e 570°C [15].

O *riser* termina no interior do vaso de separação, de onde as correntes de catalisador coqueificado são direcionadas para o regenerador e as de produtos para a fracionadora. A separação destas correntes é realizada com o uso de um sistema de ciclones. A finalidade destes equipamentos é a de separar rapidamente o catalisador coqueificado e os gases produzidos, para evitar a formação de coque ou gás combustível. O vaso de separação tem a função de fornecer espaço físico necessário para a separação inercial das partículas do catalisador e dos gases que são produtos do craqueamento [15].

Os catalisadores coqueificados que se depositam no fundo do vaso de separação possuem ainda vapores de hidrocarbonetos adsorvidos em seus poros ou nos espaços entre as partículas. Com a finalidade de recuperar estes produtos, estes catalisadores são transferidos por gravidade para o retificador, chamado em inglês de *stripper*. Este equipamento possui no fundo anéis com orifícios por onde são injetados vapor e seus internos possuem uma série de “chicanas” de modo a aumentar o contato das partículas sólidas com o vapor. O vapor d’água que faz a operação de retificação se junta aos gases gerados no craqueamento no vaso de separação, evitando-se a queima destes no regenerador. Os catalisadores coqueificados são transferidos para o retificador por meio de um duto de grande porte, denominado *stand-pipe* [17].

No regenerador, o coque depositado na superfície do catalisador é queimado, sendo transformado em gás de combustão. De um modo geral, o catalisador chega ao regenerador com uma temperatura de 500 a 560°C e, com a queima, há liberação de calor, atingindo na saída de 650 a 730°C. A pressão de trabalho do regenerador é de cerca de 2 a 4 kgf/cm². Contudo, os projetos dos regeneradores possuem basicamente duas concepções: uma que trabalha com combustão parcial e outra total [15].

Na combustão parcial, primeiramente ocorreria a queima do coque com formação de uma parte de CO e outra de CO₂, sendo a vantagem desta o uso de materiais menos nobres na confecção do regenerador. Os gases, que na saída do regenerador estão com aproximadamente 710°C, são direcionados para a “caldeira de CO”, onde serão queimados em maçaricos e gerarão vapor d’água a altas pressões [17].

A operação de combustão total usa um excesso de ar para transformar todo o coque em CO₂ e, por conseguinte, há liberação de uma maior quantidade de energia no próprio regenerador. Os gases na saída atingem uma temperatura de cerca de 760°C, maior que no

caso anteriormente descrito. Como não existe mais CO nos gases, estes são transferidos para uma caldeira recuperadora, onde ocorre geração de vapor. A geração de vapor é semelhante ao da caldeira de CO, no entanto o custo da caldeira recuperadora é muito mais atrativo, além de sua operação ser mais simples. Possivelmente, esta é uma das razões pela qual a combustão completa seja mais utilizada nos projetos mais modernos de UFCCs [15]

3.4 – Catalisadores de FCC

Os catalisadores usados no craqueamento catalítico (catalisadores de FCC) apresentam-se na forma de microesferas de 60 µm de diâmetro. Apesar de serem disponibilizados no mercado catalisadores com diferentes nomes comerciais, estes são constituídos por uma mistura de materiais que se repete. Todos os catalisadores contêm uma zeólita Y, do tipo FAU (faujasitas), misturado a uma matriz constituída por frações não zeolíticas; um diluente ou fase inerte, composto por um material argiloso; e um ligante para manter a coesão dos diferentes elementos. Também são incluídos no catalisador diversos aditivos que tem diferentes finalidades, tais como aumentar a octanagem da gasolina e formação de olefinas leves (zeólito MFI), aumentar a seletividade no craqueamento dos hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos de Ni e V presentes nas cargas; obter uma combustão total do coque; reduzir as emissões de SO_x. Este tipo de aditivos são o foco deste trabalho e representam cerca de 3% da massa total da mistura catalisador + aditivos. A composição média dos catalisadores usados pela Petrobras é representada pela figura 3-2 [19].

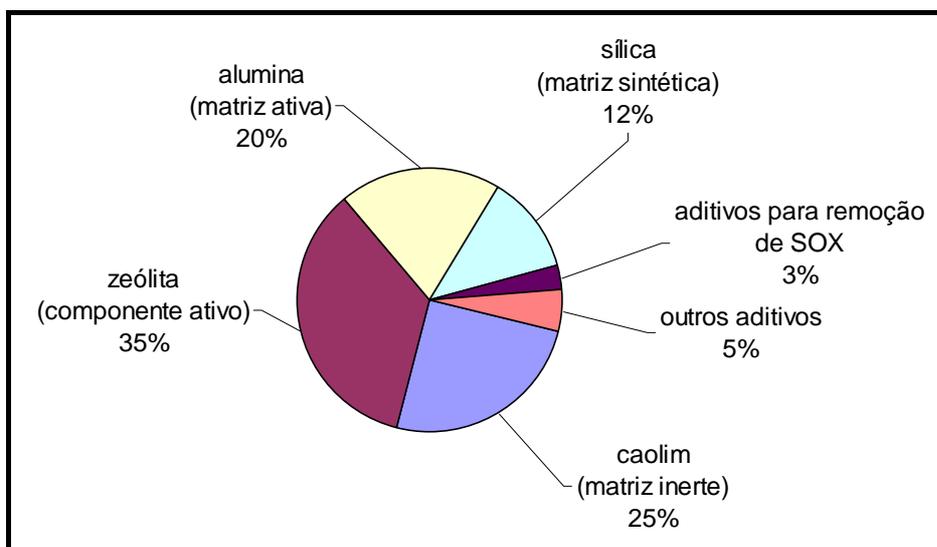


Figura 3-2: Composição média dos materiais constituintes de um catalisador de FCC [15,19]

3.4.1 – As faujasitas ou Zeólitas Y

A forma ácida da zeólita Y, a qual é utilizada no craqueamento catalítico, resulta do tratamento da zeólita sódica obtida por síntese hidrotérmica. A fórmula geral da zeólita sódica é representada por $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{134 \cdot 240} \text{H}_2\text{O}$. No entanto, realiza-se a troca-iônica dos cátions de sódio por cátions de terras raras, RE^{3+} , por NH_4^+ ou por ambos. Neste processo, alguns átomos de alumínio são extraídos da rede e substituídos por átomos de silício [20].

As zeólitas FAU são peneiras moleculares com poros classificados como grandes. As suas estruturas porosas compreendem supercavidades (cavidades α) de 13 Å de diâmetro, ligadas a quatro outras supercavidades por anéis de cerca de 7,4 Å de diâmetro e compostos por 12 elementos. As cavidades β (sodalitas) e os prismas hexagonais também estão presentes nas faujasitas, mas possuem abertura estreita, como pode ser observado na figura 3-3. Ao contrário das demais cavidades, as supercavidades permitem acesso a numerosas moléculas orgânicas. A superfície externa dos cristais da zeólita é desprezível (menor que 2%) em relação à superfície dos poros, o que faz com que a grande maioria das reações se efetue sobre os centros ácidos das supercavidades. No entanto, no caso das moléculas mais pesadas, os sítios localizados na superfície externa dos cristais ou na matriz podem desempenhar um papel importante no craqueamento, visto que estas moléculas não conseguem acesso aos canais internos da zeólita [20].

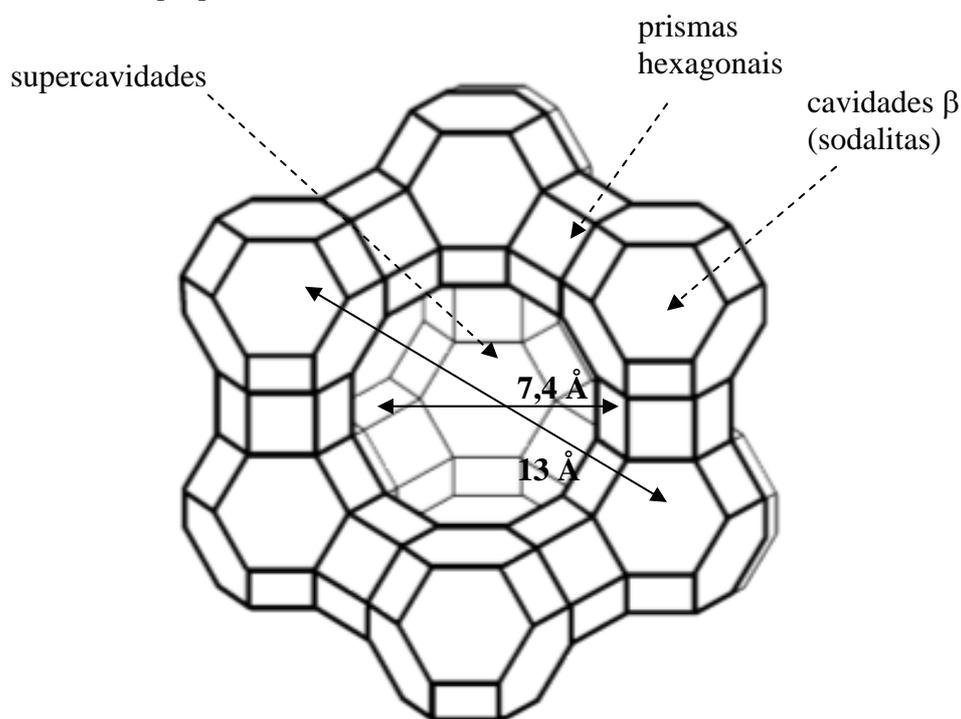


Figura 3-3: Estrutura porosa das faujasitas [20]

O caráter ácido das faujasitas está relacionado à razão Si/Al, pois os sítios zeolíticos protônicos, que são considerados os sítios ativos, são proporcionais ao número de átomos de alumínio na estrutura zeolítica. Nota-se que grande parte destes que se localiza nas cavidades sodalitas não são acessíveis às moléculas de reagentes. Então, quanto maior for a razão de Si/Al, menor será a densidade de sítios básicos na estrutura. Por outro lado, a força ácida aumenta quanto mais isolado o sítio estiver do outro, sendo o aumento desta diretamente proporcional à relação Si/Al. As zeólitas que fizeram troca iônica com terras raras (REY) apresentam igualmente sítios protônicos. Estes sítios, responsáveis pela sua atividade no craqueamento, resultam da hidrólise parcial dos cátions trivalentes de terras raras, cuja carga é imperfeitamente neutralizada:



A razão Si/Al da estrutura e a presença de terras raras têm uma influência determinante sobre a quantidade de gasolina produzida e sua qualidade, medido pelo seu índice de octanagem. Quanto maior for a razão Si/Al, menor será o rendimento da produção de gasolina, sendo favorecida a produção de olefinas leves; entretanto, o índice de octanagem desta gasolina será maior e a formação de coque menor. O aumento do teor de terras raras tem um efeito inverso sobre o rendimento na produção de gasolina e sobre o índice de octanagem. Por este motivo, em algumas refinarias que visam produzir gasolina de melhor qualidade, as zeólitas com terras raras vem sendo substituídas por zeólitas desaluminizadas [19].

Os dois tipos de zeólitas acima mencionados apresentam uma boa estabilidade hidrotérmica, resistindo bem ao tratamento severo que lhes é imposto nas condições severas dos regeneradores das UFCCs. Como já foi mencionado anteriormente, a regeneração é realizada em temperaturas elevadas e a combustão do coque libera vapor d'água. Estas condições originam a liberação do alumínio da rede com a formação de regiões de hidróxidos alumínio extra-rede. Estas reações que se produzem de forma controlada no decorrer dos ciclos de reação-regeneração das UFCCs diminuem de forma considerável a atividade dos catalisadores e modificam a sua seletividade. Estes efeitos são tanto mais pronunciados quanto mais elevada a temperatura e a concentração de vapor d'água. [20]

3.4.2 – A Matriz

Como foi mencionado anteriormente, a matriz pode desempenhar um papel catalítico importante. No entanto, esta deve cumprir vários requisitos físicos [19]:

- a) permitir a diluição das partículas zeolíticas no interior de partículas de tamanho e forma convenientes para a fluidização;
- b) conferir resistência ao atrito;
- c) agir como transportador de calor entre o regenerador e o reator;
- d) permitir, ou impedir, dependendo do tipo de molécula, a difusão das moléculas de reagente para os poros da zeólita.

A introdução de certos elementos na matriz pode, além disso, fornecer ao catalisador uma tolerância aos venenos metálicos, como sódio, níquel e vanádio. A matriz catalítica da alumina é geralmente constituída por uma alumina ou silico-alumina mesoporosa (>10 nm de diâmetro) com baixa acidez. Estes mesoporos permitem a circulação das moléculas não asfálticas mais pesadas e o seu craqueamento sobre os sítios ácidos. O teor em componentes ativos é cuidadosamente escolhido, visto que um teor muito elevado pode conduzir ao aumento na produção de coque e gás [20].

Capítulo 4

Tecnologia dos Aditivos de Remoção de SO_x

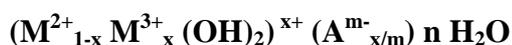
Os avanços nos estudos de compostos tipo hidrotalcitas permitiram o seu uso como catalisadores em diversos processos químicos, assim como, seu emprego como aditivos para redução das emissões de SO_x em UFCCs. Este material é incorporado ao catalisador de FCC em uma mistura física, que é utilizada nas UFCCs.

Os aditivos a base de compostos tipo hidrotalcita são mais atrativos economicamente do que outras técnicas de abate das emissões de SO_x. Em geral, estas técnicas utilizam equipamentos que requerem um custo de investimento inicial para implantação e instalação destes e custos variáveis para operação e manutenção superiores aos apresentados pelos aditivos [10].

Os avanços nos estudos das reações e novas composições destes aditivos podem originar o emprego de novos materiais e/ou tecnologias, gerando às refinarias menores custos e melhores desempenhos do ponto de vista ambiental.

4.1 – Compostos Tipo Hidrotalcita e sua Utilização na Catálise

Os compostos tipo hidrotalcita (HTLCs – *hydrotalcite like compounds*) são hidróxidos duplos com estrutura em camadas, contendo ânions de compensação no espaço interlamelar. São conhecidos também como LDH's (*layered double-hydroxides*) e têm fórmula geral [1]:



onde:

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

M^{3+} : cátions trivalentes, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}

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

x : pode assumir valores entre 0,18 e 0,34.

A estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita é similar à da brucita (hidróxido de magnésio), onde o Mg está rodeado octaedricamente por seis oxigênios sob a forma de íons hidróxido. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas formando lamelas ou camadas bidimensionais infinitas que se encontram empilhadas face a face e ligadas por

pontes de hidrogênio [21-24]. A geração de uma hidrotalcita parte da substituição, na brucita, de alguns cátions Mg^{2+} pelos cátions Al^{3+} (raios iônicos semelhantes, $Mg^{2+}=0,66 \text{ \AA}$ e $Al^{3+}=0,51 \text{ \AA}$), resultando uma camada bidimensional infinita de hidróxido de magnésio/alumínio em coordenação octaédrica que apresenta uma carga positiva por cada cátion de alumínio. A neutralidade elétrica desta estrutura é conseguida pela presença dos ânions de compensação localizados no espaço entre as camadas junto com moléculas de água [25-29].

A formação da fase hidrotalcita pura é favorecida por razões molares Mg/Al no gel de síntese na faixa de 4 a 2 ($0,2 \leq x \leq 0,34$), embora diferentes autores afirmem que HTLCs com x variando entre 0,1 e 0,5 possam ser preparadas [21]. Para valores de x elevados, o aumento no número de octaedros vizinhos contendo Al leva à formação de $Al(OH)_3$, enquanto que baixos valores de x levam à segregação de $Mg(OH)_2$ devido ao elevado número, nas lamelas, de octaedros contendo Mg [21].

O método mais comumente utilizado na síntese das hidrotalcitas é a co-precipitação a temperatura constante, na qual todos os cátions precipitam simultaneamente em condições de supersaturação (alta ou baixa). Usualmente a supersaturação é conseguida por métodos físicos (evaporação) ou por métodos químicos (variação de pH), sendo esses últimos os mais freqüentemente usados. Na co-precipitação a baixa supersaturação, a solução contendo os cátions é lentamente adicionada a uma solução básica ($NaOH$ ou $NaHCO_3$), enquanto que na co-precipitação a alta supersaturação, as soluções contendo ambos os metais são rapidamente adicionadas à solução básica. Se a síntese é conduzida sob condições de baixa supersaturação, obtêm-se precipitados mais cristalinos do que quando é realizada a alta supersaturação, já que neste último caso a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento do cristal [21].

O tempo e a temperatura de envelhecimento do gel de síntese determinam a morfologia, o tamanho e a perfeição dos cristais, bem como sua área específica. Hidrotalcitas preparadas por co-precipitação e envelhecidas a $65^\circ C$ durante 18 h apresentaram partículas finas e pouco cristalizadas, com área superficial de $120 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que as envelhecidas a $200^\circ C$ por 18 h tinham cristais hexagonais e uniformes e com baixa área específica ($12 \text{ m}^2/\text{g}$) [28,29]. O tamanho do cristal aumenta com o aumento da temperatura de envelhecimento até $200^\circ C$ e diminui acima desta temperatura [30,31].

A decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares carbonatados, tais como as hidrotalcitas, $(M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2)^{x+}(CO^{2-}_3)_{x/2} \cdot nH_2O$, conduz quase sempre a uma mistura óxido-hidróxido dos metais com características medianamente básicas. Outras propriedades interessantes desses óxidos mistos são [21-25,32]:

- a) alta área específica (100-300m²/g).
- b) interdispersão homogênea dos elementos termicamente estáveis, de modo que, sob condições de redução, são formados cristais de metal muito pequenos e estáveis (na preparação de catalisadores metálicos por impregnação não se atingem valores de dispersão tão altos).
- c) efeito sinérgico entre os elementos, devido à íntima interdispersão, favorecendo, por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas e, dependendo dos cátions metálicos presentes, redox.
- d) efeito memória, o qual permite a reconstrução da estrutura original pelo contato com soluções contendo vários ânions.

O tratamento térmico das hidrotalcitas sob fluxo de ar induz à desidratação, à desidroxilação e às perdas de ânions de compensação, originando um óxido misto com estrutura típica de MgO de baixa cristalinidade, mas com parâmetros de rede ligeiramente menores que os do MgO puro. Assim, elas podem ser usadas como precursores para a preparação de óxidos ou suas misturas cataliticamente ativos e com propriedades básicas [21]. O processo de decomposição térmica das hidrotalcitas ocorre em duas etapas. Na primeira, até 200°C, acontece uma perda reversível de quatro moléculas de água do espaço interlamelar, enquanto que na segunda, na faixa de temperaturas entre 275 e 450°C, ocorrem perdas simultâneas de grupos hidróxido e carbonato sob a forma de água e dióxido de carbono [23,24,32]. Um aquecimento posterior até 600°C origina uma nova perda de água. As hidrotalcitas podem ser regeneradas por um processo de reidratação com água carbonatada ou pelo contato com ar úmido por vários dias.

A formação de uma fase MgAl₂O₄ com estrutura tipo espinélio e contendo algumas espécies de carbonato ocluídas na estrutura foi observada por Tichit et al [24] quando o tratamento térmico atingiu 800°C. Resultados similares foram reportados por Sato e colaboradores [33], mas a formação da fase MgAl₂O₄-espinélio só foi detectada nas amostras calcinadas acima de 900°C.

As aplicações em catálise dos óxidos mistos obtidos a partir das hidrotalcitas na forma Mg-Al incluem reações catalisadas por bases, tais como: condensação aldólica de aldeídos e cetonas, condensação do grupo carbonila com compostos apresentando grupos metilênico ativado (reação de Knoevenagel) e condensação de Claisen-Schmidt [24-29,34-44], adições de Michael [45], alquilação de dicetonas [46] e fenóis [47], epoxidação de alcenos ativados com peróxido de hidrogênio [48] e a glicerólise de gorduras para fabricação de monoglicerídeos [49]. Além disso, é reportado o emprego de óxidos obtidos a partir de

compostos tipo hidrotalcita em reações de hidrogenação (formas Ni-Al, Zn-Cr, Cu-Zn-Al(Cr) e Cu-Co-Al(Cr)), de reforma catalítica de metano ou de hidrocarbonetos e na síntese de metanol e de álcoois superiores (forma Ni-Al) [50].

Catalisadores obtidos por calcinação das hidrotalcitas de Mg/Al têm potencial para substituir as bases mais comuns usadas na indústria, tais como hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, sais de amônio ou aminas, dentre outros. Estes catalisadores sólidos apresentam também a vantagem de serem separados facilmente da mistura reacional, podendo ser reutilizados [24]. Ultimamente têm sido desenvolvidas aplicações promissoras no campo da química fina e de intermediários. Como exemplos podem ser citados a produção do citronil (usado nas indústrias de perfumaria e sabões), das pseudoiononas (usadas na síntese das iononas, empregadas nas indústrias de aromas e perfumes), das chalconas e flavonóides (para a indústria farmacêutica) e dos fenóis alquilados (intermediários orgânicos) [20-26,28-29,34,36,38,40-44,47,48]. Estas argilas aniônicas encontram também uso como precursores de catalisadores para a polimerização de β -lactona e óxido de etileno [51] e como suportes para catalisadores em reações de hidrogenação [52].

As propriedades ácido-básicas e, conseqüentemente, o desempenho catalítico dos óxidos mistos de Mg e Al dependem da composição química e das condições do tratamento térmico empregado na decomposição do precursor, sendo a faixa entre 450°C e 527°C aquela que produz os óxidos mistos mais ativos. Com relação à composição química, o valor ótimo para a relação Mg/Al depende da força e da densidade total de sítios básicos requeridos para ativar cada reagente em particular. Em reações como a desidrogenação do isopropanol (Mg/Al = 3) [53], condensação entre o benzaldeído e a 2-hidroxiacetofenona ($2 < \text{Mg/Al} < 3$) [40] e alquilação do fenol com metanol (Mg/Al = 4) [47], por exemplo, valores intermediários para a razão Mg/Al levaram ao desempenho catalítico ótimo. Por outro lado, na auto-condensação da acetona, o máximo na produção das cetonas α,β -insaturadas foi observado para as amostras mais ricas em Al (Mg/Al < 1) [44], enquanto na isomerização da dupla ligação do 1-penteno, os óxidos mistos de Mg e Al com baixos teores de Al ($5 < \text{Mg/Al} < 15$) apresentaram maior basicidade e foram mais ativos do que o MgO puro [54].

As misturas de óxidos derivados das hidrotalcitas foram empregadas também como catalisadores ou suportes de catalisadores em reações de oxi-redução pela incorporação de metais com propriedades redox na estrutura das hidrotalcitas. Este é o caso do uso de catalisadores à base de hidrotalcitas na oxidação seletiva de hidrocarbonetos [61]. A combinação das propriedades básicas e redox tem permitido o desenvolvimento de novas aplicações das hidrotalcitas como catalisadores ambientais, especialmente no campo da

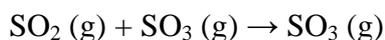
purificação de gases. A atividade de alguns óxidos mistos derivados da hidrotalcita já foi mostrada na remoção de SO_x, NO e N₂O. Nestes casos, propriedades redox e básicas podem ser ajustadas a fim de otimizar o desempenho catalítico [46, 55-60].

4.2 – O funcionamento dos Aditivos nas UFCCs

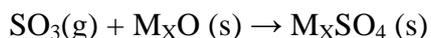
A escolha de materiais que atuem como aditivos efetivos na remoção de SO_x é um desafio, pois estes devem capturar o SO_x gerado no regenerador pela queima do coque e, posteriormente, liberá-lo na forma de H₂S no *riser* da UFCC. Além disso, o emprego deste material não pode interferir negativamente nas reações do catalisador de FCC, as quais ocorrem paralelamente às reações de remoção de SO_x e liberação de H₂S. Um agravante para esta escolha é que as condições operacionais são definidas para a reação de craqueamento catalítico e de queima do coque, não havendo a possibilidade de ajustes destas condições para um melhor desempenho na redução das emissões de SO_x. Portanto, as condições operacionais são fixas, havendo algumas variações entre as condições de uma unidade ou de outra devido aos modelos das UFCCs e às diferentes cargas processadas.

O aditivo deve se mostrar capaz de participar das seguintes reações abaixo descritas para que seu uso seja justificado.

(i) Oxidação do SO₂ a SO₃ – Após a queima do coque no regenerador, ocorre a liberação de enxofre na forma de SO₂ e de SO₃, estando distribuído como 90% do primeiro e 10% do segundo. Portanto, o aditivo deve catalisar esta reação com a finalidade de disponibilizar uma maior quantidade de SO₃ na superfície do aditivo.

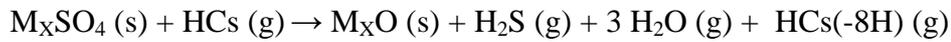


(ii) Quimiossorção e estocagem de SO₃ na forma de sulfato – Ainda no regenerador, o aditivo deve possuir uma capacidade grande para adsorver o SO₃ na forma de sulfato, de modo a transportar a maior quantidade possível de enxofre para o *riser*. Representa-se abaixo por M um metal genérico capaz de adsorver o SO₃ na forma de sulfato.

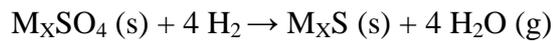


(iii) Liberação de enxofre por redução dos sulfatos a H₂S – No *riser*, o meio é redutor devido à presença dos hidrocarbonetos e de hidrogênio gerado nas reações de craqueamento. Neste meio, o aditivo que armazena SO₃ na forma de sulfato deve ser reduzido, gerando H₂S, o qual

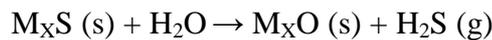
é liberado junto aos gases gerados no conversor da UFCC e encaminhado a uma planta de Claus para que seja transformado em enxofre no estado fundamental [5].



Alguns aditivos metálicos podem se comportar formando-se sulfetos nas condições do riser, como representado abaixo.



Segundo alguns autores [2], os aditivos que formam sulfetos nas condições redutoras do riser reagem com o vapor d'água no retificador, recuperando sua forma de óxido, conforme representado abaixo.



Assim, o aditivo estaria preparado para um novo ciclo de remoção catalítica de SO_x e de liberação de H_2S . A figura 4-1 permite melhor visualização das reações acima descritas que podem ocorrer nos conversores das UFCCs.

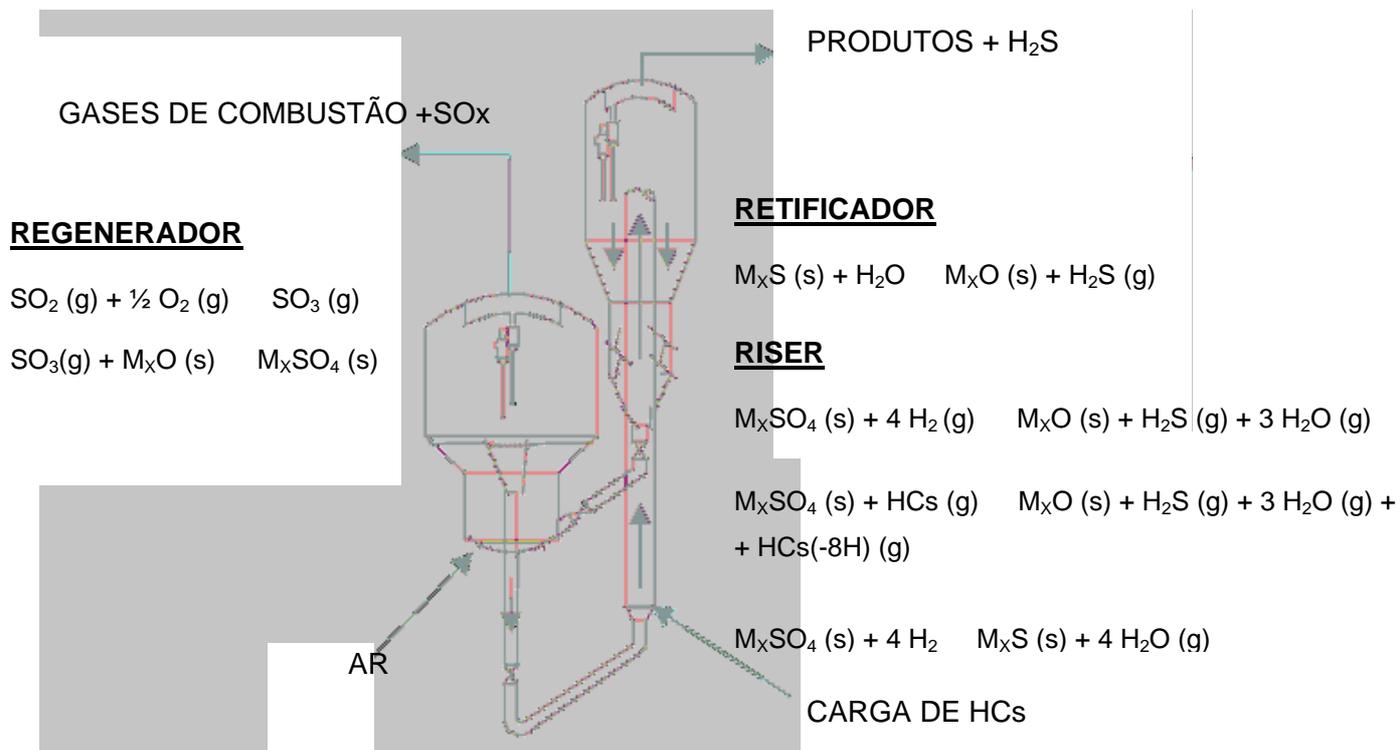


Figura 4-1: Reações que ocorrem nos equipamentos que compõem os conversores de FCC

4.3 – Tecnologia de Aditivos de FCC para Controle das Emissões de SO_x

Anteriormente a 1985, a tecnologia de aditivos para controle das emissões de SO_x estava diretamente relacionada à adsorção oxidativa do SO₂ [1]. A preocupação naquele tempo era se os sulfatos poderiam se decompor termicamente, o que ocasionaria a regeneração do aditivo. Segundo relatado por Cheng [1], nos anos entre 1977 e 1986, houve um número significativo de patentes e publicações provenientes da indústria do petróleo com propostas para novos aditivos para remoção de SO_x. Dentre os estudos, observou-se que os compostos mais importantes na adsorção do SO₃ eram à base de MgO e de óxidos de terras-raras, todos suportados em alumina [62-65]. Os aditivos que continham espinélio - MgAl₂O₄ e espinélio com excesso de MgO também se mostraram efetivos na remoção de SO_x [62,64]. Yoo e Jaecker propuseram o uso de platina como promotor de oxidação, mas este se mostrou caro e pouco efetivo nas condições de operação do regenerador das unidades de FCC [2,62]. De um modo geral, foram propostos outros ingredientes que desempenham papel de promotores da oxidação do SO₂ a SO₃, incluindo outros metais do grupo da platina, óxidos de terras-raras, e de óxidos de diversos metais de transição [1].

Em 1986, foi lançado pela Davison o aditivo comercial DESOX KD-310, o qual contém pentóxido de vanádio como promotor de oxidação do SO₂. Este aditivo é constituído por um espinélio não-estequiométrico, com excesso de MgO. Um estudo que relaciona composição e desempenho destes aditivos foi posteriormente publicado por Bhattacharyya e col. [2], que observaram uma melhora no desempenho nos aditivos com espinélios não estequiométricos. O pentóxido de vanádio é um excelente catalisador para oxidação do SO₂ a SO₃ e para a reação de redução do sulfato por liberar facilmente o SO₂ no *riser*, regenerando o aditivo. A composição de V₂O₅ em alguns aditivos comerciais varia entre 1 a 2,5 % em massa [1]. No entanto, outros autores defendem que este composto, apesar de apresentar excelentes resultados experimentais, na prática, reagem com as zeólitas presentes nos catalisadores de FCC, desativando-as permanentemente [2].

Bhattacharyya e col. [2] estudaram alguns materiais potenciais para remoção de SO_x nas condições operacionais das UFCCs. Os autores propuseram o uso de dióxido de cério (CeO₂) como promotor da oxidação de SO₂ a SO₃ e da γ -alumina como material adsorvente de SO₃. O aditivo foi obtido com a impregnação da γ -alumina com uma solução de CeO₂ seguida de secagem e calcinação. Nos testes de desempenho, os autores utilizaram 700°C e uma corrente de 0,32% SO₂, 2,0% O₂ em fluxo de N₂ para representar a condição do regenerador de uma FCC, durante 35 minutos. Para representar as condições do *riser*,

utilizou-se um fluxo de gás hidrogênio por 20 minutos. Empregou-se a técnica de análise termogravimétrica para se medir a quantidade do material adsorvido e liberado. Nas condições dos testes, o aditivo de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não teve um bom desempenho devido à instabilidade térmica do sulfato de alumínio, o qual é instável até cerca de 600°C [2]. Foi estudada a substituição da alumina por um óxido com propriedades básicas, tal como o MgO . Gerou-se a amostra CeO_2/MgO . Esta substituição levou a bons resultados na etapa de adsorção do SO_2 , mas, devido à grande estabilidade do sulfato de magnésio, houve dificuldade na regeneração do aditivo. Segundo os autores, seriam necessárias altas temperaturas, próximas a 780°C , para a decomposição térmica do sulfato de magnésio. Portanto, a rápida desativação deste material é uma das maiores razões dele não ser considerado um potencial de aditivo para remoção de SO_x [2].

Os mesmos autores [2] procuraram, então, testar compostos com basicidades intermediárias, tais como os espinélio. Eles sintetizaram um espinélio não estequiométrico - $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ - pela calcinação de uma mistura de hidróxidos de magnésio e alumínio. Esta mistura foi, então, impregnada com óxido de cério e passou por uma etapa de secagem e calcinação. O desempenho destes na remoção do SO_2 é similar ao da amostra de CeO_2/MgO ; entretanto, seu desempenho na liberação de enxofre na forma de H_2S é bem superior, regenerando-se totalmente nos 20 minutos de reação com gás hidrogênio. Estes resultados indicaram que o sulfato de magnésio formado no aditivo $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2$

Tabela 4-1: Resultados da adsorção e liberação de enxofre nos ciclos de reação-regeneração do aditivo $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [2]

Nº do Ciclo	SO_x removido sem tratamento a vapor	Total de enxofre liberado sem tratamento a vapor
1	44	45
2	42	44
3	39	39
4	37	37
5	38	40
6	37	-

Observa-se que a desativação do aditivo de $\text{CeO}_2/\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ é muito pequena e sua regeneração é total. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que ao longo dos seis ciclos realizados a atividade do aditivo cai em menos de 20 %.

Em 1991, Waqif e colaboradores [66] publicaram um estudo sobre a estabilidade térmica e a capacidade de redução em atmosfera de H_2 de sulfatos formados pelos seguintes compostos Al_2O_3 , CuO , CuAl_2O_4 e $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Também foram estudadas as formas de interação dos sítios ativos dos compostos para formação do sulfato, com análises por espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). A formação dos sulfatos se deu ou pela reação da amostra direta com fluxo gasoso de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ em um microreator ou pela impregnação de sais de sulfato. Nas amostras que foram submetidas ao fluxo gasoso de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, identificou-se a formação de sulfato de alumínio e de cobre. Possivelmente, a formação de sulfato de alumínio só foi possível devido às baixas temperaturas utilizada no experimento, já que, segundo dados da literatura o alumínio é estável até 600°C [2]. Os autores [66] defendem que, durante a etapa de adsorção oxidativa, o cobre atue ainda como catalisador da oxidação de SO_2 a SO_3 . Na etapa de redução com H_2 , verificou-se que os sulfatos de alumínio regeneram o aditivo dando origem ao óxido de alumínio. Nas amostras que contêm cobre, observou-se que o sulfato de cobre é reduzido a cobre metálico, sendo todo o sulfato consumido no tratamento com H_2 a 420°C [66].

Os mesmos autores [67] pesquisaram também outros materiais capazes de adsorver o SO_2 e liberar enxofre na etapa de regeneração. As amostras de Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e MgO e MgAl_2O_4 foram sulfatadas por um fluxo gasoso com SO_2 e excesso de oxigênio, sendo desenvolvido um estudo sobre qual é o melhor aditivo de transferência de SO_x , utilizando as técnicas de análise gravimétrica e espectrometria na região do infravermelho. O espinélio – MgAl_2O_3 e o MgO apresentaram altas capacidades de adsorção de SO_x durante o teste. Esta alta adsorção pode ser justificada pela formação de espécies de sulfato mássico, o que não foi observado nas mesmas condições para Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Todos os sulfatos formados são estáveis termicamente até 800°C , mas podem se decompor entre 800 e 900°C . Quando submetidas à redução, em fluxo com excesso de H_2 , as amostras se decompõem com liberação de enxofre numa faixa de temperatura entre 550 e 640°C . Nos resultados deste teste, verificou-se que o MgO se regenera com maior dificuldade que o MgAl_2O_4 nas condições de temperatura do *riser* das UFCCs. Logo, concluiu-se que o espinélio- MgAl_2O_4 é o material mais adequado para se usar como aditivo de transferência por formar sulfatos mássicos, tendo uma grande capacidade de adsorção de SO_x , e por se reduzir sob fluxo de H_2 em temperaturas mais baixas que o MgO . A Figura 4-2 mostra os resultados dos testes e a 4-3 os resultados de estabilidade térmica das amostras e de redução com atmosferas de H_2 [67].

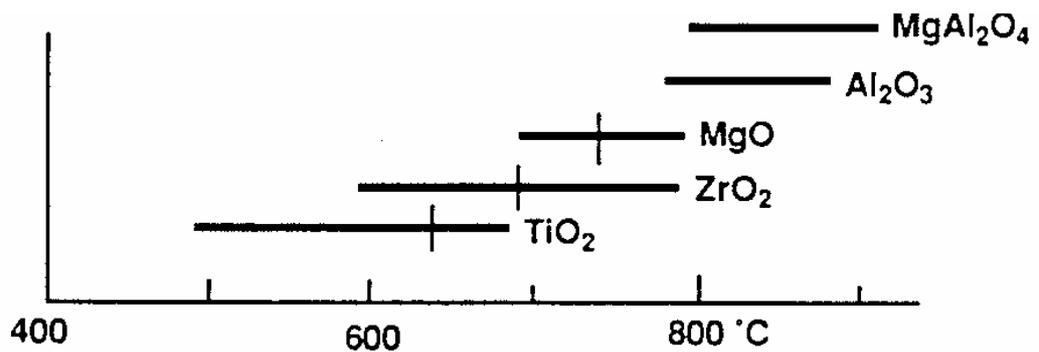


Figura 4-2: Faixas de temperatura com decomposição do sulfato sob vácuo e taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ - a barra representa aproximadamente 50% dos sulfatos removidos. [67]

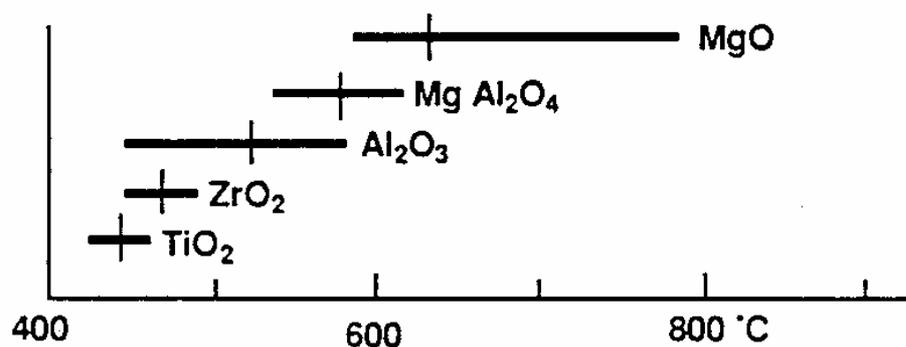


Figura 4-3: Faixas de temperatura com decomposição do sulfato sob atmosfera de H_2 e taxa de aquecimento de $1^\circ C/min$ - a barra representa aproximadamente 50% dos sulfatos removidos. [67]

Yoo e colaboradores [68,69] estudaram o papel de metais de transição, como o ferro e o vanádio na oxidação de SO_2 a SO_3 e na redução do material sulfatado. Foram realizados testes de desempenho catalítico dos aditivos, nos quais realizou-se a etapa de adsorção oxidativa com uma corrente gasosa composta por 1,5% SO_2 e ar em contato com o aditivo por 15 minutos; e a etapa de regeneração do aditivo com corrente de H_2 puro. Ambas etapas foram realizadas a $732^\circ C$. Os resultados dos testes mostraram que os aditivos obtidos por coprecipitação, com a substituição parcial do alumínio pelo ferro - sendo estas impregnadas ou não por cério - apresentavam um melhor desempenho na remoção de SO_x do que nos aditivos de espinélio não-estequiométrico impregnados com cério. Com base nestes resultados, foi desenvolvido um estudo sobre a influência do teor de ferro sobre a eficiência de remoção do SO_x . Os resultados deste estudo indicaram que havia um aumento da atividade do aditivo quando se usavam teores maiores de ferro no aditivo, que pode ser representado por $MgAl_{2-x}Fe_xO_4.MgO$. No entanto, verificou-se que, quando o teor de ferro substituinte do alumínio aumenta chegando a valores de "X" superiores a 0,4, não havia alterações significativas no desempenho do aditivo na remoção de SO_x . No caso da substituição total do alumínio pelo ferro, por outro lado, observou-se uma queda significativa no desempenho do aditivo, $MgFe_2O_4.MgO$. O ferro como já foi mencionado acima [2] possui um efeito negativo sobre a reação de geração de coque no craqueamento catalítico. Por este motivo, não é recomendado o seu uso como aditivo para catalisadores de FCC.

Os autores [68, 69] explicaram o aumento na eficiência de remoção de SO_x observado na amostra de $MgAl_{2-x}Fe_xO_4.MgO$ pela possível atuação do ferro na estrutura como um catalisador da reação de SO_2 a SO_3 . A amostra equivalente impregnada com cério apresentou melhores resultados ainda, podendo se especular sobre a ocorrência de um efeito de interação

entre o cério e o ferro na remoção de SOx. Entretanto, foi verificado por análises de DRX que nenhum destes participa da segunda parte da reação, a de adsorção do SO₃, devido à instabilidade térmica dos sulfatos formados nas condições deste estudo [68, 69].

Paralelamente aos testes acima descritos, foram realizadas análises termogravimétricas da etapa de redução. Na etapa de adsorção oxidativa, utilizou-se uma corrente de 1,5%SO₂, 5,9%O₂ em N₂ por 15 minutos e a 732°C. Nos resultados destas análises, constatou-se que os sulfatos formados por espinélios com ferro substituindo o alumínio e impregnados por dióxido de cério, CeO₂/MgAl_{1,6}Fe_{0,4}O₄ se reduzem a uma temperatura mais baixa que os demais [68]. Como pode ser observado na tabela 4-2, a incorporação de metais como o ferro ou o vanádio na estrutura do espinélio pode aumentar a remoção de SOx na etapa de adsorção oxidativa e diminuir a temperatura requerida para a regeneração do aditivo [68]. Contudo, a incorporação do ferro pode ser prejudicial pelo mesmo catalisar a deposição de coque sobre o catalisador e o vanádio, se migrar para o catalisador de FCC, pode desativá-lo permanentemente [2]. Não é recomendável, portanto, o uso destes metais como constituintes dos aditivos para remoção de SOx.

Tabela 4-2: Resultados das análises termogravimétricas em atmosfera de H₂ puro na etapa de regeneração dos aditivos [68]

Aditivo	%S inicial	T* (°C)
CeO ₂ /MgAl ₂ O ₄	5,0	652
CeO ₂ /MgAl ₂ O ₄ .MgO	4,8	677
CeO ₂ /V ₂ O ₅ /MgAl ₂ O ₄ .MgO	5,0	665
CeO ₂ /MgAl _{1,6} Fe _{0,4} O ₄	5,2	635
CeO ₂ /MgO	5,0	661

* - temperatura do início da decomposição do sulfato.

Corma e col. [56] pesquisaram uma série de compostos derivados de hidrotalcitas, incluindo as seguintes relações Al/(Mg+Al) iguais a 0 ; 0,25 ; 0,33 ; 0,5; 0,66 ; e 1. Foram desenvolvidos testes de desempenho em um microreator com leito fixo acoplado a um analisador de infra-vermelho não dispersivo. A etapa de adsorção oxidativa foi realizada a 750°C utilizando-se um fluxo gasoso de 700 mL/min de 1400 ppm de SO₂ e 1,5% de O₂ em N₂. Esta etapa só era interrompida quando a corrente gasosa efluente continha a metade da concentração de SO₂ da corrente de entrada, afluente no reator. O reator era então resfriado

em fluxo com N₂ até 530°C, quando se iniciava a etapa de regeneração do aditivo. Nesta, utilizou-se uma corrente gasosa de 800mL/min de H₂ puro por 2 horas. O resultado dos testes indicou que não há uma relação entre a área superficial e o desempenho catalítico dos aditivos. Além disso, verificou-se que, quanto maior a quantidade de magnésio no aditivo, melhor é o seu desempenho para remoção de SO_x. Por outro lado, quanto maior a concentração de alumínio na composição do aditivo, melhor sua capacidade de regeneração. Este fato foi explicado pela instabilidade térmica do sulfato de alumínio e pela grande estabilidade térmica do sulfato de magnésio, o que foi reforçado pelas análises de DRX, as quais só identificaram formação do segundo composto mencionado. As amostras impregnadas com cério apresentam resultados com melhor remoção de SO_x do que as não impregnadas. Como complemento, nas análises de DRX, não foi identificada a formação de nenhum tipo de sulfato de cério, reforçando a idéia de que o cério atua somente como promotor de oxidação, catalisando a reação de SO₂ a SO₃ [56].

No mesmo trabalho [56], foi estudada a incorporação de outros metais - tais como Co, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, V e Ti - no aditivo para atuarem promovendo a redução dos sulfatos formados. O resultado do teste, na etapa de adsorção oxidativa, mostrou que ocorre um leve decréscimo da remoção de SO_x com a impregnação dos seguintes metais V, Co, Ni, Zn, Cr, Cu e Ti, enquanto que com o Fe mantém-se praticamente constante. Na etapa de regeneração com H₂, verificou-se que o Cu, assim como o Fe e o V aumentam a capacidade de regeneração do aditivo. Por outro lado, os metais Ni, Zn Co, e Cr, não apresentaram bons resultados catalíticos, por formarem sulfato na etapa de adsorção e sulfeto na de regeneração, o que não é observado no caso do V, Cu e Fe [56].



Diante dos resultados acima descritos, os autores resolveram estudar o papel do cobre como co-catalisador para redução de sulfatos. O vanádio e o ferro, como já mencionado anteriormente, podem trazer problemas se utilizados em conjunto aos catalisadores de FCC. Os resultados comprovaram que, quando a quantidade de cobre cresce no aditivo, a quantidade de SO_x diminui, mas a regeneração do aditivo aumenta. Visando estudar a regeneração, foram realizados testes com ciclos sucessivos de reação-regeneração, cujos

resultados podem ser observados na tabela 4-3. Os resultados indicam que o cobre é de fundamental importância na regeneração do material, já que estes atuam aumentando a capacidade de regeneração dos aditivos. Além disso, observou-se que o material que não contém cobre desativa-se mais rapidamente, enquanto que os materiais contendo cobre demoram a se desativar [56].

Conforme mostra a Figura 4-4, as amostras regeneradas e que contêm cobre não possuem o máximo de atividade no início da etapa de adsorção. Pelas análises de DRX, foi observado que o cobre é reduzido do estado + II para cobre metálico na etapa de redução. Portanto, argumenta-se que, nos primeiros instantes da etapa de adsorção oxidativa do SO₂, ocorreriam reações competitivas de oxidação do cobre metálico e de adsorção de SO₂. Para entender melhor este fenômeno, foi realizado um teste, no qual, após a etapa de regeneração, faz-se a oxidação do aditivo e, em seguida, este passa por mais uma etapa de adsorção. Neste teste, verificou-se que a quantidade de SO₂ removida quando o aditivo regenerado passa por uma etapa de oxidação prévia é similar à quantidade removida no primeiro ciclo, conforme apresentado na Figura 4-5 [56].

Foi pesquisada a influência da temperatura de regeneração na etapa de adsorção subsequente. Os resultados apresentados na Figura 4-6 mostram que, quando as temperaturas de regeneração são elevadas de 530 para 620°C, a quantidade de SO₂ removido é próxima da quantidade obtida no primeiro ciclo de reação-regeneração [56].

Tabela 4-3: Resultados dos ciclos de reação-regeneração [56]

Amostra	S BET (m ² /g)	SOx adsorvido (g SO 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 = 70/20/10	117	21	17,6	17,7	17,7
Mg/Al/Cu = 70/25/5	208	32	17	18	15

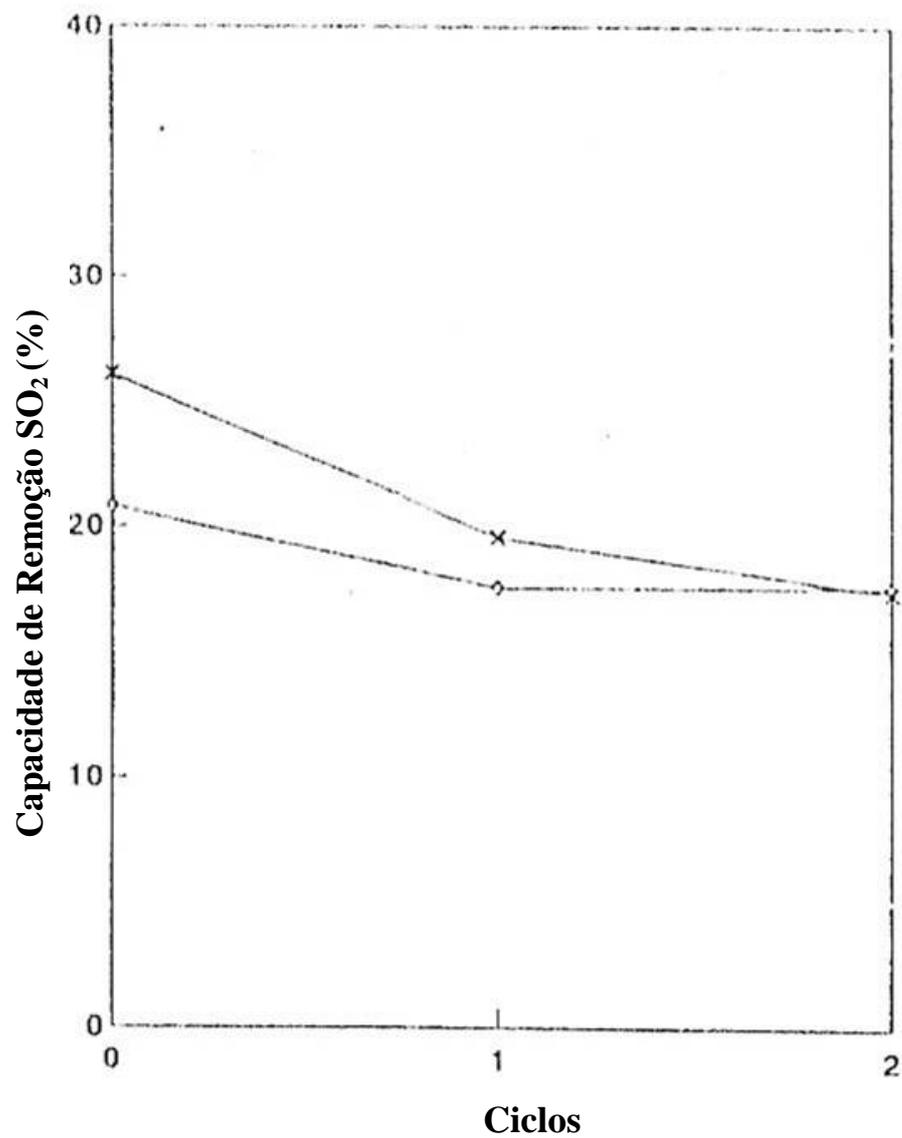


Figura 4-4: Influência da etapa de oxidação do cobre sobre a remoção de SO_x nos ciclos subsequentes ao primeiro. (x) 70% Mg–20% Al–10% Cu; (◊) CeO₂/70% Mg–20% Al–10% Cu [56]

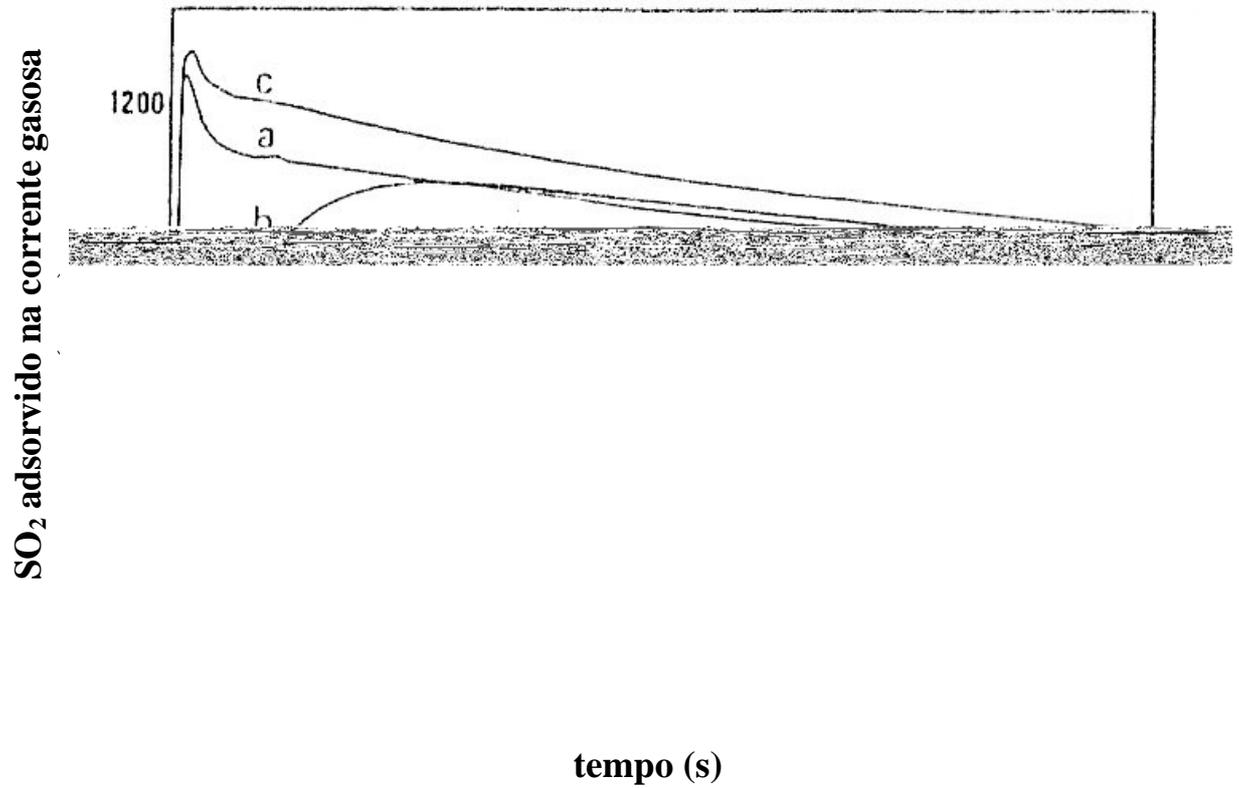


Figura 4-5: Teores de SO₂ adsorvido na corrente gasosa nos testes com o aditivo fresco (a); o aditivo regenerado, após o primeiro ciclo (b); o aditivo regenerado submetido a uma etapa de oxidação antes do teste (c). [56]

Capacidade de Remoção SO₂ (%)

**Regeneração a 620°C
com re-oxidação**

Regeneração a 620°C

Ciclos

Figura 4-6: Influência das temperaturas de regeneração e da regeneração.
(+)70%Mg – 20%Al – 10%Cu; (*) CeO₂/70%Mg – 20%Al – 10%Cu.[56]

Visando avaliar a eficiência de aditivos na transferência de SO_x, Kim e Juskelis [70] realizaram testes de desempenho catalítico submetendo as amostra previamente sulfatadas à técnica de TPR com propano. Os gases produtos da reação foram detectados por meio de espectrômetro de massas (MS) em linha. Foram testados aditivos à base de um material

constituído por 37,4% de MgO, 18,9% La₂O₃ e 42,8% de Al₂O₃ em massa, o qual foi submetido à impregnação úmida dos metais V, Cr, Fe e Ce. O resultado destes testes, baseando-se apenas na temperatura em que se iniciou a liberação de H₂S, mostra a seguinte ordem decrescente de eficiência V>Ce>Fe>Cr. No entanto, em contraste com este resultado a eficiência na remoção de SO₂, a qual foi medida por análise termogravimétrica, apresentou a seguinte ordem decrescente Ce>Cr>V>Fe. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 4-4 a seguir [70].

Tabela 4.4: Performance dos óxidos metálicos suportados sobre Mg/La/Al-O na redução por propano das amostras sulfatadas – TPR [70]

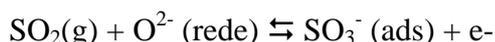
Catalisador	Óxido metálico (% p/p)	Área superficial (m ² /g)	Temperatura inicial (°C)	Total de H ₂ S liberado (μmol)
Suporte	-	151	600	118
V ₂ O ₅	2,49	167	460	235
Cr ₂ O ₃	2,14	193	580	212
Fe ₂ O ₃	2,13	186	520	171
CeO ₂	4,22	186	500	229

Foram realizados alguns testes com o catalisador comercial DESOXTM, o qual é constituído por CeO₂ e V₂O₅ suportados em MgO.2Al₂O₃. Nos testes com o propano, o TPR indicou o início da redução em 450°C. No entanto, quando o propano é substituído por hidrogênio (5%H₂ / Ar) ou por metano esta temperatura é de 580°C. Os autores observaram que a liberação de SO₂ precede a de H₂S, sugerindo que o SO₂ seja um intermediário da reação de formação de H₂S. Nesta reação, ocorreria em um primeiro momento a redução de S⁺⁶ a S⁺⁴ e, em seguida, S⁺⁴ a S⁻². A segunda seria uma reação mais lenta [70].

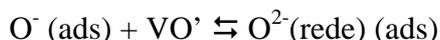
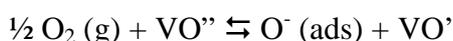
Wang e col.[71], possivelmente, baseando-se nos estudos desenvolvidos por Yoo e col. [68], propuseram o uso de dois íons metálicos que estivessem envolvidos na reação de formação de sulfato. Os autores escolheram a amostra MgAl_{2-x}Fe_xO₄ (x=0,2) para analisar seu desempenho catalítico. Na etapa de adsorção, foi utilizado um micro-reator cujos gases efluentes foram analisados por cromatografia gasosa com um detector de espectrometria de massas. Foram misturados 90 mg do aditivo de FCC com 3 g do catalisador de FCC, sendo a mistura aquecida a 700°C sob fluxo de N₂ por 5 minutos. Em seguida, o reator a 700°C foi alimentado com uma corrente gasosa contendo 1,5% SO₂ e 5%O₂ em N₂. Na etapa de

redução, foi empregada uma temperatura de 500°C e, como corrente gasosa, uma mistura de 30% H₂ em N₂. Durante as etapas de adsorção e de regeneração foram realizadas medidas de condutividade elétrica do aditivo.

As medidas de condutividade elétrica mostraram que há um aumento da condutividade elétrica na superfície do mesmo com o aumento da pressão parcial de SO₂. Os autores defendem o seguinte mecanismo para explicar este fenômeno [71]:



Com o aumento da pressão de SO₂, ocorreria a adsorção do mesmo, ocasionando o deslocamento do equilíbrio para a geração dos produtos (direita) e, logo, aumento dos elétrons de condução disponíveis e da condutividade elétrica medida. Deste modo, os íons oxigênio da rede seriam os sítios de adsorção do SO₂. Por outro lado, o aumento da pressão parcial do O₂ resulta na diminuição da condutividade elétrica. Os autores propõem que os sítios ativos para a adsorção de O₂ são vacâncias na estrutura do aditivo, possivelmente formadas pelo aumento da temperatura. O mecanismo proposto para explicar o fenômeno segue abaixo, onde VO'' e VO' representam respectivamente vacâncias de oxigênio com um e com dois elétrons [71]:



Um estudo sobre as ligações formadas no processo de adsorção do SO₂ e da adsorção oxidativa do SO₂ foi realizado com a amostra do aditivo utilizando-se a caracterização por espectrometria na região do infravermelho in situ. Foram utilizados 500 Torr de SO₂ no sistema para a reação de adsorção de SO₂ e 500 Torr de SO₂ com 100 Torr de O₂ para a adsorção de O₂. Nos espectros de infravermelho da amostra que foi submetida ao teste apenas com o SO₂ foram identificados picos atribuídos à presença de complexos do tipo sulfito, possivelmente formados pela reação do SO₂ com os íons oxigênio de rede. As ligações do enxofre com o oxigênio (S-O) e do enxofre com o metal (S-M-O) foram identificadas nos espectros, sendo interpretadas como os possíveis sítios de adsorção. A amostra submetida ao teste com a presença do oxigênio na carga apresentou bandas que podem ser atribuídas à formação de sulfatos, mais estáveis do que os sulfitos descritos. O oxigênio tem um papel importante na formação do sulfato. Baseando-se nestes resultados, os autores sugeriram os seguintes mecanismos reacionais, apresentados na Figura 4-7 [71].

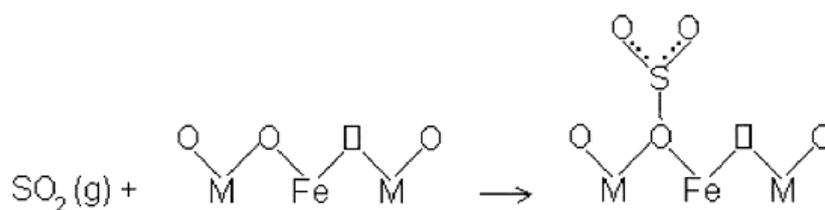


Figura 4-7: Mecanismo proposto para a adsorção de SO_2 e posterior adsorção de oxigênio (\bullet), pelas vacâncias (\square) com formação do sulfato. $\text{M} = \text{íons } \text{Al}^{3+} \text{ e } \text{Mg}^{2+}$. [71]

Foi utilizada a microscopia Mössbauer para analisar as valências químicas e os ambientes de coordenação dos íons ferro durante os processos de adsorção e regeneração do aditivo. Observou-se que, na etapa de adsorção de SO_2 , o íon ferro se encontra no estado de oxidação Fe^{3+} . Na etapa de regeneração do aditivo, os estados de oxidação do íon ferro variam de Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2.5+}$ (existência de Fe_3O_4 num estado não estequiométrico de Fe^{3+} e Fe^{2+}), Fe^{2+} e Fe^0 . Com base nestes resultados, foi proposto o seguinte ciclo pelos autores, mostrado na Figura 4-8 [71].

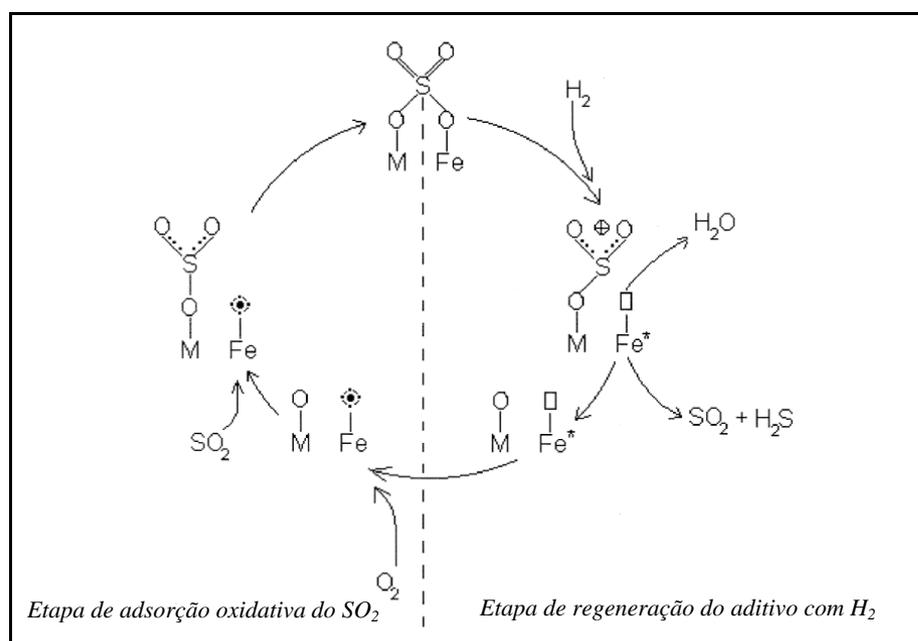


Figura 4-8: Mecanismo de adsorção oxidativa e regeneração do aditivo proposto pelos autores para a amostra $\text{MgAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$; sendo Fe^* o íon ferro reduzido, \bullet o oxigênio adsorvido, \square a vacância de oxigênio e $\text{M} = \text{íons } \text{Al}^{3+} \text{ e } \text{Mg}^{2+}$. [71]

Na etapa de adsorção oxidativa do ciclo, ocorrem as adsorções do SO_2 e do O_2 , conforme foi melhor explicado no mecanismo anteriormente descrito. Estes gases são adsorvidos gerando íons $-\text{SO}_3^-$ e $-\text{O}^-$ na superfície do aditivo, os quais reagem entre si para a

formação do sulfato. Portanto, para a formação do sulfato, os sítios ativos para a adsorção de SO_2 são os oxigênios ligados aos íons metálicos Al^{3+} e Mg^{2+} . O ferro tem um papel importante nesta reação por gerar vacâncias de oxigênio na estrutura, devido à mudança em seu estado de oxidação, neste caso pela possibilidade de geração de sua forma reduzida (estado reduzido, Fe^*). Segundo os autores, o H_2 , na etapa de regeneração do aditivo, ataca as ligações S-O-Fe produzindo SO_2 , H_2O e a forma reduzida do ferro. Assim, a forma reduzida do ferro será oxidada e as vacâncias preenchidas por oxigênio, retomando um novo ciclo na etapa de adsorção oxidativa do SO_2 [71].

Um estudo recentemente desenvolvido por Henriques e col.[72] verificou que os compostos tipo hidrotalcitas com razões molares $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ iguais a 0,25, em que o Mg ou o Al foi parcialmente substituído por Cu, Co, Cr ou Fe, têm um comportamento que pode ser explicado pelo mecanismo proposto por Wang [71]. No estudo, verificou-se que a composição da corrente de regeneração influenciou os perfis de regeneração, a quantidade total de enxofre liberado e a distribuição dos produtos de redução, de forma diferenciada para cada uma das amostras. Estes resultados estariam relacionados ao fato de que a estabilidade térmica e a redutibilidade dos sulfatos são significativamente afetadas pela natureza do metal com propriedades redox presentes no aditivo, conforme previsto pelo mecanismo proposto. Portanto, os autores ampliaram a aplicabilidade do mecanismo, para que este fosse empregável para qualquer metal de transição que exerça um papel redox nas etapas de adsorção e regeneração do aditivo.

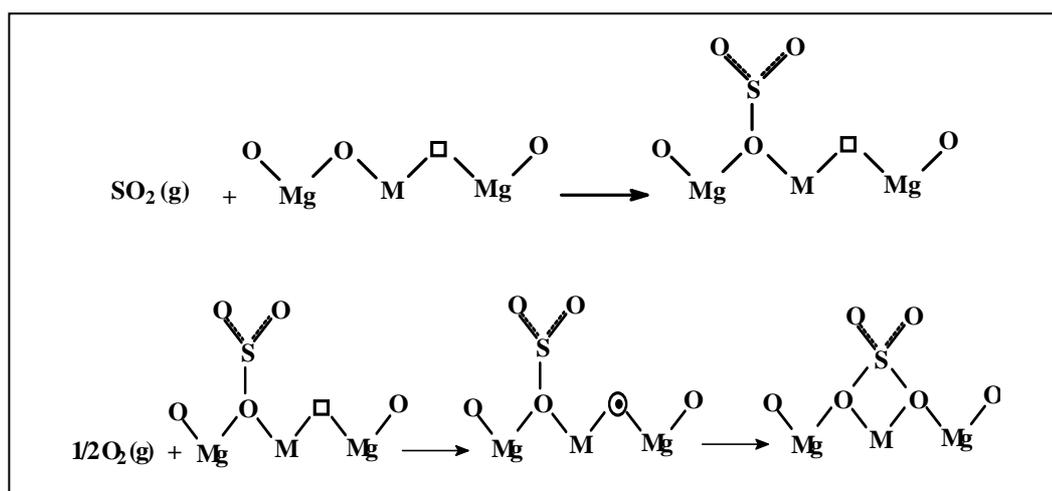


Figura 4-9: Mecanismo proposto para a adsorção de SO_2 e posterior adsorção de oxigênio (\odot), pelas vacâncias (\square) com formação do sulfato. M = metal de transição.[72]

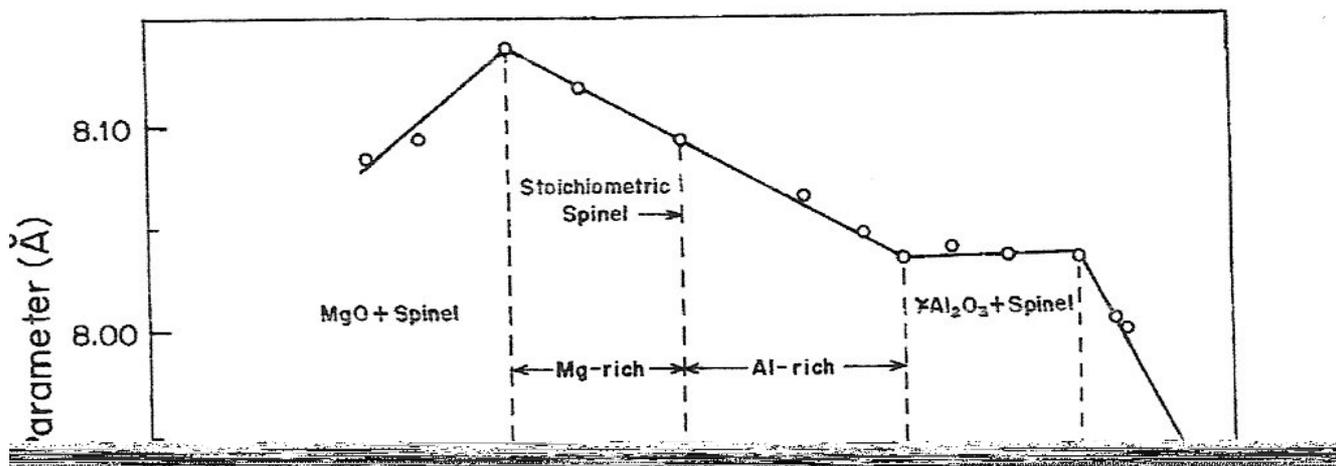


Figura 4-11: Fases presentes na amostra em função da relação X_{Al} e dos parâmetros de célula determinados com base nas análises de DRX. [59]

As amostras foram submetidas a ciclos de reação-regeneração, nos quais os desempenhos dos aditivos foram monitorados com o uso de microbalança. A etapa de adsorção foi conduzida a 700°C e utilizando um fluxo gasoso de $100\text{mL}/\text{min}$ com $1,5\%\text{SO}_2$ e $5\%\text{O}_2$ em N_2 por 30 minutos. Na etapa de redução, que se realizou a 500°C , foi utilizada uma corrente gasosa de $50\text{mL}/\text{min}$ com $30\%\text{H}_2$

Tabela 4-5: Resultado da remoção de SO₂ nos ciclos de reação-regeneração com amostras de diferentes razões de X_{Al}. [59]

Nº de ciclos de reação-oxidação.	Remoção de SO ₂ (%)		
	X _{Al} = 0,33	X _{Al} = 0,5	X _{Al} = 0,8
1	74,3	71,7	61,3
2	70,8	68,2	57,4
3	70,2	68,7	60,2
4	69,3	69,1	56,3
5	70,8	67,4	55,9
6	68,8	66,0	57,6
7	68,4	68,2	58,0
8	70,5	65,1	56,4
9	70,4	63,1	56,1
10	71,5	62,9	55,8

Foram realizados testes que contemplaram apenas uma etapa de reação e uma de regeneração para outros aditivos, sendo os resultados apresentados na tabela 4-6. Observou-se que os aditivos com X_{Al} = 0,33 tiveram aparentemente os melhores desempenhos nas etapas de adsorção e redução do aditivo. Na etapa de redução, verificou-se que há uma perda de massa em relação à massa inicial, assim W_r/W_i é inferior a 1. Os autores explicaram que a perda de massa poderia estar relacionada ao ataque do hidrogênio ao oxigênio da rede, o que formaria água e as vacâncias. Portanto, a perda de massa estaria relacionada à perda de oxigênio da rede, na etapa de regeneração do aditivo [59].

Verificou-se ainda que, em todas as amostras, o SO₂ é adsorvido em uma quantidade maior do que a que seria se ocorresse a formação de uma monocamada. Em geral, foi observado que a concentração dos sulfatos se distribui de forma decrescente da superfície para o interior do material. Então, a maior parte dos sulfatos tende a se formar na superfície do aditivo e apresenta a possibilidade de se reduzir a temperaturas como 500°C. No entanto, os sulfatos que se localizam no interior da amostra oferecem uma resistência à redução com H₂, fazendo com que esta redução só ocorra a temperaturas superiores a 600°C [59].

Tabela 4-6: Resultados da adsorção oxidativa do SO₂ e da regeneração dos aditivos com H₂. Wi: representa a massa de aditivo fresco inicialmente colocada no reator; Wa: massa do aditivo sulfatado a 700°C; Wr: massa do catalisador regenerado; Wr/Wi: fator de redução; ΔW = Wa – Wi; ΔW/ Wi: capacidade de remoção de SO₂ do aditivo. [59]

X _{Al}	Wi (mg)	Wa (mg)	Wr (mg)	Wr/Wi	ΔW/Wi
0,86	11,44	12,38	11,25	0,983	82,5
0,70	10,11	11,04	9,87	0,976	92,0
0,50	14,80	16,25	14,34	0,969	98,0
0,33	10,05	11,30	9,97	0,992	124,4
0,20	12,39	13,73	12,94	0,958	108,2

Polato [3] estudou a capacidade de remoção de SO₂ e a regeneração de diferentes óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcitas impregnados com 17% em massa de CeO₂ com diferentes composições, tais como CeO₂/OM25, CeO₂/OM50 e CeO₂/OM75. Foram desenvolvidos testes de desempenho catalítico. Na etapa de adsorção oxidativa das amostras, que se deu a 720°C, foi utilizado um fluxo gasoso de 175 mL/min com 1630 ppm de SO₂, 1,5% O₂ em He. Na etapa de regeneração do aditivo com um fluxo gasoso de 30% H₂/He, foi, primeiramente, mantida a temperatura em um patamar de 530°C por 30 minutos e, posteriormente, foi realizada uma rampa de aquecimento com 5,4°C/min (TPR) de 530 a 800°C. A amostra que apresentou melhor desempenho tanto na etapa de adsorção quanto na regeneração do aditivo foi a CeO₂/OM50. Comparando as amostras de DRX da amostra calcinada e da sulfatada, observou-se que houve um decréscimo da fase MgO-periclásio e a formação de MgSO₄, enquanto que as fases CeO₂ e MgAl₂O₄ parecem manter-se inalteradas. O resultado sugere que o SO₂ seria preferencialmente adsorvido pela fase periclásio [3].

Um outro estudo desenvolvido nas mesmas condições por Polato foi conduzido em amostras cujo magnésio e alumínio da rede foram parcialmente substituídos por metais de transição (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn). Dentre os materiais, destacaram-se os que continham cobre e manganês. Foram estudadas gerando as amostras CuOM50 e MnOM50. Nos testes de remoção de SO_x, ambas as amostras têm uma atividade alta, sendo que a do cobre é um pouco superior. No que diz respeito à regeneração do aditivo em atmosfera de H₂, o CuOM50 apresenta um melhor desempenho com aproximadamente 100% do material regenerado. Na substituição da atmosfera de H₂ por C₃H₈ na etapa de redução, verifica-se uma diminuição da capacidade de regeneração de ambas as amostras, sendo o efeito menos significativo para a

amostra que contém o manganês. A amostra contendo manganês também teve as melhores performances nos testes que foram utilizados CO e NO no fluxo gasoso, pois o desempenho do CuOM50 é atenuado tanto na remoção de SO_x, quanto na regeneração do aditivo [3]. Os resultados obtidos pela autora são de grande relevância para a literatura e serviram de base para a realização do presente trabalho.

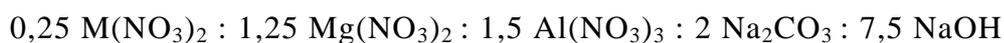
Capítulo 5

Metodologia Experimental

5.1. Preparação dos catalisadores

5.1.1. Síntese dos compostos tipo hidrotalcita (HTLCs):

Os compostos tipo hidrotalcita (HTLCs), que foram utilizados como precursoras dos óxidos mistos estudados como catalisadores, foram sintetizados por co-precipitação a temperatura ambiente, seguindo a metodologia utilizada por Polato [3]. Duas soluções A e B, cuja composição foi estabelecida a partir da fórmula geral apresentada a seguir, eram utilizadas na preparação do gel de síntese:



correspondendo a uma razão molar Al/(Al+Mg+M) igual a 0,50, sendo M = Cu e/ou Mn, que substitui parcialmente o Mg. No caso da amostra contendo Cu e Mn, a relação entre estes elementos na composição do gel foi 1:1. Uma amostra contendo apenas Mg e Al, com uma razão molar Al/(Al+Mg) igual a 0,50, foi também preparada para servir como referência na caracterização físico-química das demais amostras sintetizadas.

A solução A era preparada a partir da dissolução dos nitratos dos metais em água deionizada de modo a se obter a composição desejada para o gel de síntese. No preparo da solução B, o Na_2CO_3 e o NaOH eram dissolvidos em água deionizada de modo a se obter uma concentração de carbonato igual a 1 mol/L 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, em estufa, 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 igual a 7. O material obtido era seco em estufa, a 80°C, por 12 h. As amostras assim obtidas foram denominadas pela sigla M-

HT50, onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg na estrutura do composto tipo hidrotalcita (Cu e/ou Mn).

5.1.2. Obtenção dos óxidos mistos

As formas cataliticamente ativas das amostras de hidrotalcita (óxidos mistos/espínélios de Mg e Al, além de Cu e/ou Mn que os substituem) 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 h. Estas amostras foram denominadas pela sigla M-OM50 (OM = óxido misto), onde M = Cu e/ou Mn.

5.1.3. Impregnação com nitrato de cério hexaidratado

Os óxidos mistos preparados 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 12,5 mmol/L de Ce(NO₃)₃.6H₂O em um evaporador rotativo, a 80°C, sob vácuo. As amostras obtidas foram secas em estufa a 120°C por uma noite e, então, novamente calcinadas como descrito no item 5.1.2.

5.2. Caracterização físico-química

5.2.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras estudadas foram analisadas por difração de raios X (DRX) com o objetivo de se determinar a pureza dos materiais sintetizados, bem como verificar a formação dos óxidos mistos e/ou espínélios após o tratamento térmico a 750°C.

As análises foram realizadas 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.

A 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.

5.2.2. *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 é feita através de um detector proporcional de fluxo.

5.2.3. *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 de desidroxilação/descarbonatação. As análises foram realizadas numa termobalança Rigaku modelo PAS100, sob fluxo de ar seco (30 mL/min), numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

5.2.4. *Análise textural*

A análise textural dos compostos tipo hidrotalcita sintetizados bem como dos óxidos mistos/espinélios obtidos por calcinação 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 [3]. Para a determinação do volume de mesoporos, foram usados os dados de adsorção. Para realização da análise, a amostra era pré-tratada no próprio equipamento, a 200°C, sob vácuo, por uma noite.

5.3. Avaliação de desempenho catalítico

Os testes de avaliação do desempenho catalítico dos aditivos na remoção de SO_x foram realizados em uma unidade de testes catalíticos que possui acoplado um cromatógrafo a

gás para acompanhamento da composição da corrente de efluentes. O controle das vazões dos gases a montante do reator era realizado por meio de controladores de vazão mássica (*mass flow meters*). A representação esquemática da unidade é mostrada na Figura 5.1.

Para a realização do teste catalítico, o aditivo (± 40 mg) era introduzido em um micro-reator de quartzo e submetido a tratamento térmico “in situ” segundo as condições descritas no item 5.1.2. A reação era, então, processada sob pressão atmosférica. Para a etapa de adsorção oxidativa, representativa do que ocorre no regenerador das unidades de FCC, a temperatura de reação foi fixada em 720°C. Para a etapa de redução do sulfato formado, foram avaliadas duas condições distintas de temperatura: 530°C, temperatura usualmente praticada no *riser* das unidades de FCC, e 650°C, temperatura típica da base do *riser*.

No primeiro conjunto de testes, nos quais os catalisadores foram comparados em condições similares às utilizadas por Polato [3], na etapa de adsorção oxidativa (720° C) a corrente gasosa era formada por 1700ppm de SO₂, 1,5% v/v de O₂ e balanço de He, sendo a vazão total 175 mL/min e o tempo de reação 10min. A seguir, era feito o resfriamento do reator até 530°C, sob fluxo de He. Iniciava-se, então, a etapa de regeneração do aditivo pela passagem de uma corrente gasosa contendo 30%v/v de H₂ em He, durante 30 min. (130 mL/min). Após este tempo, mantendo-se o fluxo gasoso, tinha o início o teste de redução à temperatura programada com detecção em cromatografia gasosa (TPR/GC), com taxa de aquecimento de 5,4°C/min desde 530 até 800°C.

No segundo conjunto de testes, a etapa de adsorção oxidativa era também realizada a 720°C, em presença de corrente gasosa formada por 1700ppm de SO₂, 1,5% v/v de O₂ e balanço de He (vazão total de 175 mL/min) e tinha a duração de 35 min. A seguir, era feito o resfriamento do reator até 650°C (temperatura típica da base do *riser*), sob fluxo de He. Iniciava-se, então, a etapa de regeneração do aditivo pela passagem de uma corrente gasosa contendo 30%v/v de H₂ em He, durante 5 min. (130 mL/min). Após este tempo, mantendo-se o fluxo gasoso, iniciava-se o teste de TPR/GC, com taxa de aquecimento de 6°C/min desde 650° até 800°C. Os tempos de 35 min (adsorção oxidativa) e de 5 min (regeneração) foram selecionados de modo a compatibilizar a determinação confiável da composição da corrente de efluentes do reator com a relação entre os tempos de residência médios usualmente encontrados nas UFCC (regenerador / *riser* $\approx 7:1$) [2].

A estabilidade dos aditivos preparados foi também avaliada a partir de testes catalíticos nos quais foram realizados sucessivos ciclos de adsorção oxidativa-regeneração. Estes testes foram realizados nas condições descritas para o segundo conjunto de testes (adsorção oxidativa a 720°C, por 35 min, e regeneração a 650°C, por 5min), sem, contudo,

realizar a etapa de TPR/GC. Assim, após os 5 min de regeneração, o reator era purgado com He e a temperatura elevada de 650° até 720°C, reiniciando-se, então, um novo ciclo. Foram realizados 21 ciclos de reação-regeneração, sendo o primeiro ciclo considerado o ciclo 1.

Em todas as etapas envolvidas nos testes catalíticos, os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa, empregando-se cromatógrafo a gás (Micro-GC/TCD) VARIAN, modelo CP-4900, dotado de detector de condutividade térmica e coluna cromatográfica PPQ de 10 m. as condições empregadas nas análises cromatográficas foram:

- Temperatura da coluna = 70°C (isotérmico);
- Temperatura do injetor = 50°C;
- Temperatura do detector = 40°C
- Pressão na coluna = 1500 kPA;

Cabe mencionar que, inicialmente, estava prevista a utilização de um espectrômetro de massas para a identificação e quantificação dos efluentes do reator. Esta técnica garantiria maior sensibilidade e precisão na quantificação dos dados, além de facilitar a comparação com os resultados obtidos por Polato [3]. No entanto, o equipamento apresentou problemas técnicos complexos, não sendo possível o reparo em tempo hábil para utilização no presente trabalho.

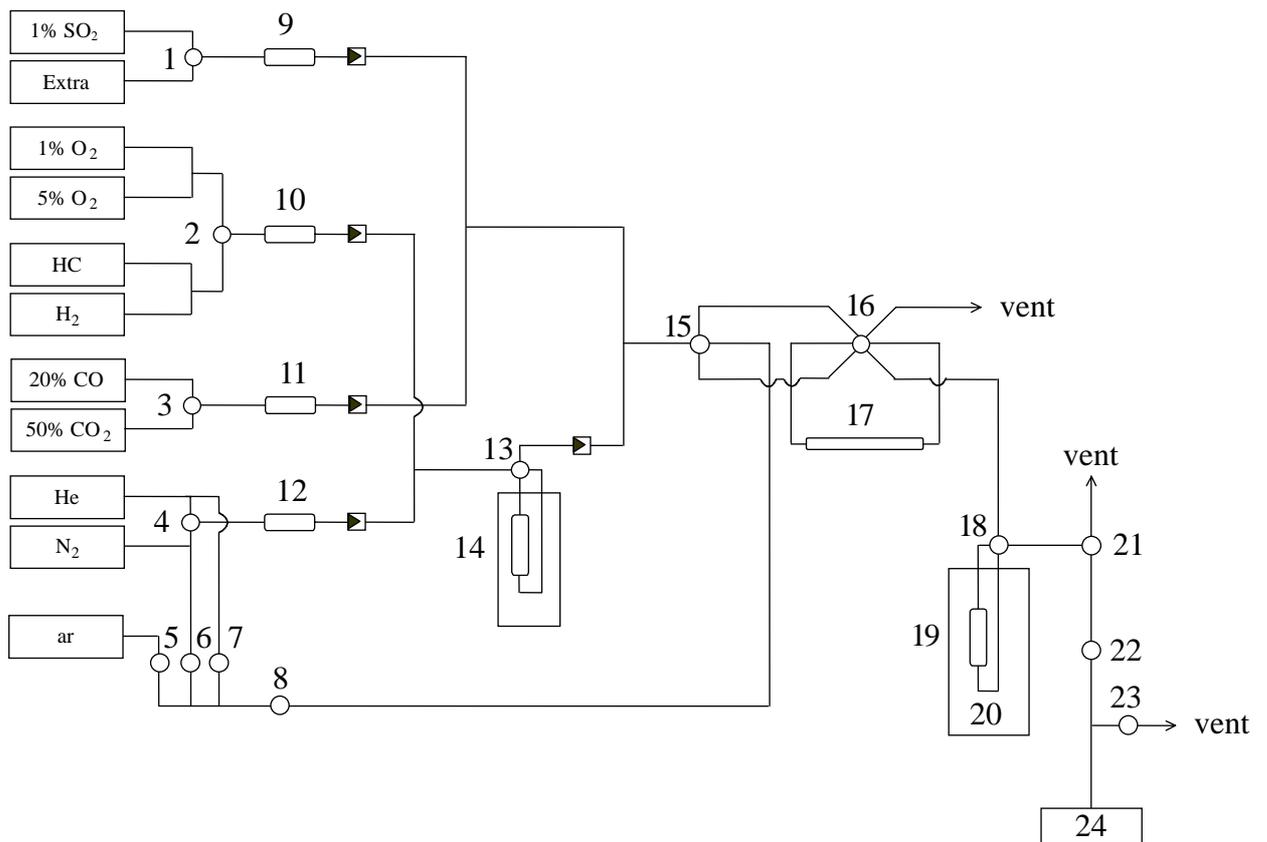


Figura 5.1. Unidade de Testes Catalíticos

Legenda da Figura 5.1:

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

Capítulo 6

Estudo Termodinâmico

Este capítulo apresenta o estudo termodinâmico desenvolvido com o objetivo de identificar as reações termodinamicamente favorecidas e os compostos em equilíbrio no sistema heterogêneo sólido-gás que procura simular as etapas de sulfatação (adsorção oxidativa) e de regeneração (redução) do aditivo. Neste estudo, foi utilizada uma rotina computacional para a determinação do grau de avanço do equilíbrio através da minimização da energia de Gibbs do sistema.

6.1. Modelagem termodinâmica

O programa computacional utilizado para o cálculo do equilíbrio químico em sistemas heterogêneos gás-sólido foi aquele desenvolvido por Paredes [73]. Nele são identificadas as possíveis reações independentes envolvidas no problema e encontra-se o ponto de energia de Gibbs mínima do sistema variando-se os graus de extensão ou de avanço das reações. O grau de avanço de uma reação representa o quanto o equilíbrio reacional está deslocado para a formação dos produtos. Por conseguinte, o cálculo de minimização da energia de Gibbs é realizado em função dos graus de avanço das reações independentes, sendo usadas ferramentas matemáticas de otimização como o *Simplex* e o *Simulated Annealing*.

O uso deste programa permite uma previsão dos compostos presentes no equilíbrio químico em determinadas condições experimentais, tendo como dados de entrada a temperatura e a pressão operacionais, além dos compostos e suas respectivas concentrações molares. Assim, o estudo termodinâmico realizado permite identificar as reações associadas às etapas de adsorção oxidativa de SO_2 e de regeneração do aditivo com H_2 que são termodinamicamente favorecidas nas condições experimentais estudadas.

O programa apresenta as seguintes vantagens que justificam sua escolha para este estudo:

- Para sua utilização não é necessário conhecimento aprofundado do software.

- As propriedades termodinâmicas que fazem parte do banco de dados dos compostos envolvidos nas reações estão disponíveis na literatura, tornando viável a execução do modelo.
- Considera a ocorrência de múltiplas reações em um sistema heterogêneo gás-sólido, condição similar à que se deseja simular.
- Todos os compostos gasosos são considerados gases perfeitos, o que é uma boa aproximação, já que os teores de gases diluídos em He são baixos, a pressão é baixa e a temperatura é alta.
- Não se considera a adsorção física devido às altas temperaturas de trabalho.

Por outro lado, existem limitações no uso do programa ao sistema em estudo, as quais devem ser consideradas para a interpretação dos dados gerados. Dentre estas limitações destacam-se:

- O modelo trata o sistema como se as reações se processassem em um sistema fechado;
- Cada composto sólido é tratado como um sólido puro cujas propriedades termodinâmicas são alimentadas ao banco de dados. Assim, não são consideradas as interações entre eles, como por exemplo a formação de óxidos mistos ou de soluções sólidas.
- Considera-se que todo o sólido está disponível para reação e não apenas os que estão na superfície do aditivo.

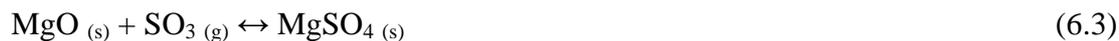
Os dados de entrada do programa são as substâncias envolvidas no sistema estudado cujos dados termodinâmicos encontram-se disponíveis na literatura [74]. A partir dos elementos químicos presentes, o programa estabelece as possíveis reações, respeitando o balanço atômico entre os elementos. Assim, o programa pode ser usado sem se definir previamente as reações que serão analisadas.

6.2. Etapa de adsorção oxidativa do SO₂

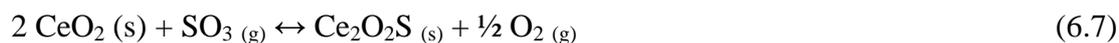
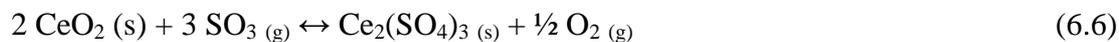
6.2.1. Reações previstas

Para a etapa de adsorção oxidativa do SO_x as principais reações estudadas foram:





Aditivos contendo cério



Aditivos contendo cobre



Aditivos contendo manganês



6.2.2. Resultados obtidos

Na Tabela 6.1 é apresentada a composição de equilíbrio calculada pelo programa, em percentagem molar, para cada um dos aditivos avaliados, considerando-se as condições de 720°C e pressão atmosférica. Os dados referentes às condições iniciais para a fase sólida foram obtidos a partir da composição química do catalisador (determinada por análise de FRX) admitindo-se uma massa de 30mg do aditivo calcinado. Para a fase gasosa, tomaram-se como base as condições experimentais empregadas no segundo conjunto de testes da dissertação (quantidade total de mols de cada componente que flui através do reator durante 35 minutos, vazão total 175 mL/min; corrente com 1700 ppm de SO₂ e 1,5% v/v de O₂ diluídos em He).

Observou-se que o estudo termodinâmico não prevê a sulfatação do Al₂O₃, confirmando ser o Al₂(SO₄)₃ instável nas condições reacionais estudadas. A sulfatação do CeO₂ também não se mostra termodinamicamente favorecida, indicando que os compostos

Ce₂O₃, Ce₂(SO₄)₃, Ce(SO₄)₂ e Ce₂O₂S são menos estáveis termodinamicamente do que o CeO₂, não sendo identificada a sua formação em quantidade significativa. Estes resultados reforçam as observações experimentais de Polato [3], cujo trabalho foi realizado em condições reacionais similares às testadas no presente estudo.

Além disso, o estudo realizado confirma ser a reação entre o MgO e o SO₃, formando o MgSO₄, bastante favorável, sendo prevista a sulfatação virtualmente completa do MgO. Estes resultados suportam os resultados da literatura que indicam estarem na fase MgO os sítios ativos para a remoção do SO_x [2,3]



No caso dos aditivos contendo manganês, o sistema prevê que, a 720°C e em presença de atmosfera oxidante, o MnO seria oxidado a Mn₂O₃, que, por sua vez, reagiria em grande extensão com o SO₃ formando o MnSO₄



Os resultados termodinâmicos são reforçados pelo estudo das amostras antes e depois da etapa de sulfatação desenvolvido por Polato [3] com a técnica de espectrometria por refletância difusa na região do UV-Visível. Neste estudo, foram investigados os diversos estados de oxidação do Mn (+II, +III e +IV) na amostra calcinada, sulfatada e reduzida.

Na amostra calcinada, foram observados tanto os estados de oxidação Mn (+II) como o de Mn(+III). A análise de DRX da amostra calcinada mostra a formação de espinélio de Al, Mg e Mn, sugerindo que o manganês pode substituir tanto o magnésio quanto o alumínio na formação do espinélio.

Comparando-se o espectro da amostra sulfatada com o da calcinada, a autora [3] verificou que houve uma diminuição significativa do Mn (+III), o que unido à previsão termodinâmica reforça a idéia de que ocorre formação de sulfato de manganês, apesar de na análise de DRX não ter-se observado a mesma. Por outro lado, como será melhor abordado no item subsequente, a análise de DRX da amostra reduzida mostra a formação de MnS, o que reforça ainda a tese de que há formação de sulfato de manganês nas condições experimentais, uma vez que o MnS pode ser produto da reação do MnSO₄ com o H₂.

No caso dos aditivos contendo cobre, o estudo termodinâmico indica que ocorre a redução do CuO a Cu₂O, mesmo em condições oxidantes. Como o modelo termodinâmico considera reações múltiplas ocorrendo simultaneamente, provavelmente, neste caso, a redução do CuO (equação 6.9) esteja associada à oxidação do SO₂ (equação 6.1). Esta hipótese justificaria a formação de Cu₂O em atmosfera oxidante, conforme pode ser observado pela hipótese de reação 6.15, abaixo.

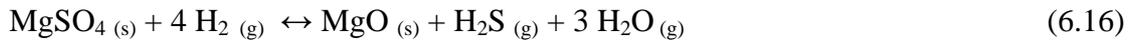


É necessário frisar que, em outras condições de temperatura, pressão e composição dos reagentes, pode haver o deslocamento deste equilíbrio com a formação de algum composto que não foi mencionado neste estudo. Assim sendo, os resultados aqui descritos só são válidos nas condições apresentadas na Tabela 6.1.

6.3. Redução do aditivo com H₂

6.3.1. Reações previstas

As principais reações consideradas no estudo termodinâmico da etapa de redução ou regeneração do aditivo com H₂, foram:



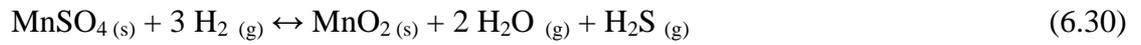
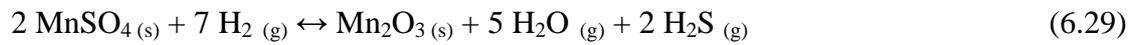
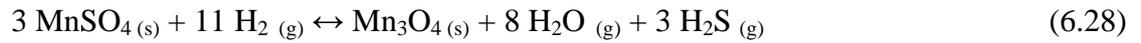
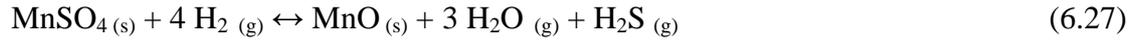
Aditivos contendo cério



Aditivos contendo cobre



Aditivos contendo manganês



6.3.2. Resultados obtidos

A Tabela 6.2 apresenta a composição de equilíbrio calculada pelo programa, em percentagem molar, para cada um dos aditivos avaliados, considerando-se as condições de

o aditivo (Mg 70% - Al 40% - Cu 10%) sulfatado e regenerado sob fluxo de H_2 . Indícios da formação de Cu^0 foram registrados por Polato [3], a partir das análises por espectrometria de reflectância difusa no UV/VIS.

O modelo aponta, ainda, o $MgSO_4$ como muito estável e prevê que este composto seja reduzido em pequena quantidade pelo gás H_2 a $650^\circ C$. Segundo Waquif [67], o $MgSO_4$ puro seria muito estável na temperatura reacional, mas a presença de Al_2O_3 favoreceria a redução do $MgSO_4$ mesmo nesta temperatura. Todavia, o modelo considera cada composto sólido como uma fase pura, não levando em conta, portanto, a influência de Al_2O_3 na redução de $MgSO_4$. Além disso, conforme já foi mencionado acima, considera-se no modelo que a fase gasosa está em equilíbrio com a fase sólida, trabalhando-se com as quantidades totais de moles. Na situação real, a fase gasosa flui a uma dada vazão através do leito de sólidos, de modo que a remoção contínua do H_2S e H_2O deslocaria o equilíbrio no sentido da redução do $MgSO_4$. O equilíbrio seria, então, deslocado para a formação de mais produto, ocorrendo a redução de grande parte do $MgSO_4$.

A redução do CeO_2 a Ce_2O_3 , favorecida termodinamicamente, não foi registrada na literatura.

Tabela 6.1: Dados de composição de entrada (início) e de composição de equilíbrio (saída) calculados pelo estudo termodinâmico correspondente à etapa de adsorção oxidativa de SO₂.

	CuOM50		MnOM50		CuMnOM50		Ce-CuOM50		Ce-MnOM50		Ce-CuMnOM50	
	<i>Início</i>	<i>Equilíbrio</i>	<i>Início</i>	<i>Equilíbrio</i>								
Fase Sólida												
CeO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	7,3	7,7	7,2	7,1	7,1
MgO	59,2	0,0	59,0	0,0	62,4	0,0	55,0	0,0	54,5	0,0	58,0	0,0
CuO	10,6	0,0	0,0	0,0	5,9	0,0	9,9	0,0	0,0	0,0	5,5	0,0
Mn₂O₃	0,0	0,0	8,6	0,0	3,6	0,0	0,0	0,0	7,9	0,0	3,3	0,0
Al₂O₃	30,2	31,9	32,4	29,9	28,1	27,9	28,1	29,5	29,9	27,7	26,1	26,0
MgSO₄	0,0	62,5	0,0	54,4	0,0	62,0	0,0	57,9	0,0	50,5	0,0	57,6
Cu₂O	0,0	5,6	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0	5,2	0,0	0,0	0,0	2,7
MnSO₄	0,0	0,0	0,0	15,8	0,0	7,2	0,0	0,0	0,0	14,6	0,0	6,6
Fase Gasosa												
SO₂	0,17	0,06	0,17	0,04	0,17	0,04	0,17	0,08	0,17	0,06	0,17	0,06
O₂	1,57	1,52	1,57	1,52	1,57	1,51	1,57	1,53	1,57	1,53	1,57	1,52
He	98,26	98,42	98,26	98,42	98,26	98,42	98,26	98,42	98,26	98,42	98,26	98,42
SO₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΔG/RT	-1,77E+04		-1,69E+04		-1,88E+04		-1,47E+04		-1,41E+04		-1,57E+04	

* - Na tabela, foram apresentadas apenas as espécies formadas em quantidades significativas como produto das reações ou que foram consideradas como reagentes. Os seguintes compostos foram testados, mas sua formação não foi favorecida no equilíbrio a 720°C: Al⁰, Al₂(SO₄)₃, Ce⁰, Ce(SO₄)₂, Ce₂(SO₄)₃, CeS, CuSO₄, CuS, Mg⁰, Mn⁰, MnO, MnO₂, Mn₃O₄.

Tabela 6.2: Dados de composição de entrada (início) e de composição de equilíbrio (saída) calculados pelo estudo termodinâmico correspondente à etapa de regeneração do aditivo com H₂.

	CuOM50		MnOM50		CuMnOM50		Ce-CuOM50		Ce-MnOM50		Ce-CuMnOM50	
	<i>Início</i>	<i>Equilíbrio</i>	<i>Início</i>	<i>Equilíbrio</i>								
Fase Sólida												
CeO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,3	6,7	7,2	6,8	7,1	6,6
MgSO₄	62,5	58,0	54,4	53,2	62,0	59,1	57,9	53,8	50,5	49,2	57,6	54,9
Cu₂O	5,6	0,0	0,0	0,0	2,9	0,0	5,2	0,0	0,0	0,0	2,7	0,0
MnSO₄	0,0	0,0	15,8	0,0	7,2	0,0	0,0	0,0	14,6	0,0	6,6	0,0
Al₂O₃	31,9	30,2	29,9	29,9	27,9	27,1	29,5	28,1	27,7	27,7	26,0	25,3
Ce₂O₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3
MgO	0,0	1,1	0,0	1,2	0,0	1,1	0,0	1,3	0,0	1,3	0,0	1,2
Cu	0,0	10,6	0,0	0,0	0,0	5,7	0,0	9,9	0,0	0,0	0,0	5,3
MnS	0,0	0,0	0,0	15,8	0,0	6,9	0,0	0,0	0,0	14,6	0,0	6,5
Fase Gasosa												
H₂	30,65	30,59	29,93	29,57	30,32	30,12	30,65	30,60	30,06	29,76	30,38	30,21
He	69,35	69,23	70,07	69,23	69,68	69,23	69,35	69,23	69,94	69,23	69,62	69,23
H₂O	0,0	0,02	0,0	0,02	0,0	0,02	0,0	0,02	0,0	0,02	0,0	0,02
H₂S	0,0	0,16	0,0	1,17	0,0	0,63	0,0	0,15	0,0	0,99	0,0	0,54
SO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΔG/RT	-2,860E+02		-3,232E+03		-1,759E+03		-2,462E+02		-2,733E+03		-1,488E+03	

* - Na tabela, foram apresentadas apenas as espécies formadas em quantidades significativas como produto das reações ou que foram consideradas como reagentes. Os seguintes compostos foram testados, mas sua formação não foi favorecida no equilíbrio: Al⁰, Al₂(SO₄)₃, Ce⁰, Ce(SO₄)₂, Ce₂(SO₄)₃, CeS, CuSO₄, CuS, Mg⁰, Mn⁰, MnO, MnO₂, Mn₃O₄.

Capítulo 7

Resultados e Discussão

7.1. Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita Precursores

7.1.1. Composição química

A Tabela 7.1 apresenta os principais resultados de caracterização química (FRX) dos compostos tipo hidrotalcita precursores, incluindo aquele que contém apenas Mg e Al (HT50) e que servirá de referência na caracterização físico-química dos demais. De um modo geral, os resultados de composição química mostram-se consistentes com a composição dos géis de síntese correspondentes. Os valores da relação $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ indicam que a incorporação do alumínio foi levemente inferior à prevista para todas as amostras preparadas e que a incorporação de manganês na estrutura do composto tipo hidrotalcita foi superior à do cobre, como reportado anteriormente por Polato [3].

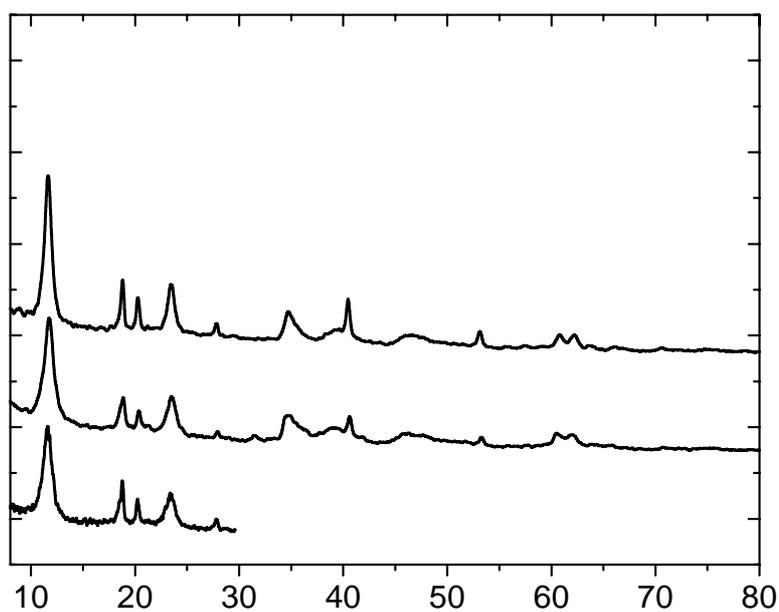
Tabela 7.1: Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita precursores.

Amostra	Gel de Síntese			Amostra Sintetizada		
	M/Mg	Cu/Mn	$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$	M/Mg	Cu/Mn	$M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$
HT50	-	-	0,50	-	-	0,44
CuHT50	0,20	-	0,50	0,18	-	0,46
MnHT50	0,20	-	0,50	0,29	-	0,46
CuMnHT50	0,20	1,0	0,50	0,21	0,82	0,43

7.1.2. Análises por difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos compostos tipo hidrotalcita sintetizados são apresentados na Figura 7.1. Para as quatro amostras sintetizadas 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, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerita (*). Nos compostos tipo hidrotalcita sintetizados com razão $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ acima de 0,33 há um aumento no número de íons Al^{3+} 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$. Não foi observada a segregação das fases de óxido de cobre ou de manganês, indicando que estes elementos são incorporados na estrutura lamelar do HTLC.



A análise dos resultados da Tabela 7.2 sugere que a variação da composição química das amostras não afetou de modo importante os resultados de ATG/ATD.

Tabela 7.2: 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	16,3	222	6,4	262	21,0	394	43,7
CuHT50	14,2	196	7,5	252	22,4	372	44,0
MnHT50	14,8	185	6,8	250	20,8	347	42,4
CuMnHT50	15,1	198	7,5	253	18,6	342	41,2
Al(OH) ₃	-	-	34,5	277	-	-	34,5

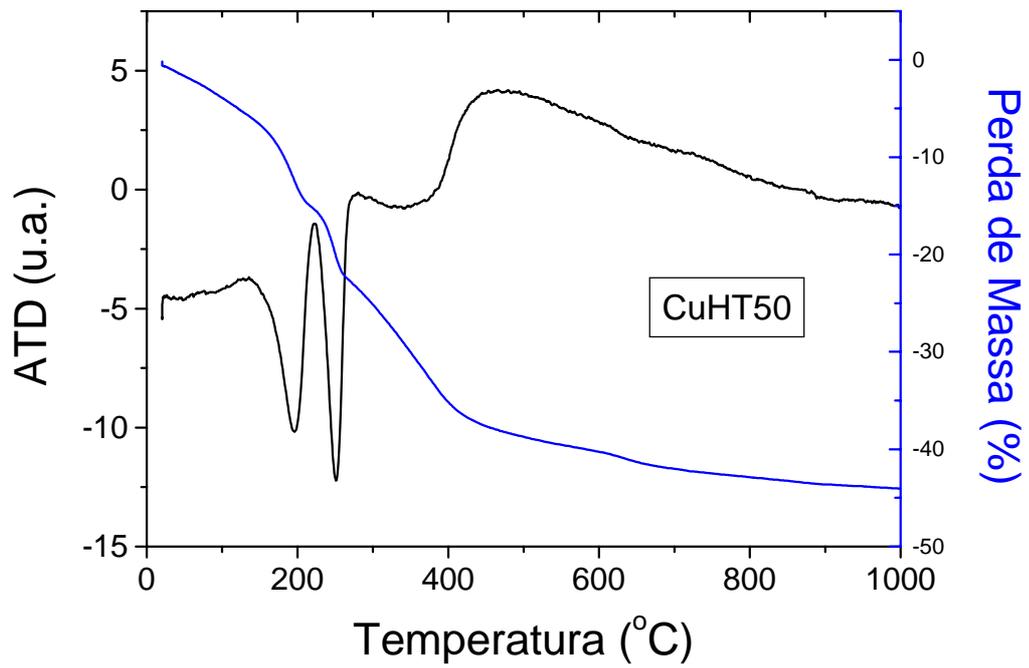
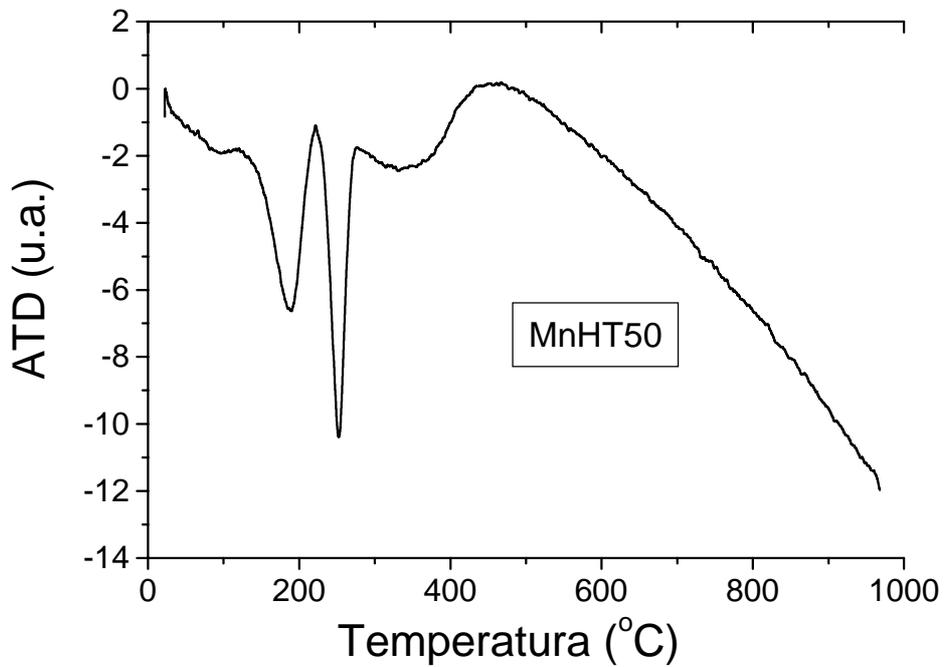


Figura 7.3: Termograma da amostra CuHT50.



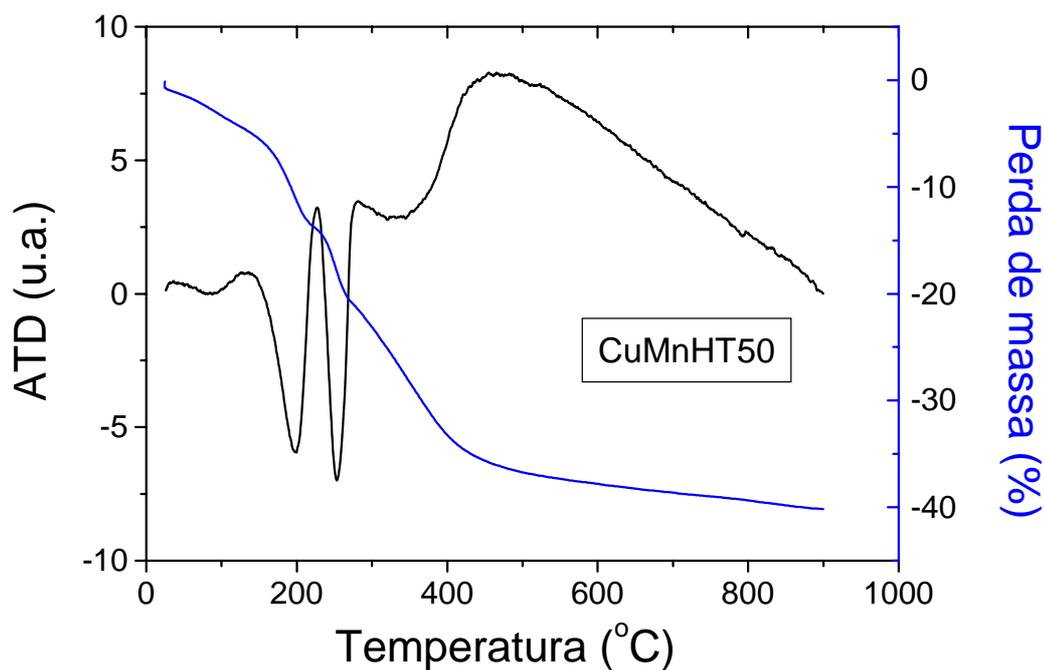


Figura 7.5: Termograma da amostra CuMnHT50.

7.1.4. Análise textural

A Tabela 7.3 mostra as principais características texturais dos compostos tipo hidrotalcita precursores. Quando os resultados são comparados com os correspondentes à amostra HT50 (referência), observa-se que a substituição parcial do Mg^{2+} ou do Al^{3+} pelos cátions Mn^{2+} e/ou Cu^{2+} promove um aumento na área específica BET e no volume de mesoposos destes compostos.

Tabela 7.3: 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
CuHT50	88	69	0,347
MnHT50	97	49	0,332
CuMnHT50	118	64	0,400

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH

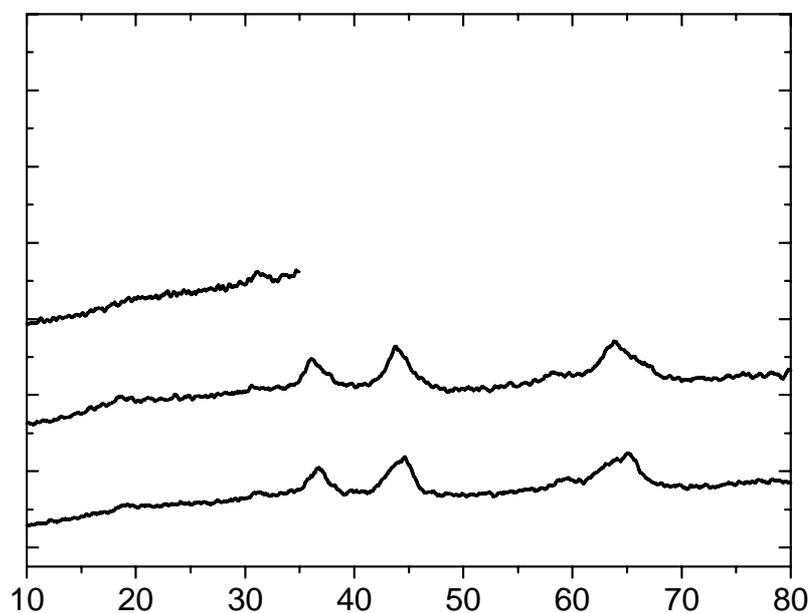
7.2. Caracterização Físico-Química dos Óxidos Mistos Derivados de HTLCs impregnados ou não com CeO₂

7.2.1. Análises por difração de raios-X (DRX)

Os resultados mostrados na Figura 7.6 são relativos aos óxidos mistos obtidos pelo tratamento térmico dos precursores a 750°C sob fluxo de ar, conforme descrito no item 5.1.2, enquanto que a Figura 7.7 compara os difratogramas destes óxidos após a impregnação com CeO₂.

A análise da Figura 7.6 indica que, para todas as amostras estudadas, o tratamento térmico sob fluxo de ar a 750°C ocasionou a destruição da estrutura lamelar dos compostos tipo hidrotalcita e levou à segregação de fases com baixa cristalinidade. Para o precursor contendo apenas Mg e Al (HT50), foi observada a segregação de duas fases: Mg(Al)O de baixa cristalinidade, com estrutura tipo periclásio ($2\theta = 35,70^\circ, 43,40^\circ$ e $62,90^\circ$) [3] e γ -Al₂O₃, proveniente da decomposi

Os difratogramas de raios X das amostras impregnadas com cério e tratadas termicamente sob fluxo de ar a 750°C, são apresentados na Figura 7.7. Os resultados indicam que, para todas as amostras, há o aparecimento dos picos de difração relativos à fase óxido de cério (CeO_2) com estrutura cerianita [3], assinalados por (*) nos difratogramas. No caso das amostras CuOM50 e MnOM50, a impregnação com cério não altera as fases originalmente presentes. Por outro lado, no caso da amostra CuMnOM50, há o desaparecimento do espinélio de Mn,Mg,Al, de modo que após a impregnação do cério seguida de nova calcinação apenas as fases CeO_2 e espinélio MgAl_2O_4 são observadas.



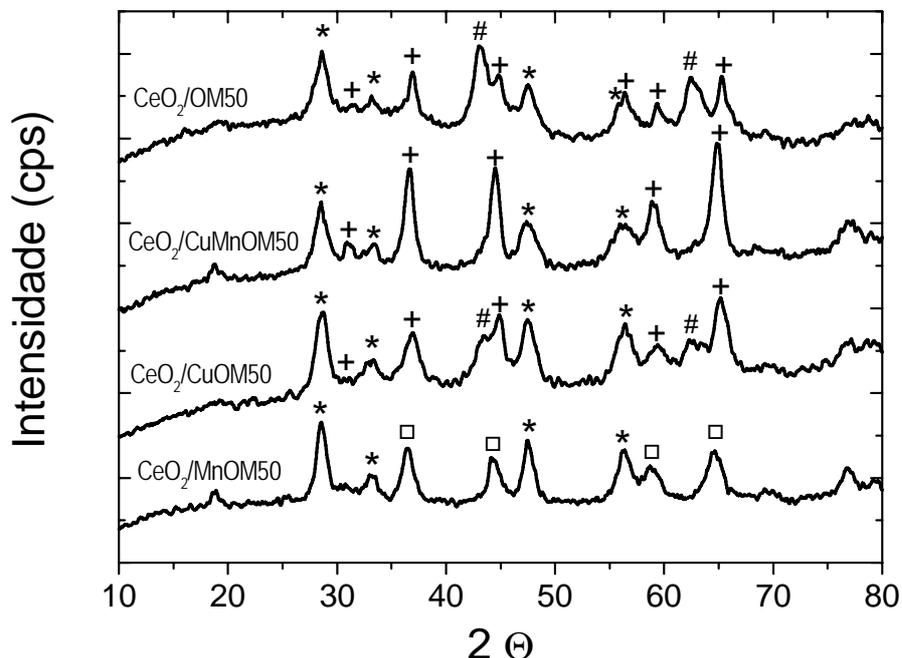


Figura 7.7: Difratoograma de raios-X das amostras impregnadas com cério e tratadas termicamente a 750°C. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (*) CeO₂ - cerianita; (+) espinélio de Mg e Al; (□) espinélio de Mg,Mn e Al.

7.2.2. Análise Textural

A Tabela 7.4 apresenta os resultados das análises texturais para os óxidos mistos estudados. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196°C das amostras calcinadas têm o perfil característico de sólidos mesoporosos, podendo ser classificadas, conforme a IUPAC, como do tipo IV.

O tratamento térmico das amostras sob fluxo de ar a 750°C promoveu um aumento da área específica BET, da área externa e do volume de mesoporos das amostras, sendo este efeito menos significativo para a amostra CuOM50. Este 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. Como pode ser observado nas Figuras 7.8, 7.9 e 7.10, as três amostras de óxidos mistos apresentam uma distribuição bimodal de diâmetro de poros.

A incorporação do CeO₂ nas amostras de óxidos mistos promoveu um bloqueio da estrutura porosa das amostras MnOM50 e CuMnOM50, influenciando de modo importante a

distribuição de diâmetro de poros. Para a amostra MnOM50, observa-se um bloqueio dos poros menores que 50Å e maiores que 200Å, de modo que a amostra impregnada com CeO₂ passa a apresentar uma distribuição unimodal de diâmetro de poros na faixa entre 50 e 250Å (Figura 7.9). No caso da amostra CuMnOM50, as tendências foram similares, mas o bloqueio dos mesoporos menores foi muito mais significativo. A formação importante de poros com diâmetro entre 250 e 500Å pode ser também notada na Figura 7.10.

O efeito da incorporação do CeO₂ na amostra CuOM50 foi nitidamente diferente do observado para as amostras MnOM50 e CuMnOM50. Neste caso, houve um aumento da área específica BET e do volume de mesoporos. Aparentemente, o CeO₂ bloqueou os mesoporos com diâmetro entre 100 e 400Å, mas aumentou a contribuição dos mesoporos menores (20-70Å) e determinou o aparecimento de poros com diâmetro entre 400 e 700Å, como pode ser observado na Figura 7.8.

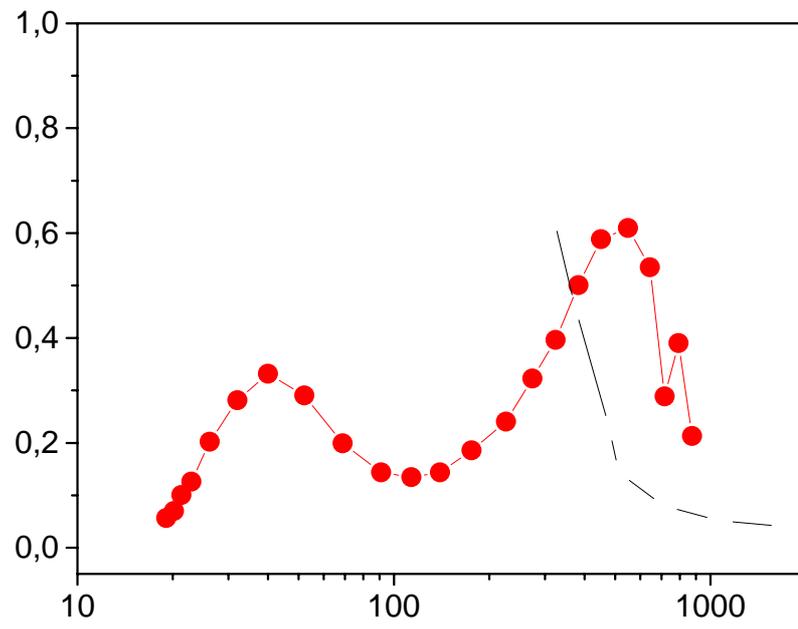
A identificação por DRX das fases presentes nas amostras estudadas (item 7.2.1) não foi suficiente para explicar este efeito inesperado da incorporação do CeO₂ sobre a textura da amostra CuOM50.

Tabela 7.4: Características texturais dos compostos tipo hidrotalcita.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Externa} (m ² /g) ^a	V _{meso} (cm ³ /g) ^b
CuOM50	137	129	0,454
MnOM50	211	211	0,463
CuMnOM50	201	194	0,544
CeO ₂ /CuOM50	180	171	0,483
CeO ₂ /MnOM50	129	127	0,336
CeO ₂ /CuMnOM50	86	81	0,340

a: calculado pelo método t-plot

b: calculado pelo método BJH (ramo de adsorção)



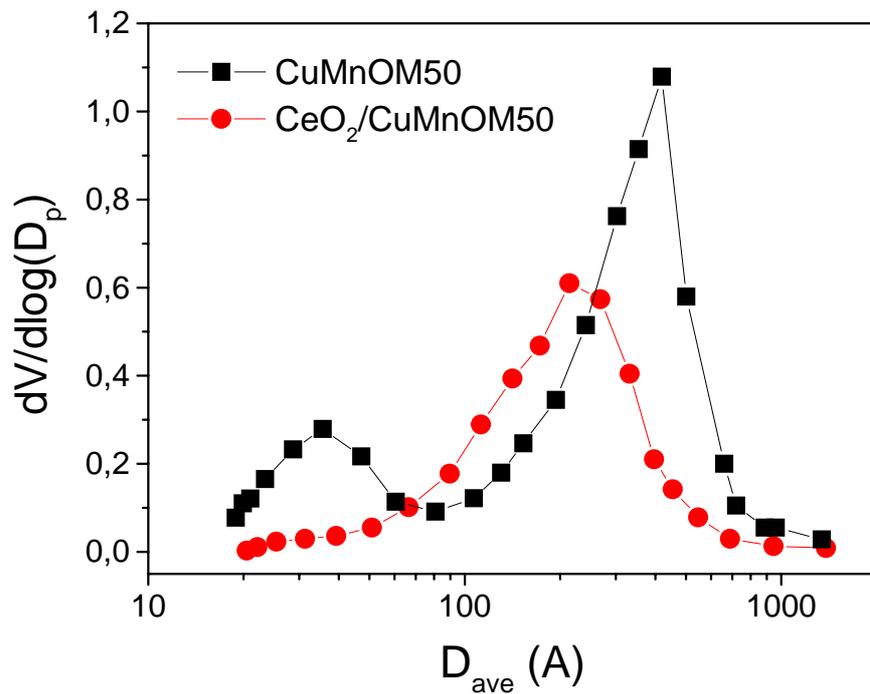


Figura 7.10: Distribuição de diâmetro de poros para as amostras CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50.

7.3. Testes de avaliação do desempenho catalítico

Os óxidos mistos/espinélios preparados foram testados como catalisadores para remoção de SO_x empregando-se três diferentes conjuntos de condições experimentais. No primeiro conjunto, foram utilizadas condições reacionais idênticas às empregadas por Polato em sua tese de doutorado [3], ou seja, a etapa de adsorção oxidativa, representativa do que ocorre no regenerador das UFCC, foi conduzida a 720°C por 10min e a etapa de redução do sulfato formado foi realizada a 530°C (temperatura usualmente praticada no riser) por 30min. Durante a etapa de regeneração, foram realizados também testes de TPR/GC com aquecimento contínuo até 800°C. Buscou-se, assim, comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os reportados por aquela autora e verificar a existência de possíveis efeitos sinérgicos entre cobre, manganês e cério.

Este primeiro conjunto de condições experimentais pode ser considerado representativo das condições praticadas no regenerador das UFCC (etapa de adsorção oxidativa). O mesmo não ocorre, porém, com relação à etapa de redução, já que o tempo de contato entre o catalisador e a corrente de redução igual a 30 min é excessivamente elevado frente ao tempo de residência do catalisador no riser. Além disso, os resultados obtidos nestas condições indicaram que a redução do aditivo sulfatado exige temperaturas superiores a 530°C. Assim, numa segunda etapa do trabalho, a performance dos aditivos foi comparada empregando-se um novo conjunto de condições experimentais no qual a temperatura de redução do aditivo sulfatado foi elevada para 650°C, correspondente à encontrada pelo catalisador ao chegar à base do riser, e o tempo de contato reduzido para 5 min (tempo mínimo para aquisição confiável de resultados no sistema utilizado). Visando manter a proporção de 1:7 entre os tempos de residência do catalisador no riser e no regenerador [2], o tempo de contato do aditivo com a corrente de sulfatação foi aumentado para 35 min, sendo mantida a temperatura de 720°C.

As UFCCs trabalham com recirculação do catalisador, podendo ocorrer a desativação dos aditivos em função dos sucessivos ciclos de uso. Por este motivo, numa terceira etapa, os aditivos foram testados em ciclos de reação-regeneração sucessivos até um total de vinte e um ciclos. As condições operacionais foram as mesmas da segunda etapa.

7.3.1. Avaliação do desempenho dos aditivos: adsorção oxidativa a 720°C (10min) e redução a 530°C (30min) seguida por TPR/GC até 800°C

As Figuras 7.11 e 7.12 mostram os perfis de adsorção de SO₂ para as amostras estudadas, podendo-se observar que, para todas as amostras, a taxa máxima de captura de SO₂ ocorre nos primeiros 5 min de reação, o que é de extremo interesse, já que o tempo de residência no regenerador de FCC varia entre 5 e 10 min, dependendo do modo de operação deste reator. Nota-se, ainda, uma lenta redução na capacidade de captura de SO_x ao longo do tempo, efeito este que é mais significativo nas amostras que não contêm cério.

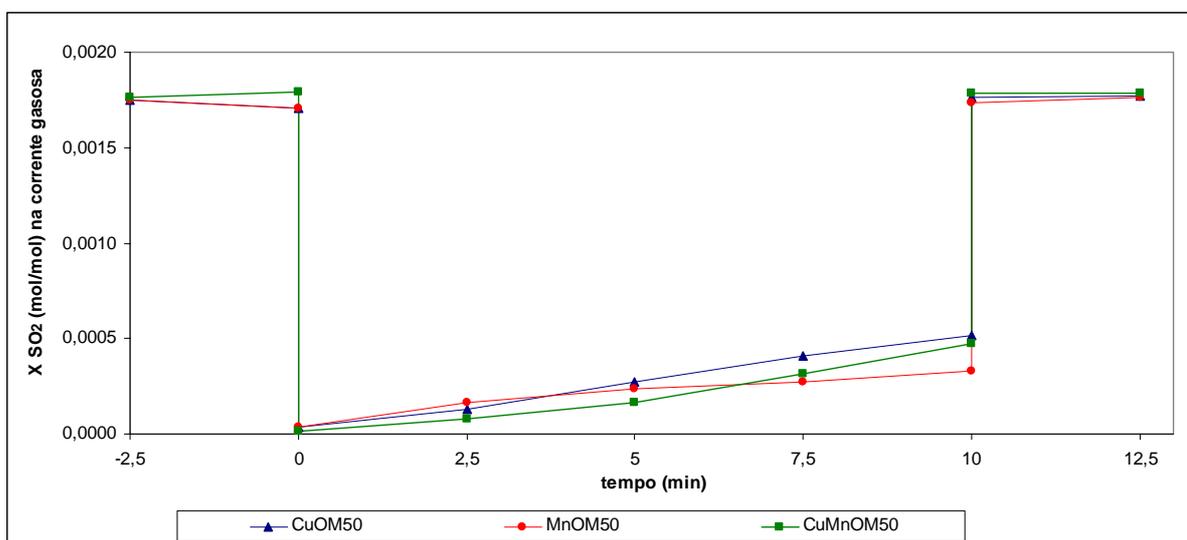


Figura 7.11: Perfil de remoção de SO₂ para as amostras CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50. Condições de reação: 720°C, 1700 ppm SO₂ 1,5% (v/v) de O₂ e balanço de He. Tempo de adsorção: 10 minutos.

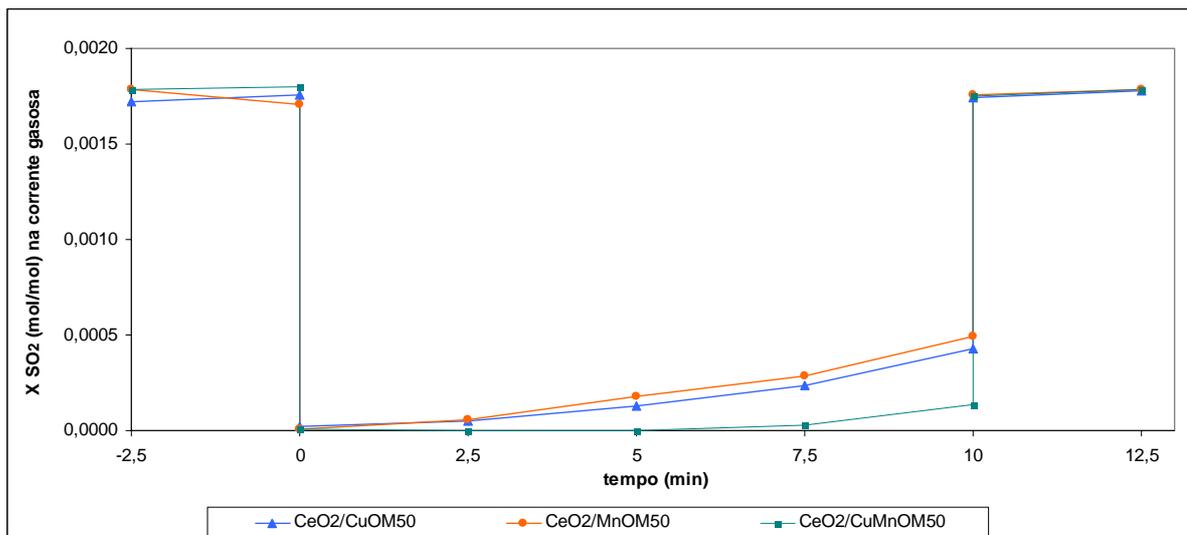
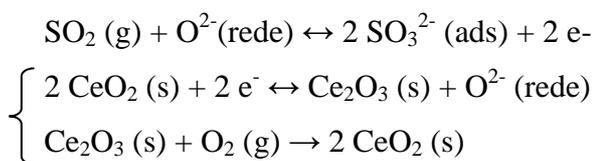


Figura 7.12: Perfil de remoção de SO₂ para as amostras CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. Condições de reação: 720°C, 1700 ppm SO₂, 1,5% (v/v) O₂, balanço de He. Tempo de adsorção: 10 minutos.

A Tabela 7.5 mostra uma comparação entre os resultados da etapa de adsorção oxidativa do SO₂ para as diferentes amostras estudadas. No caso das amostras que não contêm cério, as quantidades de SO₂ removido após 10 min de reação são aproximadamente idênticas, não indicando a presença de efeitos sinérgicos significativos entre o cobre e o manganês na remoção oxidativa do SO₂. Por outro lado, para as amostras contendo cério, os resultados são também semelhantes, porém há indícios de um efeito positivo da presença do CeO₂ sobre a eficiência de remoção do SO₂, o que estaria consistente com o papel de promotor de oxidação do SO₂ proposto para o CeO₂ por diferentes autores [2,56] e representado a seguir:



Os resultados da Tabela 7.5 confirmam que a presença de um componente com propriedades redox é fundamental para o emprego de óxidos mistos/espínélios derivados de hidrotalcitas como aditivos para remoção de SO_x. Isto porque todos os aditivos testados mostraram-se muito mais ativos do que o óxido misto contendo apenas Mg e Al (OM50), cuja capacidade de captura de SO_x é de apenas 380 μmol SO₂/g, após 4h de reação sob condições reacionais idênticas.

Tabela 7.5: Quantidade de SO₂ removido por g de catalisador em 10 min de reação. Condições reacionais: T = 720°C, 1atm, 1700 ppm SO₂, 1,5% (v/v) O₂ e balanço de He.

Amostra	Observado ($\mu\text{mol SO}_2/\text{g}$)	Eficiência de Remoção (%) ^a	Observado ($\mu\text{mol SO}_2/\text{g}$) Polato [3]	Eficiência de Remoção (%) ^a Polato [3]
CuOM50	3231	80.8	3530	88,3
MnOM50	3273	81.9	2890	72,3
CuMnOM50	3448	86.3	-	-
CeO ₂ /CuOM50	3599	90.1	-	-
CeO ₂ /MnOM50	3719	93.1	-	-
CeO ₂ /CuMnOM50	3991	99.9	-	-

a: [(qtde de SO₂ capturada pelo catalisador)/(3996)] x 100. O valor de 3996 é relativo à quantidade total de SO₂ que foi admitida no reator.

Comparando-se os resultados das Figuras 7.11 e 7.12 e da Tabela 7.5, nota-se que a amostra CeO₂/CuMnOM50 se destaca, apresentando o melhor desempenho na remoção de SO₂ nas condições estudadas nesta etapa.

Na etapa de regeneração do aditivo com H₂ simulando a temperatura de operação do topo do *riser* (530°C / 30 min), não foi observada a redução do sulfato presente, como reportado anteriormente por Polato [3] para os catalisadores CuOM50 e MnOM50. Optou-se, assim, por realizar testes de TPR para cada um dos aditivos estudados, com aquecimento contínuo até 800°C. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 7.13 e 7.14, podendo ser observado que a composição química do aditivo influencia tanto o perfil de redução quanto a quantidade de enxofre liberado (Tabelas 7.6 e 7.7).

Estes resultados estariam relacionados ao fato de que a estabilidade térmica e a redutibilidade dos sulfatos são significativamente afetadas pela natureza do metal com propriedades redox presentes no aditivo, uma vez que ele desempenharia um papel importante tanto na etapa de sulfatação como na de regeneração do aditivo sulfatado. Esta suposição foi baseada no modelo proposto por Wang et al [59] e adaptado por Henriques e colaboradores [72], no qual o íon sulfato é produzido a partir de espécies de oxigênio adsorvidas (O⁻), reagindo com espécies tipo sulfito (SO₃⁻). Os mecanismos propostos são apresentados nas figuras 4.9 e 4.10 do Capítulo 4.

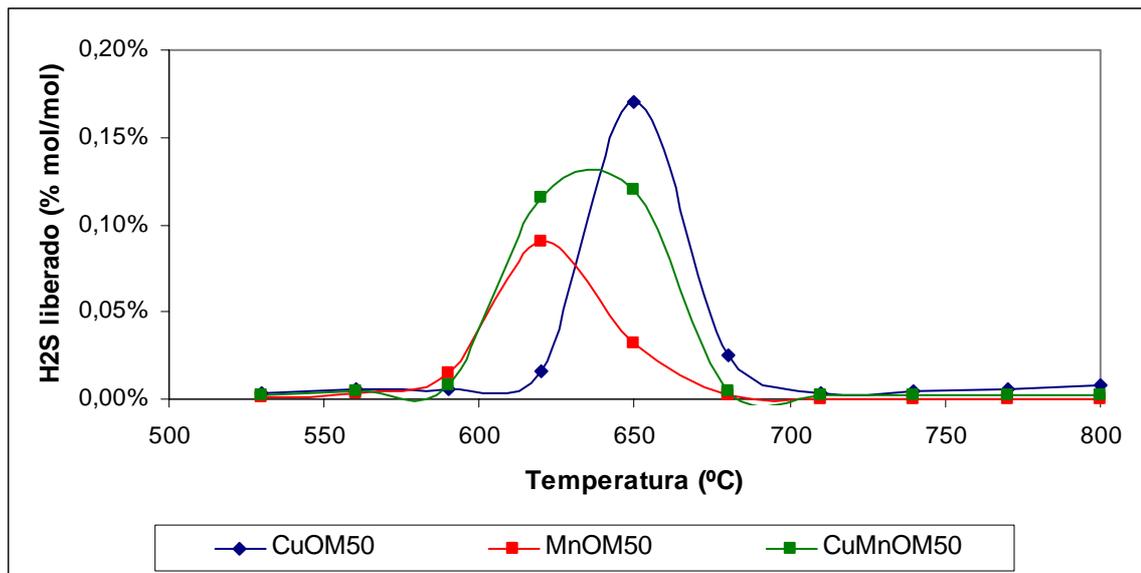


Figura 7.13: Perfis de TPR/GC para as amostras de CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 que foram submetidas previamente a adsorção oxidativa de SO₂ a 720°C por 10 minutos. Taxa de aquecimento de 5,4°C/minutos de 530°C a 800°C sob atmosfera de 30% v/v H₂/He.

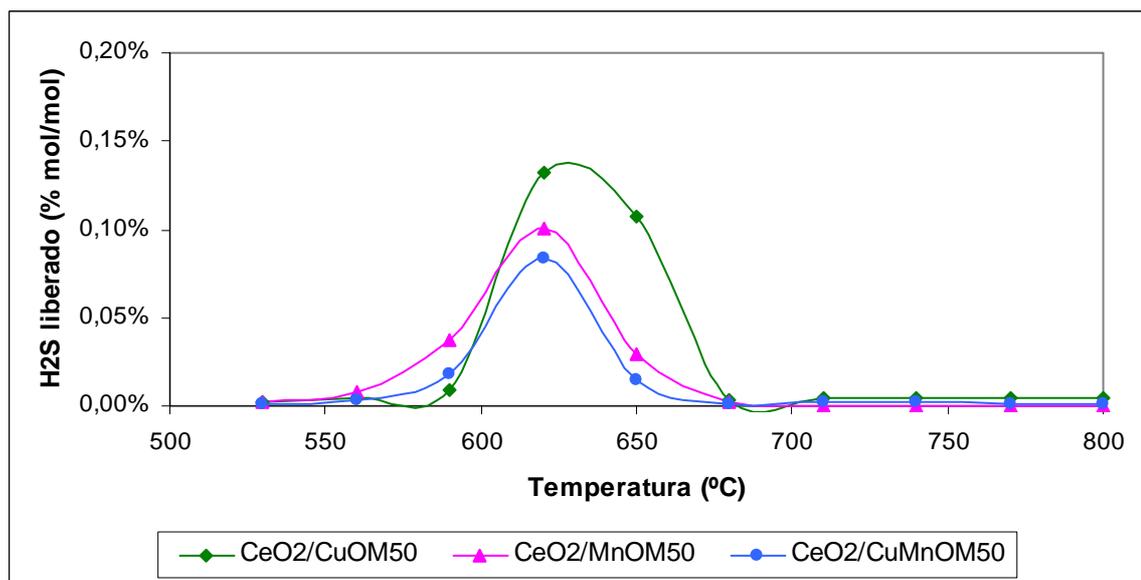


Figura 7.14: Perfis de TPR para as amostras de CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50 que foram submetidas previamente a adsorção oxidativa de SO₂ a 720°C por 10 minutos. Taxa de aquecimento de 5,4°C/minutos de 530°C a 800°C sob atmosfera de 30% v/v H₂/He.

Durante o processo de redução, provavelmente o hidrogênio atacaria primeiro as ligações S-O-M capturando o íon oxigênio. Isto resultaria na quebra da ligação entre os íons M e S, deixando uma vacância de oxigênio e espécies de metal reduzidas. Além disso, a redistribuição de densidade eletrônica em torno da espécie iônica contendo enxofre estaria

associada à instabilidade desta espécie favorecendo a quebra da ligação MgO – SO₂. Continuando a redução com hidrogênio, uma grande quantidade de H₂S seria produzida.

Aparentemente, não foi identificada a formação de quantidade significativa de SO₂ nesta etapa, de modo que se considerou que todo o enxofre foi liberado na forma de H₂S. As amostras que contêm manganês iniciam o processo de redução (liberação de H₂S) a temperaturas mais baixas, sendo que a presença do CeO₂ parece acentuar este efeito, uma vez que menores temperaturas iniciais de redução são observadas para as amostras de CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. A temperatura de máxima liberação de H₂S é de aproximadamente 620°C para as amostras que contêm cério e manganês, enquanto que, para as demais amostras, este valor situa-se na faixa 640-650°C.

O uso da técnica de cromatografia em fase gasosa para o acompanhamento da reação, mesmo com micro-colunas, gera perfis formados por pontos discretos, diferentemente do observado quando a reação é acompanhada por espectrometria de massas (perfis quase-contínuos, devido à aquisição de mais dados por unidade de tempo). Este fato pode levar a imprecisão na integração dos perfis de TPR, com reflexos sobre o cálculo das quantidades exatas de H₂S liberado e sobre as temperaturas nas quais esta liberação é máxima. Por este motivo, os valores apresentados nas Tabelas 7.6 e 7.7 devem ser considerados com cautela, assim como as temperaturas máximas apontadas anteriormente.

Como já citado anteriormente, os aditivos de CuOM50 e MnOM50 foram estudados em trabalho anterior [3] nas mesmas condições operacionais. A autora, que utilizou como técnica de detecção a espectrometria de massas, relatou que os pontos de máxima liberação de H₂S durante o TPR/MS com H₂/He para as amostras de CuOM50 e MnOM50 foram a 677°C e 643°C, respectivamente, o que estaria consistente com as tendências observadas na Figura 7.13.

A comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e aqueles de Polato [3] é apresentada na Tabela 7.6, podendo ser observada uma boa concordância entre os dois conjuntos de dados. Aparentemente, o aditivo CuOM50 é superior [3] ou equivalente ao MnOM50 (presente trabalho) com relação à captura de SO_x e tem uma performance superior no que diz respeito à eficiência de regeneração. Com relação à etapa de regeneração, o aspecto favorável do aditivo MnOM50 relaciona-se à ocorrência da redução do sulfato a temperaturas mais baixas.

Tabela 7.6: Comparação entre os resultados do presente trabalho e os de Polato [3] para as etapas de adsorção oxidativa do SO₂ e de regeneração dos aditivos.

Amostra		CuOM50		MnOM50	
		Polato [3]	Este trabalho ^a	Polato [3]	Este trabalho ^a
Remoção de SO ₂ (μmol/g)	(Etapa de Sulfatação)	3530	3231	2890	3273
Liberção de SO ₂ (μmol/g)	(Etapa de Redução)	176	-	29	-
Liberção de H ₂ S (μmol/g)		3354	3027	1647	1675
Regeneração (%) ^b		100%	94%	58%	51%

a – formação de SO₂, abaixo do limite de quantificação da técnica; liberção de enxofre quantificada apenas na forma de H₂S.

b – relação da quantidade de enxofre total liberado e a quantidade de SO₂ removido na etapa de sulfatação.

A avaliação dos aditivos CuMnOM50, CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50 foi realizada visando-se estudar a influência da presença simultânea de cobre e manganês e da incorporação de CeO₂ sobre as etapas de remoção de SO_x e de regeneração do aditivo. Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 7.7 com os da Tabela 7.6, observa-se que a presença simultânea de cobre e manganês e, principalmente, a incorporação do CeO₂ favorecem a adsorção oxidativa do SO₂, sendo o aditivo CeO₂/CuMnOM50 o mais eficiente nesta etapa.

Com relação à etapa de regeneração, os resultados obtidos indicam que a presença do cobre é importante para aumentar a eficiência de redução do sulfato com formação de H₂S, tendo em vista que os maiores percentuais de regeneração foram observados para os aditivos CuOM50 e CuMnOM50. A incorporação de CeO₂, muito embora tenha apresentado um efeito positivo com relação à temperatura de redução, que foi menor para os aditivos contendo aquela espécie, reduziu de modo importante a eficiência de regeneração dos aditivos contendo cobre (CuOM50 e CuMnOM50) e pouco influenciou a do aditivo MnOM50.

Tabela 7.7: Comparação entre o desempenho dos aditivos CuMnOM50, CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50 nas etapas de adsorção oxidativa do SO₂ e de redução do sulfato capturado

Amostra	CuMnOM50	CeO₂/ CuOM50	CeO₂/ MnOM50	CeO₂/ CuMnOM50
----------------	-----------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

7.3.2. Caracterização dos aditivos após as etapas de adsorção oxidativa do SO_2 e de regeneração do aditivo sulfatado

Buscando-se melhor compreender o desempenho catalítico dos aditivos estudados, eles foram caracterizados por difração de raios X antes e após a etapa de sulfatação e após a etapa de redução, procurando-se identificar as fases formadas e as transformações ocorridas durante estas etapas.

Os difratogramas de raios X da amostra CuOM50 calcinada, sulfatada e reduzida podem ser comparados na Figura 7.15. Observa-se que, com a sulfatação, ocorre o desaparecimento da fase $Mg(Cu,Al)O$ -periclásio e a formação da fase $MgSO_4$. O espinélio $MgAl_2O_4$ aparentemente não sofre alteração durante a sulfatação, indicando que o sítio ativo para a remoção do SO_x é o óxido de magnésio contido na fase periclásio, resultado este que se mostra consistente com o estudo termodinâmico apresentado no Capítulo 6. Após a etapa de redução, não se observou a formação de quaisquer fases que contivessem enxofre, indicando que praticamente todo o sulfato deva ter sido reduzido a H_2S e SO_2 . Com a eliminação do enxofre, observa-se também que a fase óxido misto com estrutura tipo periclásio é regenerada. Estes resultados assemelham-se aos reportados anteriormente por Polato [3], trabalhando em condições similares. O fato de não se observar, em nenhuma das etapas, a segregação de fases associadas ao elemento cobre, foi justificado pela baixa concentração do elemento, que estaria perfeitamente disperso nas fases presentes. Esta proposta é reforçada quando os resultados de Corma e colaboradores [56] são considerados. Estes autores estudaram um aditivo mais rico em cobre (Mg 70% - Al 20% - Cu 10%), em condições experimentais diferentes (sulfatação a $700^\circ C$ com fluxo gasoso de 700 mL/min com 1400 ppm de SO_2 e 3% O_2 em N_2 para 0,6 g do aditivo), e observaram o consumo da fase periclásio para a formação de $MgSO_4$ sem que houvesse alteração na fase espinélio. Porém, dada a maior concentração do elemento cobre, foi possível a identificação da fase CuO tanto no caso do aditivo calcinado quanto no sulfatado. Esta fase era reduzida a Cu^0 na etapa de regeneração do aditivo em presença do H_2 .

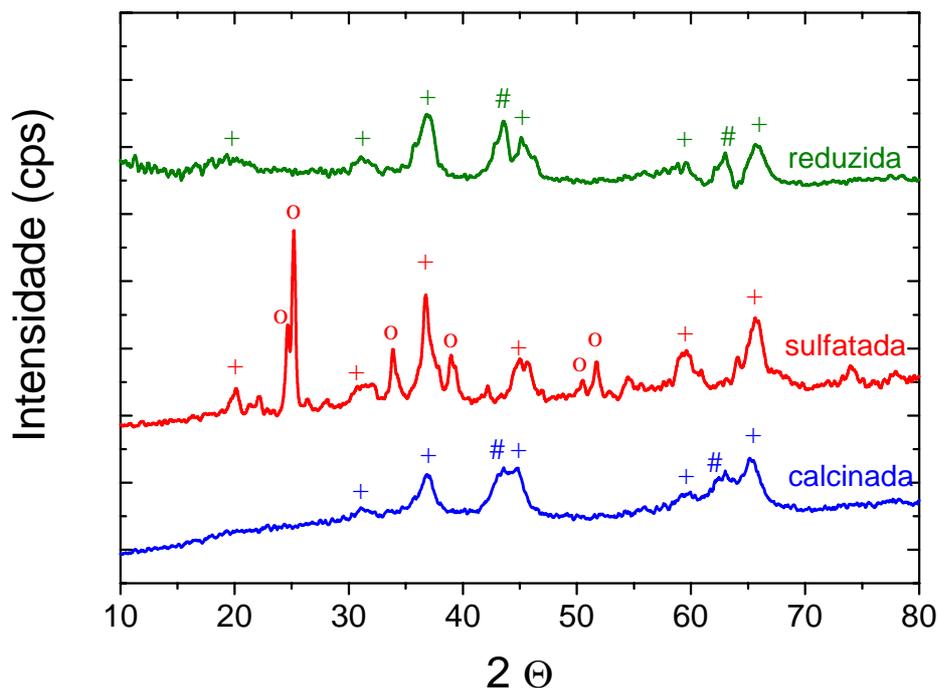
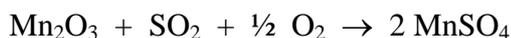


Figura 7.15: Análise por DRX da amostra CuOM50 calcinada, sulfatada e reduzida.
 (o) MgSO_4 ; (#) $\text{Mg}(\text{Cu},\text{Al})\text{O}$ -periclásio; (+) espinélio $-\text{MgAl}_2\text{O}_4$

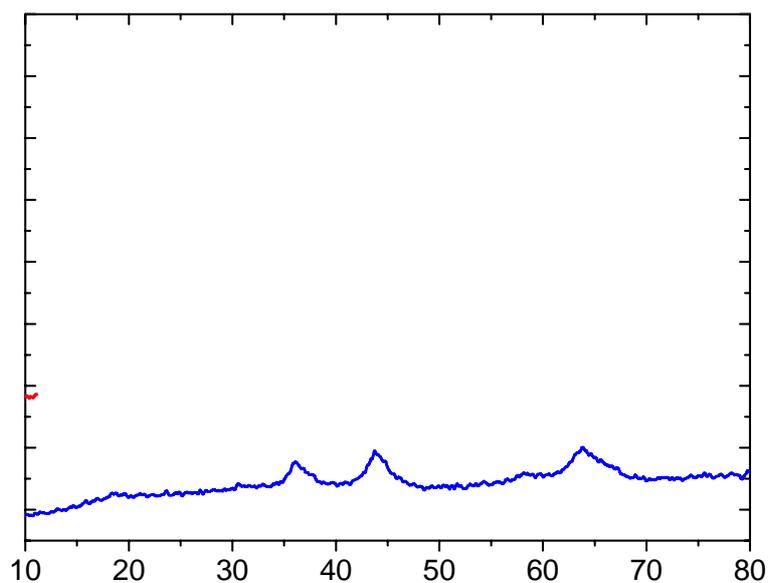
As análises por difração de raios X da amostra MnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida são apresentadas na Figura 7.16. Quando a amostra é submetida à adsorção oxidativa do SO_x , observa-se o consumo do espinélio de Mg, Mn e Al, com a formação da fase MgSO_4 e a segregação de duas novas fases correspondentes a um espinélio de Mg e Al (MgAl_2O_4) e a um óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio. Muito embora o estudo termodinâmico (Capítulo 6) tenha indicado ser possível a formação de MnSO_4 , a presença desta fase não foi observada na amostra sulfatada. A formação desta espécie dar-se-ia a partir do Mn_2O_3 (estável termodinamicamente nas condições reacionais estudadas), como proposto a seguir:



Como mencionado no item 7.2, a presença de espécies Mn(III) em óxidos mistos/espinélios de Mn, Mg e Al foi relatada por Polato [3]. Assim, a possibilidade do MnSO_4 ter se formado em quantidades inferiores ao limite de detecção da técnica não pode ser descartada.

Após a etapa de redução do aditivo sulfatado, nota-se o completo desaparecimento do MgSO_4 e o aparecimento de uma fase atribuída ao MnS com estrutura da alabandita [3], o que reforça a idéia de que tenha havido a formação de MnSO_4 . A formação do MnSO_4 dar-se-ia a

partir do Mn_2O_3 . Os picos correspondentes às fases $MgAl_2O_4$ (espinélio) e $Mg(Mn,Al)O$ -periclásio, presentes na amostra sulfatada, tornam-se mais nítidos e bem definidos, indicando a ocorrência de alterações estruturais que impedem a recuperação do espinélio de Mg. Mn e Al. Estes resultados concordam com os de Polato [3], que desenvolveu um estudo em condições similares.



MgSO₄ e o surgimento de uma fase atribuída ao MnS - alabandita [3], indicando que também para esta amostra tenha havido a formação de MnSO₄ a partir de espécies Mn (III).

Como observado para o aditivo MnOM50, os picos correspondentes às fases MgAl

periclásio na amostra reduzida observados na Figura 7.15 foram também identificados para a amostra CuOM50. Um fato a ser destacado é a presença de picos de baixa intensidade correspondentes ao $MgSO_4$, não observados nas demais amostras, o que estaria consistente com a baixa eficiência de regeneração apresentada por este aditivo (Tabela 7.7).

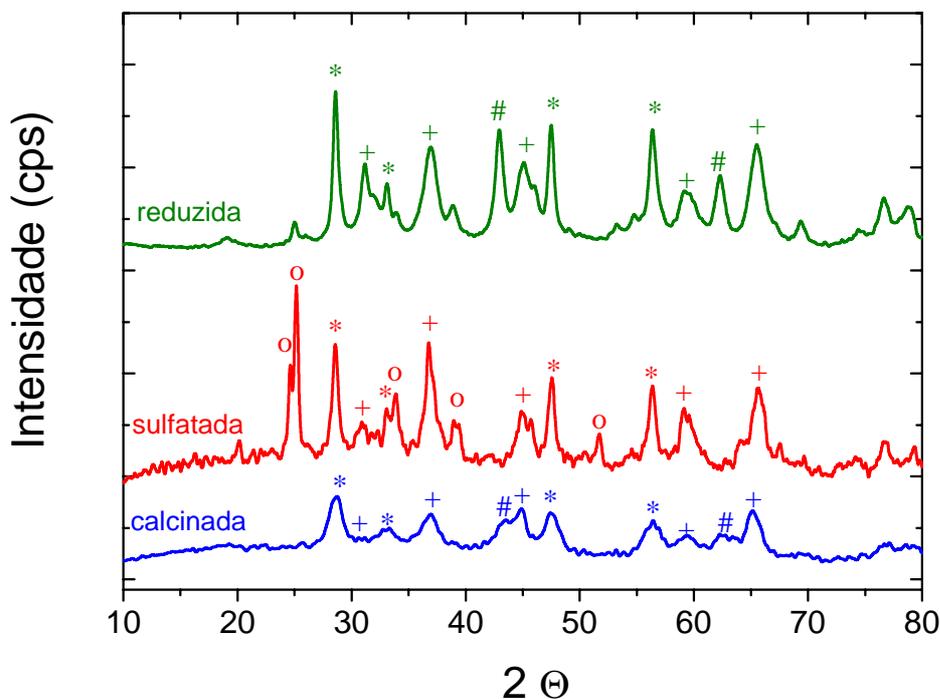


Figura 7.18: Análise por DRX da amostra $CeO_2/CuOM50$ calcinada, sulfatada e reduzida. (o) $MgSO_4$; (#) $Mg(Cu,Al)O$ -periclásio; (+) espinélio $-MgAl_2O_4$; (*) cerianita $-CeO_2$

Para a amostra $CeO_2/MnOM50$, os difratogramas correspondentes às formas calcinada e reduzida (Figura 7.19) distinguem-se dos da amostra MnOM50 apenas pela presença da fase CeO_2 – cerianita, que como no caso da amostra $CeO_2/CuOM50$, não sofre alteração durante os processos de sulfatação e redução. Na amostra $CeO_2/MnOM50$ sulfatada, a formação do $MgSO_4$ ocorre, como no caso da amostra MnOM50, a partir do espinélio de Mg, Mn e Al. Entretanto, a formação da fase sulfatada determina a segregação de uma única fase adicional, o espinélio de Mg e Al ($MgAl_2O_4$), diferentemente do observado para a amostra MnOM50, na qual observa-se também a formação de um óxido misto com estrutura do tipo periclásio.

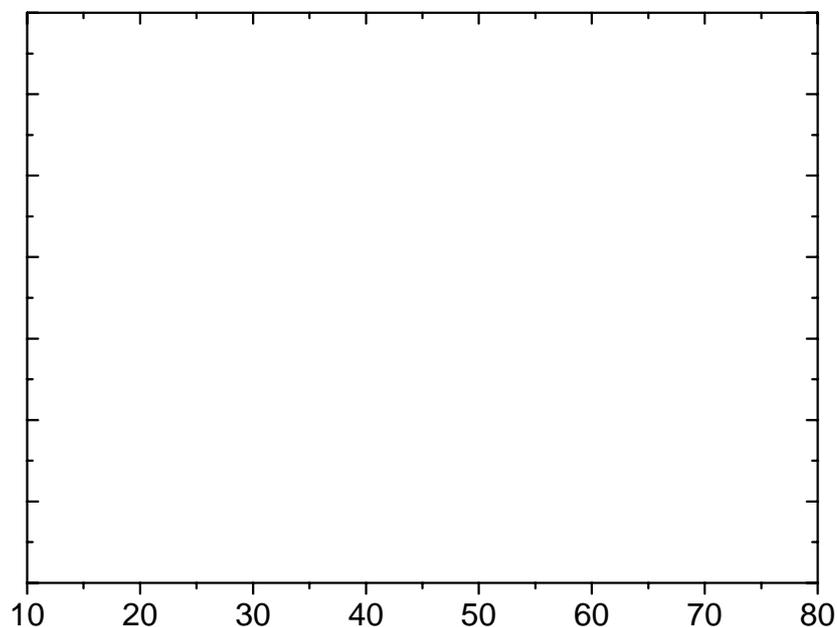


Figura 7.19: Análise por DRX da amostra $\text{CeO}_2/\text{MnOM50}$ calcinada, sulfatada e reduzida. (o) MgSO_4 ; (#) $\text{Mg}(\text{Mn},\text{Al})\text{O}$ -periclásio; (\square) espinélio de Mg, Mn e Al; (+) espinélio – MgAl_2O ; (@) alabandita – MnS ; (*) cerianita – CeO_2

A Figura 7.20 mostra os difratogramas de raios X da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuMnOM50}$ calcinada, sulfatada e reduzida. Como mencionado anteriormente (item 7.2), o difratograma da amostra calcinada indica a presença das fases espinélio de Mg e Al (MgAl_2O_4) e CeO_2 -cerianita. Aparentemente, o espinélio de Mn, Mg e Al não se forma em presença do CeO_2 . Como nas demais amostras, a fase CeO_2 -cerianita não sofre alteração durante os processos de sulfatação e redução. Em decorrência da adsorção oxidativa do SO_2 , observa-se a formação de MgSO_4 , sem contudo determinar o desaparecimento do espinélio de Mg e Al (MgAl_2O_4). Diferentemente do observado para a amostra sem CeO_2 (CuMn-OM50), não é observada a segregação do óxido misto ($\text{Mg}(\text{Cu},\text{Mn},\text{Al})\text{O}$) com estrutura tipo periclásio em decorrência da sulfatação. O difratograma da amostra após redução com H_2 mostra o desaparecimento do MgSO_4 , aparentemente dando origem a um óxido misto com estrutura do tipo periclásio. Além disso, observa-se o surgimento de uma fase atribuída ao MnS - alabandita [3], indicando que também neste caso deva ter havido a formação de MnSO_4 em quantidades não

detectadas pela técnica. A formação do MnS como produto de redução do MnSO₄ poderia justificar a baixa eficiência de redução observada para este aditivo (Tabela 7.7). Como observado para o aditivo CuMnOM50, os picos correspondentes à fase MgAl₂O₄ (espinélio), presentes na amostra sulfatada, continuam presentes após a regeneração. Além disso, também nesta amostra o cobre deve estar perfeitamente disperso nas outras fases presentes, justificando assim a não detecção de fases segregadas deste elemento.

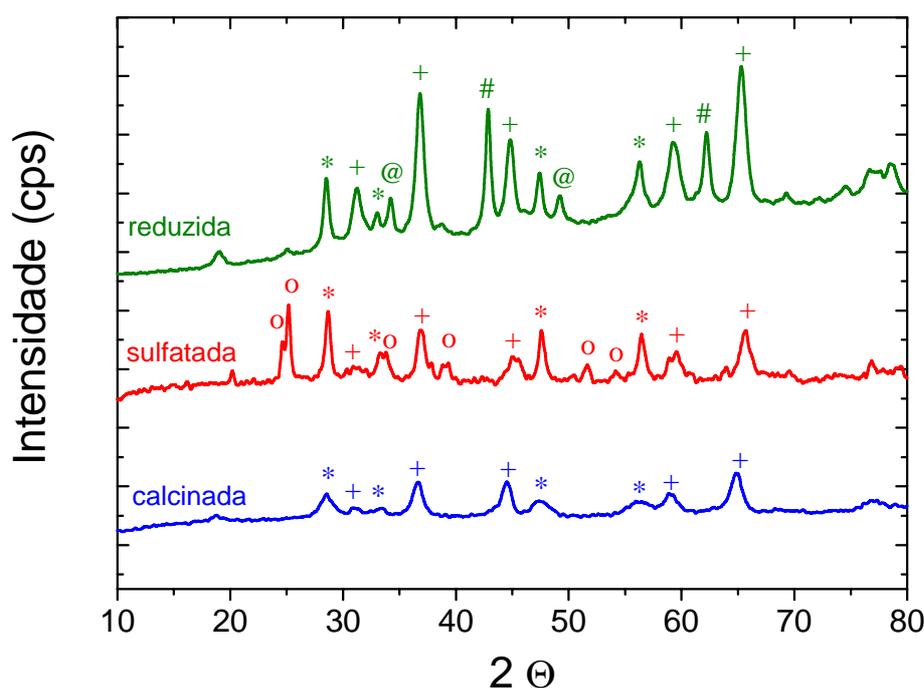
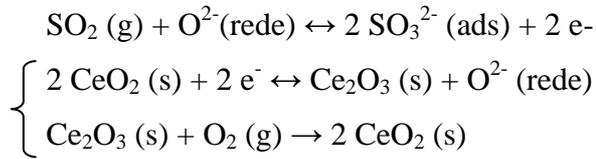


Figura 7.20: Análise por DRX da amostra CeO₂/CuMnOM50 calcinada, sulfatada e reduzida (o) MgSO₄; (#) Mg(Cu,Mn,Al)O-periclásio; (+) espinélio –MgAl₂O; (@) alabandita – MnS; (*) cerianita – CeO₂.

A Tabela 7.8 apresenta um resumo das observações anteriores. De um modo geral, as análises por difração de raios X mostraram-se consistentes com o estudo termodinâmico apresentado no Capítulo 6. Os resultados confirmaram, para todas as amostras estudadas, a formação de MgSO₄ na etapa de sulfatação, indicando ser o MgO, presente nas fases óxido misto ou espinélio (Mg e Al ou Mg, Mn e Al), o principal sítio ativo para captura do SO_x. Além disso, não foi observada a formação do Al₂(SO₄)₃, termodinamicamente instável nas condições estudadas.

Nos aditivos impregnados com cério, a análise dos difratogramas mostrou que a fase CeO₂-cerianita não sofre alteração nas etapas de sulfatação e redução, o que está de acordo

com os resultados apresentados no item 7.3.1 e com o papel de promotor redox proposto para esta espécie [referências]:



Nos aditivos que contém cobre, não foi possível identificar uma fase característica deste, o que foi associado aos baixos teores do elemento determinando uma perfeita dispersão na fase óxido misto. De qualquer modo, acredita-se que este desempenhe um papel redox, assim como apontado por Corma e colaboradores [56] e também sugerido a partir do estudo termodinâmico.



Por outro lado, para os aditivos contendo manganês, muito embora o estudo termodinâmico tenha mostrado ser a formação do MnSO_4 termodinamicamente favorecida, ela não foi detectada nas amostras sulfatadas. No entanto, Polato [3] que investigou os estados de oxidação do Mn nas amostras calcinada, sulfatada e reduzida com a técnica de espectrometria por refletância difusa na região do UV-Visível sugere a formação de sulfato de manganês. Além disso, a formação do MnS-alabandita na amostra reduzida é um forte indício da ocorrência da sulfatação do manganês.

Tabela 7.8: Resumo dos resultados das análises por DRX

Amostra	Calcinação	Sulfatada	Reduzida
CuOM50	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Cu,Al)O - periclásio	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - MgSO ₄	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Cu,Al)O - periclásio
MnOM50	- espinélio de Mn,Mg,Al	- espinélio Mg,Al ₂ O ₄ - Mg(Mn,Al)O - periclásio - MgSO ₄	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Mn,Al)O - periclásio - alabandita – MnS
CuMnOM50	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - espinélio de Mn,Mg,Al	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Mn,Cu,Al)O - periclásio - sulfato – MgSO ₄	- espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Mn,Cu,Al)O - periclásio - alabandita – MnS
CeO ₂ /CuOM50	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Cu,Al)O - periclásio	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - MgSO ₄	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Cu,Al)O - periclásio - MgSO ₄
CeO ₂ /MnOM50	- CeO ₂ - cerianita - espinélio de Mn,Mg,Al	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - MgSO ₄	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Mn,Al)O - periclásio - MnS - alabandita
CeO ₂ /CuMnOM50	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - MgSO ₄	- CeO ₂ - cerianita - espinélio MgAl ₂ O ₄ - Mg(Cu,Al)O - periclásio - MnS - alabandita

7.3.3. Avaliação do desempenho dos aditivos: adsorção oxidativa a 720°C (35min) e redução a 650°C (5min) seguida por TPR/GC até 800°C

Nas Figuras 7.21 e 7.22 podem ser observados os perfis de remoção de SO₂ para os aditivos estudados. Como observado anteriormente (item 7.3.1), a taxa máxima de captura ocorre nos 5 min iniciais da reação, o que é interessante com relação ao tempo de residência do catalisador no regenerador (5 - 10 min). Nota-se, também, a gradativa redução na capacidade de captura de SO_x ao longo da reação, sendo que, para tempos de reação curtos (menores que 10 min), este efeito é menos importante no caso das amostras contendo CeO₂.

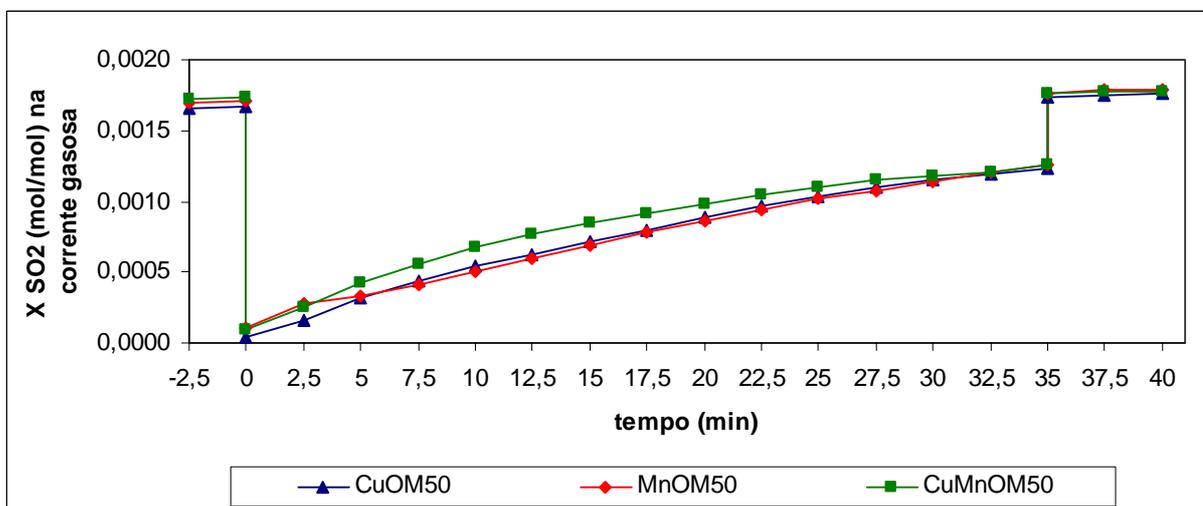


Figura 7.21: Perfis de remoção de SO₂ a 720°C por 35 minutos sob fluxo de 1700 ppm SO₂ 1,5% O₂ em He das amostras de CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50.

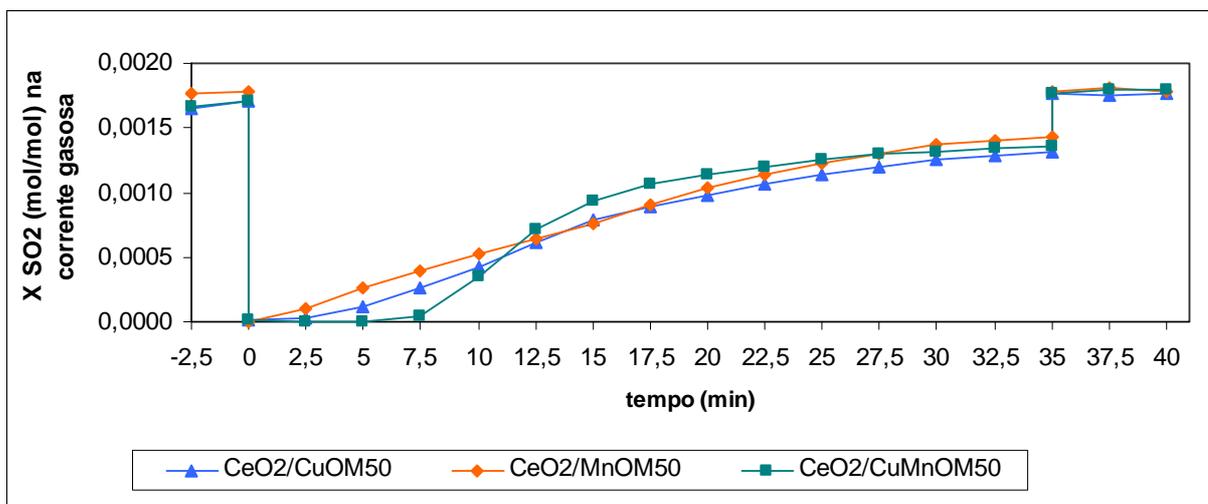


Figura 7.22: Perfis de remoção de SO₂ a 720°C por 35 minutos sob fluxo de 1700 ppm SO₂ 1,5% O₂ em He das amostras de CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50.

A Tabela 7.9 compara as quantidades de SO₂ capturadas pelos catalisadores estudados após 5 min, 10 min e 35 min de reação. Como observado nos experimentos da etapa anterior do trabalho (item 7.3.1), no caso das amostras que não contêm cério, as quantidades de SO₂ removido após 5 ou 10 min de reação são aproximadamente idênticas, não indicando a presença de efeitos sinérgicos significativos entre o cobre e o manganês na remoção oxidativa do SO₂. Ainda para os tempos de sulfatação curtos (5 e 10 min), os resultados confirmam o efeito positivo que a incorporação de CeO₂ parece ter um sobre a adsorção oxidativa do SO₂. Para tempos de reação maiores (35 min), não se observa uma correlação clara entre a composição química do catalisador e a quantidade total de SO_x removida ou a eficiência de remoção. Estes resultados podem ser justificados com base nos diferentes efeitos que a formação das espécies sulfatadas exerce sobre a textura do catalisador.

Como mostrado por Polato [3], para o catalisador CeO₂/OM50, a área específica BET e o volume de poros diminuem sensivelmente com o aumento da quantidade de SO₂ capturada pelo catalisador. No caso específico do presente trabalho, sugere-se que a formação das espécies sulfatadas provoque um gradativo bloqueio da estrutura porosa, dificultando o acesso aos sítios ativos para captura do SO_x e provocando a desativação do catalisador. Este efeito seria diferente para cada um dos catalisadores avaliados, impossibilitando a avaliação de efeitos da composição química do aditivo sobre sua eficiência para a adsorção oxidativa do SO₂, no caso de tempos de reação elevados.

Tabela 7.9: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa de adsorção oxidativa do SO₂ em diferentes tempos de reação

Amostra	t = 5 min	t = 10 min	t = 35 min
	Remoção de SO ₂ (μmol/g)		
CuOM50	1672	3480	7097
MnOM50	1863	3458	7416
CuMnOM50	1787	3223	6661
CeO ₂ /CuOM50	2043	3746	7074
CeO ₂ /MnOM50	2009	3630	6747
CeO ₂ /CuMnOM50	2164	4109	6954

As Figuras 7.23 a 7.28 mostram os perfis da liberação do enxofre (total, como H₂S e como SO₂) na etapa de regeneração dos aditivos em atmosfera de H₂/He. Observa-se que, para as amostras CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50, a maior fração da redução ocorre nos 5 min iniciais de reação, no quais a temperatura é mantida constante em 650°C, indicando que a presença simultânea de cobre e manganês tem um efeito positivo sobre a cinética de redução das espécies sulfatadas. Para as demais amostras, a fração reduzida neste patamar inicial é cerca de 50% do total observado ao final da reação.

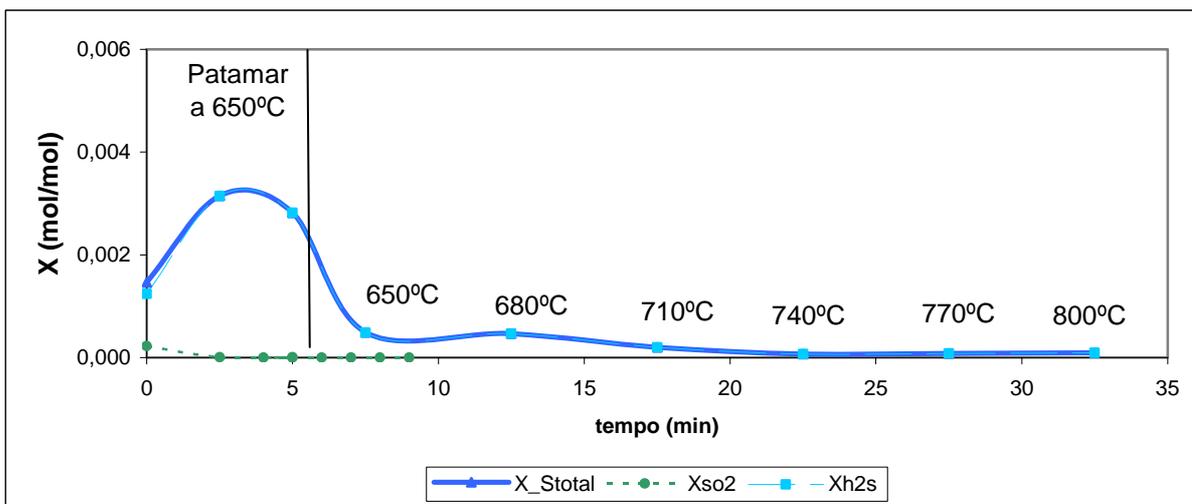


Figura 7.23: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra CuOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

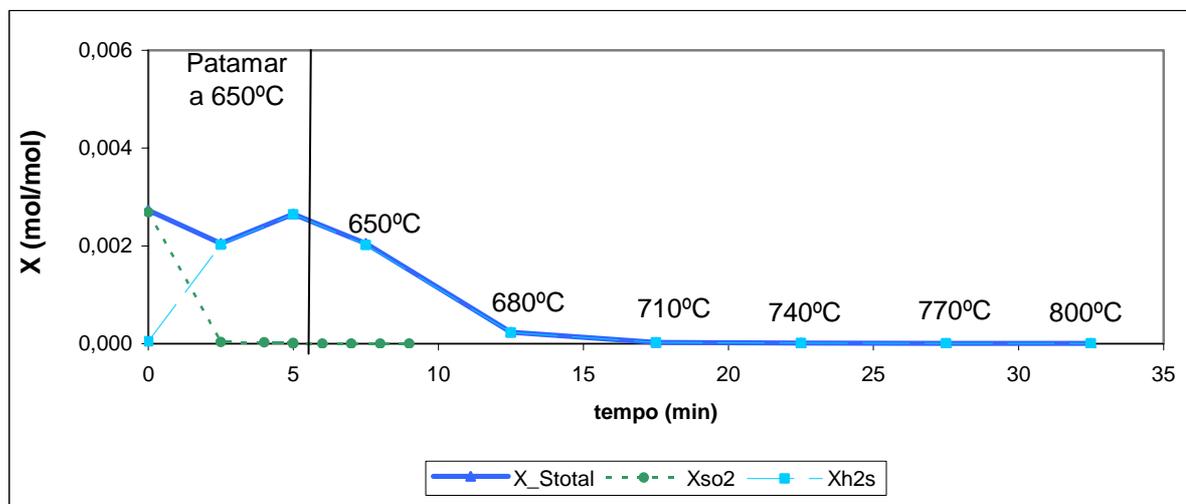


Figura 7.24: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra MnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

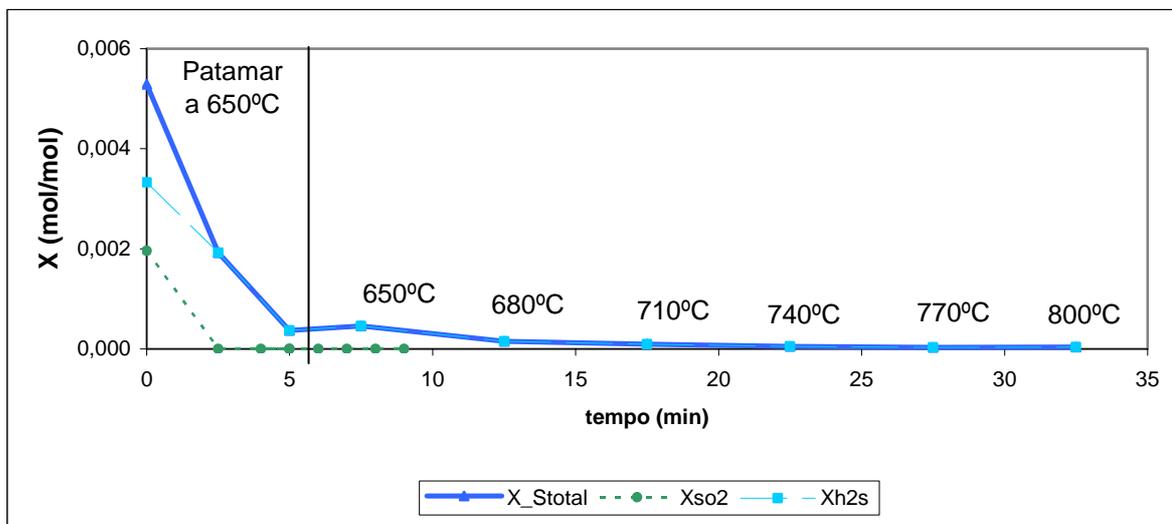


Figura 7.25: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra CuMnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

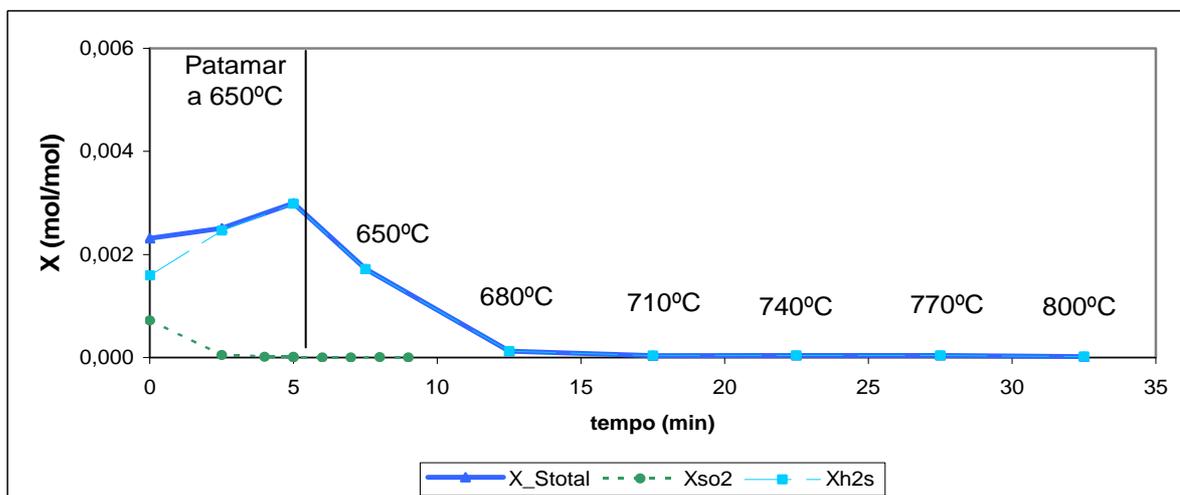


Figura 7.26: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra CeO₂/CuOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

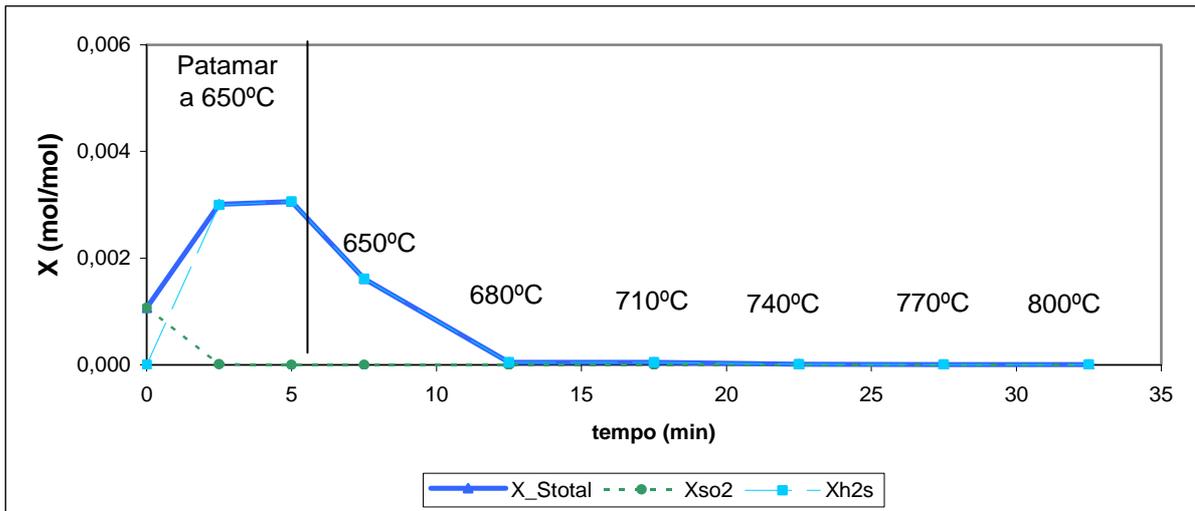


Figura 7.27: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra CeO₂/MnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

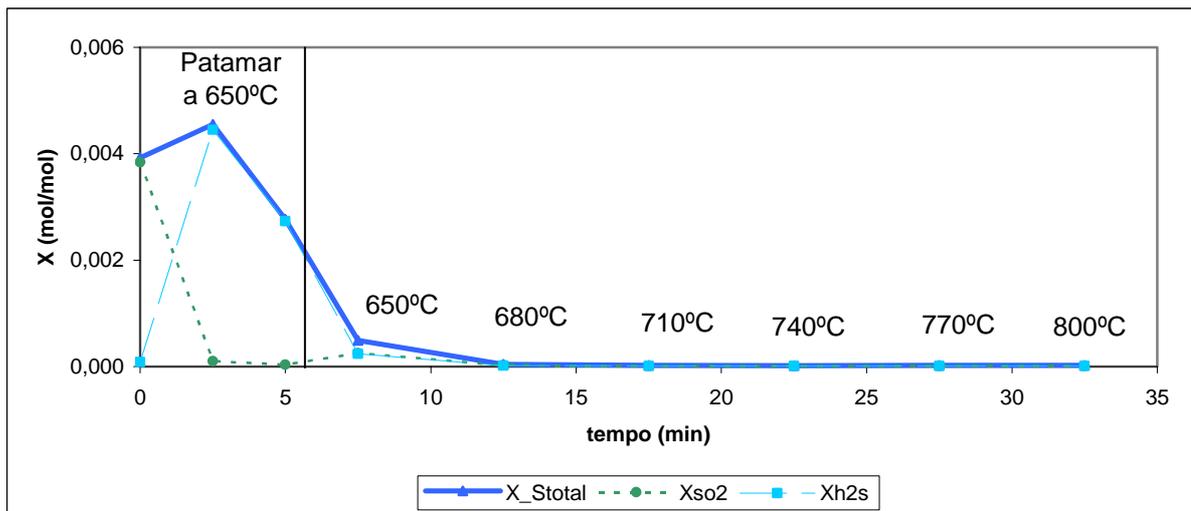


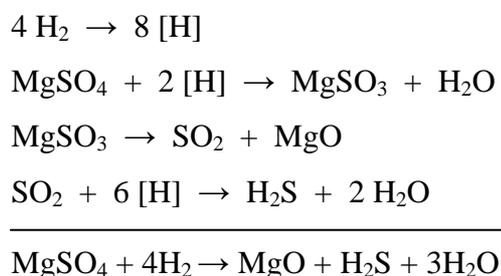
Figura 7.28: Perfil de liberação de H₂S, SO₂ e de enxofre total (H₂S + SO₂) para a amostra CeO₂/CuMnOM50 na etapa de regeneração do aditivo com 30% v/v de H₂/He no patamar a 650°C, seguido de TPR com rampa de aquecimento de 6°C/min de 650 a 800°C.

Diferentemente do observado nos experimentos nos quais a redução foi iniciada a 530°C (item 7.3.1), quando o SO₂ formou-se em quantidades inferiores ao limite de quantificação, os perfis de liberação de H₂S, SO₂ e enxofre total mostrados nas Figuras 7.23 a 7.23 indicam que, quando a redução do aditivo sulfatado é iniciada a 650°C, é observada a liberação de SO₂ no início da reação (t = 0), sendo este o único produto inicialmente formado para as amostras MnOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. Para as demais amostras, observa-se a formação inicial de SO₂ e H₂S, sendo este o produto predominante. Em um tempo de reação de cerca de 2 minutos no patamar a 650°C, não foi mais observada a

liberação do SO₂. Esta liberação também não é detectada ao longo da etapa de TPR (aquecimento até 800°C).

As análises por DRX e o estudo termodinâmico mostraram ser o óxido de magnésio a espécie ativa para capturar o SO_x na forma de sulfato, em todas as amostras estudadas. No entanto, para as amostras contendo manganês, estes mesmos estudos sugeriram que o óxido de manganês (III), termodinamicamente estável nas condições de sulfatação, poderia também adsorver oxidativamente o SO₂. Além disso, para as amostras contendo manganês, após a etapa de redução em atmosfera de H₂/He, observou-se a presença da fase MnS, indicando que pelo menos parte do enxofre fixado como MnSO₄ é reduzido, mas não liberado como H₂S. Assim, os aditivos que contém manganês em sua estrutura parecem se diferenciar dos demais por sofrerem redução a temperaturas mais baixas (como observado nos experimentos de TPR iniciando-se a 530°C, item 7.3.1) e por ocorrer maior liberação de SO₂ no início da reação de redução, quando esta se processa a 650°C.

Alguns autores [70] observaram que na redução de alguns óxidos mistos/espinélios sulfatados a liberação de SO₂ precedeu a liberação de H₂S. Este fato indicaria que a redução do sulfato (S⁶⁺) a H₂S envolveria uma seqüência de reações consecutivas que teriam o SO₂ como intermediário, como indicado a seguir:



Os resultados do presente trabalho não suportam esta proposição, tendo em vista que a liberação simultânea de H₂S e de SO₂ a 650°C foi observada para os aditivos CuOM50, CuMnOM50 e CeO₂/CuOM50.

Por outro lado, os resultados obtidos sugerem que não apenas a redutibilidade dos sulfatos, mas também a cinética das reações envolvidas na redução dos mesmos sejam fortemente afetadas pelo tipo de metal redox (promotor redox) presente no aditivo.

No caso dos aditivos contendo manganês, poderia também ocorrer a formação do MnSO₄, que seria reduzido a MnS com formação de SO₂.



Esta reação, aparentemente, ocorreria a taxa mais elevada que a redução do MgSO_4 , a 650°C , o que contribuiria para a liberação de maiores quantidades de SO_2 e poderia justificar o fato deste composto ser o único produto observado inicialmente na redução dos aditivos MnOM50, $\text{CeO}_2/\text{MnOM50}$ e $\text{CeO}_2/\text{CuMnOM50}$.

Uma outra hipótese a ser considerada é que o aumento no tempo de sulfatação para 35 min determine não apenas um incremento na quantidade de sulfato capturada, mas também alterações na natureza das espécies de sulfato formadas, as quais teriam diferentes reatividades frente à redução com H_2 . Assim, as espécies formadas a tempos de reação mais elevados, tenderiam a liberar SO_2 na etapa de redução, o que não ocorreria com as formadas a tempos mais curtos.

A quantidade de SO_2 removida na etapa de adsorção oxidativa e a de enxofre liberado na etapa de regeneração dos aditivos são apresentadas nas Tabelas 7.10 e 7.11, para os 5 min iniciais de regeneração a 650°C , e 7.12 e 7.13, para a etapa de regeneração completa (patamar $650^\circ\text{C} / 5 \text{ min} + \text{TPR}$ até 800°C).

Considerando-se apenas a redução a 650°C , por 5 min, a amostra com melhor desempenho, em termos da fração de aditivo regenerado, é a $\text{CeO}_2/\text{CuMnOM50}$. No entanto, ocorre uma liberação significativa de SO_2 no início do processo, o que é indesejável. De um modo geral, para as demais amostras, a composição química do aditivo não teve um efeito significativo sobre o percentual de aditivo regenerado, embora tenha influenciado a distribuição dos produtos formados inicialmente no processo. A presença de manganês na composição do aditivo parece favorecer a liberação inicial de SO_2 , como mencionado anteriormente.

Tabela 7.10: Quantidade de SO_2 removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H_2S e SO_2) durante 5 min de redução a 650°C para os aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 ($\mu\text{mol} / \text{g}$ aditivo).

	CuOM50	MnOM50	CuMnOM50
<u>ETAPA DE SULFATAÇÃO</u>			
Remoção de SO_x	7097	7416	6661
<u>ETAPA DE REDUÇÃO</u>			
Liberação de H_2S	2966	1899	2045
Liberação de SO_2	74	848	581
Liberação de S total	3040	2747	2626
Regeneração (%)	43	37	39

Tabela 7.11: Quantidade de SO₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H₂S e SO₂) durante 5 min de redução a 650°C para os aditivos CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. (μmol / g aditivo)

	CeO₂/CuOM50	CeO₂/MnOM50	CeO₂/CuMnOM50
<u>ETAPA DE SULFATAÇÃO</u>			
Remoção de SO _x	7074	6747	6954
<u>ETAPA DE REDUÇÃO</u>			
Liberação de H ₂ S	2606	2403	3024
Liberação de SO ₂	251	319	1504
Liberação de S total	2857	2722	4528
Regeneração (%)	40	40	65

Quando a etapa de TPR é também considerada no processo de redução (Tabelas 7.12 e 7.13), a fração de sulfato reduzido aumenta significativamente para todos os aditivos. No entanto, as tendências observadas no patamar a 650°C se mantêm, ou seja, as variações na composição mostram não exercer efeito sobre a fração de aditivo regenerado.

Os resultados para o aditivo CuMnOM50 devem ser vistos com cautela, tendo em vista ele ter apresentado um desempenho igual ou superior aos demais nos testes envolvendo sucessivos ciclos de reação-regeneração, que serão abordados no próximo item (7.3.4).

Tabela 7.12: Quantidade de SO₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H₂S e SO₂) durante a etapa de regeneração (patamar + TPR) dos aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 (μmol / g aditivo).

	CuOM50	MnOM50	CuMnOM50
<u>ETAPA DE SULFATAÇÃO</u>			
Remoção de SO _x	7097	7416	6661
<u>ETAPA DE REDUÇÃO</u>			
Liberação de H ₂ S	5311	4894	3159
Liberação de SO ₂	74	848	581
Liberação de S total	5385	5742	3740
Regeneração (%)	76	77	56

Tabela 7.13: Quantidade de SO₂ removido na etapa de adsorção oxidativa e de enxofre liberado (total, H₂S e SO₂) durante a etapa de regeneração (patamar + TPR) dos aditivos CeO₂/CuOM50, CeO₂/MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50 (μmol / g aditivo).

	CeO₂/CuOM50	CeO₂/MnOM50	CeO₂/CuMnOM50
<u>ETAPA DE SULFATAÇÃO</u>			
Remoção de SO _x	7074	6747	6954
<u>ETAPA DE REDUÇÃO</u>			
Liberação de H ₂ S	5268	5113	4512
Liberação de SO ₂	251	319	1504
Liberação de S total	5519	5432	6017
Regeneração (%)	78	81	87

7.3.4. Avaliação do desempenho dos aditivos frente a sucessivos ciclos de reação-regeneração

Os resultados dos testes de desempenho catalítico ao longo dos sucessivos ciclos de reação-regeneração para os aditivos estudados são apresentados nas Tabelas 7.14 a 7.19. Nestes testes, as condições reacionais foram similares às empregadas na etapa 2 do trabalho (item 7.3.3), isto é, a etapa de adsorção oxidativa processou-se a 720°C, por 35 min, e a de regeneração a 650°C, por 5min. Os perfis de captura de SO₂ e de redução do sulfato (liberação de H₂S e de SO₂) são mostrados no Anexo A.

A Figura 7.29 compara as quantidades de SO₂ capturadas pelos diferentes aditivos, na etapa de adsorção oxidativa, ao longo dos ciclos. Exceto para a amostra CeO₂/MnOM50, os aditivos experimentam uma desativação mais significativa no cinco primeiros ciclos; a partir daí, a diminuição na capacidade de capturar o SO_x diminui mais suavemente, tendendo a uma estabilização. No caso da amostra CeO₂/MnOM50, esta desativação inicial é muito mais intensa e perdura até o décimo ciclo.

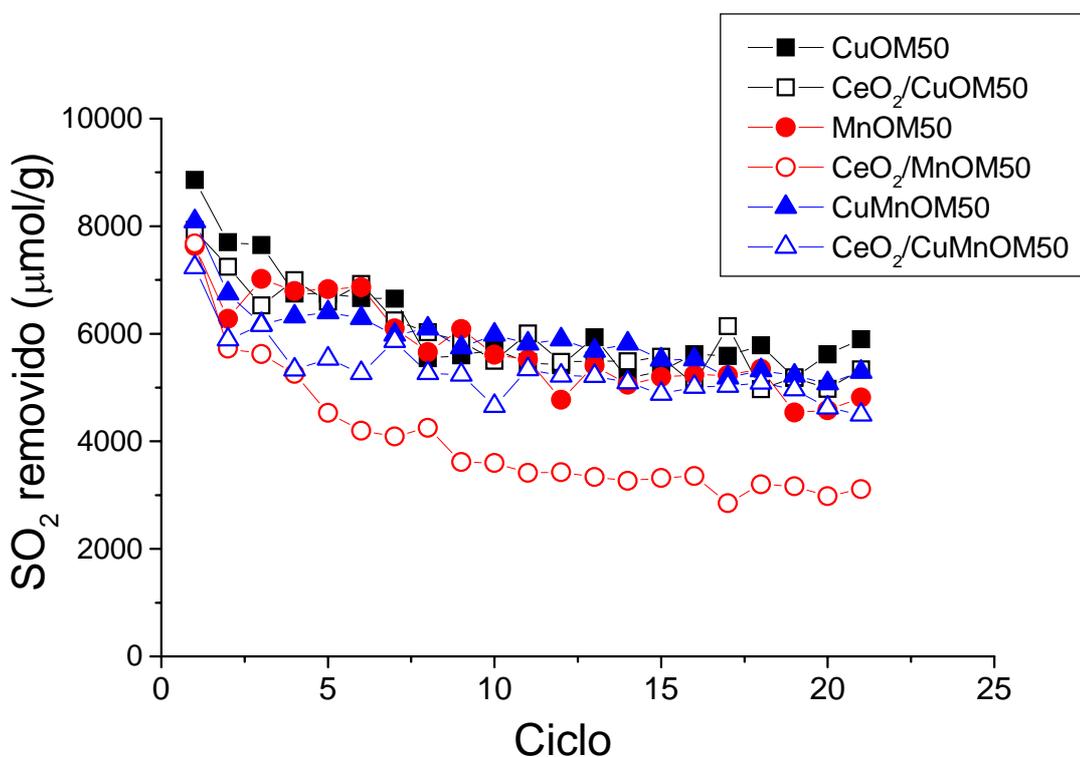


Figura 7.29: Comparação do desempenho dos aditivos na etapa de adsorção oxidativa do SO_x ao longo dos ciclos.

Como constatado nos testes com um único ciclo, quando se considera a quantidade total de SOx capturada nos 35 min de adsorção oxidativa, não existe uma tendência clara entre a composição química das amostras e a quantidade de SOx removida em cada ciclo. Os menores valores observados para a amostra CeO₂/MnOM50 são na verdade, devidos à desativação mais intensa sofrida por esta amostra nos ciclos iniciais.

As Figuras 7.30 e 7.31 comparam as quantidades de H₂S e SO₂ liberadas na etapa de regeneração do aditivo sulfatado, sob atmosfera de H₂/He, a 650°C, por 5 min, ao longo dos 21 ciclos. Os perfis correspondentes são mostrados no Anexo A.

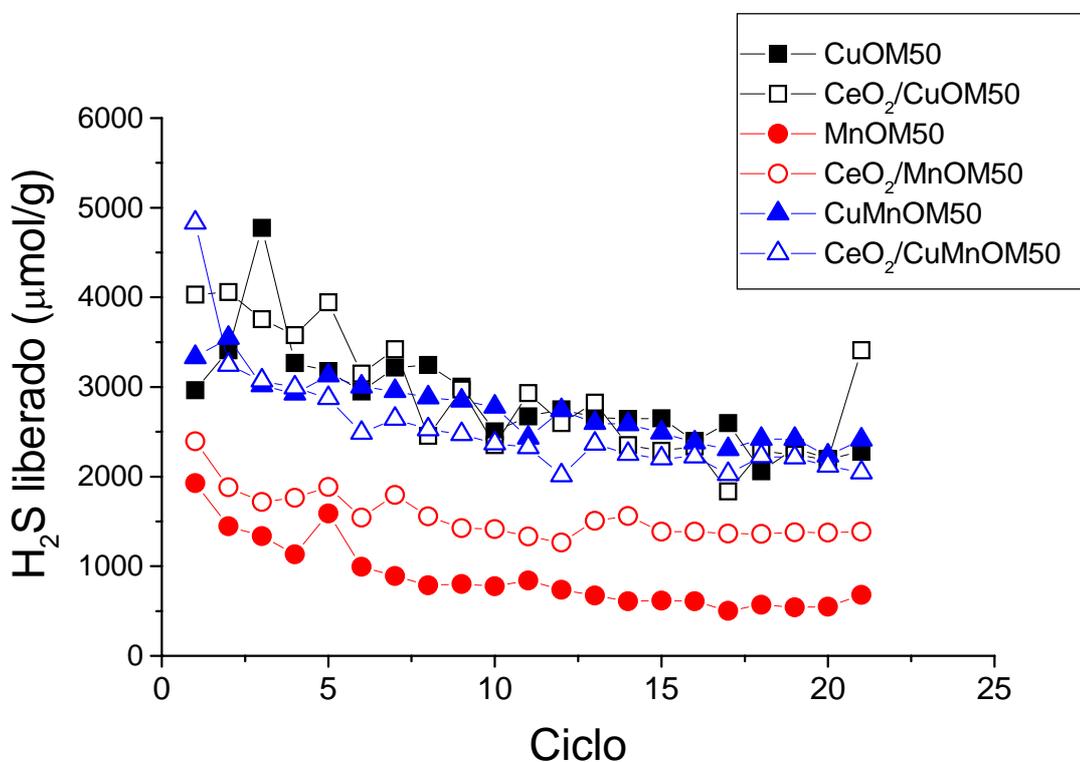


Figura 7.30: Comparação do desempenho dos aditivos com relação às quantidades de H₂S liberadas na etapa de regeneração ao longo dos ciclos.

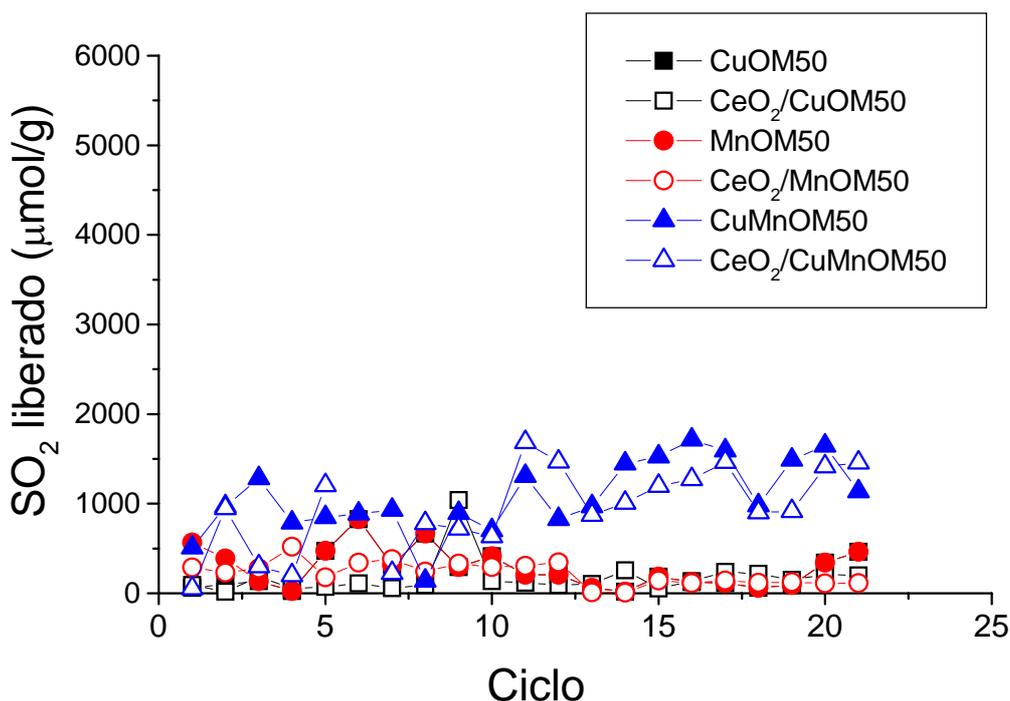


Figura 7.31: Comparação do desempenho dos aditivos com relação às quantidades de SO₂ liberadas na etapa de regeneração ao longo dos ciclos.

Para todos os aditivos estudados, o SO₂ e o H₂S foram formados como produtos de redução do sulfato no início (t = 0) da etapa de regeneração, sendo que, para as amostras CuOM50 e CeO₂/CuOM50, a quantidade de H₂S formada foi muito mais significativa. Como observado na etapa anterior do trabalho (7.3.3), a liberação do SO₂ não é mais observada a partir de cerca de 2 minutos após o início da reação com H₂ no patamar a 650°C.

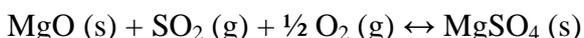
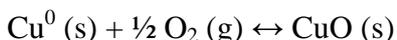
Com relação às quantidades liberadas em cada ciclo, as Tabelas 7.14 a 7.19 mostram que as variações do percentual de regeneração em cada etapa foram razoavelmente pequenas ao longo da campanha, tendo sido observado um ligeiro decréscimo para as amostras CuOM50 e CeO₂/CuOM50, um leve aumento para as amostras CeO₂/MnOM50, CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50 e uma diminuição mais significativa para a MnOM50.

A análise dos resultados obtidos sugere que os aditivos contendo cobre e manganês (CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50) se destacam pelos níveis de regeneração maiores, porém acompanhados de uma liberação mais importante de SO₂, o que é indesejável. Por outro lado, no caso dos catalisadores CuOM50 e CeO₂/CuOM50, apesar do nível de regeneração um pouco menor, ocorre menor formação de SO₂ como produto de redução do sulfato.

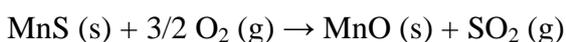
Considerando-se os níveis de regeneração apresentados por cada catalisador em cada um dos ciclos, esperar-se-ia uma desativação mais intensa e mais rápida, que não foi

observada. Este fato poderia estar associado à ocorrência de decomposição térmica das espécies de sulfato não reduzidas, liberando SO₂ durante a etapa de aquecimento do aditivo de 650°C para 720°C, sob corrente de He, que ocorre entre os ciclos. Este fenômeno foi comum a todos os aditivos e as quantidades de SO₂ liberadas foram particularmente importantes no caso do catalisador MnOM50.

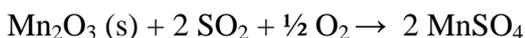
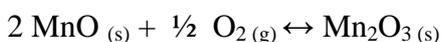
No caso dos catalisadores contendo cobre em sua composição, uma das justificativas para a gradativa perda na atividade entre os ciclos seria a possível formação de Cu metálico (Cu⁰) na etapa de regeneração (redução do sulfato), como observado por Corma e colaboradores [56] e sugerido pelo estudo termodinâmico realizado no presente trabalho (Capítulo 6). Assim, a partir do segundo ciclo, o cobre metálico estaria presente no aditivo no início da etapa na etapa de adsorção oxidativa. Estas espécies (Cu⁰) não apresentam atividade como promotores da oxidação, devendo ser inicialmente oxidadas a Cu(II), que efetivamente desempenharia o papel de promotor da oxidação do SO₂ a SO₃. Este fato contribuiria para uma redução na adsorção de SO₂, devido a uma competição entre as reações de oxidação do Cu (0) e do SO₂.

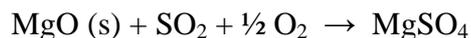


Para os catalisadores contendo manganês, foi observado um sinal de SO₂ acima da linha de base no início dos ciclos 2 a 21 do catalisador CeO₂/MnOM50 e dos ciclos 2 e 3 dos catalisadores MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. Este fato indicaria a ocorrência de liberação de SO₂ ao invés da esperada captura. A partir dos dados das análises por DRX (item 7.3.2), foi sugerido que parte do manganês poderia estar presente no catalisador calcinado como Mn₂O₃, que seria capaz de adsorver oxidativamente o SO₂ formando MnSO₄, o qual seria reduzido a MnS na etapa de regeneração. Assim, a dessorção de SO₂ observada pode ser devida à oxidação do MnS presente no aditivo regenerado quando ele encontra a corrente oxidante no início de um novo ciclo.



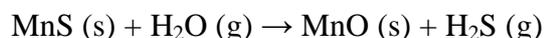
Só então ocorreriam a oxidação Mn(II) a Mn(III) e a adsorção oxidativa do SO₂ presente na corrente de sulfatação, como mencionado anteriormente.





A desativação observada nos catalisadores contendo manganês poderia estar associada à oxidação incompleta do MnS, que, presente no catalisador na etapa de adsorção oxidativa, não apresentaria atividade para promover oxidação do SO₂ e a posterior fixação do SO₃.

Convém mencionar que, na situação real de uma unidade de FCC, a presença de MnS no aditivo regenerado não seria um problema importante, uma vez que ao passar pelo retificador, o MnS presente reagiria com o vapor d'água formando o óxido correspondente [2,56]. O H₂S liberado na reação seria incorporado aos demais efluentes do riser e direcionado para a Unidade de Claus (recuperação de enxofre).



Com relação à presença simultânea de cobre e manganês no aditivo, não se observou efeito sinérgico com relação à adsorção oxidativa do SO_x, tendo em vista o desempenho similar das amostras CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 nesta etapa. Na etapa de redução do aditivo sulfatado, os percentuais de regeneração da amostra CuMnOM50 foram levemente superiores aos da amostra CuOM50, embora em função de uma formação mais importante de SO₂. Os resultados mostraram, ainda, que a presença do cobre é importante para aumentar a eficiência de redução do sulfato com formação de H₂S nos aditivos contendo manganês.

Apesar da reconhecida atividade do CeO₂ como promotor redox, a sua incorporação aos aditivos não determinou melhoria significativa na performance dos aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 quando avaliados nos sucessivos ciclos de reação-regeneração.

Tabela 7.14: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CuOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	8860	7704	7647	6743	6745	6660	6648	5544	5601	5701	5467
Liberação de H ₂ S	2966	3410	4776	3267	3177	2949	3217	3246	3004	2504	2671
Liberação de SO ₂	62	98	134	26	475	825	315	665	293	415	207
Regeneração (%)	34,2	45,5	64,2	48,8	54,1	56,7	53,1	70,6	58,9	51,2	52,6
Purga com He*	286	601	291	479	460	106	372	338	398	942	520

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21	Média
Remoção de SO _x	5415	5935	5169	5317	5618	5589	5785	5117	5618	5894	6665
Liberação de H ₂ S	2749	2661	2644	2651	2399	2594	2058	2318	2198	2277	3199
Liberação de SO ₂	207	62	19	184	124	114	60	91	341	463	320
Regeneração (%)	54,6	45,9	51,5	53,3	44,9	48,5	36,6	47,1	45,2	46,5	52,8
Purga com He*	315	336	827	646	1056	265	1111	963	1426	1598	436

* liberação de SO₂

Tabela 7.15: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo MnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	7633	6279	7020	6795	6830	6866	6101	5661	6084	5609	5524
Liberação de H ₂ S	1927	1447	1335	1134	1589	995	891	789	803	777	841
Liberação de SO ₂	565	399	410	288	385	157	95	78	261	119	169
Regeneração (%)	32,6	29,4	24,9	20,9	28,9	16,8	16,2	15,3	17,5	16,0	18,3
Purga com He*	797	4973	2819	3905	1120	2948	2086	1844	3245	3003	1879

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
Remoção de SO _x	4773	5412	5053	5198	5239	5234	5348	4538	4580	4818
Liberação de H ₂ S	736	675	611	615	611	502	570	542	549	679
Liberação de SO ₂	133	100	62	223	173	197	86	93	55	154
Regeneração (%)	18,2	14,3	13,3	16,1	15,0	13,3	12,3	14,0	13,2	17,3
Purga com He*	2265	1879	2537	2478	2587	2787	2617	3008	2651	1835

* liberação de SO₂ durante a etapa de aquecimento do reator de 650°C até 720°C sob corrente de gás inerte (He) – etapa entre ciclos.

Tabela 7.16: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CuMnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	8088	6747	6176	6321	6397	6288	5979	6093	5744	5981	5812
Liberação de H ₂ S	3331	3545	3019	2924	3129	3003	2955	2881	2846	2779	2434
Liberação de SO ₂	509	968	1262	789	849	887	930	140	896	701	1308
Regeneração (%)	47,5	66,9	69,3	58,7	62,2	61,9	65,0	49,6	65,1	58,2	64,4
Purga com He*	303	58	476	45	170	161	75	113	440	312	353

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
Remoção de SO _x	5893	5684	5815	5518	5522	5187	5332	5218	5076	5289
Liberação de H ₂ S	2739	2598	2582	2489	2380	2306	2420	2420	2235	2413
Liberação de SO ₂	827	970	1448	1524	1712	1593	979	1469	1645	1136
Regeneração (%)	60,5	62,8	69,3	72,7	74,1	75,2	63,8	74,5	76,4	67,1
Purga com He*	495	443	328	369	602	410	274	30	285	489

* liberação de SO₂ durante a etapa de aquecimento do reator de 650°C até 720°C sob corrente de gás inerte (He) – etapa entre ciclos.

Tabela 7.17: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO₂/CuOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	7926	7244	6526	6996	6598	6264	6247	6025	5861	5496	6006
Liberação de H ₂ S	4030	4068	3755	3798	3577	3944	3150	3422	2454	2971	2353
Liberação de SO ₂	93	17	165	52	72	110	57	93	1040	136	119
Regeneração (%)	52,0	56,4	60,1	55,0	55,3	64,7	51,3	58,3	59,6	56,5	41,2
Purga com He*	155	370	177	293	365	253	382	159	527	293	58

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
Remoção de SO _x	5477	5501	5486	5572	5062	5143	4969	5188	4979	5336
Liberação de H ₂ S	2933	2599	2825	2351	2289	2337	1836	2284	2244	2189
Liberação de SO ₂	93	105	255	55	134	238	219	150	210	198
Regeneração (%)	55,2	49,2	56,1	43,2	47,9	50,1	41,4	46,9	49,3	44,7
Purga com He*	320	401	77	384	434	354	501	465	599	533

* liberação de SO₂ durante a etapa de aquecimento do reator de 650°C até 720°C sob corrente de gás inerte (He) – etapa entre ciclos.

Tabela 7-18: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO₂/MnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	7677	5727	5625	5254	4528	4200	4093	4252	3618	3596	3413
Liberação de H ₂ S	2394	1881	1717	1765	1884	1544	1796	1556	1425	1416	1333
Liberação de SO ₂	290	233	279	520	178	342	380	242	330	292	306
Regeneração (%)	35,0	36,9	35,5	43,5	45,5	44,9	53,2	42,3	48,5	47,5	48,0
Purga com He*	1822	1922	2905	2021	299	786	568	596	1625	240	1328

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
Remoção de SO _x	3425	3340	3269	3318	3354	2851	3202	3166	2981	3114
Liberação de H ₂ S	1264	1506	1561	1385	1385	1366	1361	1378	1375	1385
Liberação de SO ₂	347	12	7	143	114	143	116	124	112	114
Regeneração (%)	47,0	45,4	48,0	46,0	44,7	52,9	46,1	47,4	49,9	48,1
Purga com He*	190	651	784	594	451	523	618	736	261	760

* liberação de SO₂ durante a etapa de aquecimento do reator de 650°C até 720°C sob corrente de gás inerte (He) – etapa entre ciclos.

Tabela 7.19: Quantidade de SO_x removido e de enxofre liberado (H₂S ou SO₂) nas etapas de adsorção oxidativa e de regeneração do aditivo CeO₂/CuMnOM50 sulfatado ao longo dos 21 ciclos de reação-regeneração.

	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7	c8	c9	c10	c11
Remoção de SO _x	7234	5892	6155	5334	5536	5266	5861	5268	5237	4654	5339
Liberação de H ₂ S	4832	3246	3070	2992	2876	2486	2644	2527	2473	2368	2326
Liberação de SO ₂	55	946	296	199	1204	-319	225	780	718	633	1686
Regeneração (%)	67,6	71,1	54,7	59,8	73,7	41,2	48,9	62,8	60,9	64,5	75,1
Purga com He*	55	946	296	199	1204	742	225	780	718	633	1686

	c12	c13	c14	c15	c16	c17	c18	c19	c20	c21
Remoção de SO _x	5218	5211	5093	4884	5014	5031	5088	4962	4626	4495
Liberação de H ₂ S	2013	2366	2252	2203	2222	2029	2226	2212	2120	2044
Liberação de SO ₂	1468	872	1008	1197	1273	1463	903	915	1413	1468
Regeneração (%)	66,7	62,1	64,0	69,6	69,7	69,4	61,5	63,0	76,4	78,1
Purga com He*	1468	872	1008	1197	1273	1463	903	915	1413	1468

* liberação de SO₂ durante a etapa de aquecimento do reator de 650°C até 720°C sob corrente de gás inerte (He) – etapa entre ciclos.

Capítulo 8

Conclusões

O primeiro conjunto de testes de desempenho dos aditivos foi realizado com uma etapa de adsorção oxidativa a 720°C por 10 min e uma de regeneração do aditivo com um patamar a 530°C, seguido de um TPR até 800°C. Observou-se que as amostras que foram impregnadas com cério possuem melhores rendimentos que as demais na etapa de adsorção oxidativa em baixos tempos de reação, demonstrando que o dióxido de cério atua na reação de oxidação do SO₂ ao SO₃. As análises de DRX mostram que o CeO₂ não sofre alterações significativas durante as reações, reforçando a hipótese de que o mesmo desempenha o papel de promotor redox.

Na etapa de regeneração do aditivo com H₂ simulando a temperatura de operação do topo do *riser* (530°C / 30 min), não foi observada a redução do sulfato presente. Contudo, no TPR até 800°C, observou-se que a composição química do aditivo influencia tanto o perfil de redução quanto a quantidade de enxofre liberado, indicando que a estabilidade térmica e a redutibilidade dos sulfatos são significativamente afetadas pela natureza do metal com propriedades redox. As amostras que contêm manganês iniciam o processo de redução a temperaturas mais baixas, sendo que a presença do CeO₂ parece acentuar este efeito. Por outro lado, as maiores quantidades de H₂S liberadas foram observadas em amostras constituídas por cobre.

No segundo conjunto de testes, a etapa de adsorção oxidativa foi de 35 minutos a 720°C. Observou-se que para os tempos de sulfatação curtos (5 e 10 min), os resultados confirmam o efeito positivo que a incorporação de CeO₂ parece ter sobre a adsorção oxidativa do SO₂. Todavia, para tempos de reação maiores (35 min), não se observa uma correlação

CeO₂/CuMnOM50. No entanto, ocorre uma liberação significativa de SO₂ no início do processo, o que é indesejável.

Os resultados das análises de DRX das amostras após calcinação, adsorção oxidativa e regeneração com H₂/He foram comparados com dados da literatura [3, 56] e com os estudos termodinâmicos. Interpretando os resultados, chegou-se à conclusão de que o cobre possui caráter redox e que o mesmo participa da reação. No caso do manganês, há indícios que este forme sulfato na etapa de adsorção oxidativa e que ocorra a formação de sulfeto na etapa de redução.

No terceiro conjunto de testes, que envolvem sucessivos ciclos de reação-regeneração, verificou-se que, assim como constatado nos testes com um único ciclo, quando se considera a quantidade total de SO_x capturada nos 35 min de adsorção oxidativa, não existe uma tendência clara entre a composição química das amostras e a quantidade de SO_x removida em cada ciclo.

Apesar da reconhecida atividade do CeO₂ como promotor redox, a sua incorporação aos aditivos não determinou melhoria significativa na performance dos aditivos CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50 quando avaliados nos sucessivos ciclos de reação-regeneração.

Para os catalisadores contendo manganês, foi observado um sinal de SO₂ acima da linha de base no início dos ciclos 2 a 21 do catalisador CeO₂/MnOM50 e dos ciclos 2 e 3 dos catalisadores MnOM50 e CeO₂/CuMnOM50. A dessorção de SO₂ observada pode ser devida à oxidação do MnS presente no aditivo regenerado quando ele encontra a corrente oxidante no início de um novo ciclo.

No que diz respeito à regeneração dos aditivos, os resultados mostraram que a presença do cobre é importante para aumentar a eficiência de redução do sulfato com formação de H₂S nos aditivos contendo manganês.

Não foram observados efeitos sinérgicos com relação à adsorção oxidativa do SO_x, tendo em vista o desempenho similar das amostras CuOM50, MnOM50 e CuMnOM50. Entretanto, o conjunto dos resultados obtidos sugere que os aditivos contendo cobre e manganês (CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50) destacam-se pelos níveis de regeneração maiores, porém acompanhados de uma liberação mais intensa de SO₂, o que é indesejável. Por outro lado, no caso dos catalisadores CuOM50 e CeO₂/CuOM50, apesar do nível de regeneração um pouco menor, ocorre menor formação de SO₂ como produto de redução do sulfato.

Capítulo 9

Sugestões para Trabalhos Futuros

Visando dar continuidade às pesquisas no tema do presente trabalho e buscando simular as condições reais existentes nas UFCC, sugere-se:

- Analisar composições diferentes de aditivos, à base de compostos tipo hidrotalcita, com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ iguais a 0,66, 0,33 e 0,25, incorporando-se ou não o cério por co-precipitação.
- Avaliar o desempenho dos aditivos, principalmente CuMnOM50 e CeO₂/CuMnOM50, para a remoção simultânea de NO_x e SO_x.
- Avaliar o desempenho dos aditivos em ciclos de reação-regeneração, após tratamento com uma corrente de vapor d'água.
- Avaliar o desempenho de uma mistura formada pelo catalisador de equilíbrio e cerca de 3% do aditivo frente a sucessivos ciclos de reação – regeneração.
- Avaliar o desempenho de uma mistura formada pelo catalisador de equilíbrio e cerca de 3% do aditivo frente a sucessivos ciclos de reação – regeneração, após tratamento com vapor d'água.
- Avaliar o desempenho da mistura catalisador de equilíbrio + aditivo previamente coqueificada. A incorporação do coque sobre a superfície do catalisador pode ser realizada, preferencialmente, pelo craqueamento de cargas reais de hidrocarbonetos contendo enxofre e nitrogênio.

Capítulo 10

Referências Bibliográficas

- [1]. Cheng, W.C., Kim, G., Peters, A. W., Ahao, X, Rajagopalan, K. *Catalysis Review Science Engineering*, **40(1-2)**, 39-79, 1998.
- [2]. Bhattacharyya, A. A., Woltermann, G. M., Yoo, J. S., Karch, J. A., Cormier, W. E., *Industrial Eng. Chemical Research*, **27**, 1356 – 1360, 1988.
- [3]. Polato, C.M.S. “Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita na Remoção Catalítica de SO_x”, *Tese – COPPE/UFRJ, D.Sc Engenharia Química*, 1-193, 2005.
- [4]. Wikipedia – the free encyclopedia (<http://pt.wikipedia.org/>)
- [5]. “O Ibama e sua história” (<http://www.ibama.gov.br/institucional/historia/index.htm>)
- [6]. “História Ambiental” do Jornal do Meio Ambiente (http://www.jornaldomeioambiente.com.br/JMA-Historia_Ambiental.asp)
- [7]. Naná Mininni Medina. “Breve Histórico da Educação Ambiental” (http://www.pr.gov.br/meioambiente/educ_historico.shtml)
- [8]. Eduardo Geraque Verbete: *O termômetro do mundo* _folha online - 26/10/2004
- [9]. Mariano, J. B. *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 67-72, 2005.
- [10]. Gilbert, W., Roncolato, R., *Petro&Química*, **278**, 89-92, 2005.
- [11]. Portaria Ministerial nº 231 de 27/04/1976. Estabelece padrões de qualidade do ar.
- [12]. Resolução CONAMA nº 005 de 15/07/1989. Institui o PRONAR.
- [13]. Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/1990. Estabelece padrões de qualidade do ar.
- [14]. Site da FEEMA (<http://www.feema.rj.gov.br>)
- [15]. Abadie, E. “Apostila: Craqueamento Catalítico”, *Petrobras*, 1-65, 1999

- [16]. Shreve, R.N., Brink Jr., J.A.. *Indústrias de Processos Químicos*, trad.Horácio Macedo, 4ª ed., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 220-384, 1980.
- [17]. Patrício Júnior, N. “Fadiga de ciclones de unidades de FCC sob ação fluido-dinâmica”, *Tese – COPPE/UFRJ, M.Sc Engenharia Civil*, 6-18, 2004.
- [18].

- [32]. Rey, F., Fornés, V., Rojo, J. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83(15)**, 2233, 1992.
- [33]. Sato, T., Wakabayashi, T., Shimada, M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **25**, 89, 1986.
- [34]. Corma, A., Fornes, V., Martin-Aranda, R. M., Rey, F., *J. Catal.*, **134**, 58, 1992.
- [35]. Corma, A., Iborra, S., Primo, J., Rey, F., *Appl. Catal. A: General*, **114**, 215, 1994.
- [36]. Suzuki, E., Ono, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1008, 1988.
- [37]. Rao, K. K., Gravelle, M., Valente, J. S., Figueras, F., *J. Catal.*, **173**, 115, 1998.
- [38]. Tessier, R., Tichit, D., Figueiras, F., Kervennal, J., *French Patent 00,094* to Elf Atochem, 1995.
- [39]. Corma, A., Martin-Aranda, R. M., *Appl. Catal. A: General*, **105**, 271, 1993.
- [40]. Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S., Primo, J., *J. Catal.* **151**, 60, 1995.
- [41]. Guida, A, Lhouty, M. H., Tichit, D., Figueras, F., Geneste, P., *Appl. Catal. A: General* **164**, 251, 1997.
- [42]. Noda, C., Alt, G.P., Werneck, R.M., Henriques, C.A., Monteiro, J. L. F., *Brazil. J. Chem. Eng.*, **15(2)**, 120, 1998.
- [43]. Noda Pérez, C., Henriques, C.A., Perez, C.A., Monteiro, J.L.F., *Appl. Catal. A: General*, **272(1-2)**, 229, 2004.
- [44]. Bastiani, R., Henriques, C.A., Perez, C.A., Bentes Jr, A.M.P., Monteiro, J.L.F., in: *Anais do 1º Congresso de Catálise do Mercosul e 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Volume 2, Bento Gonçalves, RS, setembro, 2001, p. 736.
- [45]. Choudary, B. M., Lantam, M. L., Reddy, C. R. V., Rao, K. K., Figueras, F., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **146**, 279, 1999.
- [46]. Palomares, A. E., Lopez-Nieto, J. M., Lazaro, F. J., Lopez A., Corma, A., *Appl. Catal B: Environmental*, **20**, 257, 1999.
- [47]. Velu, S., Swamy, C.S., *Appl. Catal. A, General*, **119**, 241, 1994.
- [48]. Cativeira, C., Figueras, F., Fraile, J. M., Garcia, J. J., Mayoral, J. M., *Tetrahedron Lett.* **36**, 4125, 1995.
- [49]. Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo J., *J. Catal.* **173**, 315, 1998.

- [50]. Clause, O , Gazzano, M., Trifiro, F., Vaccari, A., Zatorski, L., *Appl. Catal.*, **73**, 217, 1991.
- [51]. Nakatsuka, T., Kawasaki, H., Yamashita, S., Kohjiya, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **52**, 2449, 1979. Jones, G., *Organic Reactions*, v.15, p.204, Wiley New York, 1967.
- [52]. Chen, Y. Z., Liaw, C. W., Lee, L. I., *Appl. Catal. A: General*, **177**, 1, 1999.
- [53]. Corma, A., Fornés, V., Rey, F., *J. Catal.*, **148**, 205, 1994.
- [54]. Sharper, H., Berg-Slot, J. J., Stork W. H. J., *Appl. Catal.* **54**, 79, 1989.
- [55]. Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., Marquez, F., *J. Catal.*, **170**, 140, 1997.
- [56]. Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., *Appl. Catal. B: Environmental*, **3**, 29, 1994.
- [57]. Kannan S., Swamy, C. S., *Appl. Catal. B: Environmental*, **3**, 109, 1994.
- [58]. Shannon, I. J., Rey, F., Sankar, G. J., Thomas, M., Maschmeyer, T., Waller, A. M., Palomares, A. E., Corma, A., Dent A. J., Greaves, G. N., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92 (21)**, 4431, 1996.
- [59]. Wang, J. A., L. F. Chen, Limas-Ballesteros, R., Montoya, A., Dominguez, J. M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **194**, 181, 2003.
- [60]. Polato, C.M.S., Henriques, C.A, Alcover Neto, A., Monteiro, J.L.F. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **241**, 184, 2005.
- [61]. Lopez-Nieto, J. M., Dejoz A., Vasquez, M. J., *Appl. Catal. A, General*, **132**, 41, 1995.
- [62]. Yoo, J. S., Jaecker, J. A., US Pat 4,469,589 (1984)
- [63]. Bertolacini, R. J., Hirschberg, E.H, Modica, F. S., U.S. Pat 4,497,902 (1985)
- [64]. Bertolacini, R. J., Hirschberg, E.H, Modica, F. S., U.S. Pat 4,381,991 (1983)
- [65]. Bertolacini, R. J., Hirschberg, E.H, Modica, F. S., U.S. Pat 4,369,108 (1983)
- [66]. Waqif, M., Saur, O., Lavalley, J.C., Wang, Y, Morrow, B.A., *J. Phys. Chem.*, **95**, 4015,1991.
- [67]. Waqif, M., Saur, O., Lavalley, J.C., *Appl. Catal. A, General*, **71**, 319,1991.
- [68]. Yoo, S.J., Bhattacharyya, A. A., Radlowiski, C. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1**, 169-186, 1992.

- [69]. Yoo, S.J., Bhattacharyya, A. A., Radlowiski, C. Karch, J.A., *In: Proceedings of the 10th International Congress in Catalysis*, 1391-1403,1993.
- [70]. Kim, G., Juskelis, M. V., *Studies in Surface Science Catalysis*, **101**, 137 – 142, 1996.
- [71]. Wang, J.A., Zhu, Z.L., Li, C. L. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 139(1), 31-41, 1999.
- [72]. Henriques, C. A, Monteiro, J.L.F., Polato, C.M.S., Rodrigues, A.C.C.,*In: Anais do XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 1-8,2006.
- [73]. Paredes, M.L.L. *In: VII Encontro de Modelagem Computacional, 2004, Nova Friburgo. Anais do VII Encontro de Modelagem Computacional*, 2004.
- [74]. Banco de dados do Software HSC Chemistry® 5.0.

Anexo A

Perfis de captura de SO₂ e de redução do sulfato (liberação de H₂S e de SO₂) nos experimentos envolvendo ciclos de reação-regeneração

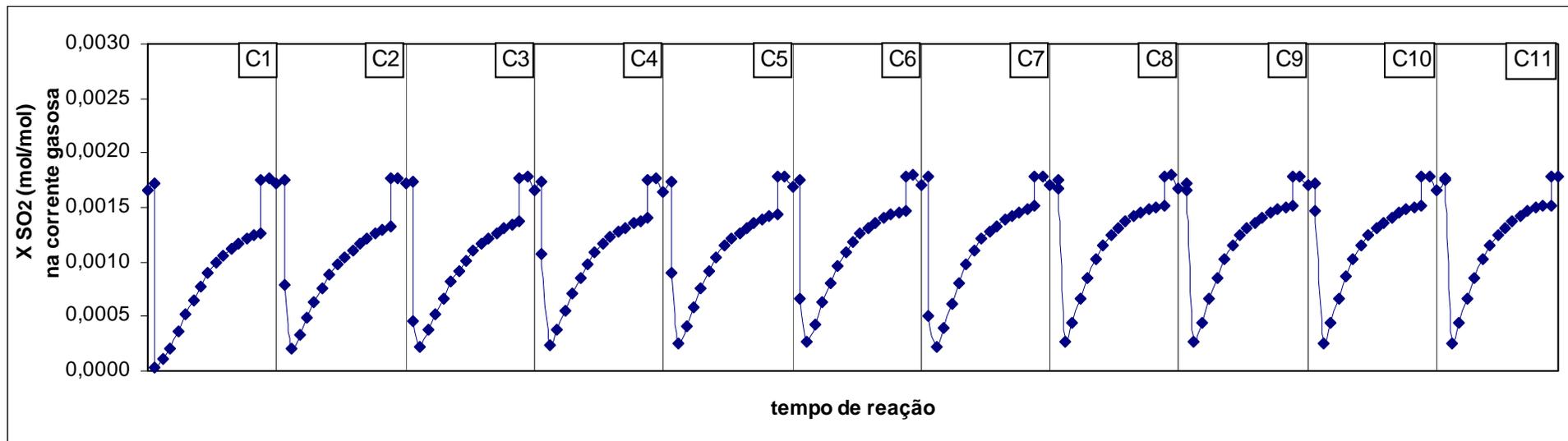
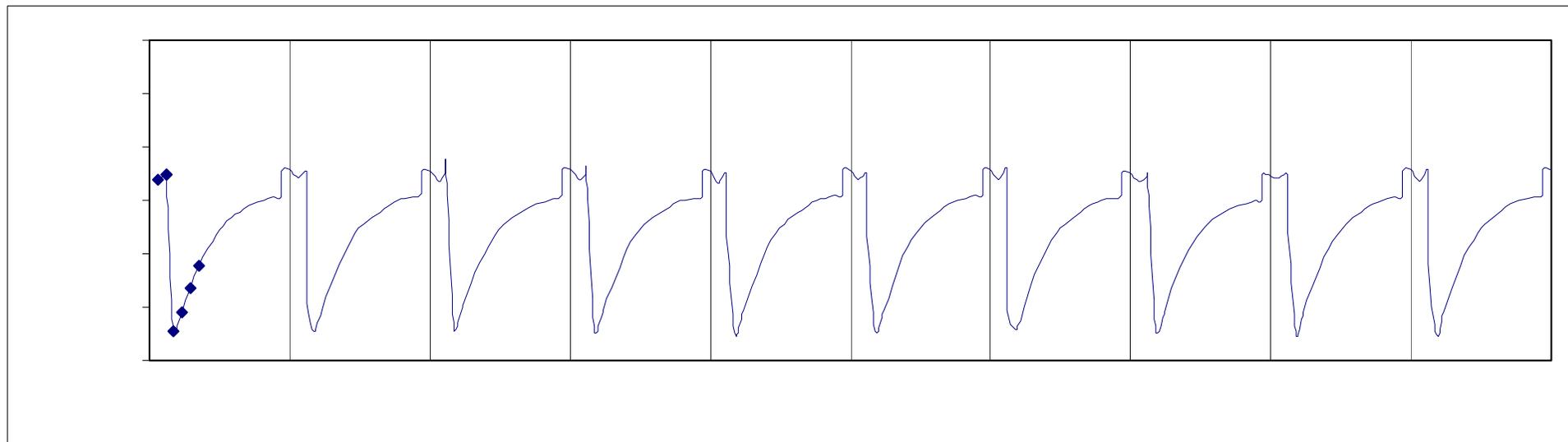
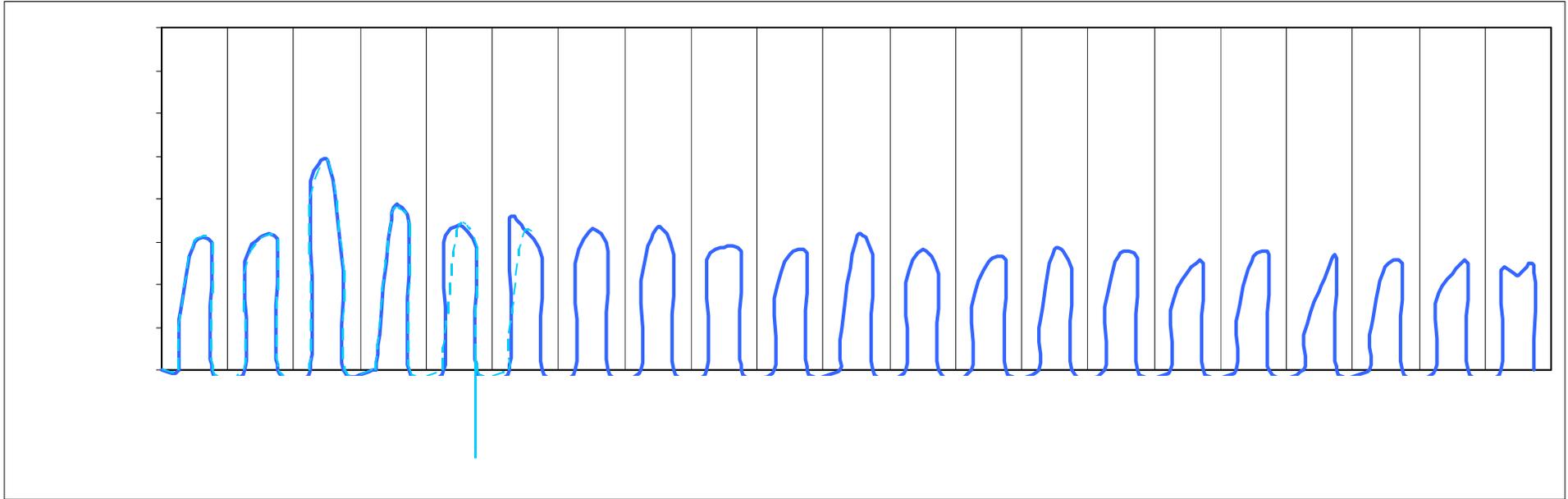
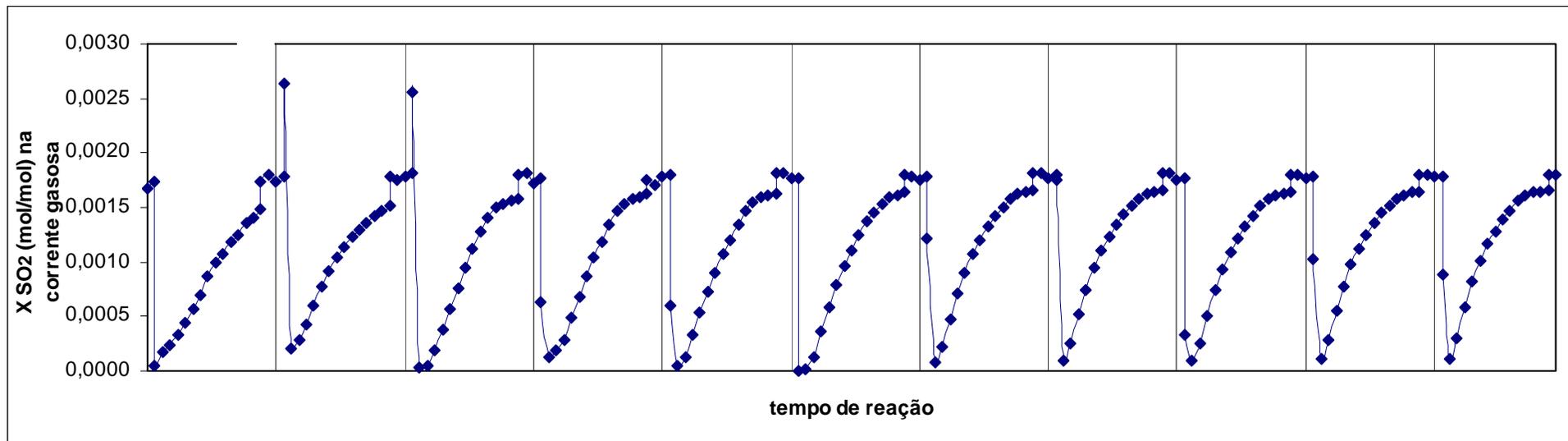


Figura A.1: Desempenho da amostra CuOM50 na etapa de adsorção oxidativa do SO₂ nos ciclos 1 a 11.







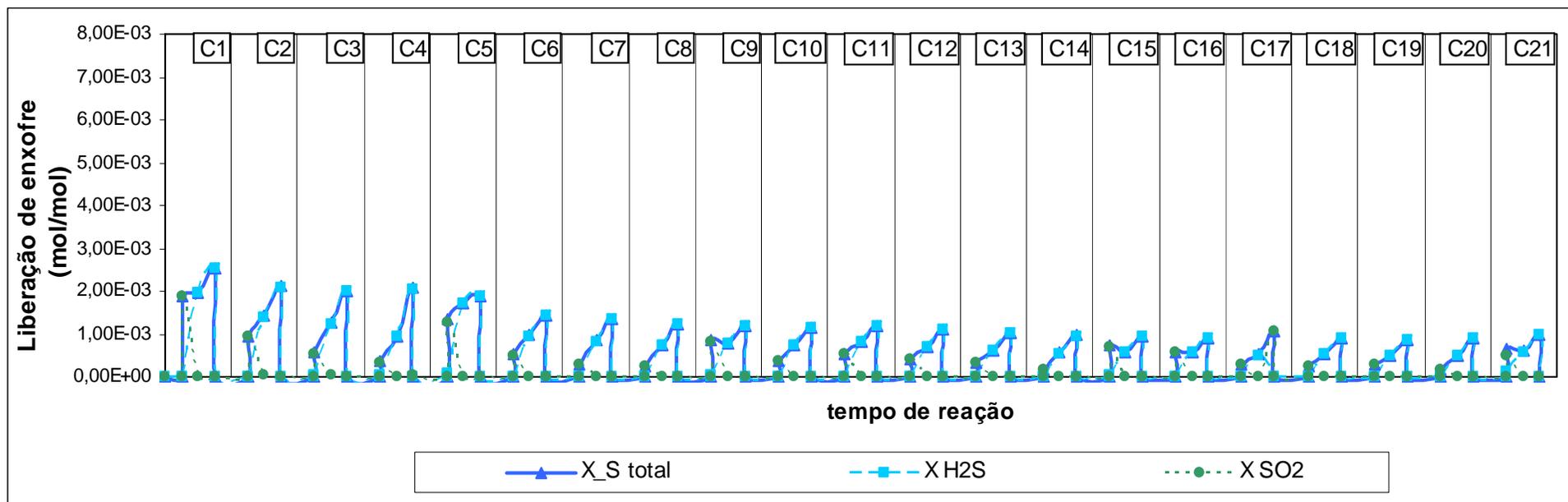
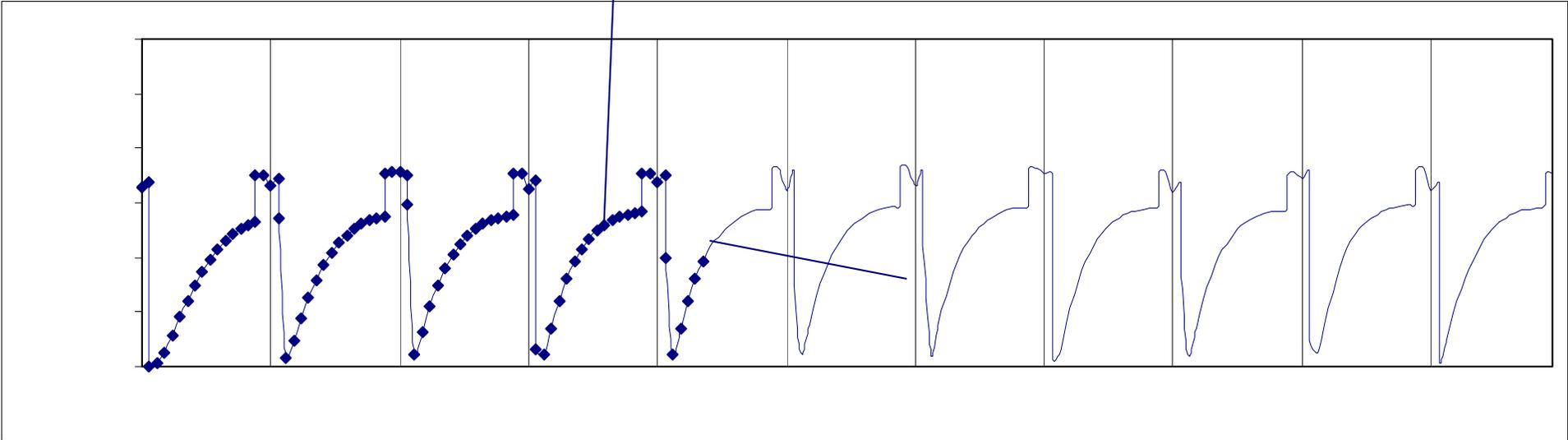


Figura A.6: Desempenho da amostra MnOM50 na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H₂/He, a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total (H₂S + SO₂), de H₂S e de SO₂.



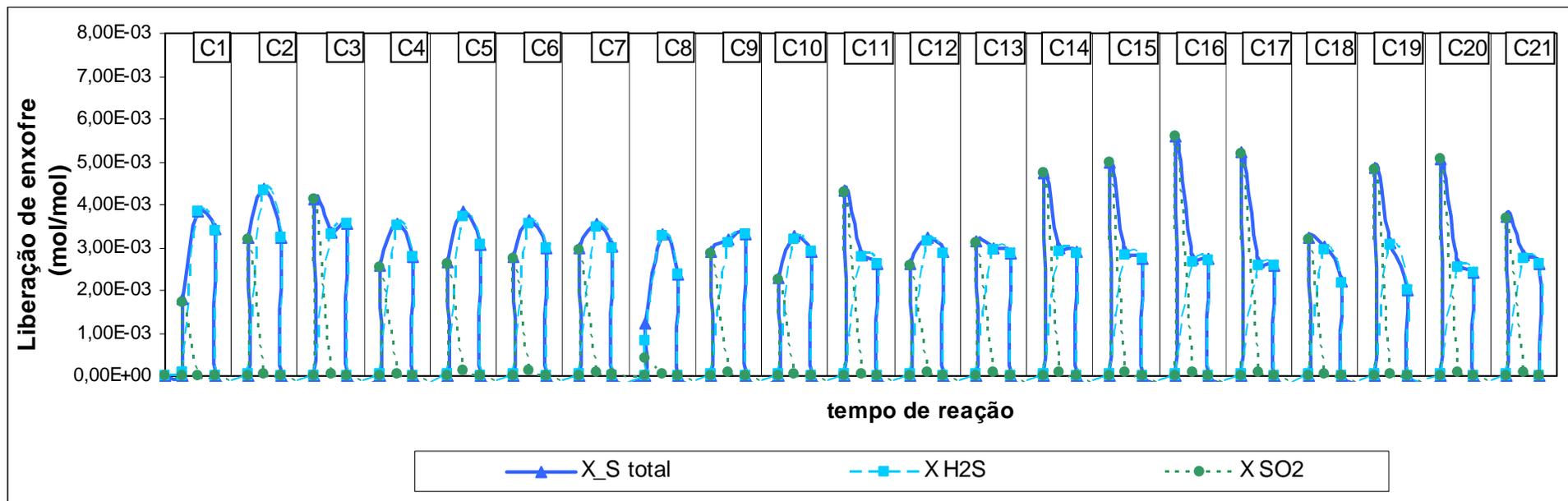


Figura A.9: Desempenho da amostra CuMnOM50 na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H₂/He, a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total (H₂S + SO₂), de H₂S e de SO₂.

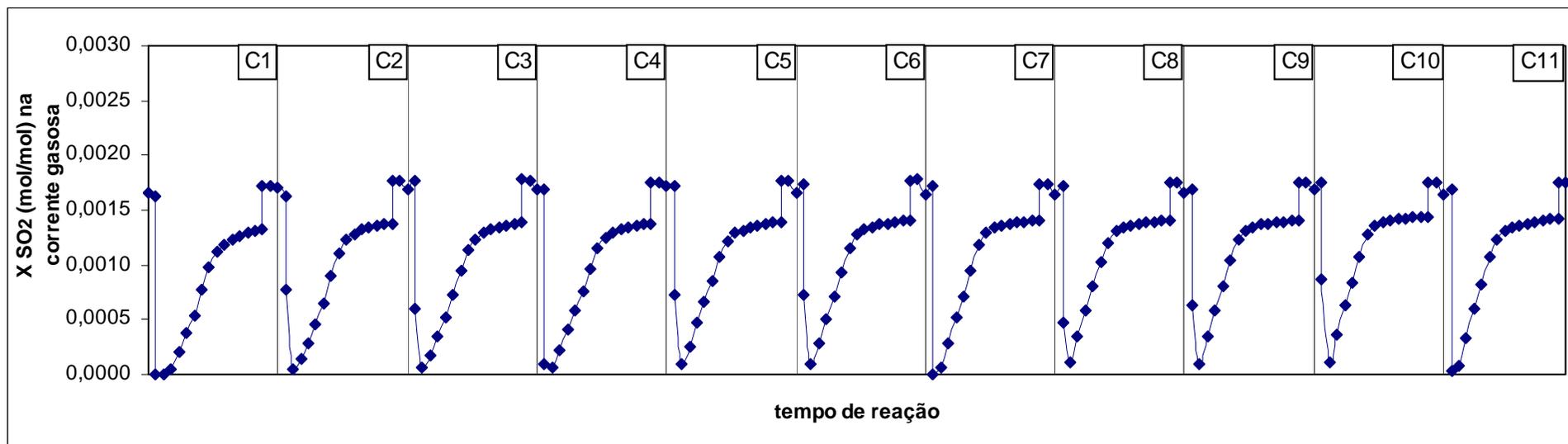


Figura A.10: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuOM50}$ na etapa de adsorção oxidativa de SO_2 nos ciclos 1 a 11.

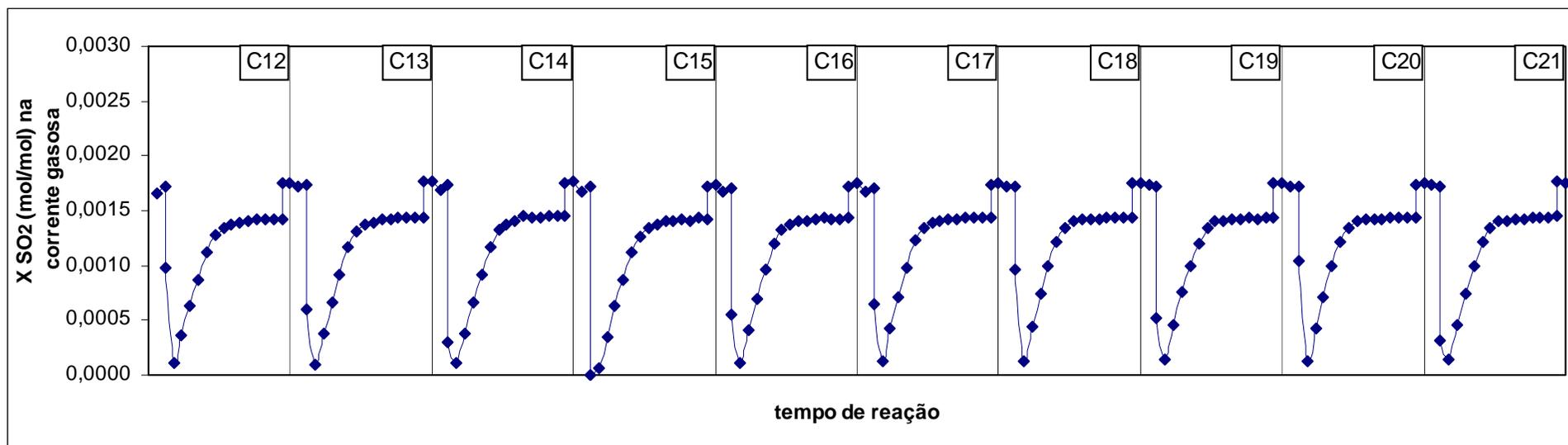


Figura A.11: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuOM50}$ na etapa de adsorção oxidativa de SO_2 nos ciclos 12 a 21.

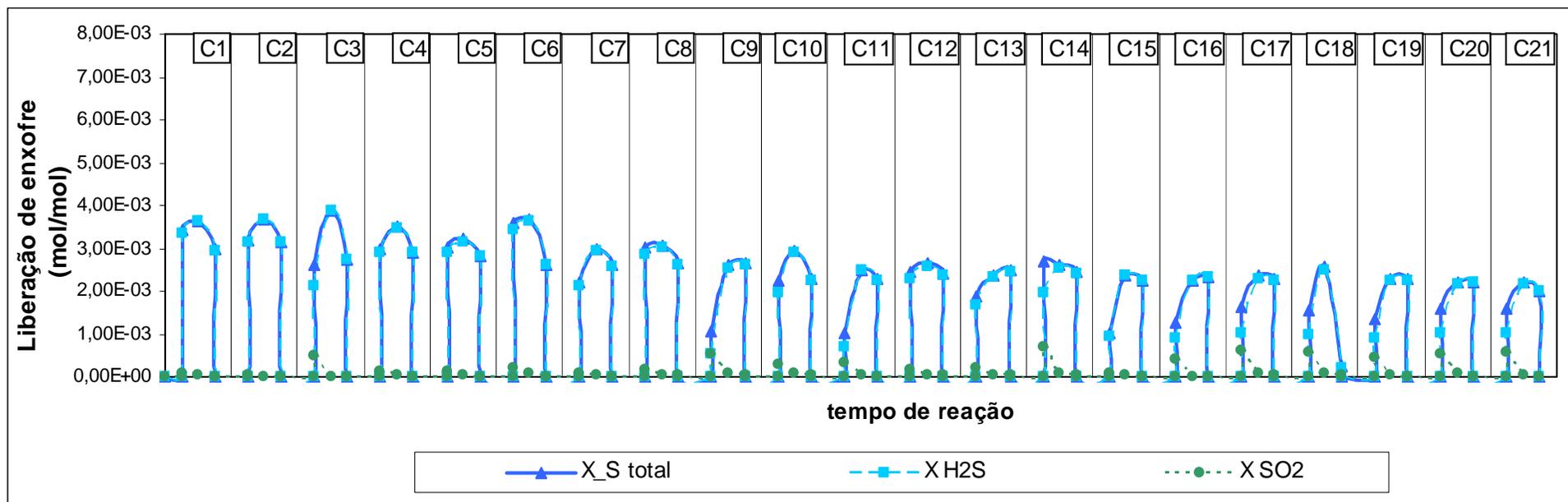


Figura A.12: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuOM50}$ na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H_2/He , a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$), de H_2S e de SO_2 .

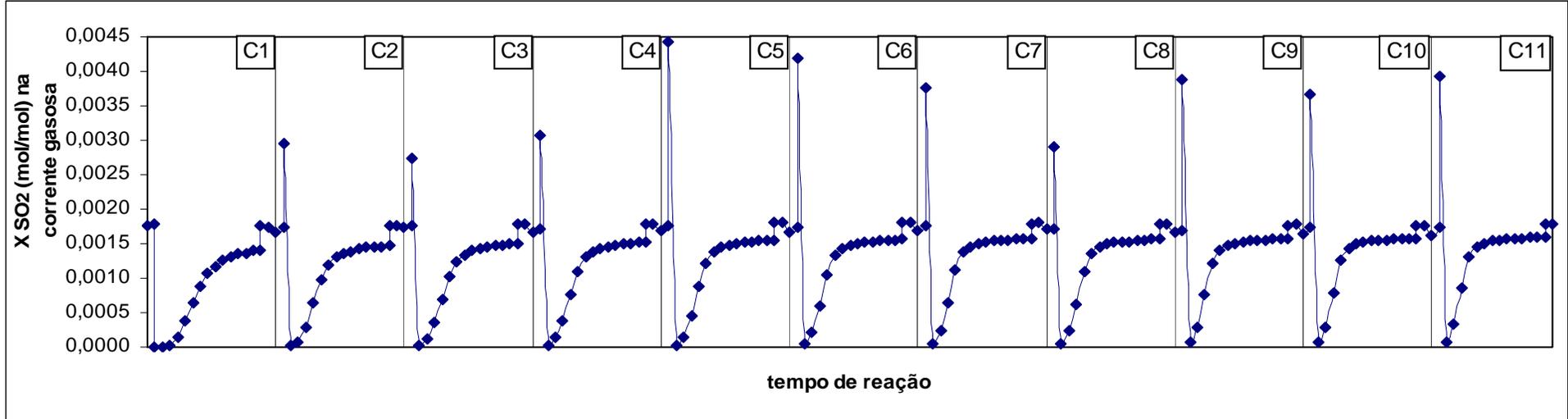
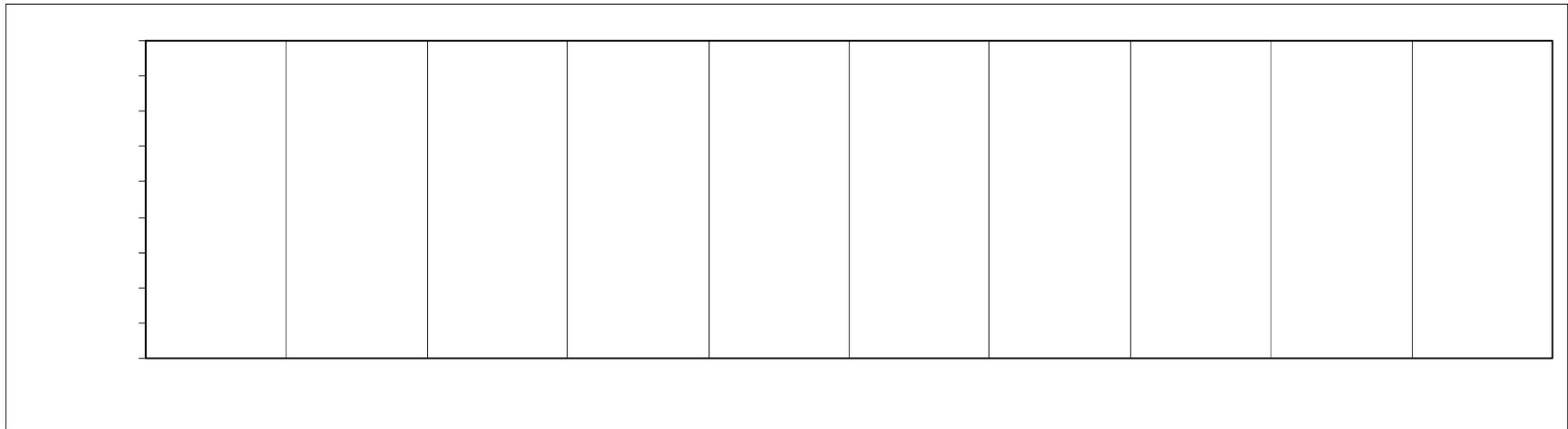


Figura A.13: Desempenho da amostra CeO₂/MnOM50 na etapa de adsorção oxidativa de SO₂ nos ciclos 1 ao 11.



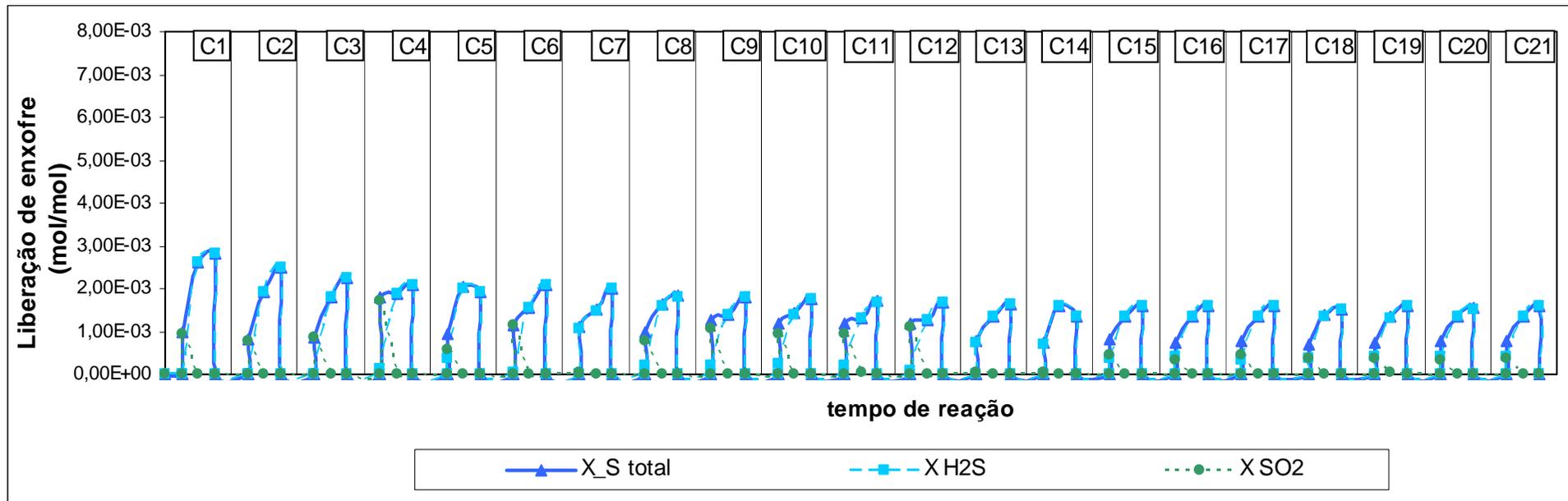


Figura A.15: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{MnOM50}$ na etapa de regeneração do aditivo sulfatado sob corrente de H_2/He , a 650°C por 5 min, nos ciclos 1 a 21. Perfis de liberação de enxofre total ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$), de H_2S e de SO_2 .

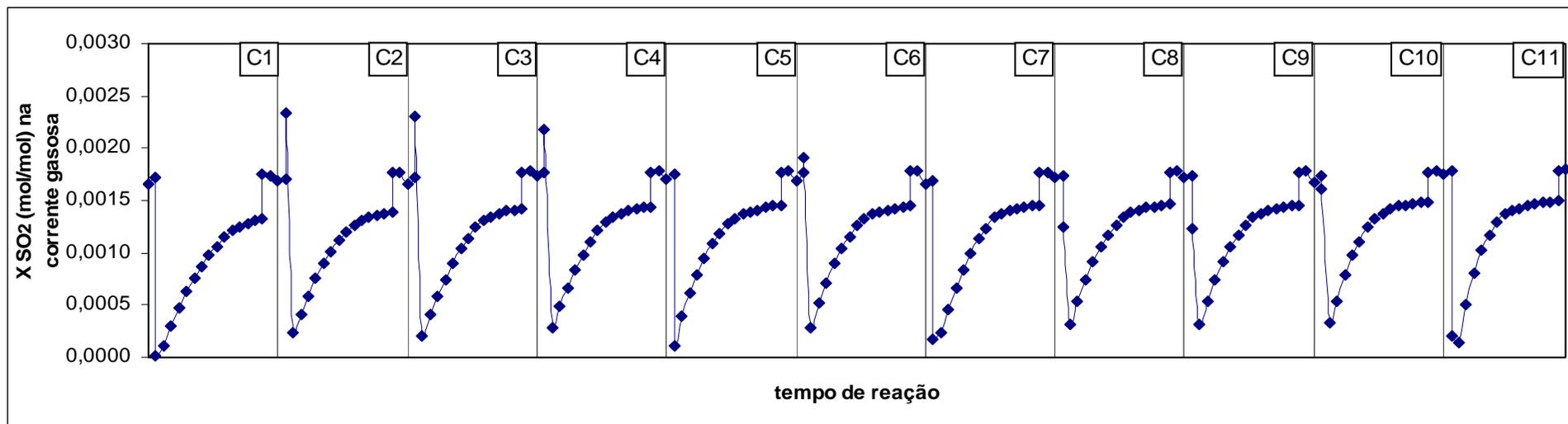


Figura A.16: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuMnOM50}$ na etapa de adsorção oxidativa de SO_2 nos ciclos 1 a 11.

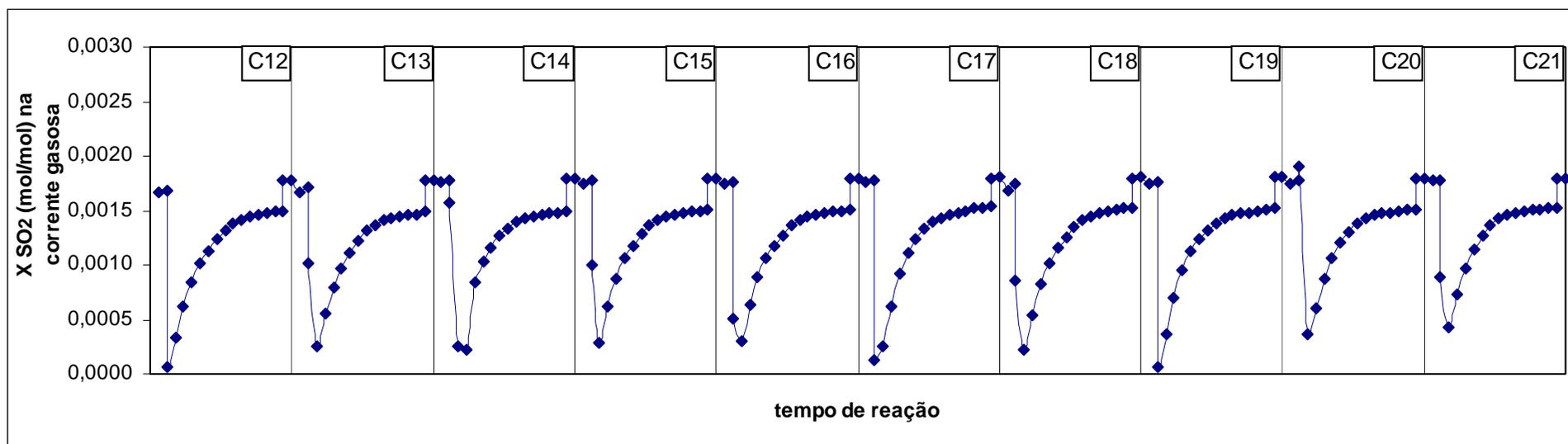
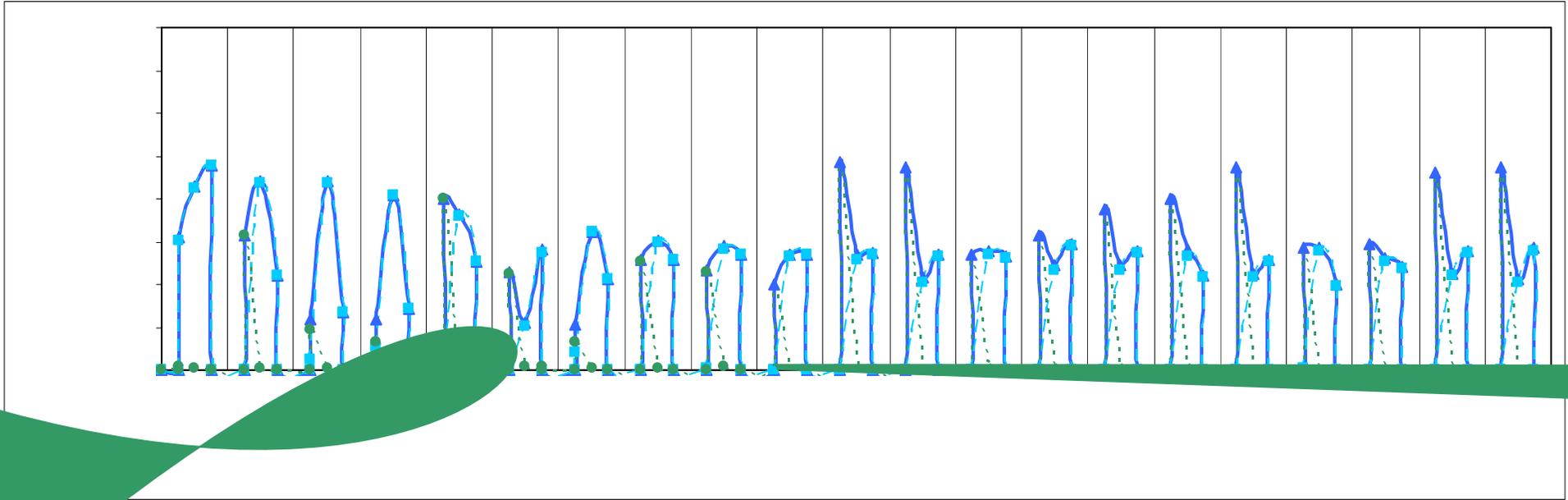


Figura A.17: Desempenho da amostra $\text{CeO}_2/\text{CuMnOM50}$ na etapa de adsorção oxidativa de SO_2 dos ciclos 12 a 21.



Anexo B

**Trabalho apresentado no XX Simpósio Ibero-americano de Catálise,
realizado em Gramado, RS, Brasil**

17-22 de setembro de 2006

Adsorção oxidativa do SO_x : estudo termodinâmico e desempenho catalítico dos espinélios/óxidos mistos de Mg e Al impregnados com CeO₂

Hugo B. Pereira¹, Carla M. S. Polato², Márcio L. L. Paredes¹, José L. F. Monteiro², Cristiane A. Henriques^{1*}

1- PPGEQ-IQ/UERJ; 2- NUCAT-PEQ/COPPE/UFRJ; *Email:cah@uerj.br

INTRODUÇÃO

As emissões de óxidos de enxofre (SO_x) são nocivas à saúde humana e ao meio ambiente. Dados de 2002 indicam que as unidades de craqueamento catalítico (UFCCs) são responsáveis por mais de 23% das emissões de SO_x provenientes da indústria de petróleo e que este número tende a aumentar [1]. A incorporação de aditivos ao catalisador de FCC é apontada como a melhor alternativa, do ponto de vista econômico, para a redução destas emissões [2]. No presente trabalho foi estudada a adsorção oxidativa do SO_x catalisada por óxidos mistos/espinélios de Mg e Al impregnados com CeO₂, em condições similares às existentes no regenerador das UFCC. Em paralelo foi realizado um estudo termodinâmico visando estabelecer as condições/composições do equilíbrio envolvendo as diversas reações possivelmente associadas ao processo.

EXPERIMENTAL

Foram estudados três catalisadores à base de óxidos mistos/espinélios de Mg e Al (Mg/Al = 3, 1 e 1/3), impregnados com CeO₂, que foram preparados como descrito por Polato [3]. A reação de adsorção oxidativa foi conduzida em um micro-reator de quartzo, a pressão atmosférica, na temperatura de 720°C, empregando-se uma corrente composta de 1630 ppm de SO₂, 1,5% (v/v) de O₂ e balanço de He. A evolução do consumo de SO₂ foi acompanhada por análise em linha através de um espectrômetro de massas quadrupolo Balzers, modelo PRISMA-QMS 200. As transformações ocorridas na superfície do catalisador foram acompanhadas por difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS). O estudo termodinâmico foi realizado utilizando-se o *software* SCILAB e um programa computacional desenvolvido para a avaliação do equilíbrio químico das múltiplas reações envolvidas na adsorção oxidativa do SO_x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como resumido na Tabela 1, as análises por DRX realizadas antes e depois da sulfatação indicaram que o SO_x era fixado no catalisador sob a forma de MgSO₄, independentemente das fases presentes no aditivo. Não

foram evidenciadas alterações na fase do CeO₂ e nem a formação de Al₂(SO₄)₃. Estes resultados foram confirmados pelo mapeamento da superfície do catalisador sulfatado através da técnica de MEV/EDS, que indicou que as regiões de maior concentração de magnésio coincidiam com aquelas mais ricas em enxofre, ao contrário do observado para as regiões ricas em alumínio e cério, que eram pobres em enxofre.

Para o estudo termodinâmico, foi proposto, inicialmente, um conjunto de reações químicas que poderiam estar envolvidas na remoção oxidativa de SO_x. Dentre estas, foram consideradas aquelas associadas à formação de MgSO₄, de Al₂(SO₄)₃, de Ce₂(SO₄)₃ e de Ce(SO₄)₂. Contudo, como mostrado na Tabela 1, os resultados indicaram que, para o sistema em equilíbrio, a 720°C, apenas a formação do MgSO₄ seria favorecida termodinamicamente. Assim, constata-se que os dados termodinâmicos mostram-se consistentes com os resultados experimentais. Além disso, eles confirmam a proposta de que o CeO₂ atua apenas como promotor redox, favorecendo a oxidação do SO₂ a SO₃.

Tabela 1. Compostos identificados pelas análises de DRX e MEV/EDS e previstos pelo modelo termodinâmico.

Amostra	Relação Mg/Al	Análises DRX e MEV/EDS*		Modelo Termodinâmico	
		Antes	Depois	Antes	Equil.
Ce/OM25	3	CeO ₂ ; Mg(Al)O;	CeO ₂ ; MgSO ₄	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgO	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgSO ₄
Ce/OM50	1	CeO ₂ ; Mg(Al)O; MgAl ₂ O ₄	CeO ₂ ; MgSO ₄ ; MgAl ₂ O ₄	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgO	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgSO ₄
Ce/OM75	1/3	CeO ₂ ; MgAl ₂ O ₄	CeO ₂ ; MgSO ₄ ; MgAl ₂ O ₄	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgO	CeO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; MgSO ₄

Referências Bibliográficas

1. W. Gilbert; R. Roncolatto *Petro&Química* **2005**, 278, 89-92.
2. A. Trovarelli; C. Leitenburg; M. Borao, G. Dolcetti *Catal. Today* **1999** 50, 353.
3. C. M. S. Polato. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2005.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)