

REDUÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS EM FCC

USANDO ADITIVOS AO CATALISADOR

Rodolfo Eugênio Roncolato

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

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Dr. Yiu Lau Lam, Ph.D.

Prof. Victor Teixeira da Silva, D. Sc.

Prof. Ernesto A. Urquieta-Gonzalez, D. Sc.

Profa. Heloysa Andrade, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

RONCOLATTO, RODOLFO EUGÊNIO
Redução de Emissões Gasosas em FCC
Usando Aditivos ao Catalisador [Rio de Janeiro]
2007

IX, 229 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,
Engenharia Química, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Catalisadores de craqueamento catalítico
2. Aditivos de redução de emissões

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Esta Tese é dedicada:

A Olivaldo, meu saudoso pai, Lydia, minha grande incentivadora mãe, Ronaldo, meu irmão que sempre me deu ânimo e Renata e Rodrigo, meus sobrinhos que sempre me apoiaram.

Agradeço a colaboração de:

- Lam Yiu Lau, pela amizade, orientação e incentivo que com seu espírito inovador me impulsionou a buscar sempre o melhor
- Martin Schmal, pela orientação e incentivo durante todo o trabalho
- Eliane Bezerra que me auxiliou em boa parte dos experimentos contidos nesta tese com muita dedicação e espírito colaborador
- Oscar Chamberlain que como representante da PETROBRAS me incentivou e disponibilizou os meios para a realização deste trabalho
- Gustavo Moure e Cristiano Pontes Nobre pela colaboração no preparo dos aditivos
- Mauri J. B. Cardoso pelas análises de XPS e proveitosas discussões
- Os técnicos do CENPES/Tecnologia de FCC que sempre estiveram disponíveis para ajudar no andamento do trabalho
- Os técnicos do CENPES/Hidroprocessamento e Processos Especiais e em especial Denise Costa pela realização das análises de TPR e TPC
- Maria Auxiliadora Baldanza pelo treinamento na execução dos testes catalíticos e demais colegas da COPPE/NUCAT pelo apoio
- Ailton Luiz da Silva de Souza e Cláudio Henrique da Silva pelas análises de microscopia eletrônica e laminação das amostras
- Gilmara Batista Ferreira pelas análises de porosimetria de Hg
- Marcos Anacleto da Silva pelas análises de TPD e TPSR realizadas na COPPE
- Leila Merat pelas análises de quimissorção de H₂ realizadas na COPPE

- Avelino Corma e Vicente Fornes por possibilitarem a realização dos testes catalíticos e caracterizações no Instituto de Tecnologia Química (ITQ) da Universidade Politécnica de Valência (UPV)
- Eduardo Palomares e Cristina Franch, pela disponibilização do laboratório e pelo treinamento na execução dos testes catalíticos no ITQ/UPV
- Alexandre Figueiredo e Henrique Cerqueira pela colaboração nas análises estatísticas e de caracterização
- Paulo César Bugueta e todo pessoal do laboratório de avaliação em unidade ACE
- José Antonio Moreno Castillero e Raul Rawet pelas discussões de desempenho dos aditivos de redução de emissões em escala industrial
- Sonia Maria Cabral, Andréa Santos Pinheiro e Álvaro Saavedra pelas discussões sobre os resultados de RMN e raios X apresentados neste trabalho
- Eduardo Cassús pelo levantamento da termoquímica das reações no regenerador de FCC
- Leonardo Fialho Mello e Renato Necco Castro pelas sugestões e colaboração na apresentação da tese
- Rosângela Reis e Patrícia dos Santos pelos trabalhos de secretaria
- Ao Queiroz por ajudar com recursos de informática e pelo incentivo
- Aos amigos Aline, Arthur, Marcelo Martinelli e Torem, Edvaldo, Mônica, Paulo, Chiquinho, Loreto e Renata, Simoni, João e Padilha pelo incentivo e pela paciência em compreender minhas tantas ausências

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

REDUÇÃO DE EMISSÕES GASOSAS EM FCC USANDO ADITIVOS AO CATALISADOR

Rodolfo Eugênio Roncolato

Setembro/2007

Orientadores: Martin Schmal

Yiu Lau Lam

Programa: Engenharia Química

Este trabalho tem como objetivos investigar a possibilidade de se obter um aditivo multifuncional para redução de emissões de CO, NO e SO₂ no processo de FCC, comparar métodos de avaliação catalítica destes aditivos bem como avaliar o efeito da presença de O₂, H₂O e SO₂ na redução de NO. Prepararam-se aditivos empregando-se suporte básico de hidrotalcita à base de Mg e Al e modificada com Ce, Cu e/ou Pd. A caracterização mostrou a formação da fase precursora, a hidrotalcita, e após calcinação a obtenção de óxidos mistos com a estrutura do MgO, com alta área específica. Os aditivos foram avaliados durante a combustão do coque presente sobre um catalisador de FCC já usado em uma refinaria na qual os reagentes, ou as emissões, são geradas in situ, à temperatura variável ou fixa de 700 °C. Os aditivos foram avaliados também fazendo-se fluxo dos reagentes (emissões) nas condições do processo de FCC a 700 °C. Na avaliação catalítica dos aditivos com geração das emissões in situ a 700 °C a combinação de Ce e Pd produziu um aditivo capaz de promover a oxidação do CO sem, contudo, aumentar demasiadamente a formação de NO, obtendo-se assim, um aditivo promotor de combustão para baixo NO_x. A pré-redução dos aditivos (simulação do ambiente do reator) diminuiu o poder de oxidação dos aditivos, reduzindo levemente a formação de CO₂ e em maior grau a formação de NO. Na avaliação dos aditivos com fluxo dos reagentes observou-se que o nível de O₂ e CO determinam o grau de redução do NO. A presença de até 3% de H₂O não afetou as conversões de NO e CO. Aditivos contendo Pd combinado com Ce, e Pd combinado com Ce e Cu mostraram-se ativos para conversão de NO, CO e SO₂. Estas propriedades permitem chamar estes aditivos de multifuncionais para redução de emissões de CO, NO e SO₂ em FCC.

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

GASEOUS EMISSIONS REDUCTION IN FCC USING ADDITIVES TO THE CATALYST

Rodolfo Eugênio Roncolato

September/2007

Advisors: Martin Schmal

Yiu Lau Lam

Department: Chemical Engineering

This work has objectives to investigate the possibility to obtain a multifunctional additive for CO, NO and SO₂ emissions reduction in the FCC process, compare catalytic evaluation methods of these additives besides evaluate the effect of the presence of O₂, H₂O and SO₂ in NO reduction. Additives were prepared using basic support of hydrotalcite with Mg and Al modified by Ce, Cu and/or Pd. Characterization data showed the formation of the precursor phase, the hydrotalcite, and after calcination of mixed oxides with the structure of MgO, with high specific surface area. Additives were evaluated during combustion of coke present in an FCC catalyst already used in a refinery. In this way the reactants, or the emissions, were generated in situ, at variable temperature or at 700°C. Other evaluation method was done by flowing the reactants (emissions) in the conditions of the FCC process at 700 °C. In the evaluation with in situ emissions generation at 700 °C it was observed that with the combination of Ce and Pd an additive able to oxidize CO without increasing too much NO formation was obtained, constituting a combustion promoter additive with low NO_x formation. Pre-reduction of the additives (simulation of the riser atmosphere) reduced the oxidation power of the additives, decreasing slightly the CO₂ formation and to a higher degree NO formation. In the evaluation of the additives with flow of the reactants it was observed that the levels of O₂ and CO determined the degree of NO reduction. The presence of 3% H₂O did not affected NO and CO conversions. Additives containing Pd combined with Ce, without or with Cu showed appropriate activity for NO, CO e SO₂ conversions. With these properties these additives can be called multiple functional additives for CO, NO e SO₂ emissions reduction in the FCC process.

ÍNDICE

1 -	INTRODUÇÃO.....	1
1.1 –	Processo de FCC e suas emissões gasosas.....	1
1.2 –	Legislação aplicada ao processo de FCC.....	3
1.3 –	Fatores que afetam as emissões gasosas no processo de FCC.	4
1.3.1 –	Carga.....	4
1.3.2 –	Equipamentos.....	5
1.3.3 –	Processo.....	5
1.3.4 –	Catalisador de FCC.....	7
1.3.5 –	Catalisadores de emissão.....	8
1.3.6 –	Pós-tratamentos.....	8
1.4 –	Interferências entre os aditivos de redução de emissões.....	9
1.5 –	Objetivo geral e desafio.....	10
2 –	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	12
2.1 -	Aditivos simples.....	12
2.1.1 –	Aditivos de redução de SOx.....	12
2.1.1.1 –	Mecanismos de reação.....	13
2.1.1.2 –	Tipos de aditivos para redução de SOx.....	15
2.1.1.2.1 –	Suporte do aditivo à base de Al ₂ O ₃	16
2.1.1.2.2 –	Suporte do aditivo à base de óxidos mistos de MgO e Al ₂ O ₃	17
2.1.1.2.3 –	Venenos de aditivos SOx.....	21
2.1.1.2.4 –	Aditivos SOx em geral.....	22
2.1.2 –	Aditivos de redução de CO	22
2.1.2.1 –	Mecanismos de reação.....	23
2.1.2.2 –	Tipos de aditivos para redução de CO.....	25
2.1.2.2.1 –	Promotores de combustão convencionais.....	25
2.1.2.2.2 –	Promotores de combustão para baixo NOx.....	28
2.1.2.2.3 –	Promotores de combustão em geral.....	34
2.1.3 –	Aditivos de redução de NOx	34
2.1.3.1 –	Mecanismos de reação.....	35
2.1.3.2 –	Tipos de aditivos para redução de NOx.....	39
2.1.3.2.1 –	Aditivos de redução de NOx para unidades de combustão total....	39
2.1.3.2.2 –	Aditivos de redução de NOx para unidades de combustão parcial	51
2.1.3.2.3 –	Aditivos de redução de NOx em geral.....	56
2.2 –	Aditivos múltiplos	56
2.2.1 –	Aditivos sem Ce.....	57
2.2.2 –	Aditivos só com Ce suportado.....	60
2.2.3 –	Aditivos com Ce e outro metal de transição suportados.....	63
2.2.4 -	Aditivos múltiplos em geral.....	68
2.3 –	Avaliação de aditivos.....	69
3-	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	71
4 –	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
4.1 –	Materiais.....	76
4.2 –	Preparo.....	78
4.3 –	Caracterização	79
4.3.1 -	Difração de raios X (DRX)	79
4.3.2 -	Adsorção de N ₂	79
4.3.3 -	Porosimetria de Hg	80
4.3.4 -	Ressonância magnética nuclear (RMN)	80
4.3.5 -	Fluorescência de raios X (FRX)	80

4.3.6 -	Análise elementar	81
4.3.7 -	Análise térmica	81
4.3.8 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.3.9 -	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	81
4.3.10 -	Redução a temperatura programada (TPR)	82
4.3.11 -	Quimissorção de H ₂	82
4.3.12 -	Dessorção a temperatura programada	83
4.3.13 -	Reação superficial a temperatura programada	83
4.3.14 -	Espalhamento de luz	84
4.3.15 -	Densidade aparente	84
4.3.16 -	Índice de atrito	84
4.4 -	Avaliação.....	84
4.4.1 -	Avaliação dos aditivos com geração das emissões in situ.....	84
4.4.1.1 -	Geração das emissões in situ à temperatura variável.....	85
4.4.1.2 -	Geração das emissões in situ à temperatura fixa (700 °C).....	88
4.4.2 -	Avaliação dos aditivos com fluxo das emissões.....	90
4.4.3 -	Avaliação do efeito dos aditivos nas reações de craqueamento catalítico.....	91
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	93
5.1 -	Caracterização das amostras precursoras dos aditivos.....	93
5.1.1 -	Difração de raios X e propriedades texturais.....	93
5.1.2 -	Ressonância magnética do Al ²⁷	99
5.1.3 -	Análise térmica	100
5.1.4 -	Redução à temperatura programada (TPR).....	101
5.1.5 -	Propriedades físicas	104
5.2 -	Caracterização dos aditivos finais.....	105
5.2.1 -	Difração de raios X e propriedades texturais.....	105
5.2.2 -	Ressonância magnética do Al ²⁷	109
5.2.3 -	Composição química global.....	110
5.2.4 -	Distribuição dos elementos químicos nas partículas.....	112
5.2.5 -	Estado de oxidação do Ce e Cu.....	119
5.2.6 -	Redução à temperatura programada (TPR).....	121
5.2.7 -	Dispersão dos metais por quimissorção de H ₂	124
5.2.8 -	Dessorção de NO à temperatura programada (TPD).....	125
5.2.9 -	Reação superficial à temperatura programada (TPSR)	129
5.2.9.1 -	Pré-adsorção de CO seguida de fluxo de NO mais O ₂	129
5.2.9.2 -	Pulso conjunto dos reagentes: NO, CO e O ₂	132
5.2.10 -	Propriedades físicas	135
5.3 -	Avaliação das propriedades catalíticas dos aditivos.....	136
5.3.1 -	Geração das emissões in situ à temperatura variável.....	136
5.3.2 -	Geração das emissões in situ à temperatura fixa (700 °C).....	139
5.3.2.1 -	Geração das emissões in situ à temperatura fixa sem pré-redução	140
5.3.2.2 -	Geração das emissões in situ à temperatura fixa com pré-redução.....	146
5.3.3 -	Avaliação com fluxo das emissões.....	147
5.3.3.1 -	Testes de repetibilidade.....	148
5.3.3.2 -	Avaliação da atividade do catalisador de equilíbrio	149
5.3.3.3 -	Efeito da composição da mistura reacional na redução do NO.....	151
5.3.3.3.1 -	Efeito do teor de CO.....	151
5.3.3.3.2 -	Efeito do teor de O ₂	152
5.3.3.3.2.1 -	Efeito do teor de O ₂ para 2% CO.....	152
5.3.3.3.2.2 -	Efeito do teor de O ₂ para 1% CO	156
5.3.3.3.3 -	Efeito do teor de H ₂ O	156

5.3.3.3.4 -	Efeito do teor de SO ₂	158
5.3.3.3.5 -	Comparação todos aditivos para conversão múltipla de NO, CO e SO ₂	160
5.3.4 -	Avaliação do efeito dos aditivos nas reações de craqueamento catalítico	161
6 -	CONCLUSÕES.....	163
7 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165
	ANEXO I	
	Curvas de conversão e rendimentos dos produtos de craqueamento.....	185
	ANEXO II	
	Trabalhos publicados	189

1- INTRODUÇÃO

1.1- PROCESSO DE FCC E SUAS EMISSÕES GASOSAS

Numa refinaria de petróleo o processo de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC), a partir de corrente vinda da destilação, o gasóleo ou resíduo, que seria usado apenas para queima em fornos, tem como função principal produzir gasolina e gás liquefeito de petróleo (GLP). O catalisador de FCC é em geral constituído de uma zeólita ácida do tipo faujasita contida numa matriz de SiO_2 e Al_2O_3 na forma de micro esfera. Outros componentes com funções específicas como trapa de metal, craqueamento de fundos, aumento de octanagem e outros também podem fazer parte do catalisador. Um tipo específico de conversor de FCC é mostrado na Figura 1 com a identificação das diferentes partes constituintes mais representativas. Existem outras configurações físicas de conversor de FCC, mas que contêm as mesmas funcionalidades. Durante as reações de craqueamento da carga, no riser à cerca de 520°C , ocorre formação de material carbonáceo não volátil ou coque sobre o catalisador. O coque é composto de hidrocarbonetos aromáticos altamente condensados contendo geralmente de 4 a 10% de hidrogênio. O produto craqueado vai então para a separação por destilação e o catalisador para ser regenerado. Na fracionadora principal o produto é separado principalmente em gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, óleo leve de reciclo (na faixa de destilação do óleo diesel) e óleo decantado ou combustível. O catalisador é separado dos produtos gasosos por ciclones no vaso separador passando então pelo retificador onde recebe jatos de vapor de água para retirar hidrocarbonetos voláteis, ainda aderidos nele. Durante a etapa de regeneração do catalisador de FCC à temperatura de cerca de 720°C ocorre queima do coque pelo ar, que é acompanhada de emissão de gases de combustão para a atmosfera. No regenerador o catalisador se concentra mais na sua base constituindo a fase densa e menos concentrada na parte superior do regenerador constituindo a chamada fase diluída. O catalisador regenerado é então conduzido para a seção de reação recomeçando o ciclo.

A combustão pode ser total, onde todo C do coque é transformado em CO_2 , sendo o gás de combustão eliminado diretamente para a atmosfera, ou parcial, quando o gás de combustão, contendo uma mistura de CO e CO_2 , passa antes por uma caldeira para completar a queima do CO, com aproveitamento da energia para geração de vapor. Entre os gases emitidos estão O_2 , N_2 , CO, CO_2 , SO_x e NO_x . Os gases SO_x e NO_x se originam

de compostos de S e N presentes na carga que é craqueada na unidade de FCC. A PETROBRAS de modo geral, craqueia carga com teor de S que varia de 0,1 a 1,0% e N de 0,05 a 0,5%. Estudos mostram¹ que em geral, N emitido na forma de NOx corresponde a cerca de 2 a 4% e S emitido na forma de SOx corresponde a cerca de 5 a 10%, do total de N e S que entram na unidade.

A unidade de FCC numa refinaria de petróleo é a maior fonte individual de emissão de SOx e NOx². Levantamento feito na PETROBRAS mostrou que cerca de 17% de SOx e 22% de NOx numa refinaria são oriundas do processo de FCC. Unidades de FCC em refinarias européias típicas³ mostram também valores da mesma ordem, emitindo de 20 a 30% do total da emissão de SO₂ e de 15 a 30% do total da emissão de NOx. Vale-se lembrar que a contribuição relativa das refinarias frente ao total emitido de SOx e NOx na atmosfera por todas as fontes, é um percentual pequeno, na faixa de 6 a 10%, mas que em áreas já saturadas ou em complexos industriais pode ser bastante significativa^{4,5,6,7}.

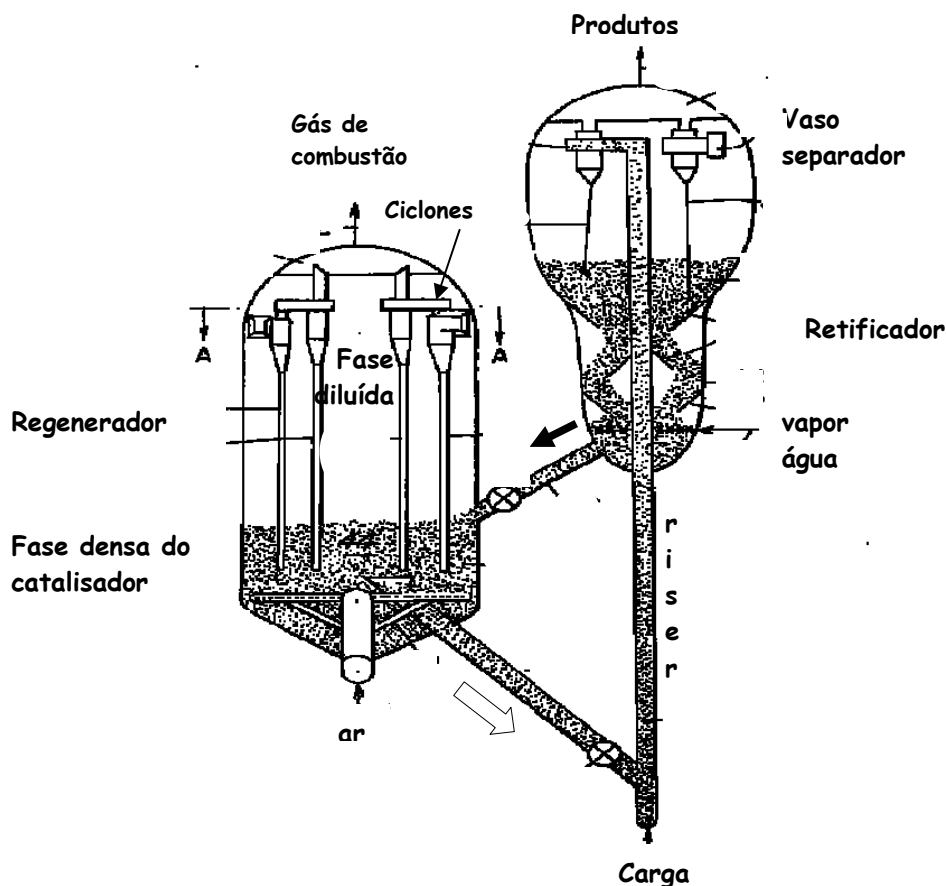


Figura 1 - Esquema de um conversor de FCC e respectivo catalisador⁸

As emissões gasosas de SOx e NOx contribuem para formação de chuva ácida, aerossóis e aumento de O₃ (ozônio) que causam danos a natureza, como acidificação de solo e rios, destruição de folhas de vegetais, corrosão de ferro e mármore e aos seres humanos, como problemas respiratórios⁹.

1.2 - LEGISLAÇÃO APLICADA AO PROCESSO DE FCC

Devido aos efeitos causados pelas emissões gasosas e devido à pressão de legislação aplicada, tem-se feito muitos esforços no sentido de redução dessas emissões nos processos de FCC. No Brasil três estados já têm legislação específica de acordo com o que é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites estabelecidos por lei no Brasil para emissão de SOx e NOx em unidades de FCC

ESTADO	RESOLUÇÃO	SOx	NOx
MG	Deliberação normativa COPAM 001/1992	1800 mg/Nm ³ ou 630 ppmv SO ₂ a 8% de O ₂	600 mg/Nm ³ ou 292 ppmv NO ₂ a 8% de O ₂
RJ	DZ- FEEMA	1800 mg/Nm ³ ou 630 ppmv SO ₂	-
PR	SEMA 41	1700 mg/Nm ³ ou 595 ppmv SO ₂	700 mg/Nm ³ ou 341 ppmv NO ₂

O limite de emissão de CO nas fontes fixas é de 500 ppm tanto na saída do regenerador, para unidades que operam no regime de combustão total, ou na saída da caldeira de CO para unidades que operam no regime de combustão parcial. Embora a PETROBRAS, para as unidades atuais, esteja dentro dos limites de emissão, a tendência é a legislação, com o tempo, se tornar mais restritiva, haja vista que em alguns estados americanos têm-se limites para as unidades de FCC de 30 ppm para SOx e 20 ppm para NOx. As limitações podem ser ainda maiores, considerando-se que os petróleos processados no futuro, por serem mais pesados, têm a tendência de possuir maiores teores de S e N. Embora outros estados não possuam legislação específica na refinaria REVAP da PETROBRAS localizada em São José dos Campos- SP, em virtude da construção de novas unidades e por estar localizada em área saturada devido à proximidade da rodovia Presidente Dutra, a CETESB (Companhia Estadual de Saneamento Básico) lhe impôs que a licença ambiental de funcionamento só seria dada

se a emissão de NOx com as unidades novas fosse 90% do que é atualmente. No Rio Grande do Sul, onde foi recentemente construída nova unidade de FCC na refinaria REFAP, o órgão ambiental lhe impôs que a licença ambiental de funcionamento só seria dada se a emissão de SOx fosse reduzida em 30% do valor de projeto nos primeiros 3 anos de operação e em 90% a partir do quarto ano, e se a de NOx fosse reduzida em 30% do valor de projeto nos primeiros 3 anos e em 50% após a entrada em funcionamento de uma termoeletrica nas proximidades.

Assim é que, unidades de FCC, principalmente novas ou ampliadas, começam a ter a necessidade de reduzir simultaneamente as emissões de CO, SOx e também NOx para obterem licença ambiental para funcionamento.

1.3 - FATORES QUE AFETAM AS EMISSÕES GASOSAS NO PROCESSO DE FCC

Uma série de fatores afeta as emissões de SOx e NOx em unidades de craqueamento catalítico (UFCCs): carga, equipamentos, condições de processo, catalisador de FCC, catalisador de redução de emissões ^{10,11} além de pós-tratamentos.

1.3.1 – CARGA

Com relação à carga, publicações de fabricantes de catalisadores e aditivos como Grace Davison, e também Engelhard mostram que existe correlação linear do percentual de S tiofênico da carga ^{10,12} e a concentração de SOx emitido no gás de combustão. Também já se observou ¹¹ (Figura 2) correlação entre o teor de nitrogênio total e básico da carga e a emissão de NOx no gás de combustão, levando a conclusão de que as emissões de NOx no regenerador estão associadas principalmente ao nitrogênio presente no coque ou ao NOx combustível. Além do tipo, também a vazão da carga afeta as emissões, uma vez que os compostos de S e N, que geram as emissões, estão nela presentes.

O hidrotreamento de carga permite redução significativa das emissões, da ordem de 85%. No entanto, o custo de investimento pode ser da ordem de 100 a 125 milhões de dólares e operacionais de 5 a 10 milhões de dólares por ano, para uma UFCC com capacidade de 30 000 barris por dia e emissão não controlada de NOx de 800 mg/Nm³ ou aproximadamente 400 ppmv. Neste caso tem-se um custo de cerca de 35 000 dólares por tonelada de NOx removido ¹³.

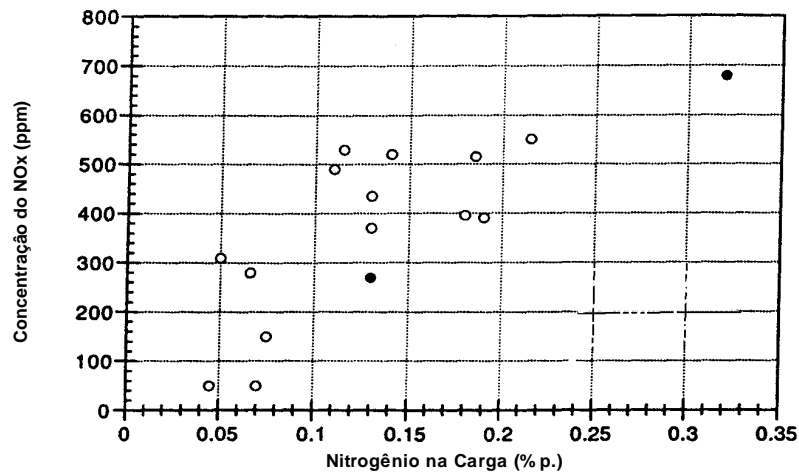


Figura 2 - Emissão de NOx em função do nitrogênio da carga¹¹

1.3.2 – EQUIPAMENTOS

Com relação aos equipamentos, de uma maneira geral unidades com bons distribuidores de catalisador e ar no regenerador, retificadores eficientes e ciclones de alto desempenho desfavorecem a emissão de NOx, SOx e CO. Regeneradores projetados para trabalhar com catalisador e ar em contracorrente emitem menos NOx e CO que os do tipo lado a lado ¹⁴. Neste caso, o catalisador descendente, rico em C e N, no topo da fase densa do regenerador e num ambiente com menor concentração de O₂, promove a redução do NO já formado a N₂, pela reação com o C do coque do catalisador ainda não regenerado.

1.3.3 – PROCESSO

Diferentes variáveis de processo afetam as emissões nas unidades de FCC nos diferentes ambientes do processo: reator (ou riser), retificador e regenerador.

Uma maior temperatura no reator reduz a emissão de SOx uma vez que facilita a dessorção de possíveis espécies de sulfatos adsorvidas no catalisador a H₂S. Uma maior razão massa de catalisador para vazão de carga no reator aumenta a conversão e desta

forma a formação de coque, que contém S e N, que por sua vez aumenta as emissões de NOx, SOx e COx. Já, o aumento da velocidade de circulação do catalisador aumenta a disponibilidade de óxidos metálicos frescos para a captura de SO₃ e, portanto tende a reduzir a emissão de SOx ^{12,15}. Para refinarias que processam cargas múltiplas uma redução de NOx pode ser obtida segregando cargas com alto e baixo teor de N e adicionando-as em diferentes elevações no riser do FCC ^{16,17}.

As emissões de NOx, SOx e COx são reduzidas quando se tem alta taxa injeção de vapor no retificador, uma vez que menor quantidade de compostos de S e N estariam sendo conduzidos para o regenerador.

Quando se tem menor temperatura no regenerador uma menor emissão de SOx é obtida, uma vez que a formação de SO₃, composto mais facilmente adsorvido que o SO₂, é favorecida, e o sulfato formado tem menor possibilidade de degradação ¹². Numa menor temperatura¹⁸ ocorre maior emissão de CO, já que menos CO se converte a CO₂ e, portanto, ocorre menor emissão de NO, já que tem mais agente redutor no meio. Um aumento da vazão de ar ou da concentração de O₂ no regenerador favorece uma menor emissão de CO, mais facilmente oxidado a CO₂ e menor emissão de SOx, mais facilmente oxidado a SO₃ e, portanto mais facilmente capturado. Por outro lado, aumentando o O₂, aumenta a quantidade de coque queimado (CO + CO₂)¹⁸ e mais SO₂, proveniente do S do coque, é possível de ser gerado. Com o aumento do O₂, a emissão de NOx aumenta em unidades de combustão total (Figura 3), devido à maior transformação de compostos reduzidos de N em NO e uma menor quantidade de CO ou C (coque no catalisador) disponível ^{1,16}. Por outro lado, com o aumento da vazão de ar ou uso de ar enriquecido de O₂ ^{16,19,20,21} em unidades de combustão parcial, uma menor emissão de NO pode resultar uma vez que NO formado no regenerador pode ser reduzido por CO, ainda em grande quantidade, e menos compostos reduzidos de N são transformados em NO na caldeira de CO. A injeção de NOx no regenerador é indicada para redução de emissão de NOx em unidades de combustão parcial ²², uma vez que reagindo com NH₃ vai gerar N₂. Patente da Chevron²³ sugere a injeção de combustível vaporizável na porção superior do regenerador para minimizar a emissão de NOx. Óxidos de nitrogênio formados na porção inferior do regenerador seriam reduzidos na atmosfera redutora gerada pela queima do combustível na porção superior do regenerador.

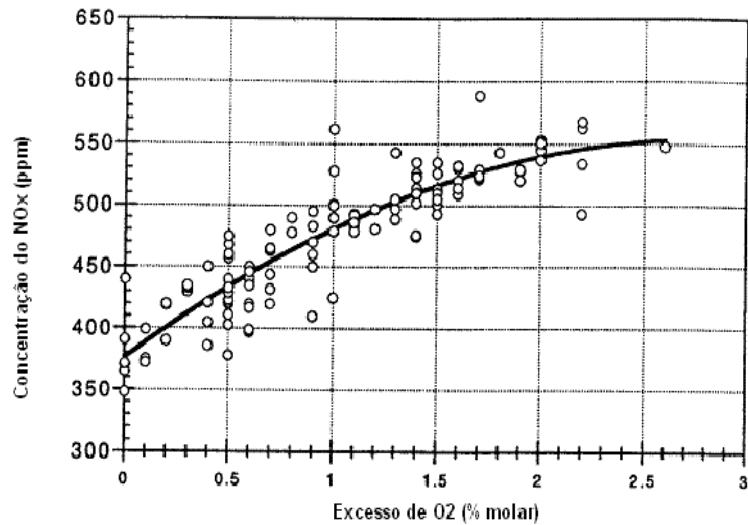


Figura 3 - Emissão de NOx em função do excesso de O₂¹

1.3.4 – CATALISADOR DE FCC

Catalisador de FCC de caráter menos ácido ou até com alguma basicidade contendo alto teor de Al₂O₃ conjugado com uma matriz com alta área específica e/ou acessibilidade favorece uma menor emissão de SOx, uma vez que poderia adsorver SOx (caráter ácido) no regenerador e liberar no reator^{12,24}. Também favorece menor emissão de NOx uma vez que menos N básico vai tender a ficar retido no catalisador e ser emitido no regenerador. A presença de metais contaminantes como Ni e V no catalisador podem favorecer menor emissão de NOx uma vez que podem favorecer redução de NO a N₂ pela reação com CO ou C^{2,25}, menor emissão de CO favorecendo a combustão a CO₂²⁶ e também menor emissão de SOx²⁷. Catalisador que gera maior delta coque também pode²⁸ favorecer a menor emissão de NOx, uma vez que no regenerador vai gerar mais CO e até mesmo NH₃. A atividade de redução de NO é aparentemente aumentada pela presença de mais agentes redutores.

1.3.5 – CATALISADORES DE EMISSÃO

O uso de catalisadores redutores de emissão (CO, NOx e SOx), usados como partículas separadas ou incorporados ao catalisador de FCC, favorece a redução das emissões de CO, NOx e SOx³. Dentre os fatores que podem reduzir as emissões de CO, NOx e SOx, o uso destes aditivos é a forma mais eficiente, prática e menos dispendiosa de controle das emissões gasosas^{6,7}. Isto porque o projeto do regenerador e as condições operacionais normalmente usadas não precisam ser alterados para o emprego destes materiais. A denominação que será dada a estes catalisadores de redução de emissões que são em geral misturados fisicamente ao catalisador de FCC é a de aditivos de redução de emissões.

1.3.6 – PÓS-TRATAMENTOS

Existe também uma série de pós-tratamentos que podem ser feitos no gás de combustão do processo de FCC para redução de emissão CO, SOx e NOx.

Para redução de emissão de CO, conforme já comentado, usa-se em unidades de combustão parcial caldeiras de CO¹⁶ que aproveitam o CO como combustível junto com outro (óleo ou gás combustível), visando oxidá-lo a CO₂ e aproveitando-se o calor liberado para gerar vapor. Uma condição de processo que reduz emissão de NOx é a diminuição da vazão de ar ou da concentração de O₂ na caldeira de CO²⁹, uma vez que menos compostos reduzidos de N, advindos do regenerador, são oxidados a NO.

Patente da Mobil³⁰ mostra também ser possível a redução de emissão de NOx em unidades de combustão parcial quando antes da caldeira de CO se insere uma etapa de conversão de compostos reduzidos de N a N₂, a temperaturas na faixa de 1000 a 1500 °C e com quantidade estequiométrica de O₂ sendo em seguida o gás de combustão resfriado e dirigido para a caldeira de CO para completar a oxidação do CO com injeção controlada de O₂. Na zona de alta temperatura as concentrações de NOx e espécies reduzidas vão para zero na presença de quantidade estequiométrica de O₂.

Para redução de NOx propõem-se também dois tipos de processo usando NH₃ como agente redutor. Um processo térmico ou redução seletiva não catalítica (SNCR) que se dá a alta temperatura (500 a 900 °C) em que o gás de combustão que sai do

regenerador é primeiro misturado com NH_3 e então passa através da caldeira de CO, onde temperaturas desta ordem permitem que a redução em fase gasosa ocorra¹³. Reduções típicas de NO_x são da ordem de 40 a 70% com esta tecnologia. Considerando-se uma UFCC com capacidade de processamento de 30 000 barris por dia e emissão não controlada de 800 mg/Nm^3 de NO_x , ter-se-ia um custo de investimento cerca de 7 milhões de dólares, perto de 100 000 dólares de custo operacional por ano, dando um custo total de 2 400 dólares por tonelada de NO_x removida.

O outro processo é catalítico chamado SCR (redução catalítica seletiva) e usa catalisador à base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ a temperaturas na faixa de 150 a 400 °C^{31,32,33}. Este processo é capaz de reduzir NO_x a baixos níveis e é também mais caro para construir e operar. Considerando-se uma UFCC com capacidade de processamento de 30 000 barris por dia e emissão não controlada de 800 mg/Nm^3 de NO_x , ter-se-ia um custo de investimento cerca de 13 milhões de dólares, perto de 750 000 dólares de custo operacional por ano, dando um custo total de 3 800 dólares por tonelada de NO_x removida¹³.

Para redução de emissão de SO_x usa-se com frequência lavador de gases com hidróxido de sódio que vai reter SO_x na forma de Na_2SO_4 . Lavador de gases permite redução significativa das emissões, da ordem de 85%. No entanto, o custo de investimento pode ser da ordem de 12 milhões de dólares e operacionais de 2 a 5 milhões de dólares por ano, para uma UFCC com capacidade de 30 000 barris por dia, teor de S na carga de aproximadamente 2,5% e emissão não controlada de SO_x de $4 000 \text{ mg/Nm}^3$ ou aproximadamente 1 000 ppmv¹³. Vale-se dizer que em função do petróleo no Brasil possuir menor teor de S, unidades de FCC processam em geral carga com teor variável de S da ordem de 0,1 a 1,0%.

De modo geral estes pós-tratamentos ou novos processos para redução de SO_x e NO_x são bastante eficientes, mas também altamente custosos, não só pelo investimento inicial como também pela operação e manutenção. Em alguns casos a geração de resíduo tóxico também é passível de ocorrer e acabar por criar outro problema ambiental.

1.4 - INTERFERÊNCIAS ENTRE OS ADITIVOS DE REDUÇÃO DE EMISSÕES

As reações que ocorrem no regenerador durante a queima do coque e combustão de compostos de C, S e N estão inter-relacionadas de tal forma que os aditivos podem ter efeitos em mais de uma reação.

Aditivos promotores de combustão atuam reduzindo emissão de CO, mas podem também favorecer a redução de SOx, e vice-versa, uma vez que ambos possuem a função de oxidação^{12,19,34}. Entretanto, os promotores de combustão e aditivos SOx podem aumentar a emissão de NOx em unidades de combustão total através da oxidação de intermediários contendo N, tais como NH₃ e HCN^{1,19,28,35} e pela redução de CO (agente redutor). Figura 4 ilustra que com a adição de 0,5% de promotor de combustão usual, à base de Pt, no tempo zero em unidade piloto de FCC, mais que dobrou a emissão de NO passando de cerca de 150 para cerca de 350 ppm. Há também citações que certos aditivos SOx são capazes de reduzir a emissão de NOx¹⁰.

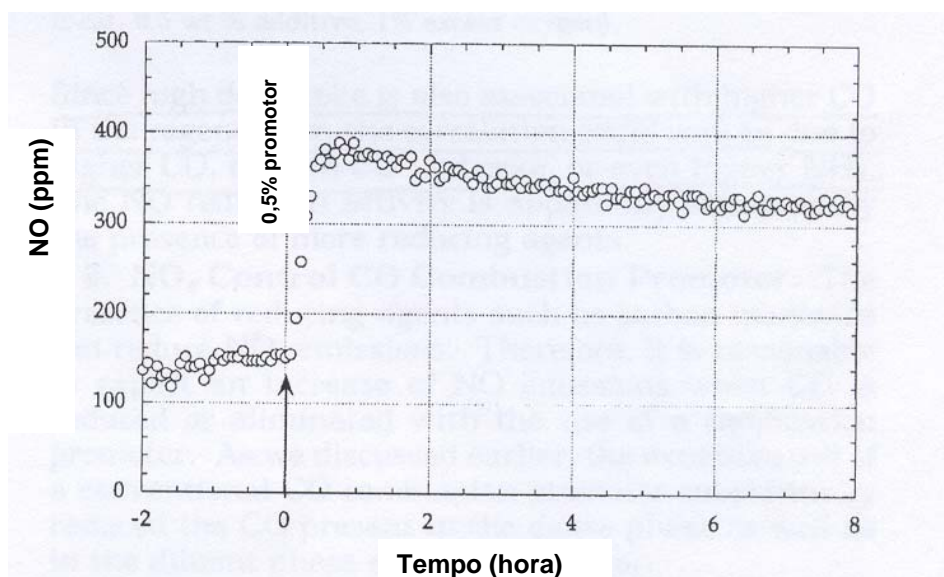


Figura 4 - Efeito da adição de promotor de combustão com Pt na emissão de NOx²⁸

Por outro lado, a redução de NH₃ e HCN de um regenerador operado em combustão parcial pode ocorrer pela adição de promotor de combustão de CO¹⁶, reduzindo a emissão de NOx. Também pode ocorrer que aditivos que reduzem a emissão de NOx e/ou CO sejam desativados por SOx.

1.5 – OBJETIVO GERAL E DESAFIO

Já existem aditivos específicos para as emissões de NOx, SOx e CO, no entanto, a disponibilidade de um aditivo único para a redução das três emissões seria desejável

para unidades que operam em combustão total. Para unidades que operam em regime de combustão parcial o objetivo é reduzir principalmente SOx e NOx. Além de se reduzir a diluição do inventário de catalisador e possivelmente os custos envolvidos, poder-se-ia minimizar ou potencializar os efeitos do aditivo nas três emissões, uma vez que as mesmas são interdependentes. Tal aditivo deverá possuir as funções:

1- Oxidante - de modo a promover oxidação de SO₂, C e CO no regenerador de acordo as reações:

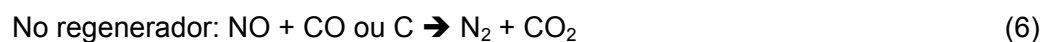
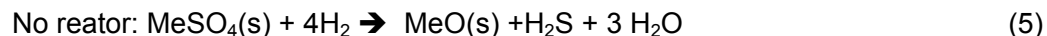


2- Armazenador de SO₃ - de modo a promover a captura do SOx no regenerador de acordo com a reação:



Onde MeO= óxido metálico adsorvente e MeSO₄= sulfato do metal adsorvente

3- Redutor - de modo a promover redução do sulfato do metal no reator e redução de NO no regenerador de acordo com as reações:



Além de o aditivo reduzir emissões de NO, SO₂ e CO, deverá também ter alta estabilidade sem interferir negativamente na atividade de craqueamento e seletividade do catalisador de FCC. O aditivo deverá estar na forma de micro esferas com alta resistência ao atrito e densidade aparente e uma distribuição granulométrica similar a do catalisador de FCC, ao qual será misturado no processo.

2 – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Catalisadores para redução de emissões no processo de FCC são em geral adicionados em pequenas quantidades ao catalisador com função de craqueamento, sendo desta forma, costumeiramente referenciados como “aditivos” para redução de emissões.

2.1 – ADITIVOS SIMPLES

Aditivos com a função de redução de somente um tipo de emissão estão aqui sendo nomeados de aditivos simples.

2.1.1 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE SO_x

Os aditivos de redução de SO_x têm como função transformar SO₂, que seria emitido na atmosfera, em H₂S que é enviado para unidade de recuperação de enxofre (processo Claus) para se obter enxofre elementar. Começaram a ser usados comercialmente no final dos anos 70. Normalmente usado na proporção de 0,5 a 3%, podendo chegar até 10% do peso do catalisador da unidade. Cerca de 30% das refinarias nos Estados Unidos atualmente usam aditivos SO_x³.

Níveis de S nas cargas de FCC variam normalmente na faixa de 0,3 a 3%. De uma maneira geral cerca de 90 a 98% do S da carga se distribui entre os produtos gasosos e líquidos e cerca de 2 a 10% vai para o coque, se transformando em SO₂. A emissão típica de SO_x está na faixa de 300 a 600 ppm em volume. Na Figura 5 é mostrada uma distribuição típica do S da carga entre os produtos.

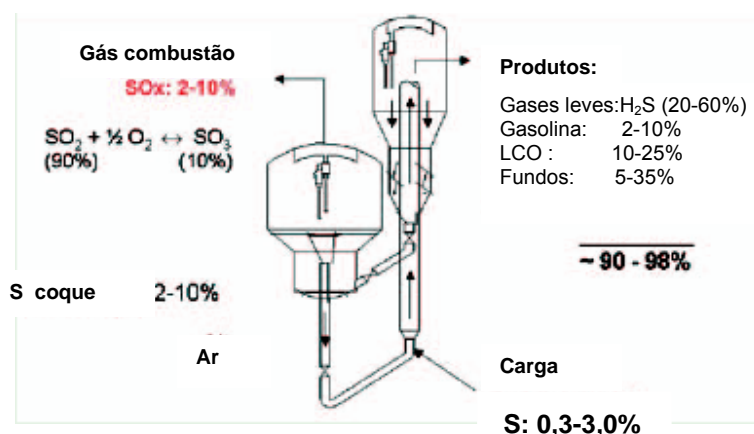


Figura 5 - Distribuição típica do S da carga entre os produtos e gases de combustão³⁶

A efetividade destes aditivos é tanto maior quanto maior a pressão parcial de SOx e O₂, menor a temperatura e melhor a distribuição de catalisador e ar no regenerador, maior a temperatura no reator e maior a eficiência do retificador³. São capazes de reduzir a emissão de SOx na faixa de 60 a 70% para unidades em regime de combustão total e na faixa de 30% para unidades que operam em combustão parcial²¹.

2.1.1.1 – MECANISMOS DE REAÇÃO

O aditivo atua no regenerador a temperaturas de cerca de 700°C promovendo a oxidação do SO₂ e a formação de sulfato, de acordo com as etapas 1 e 2 mostradas a seguir, e no reator e retificador a temperaturas de cerca de 530°C promovendo a redução do sulfato e a hidrólise do sulfeto, liberando S na forma de H₂S (etapa 3)³. Ocorre um aumento em H₂S da ordem de 5 a 20%, o qual pode tipicamente ser manuseado dentro das operações da refinaria. Com a remoção do S ocorre regeneração do sítio de captura de SOx do aditivo. As reações envolvidas são:

Captura de Enxofre
(regenerador)

Etapa 1:



Etapa 2:



onde MeO = aditivo SOx

Liberação de Enxofre
(reator e retificador)

Etapa 3:



Nas condições do regenerador de FCC, SO₂ é favorecido com relação ao SO₃. Na

Figura 6 é mostrada a curva de equilíbrio entre SO_2 e SO_3 em função da temperatura e concentração de O_2 ¹⁰.

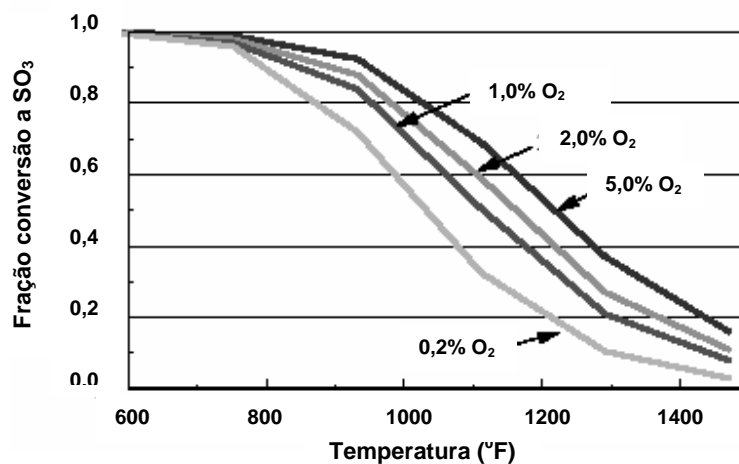


Figura 6 - Conversão de equilíbrio SO_2 - SO_3 em função da temperatura e teor de O_2 ⁹

Como mostrado, a formação de SO_3 é diretamente favorecida por baixas temperaturas do regenerador e alta concentração de O_2 . No entanto, para a faixa de temperatura na qual a maioria dos regeneradores de FCC trabalha (1280-1350 °F) o benefício termodinâmico do excesso de O_2 na formação de SO_3 se torna limitado. Assim é que por volta de 700 °C (1280 °F) a fração de SO_3 não passa de 30% para 2% de O_2 . Desta forma os aditivos SO_x se tornam mais ativos tendo ingredientes que promovam a oxidação de SO_2 a SO_3 .

Corma et al. ²⁷ mostraram por resultados de difração de raios X que a fase ativa de adsorção de SO_x para um aditivo à base de Ce hidrotalcita calcinada é o MgO .

Análises de infravermelho in situ e AES (espectroscopia de elétron Auger com varredura) sobre espinélio de magnésio-alumínio sem e com excesso de Mg mostraram que durante processo de adsorção oxidativa de SO_2 ocorre formação de espécies de SO_2 adsorvidas fisicamente (banda a 1300 cm^{-1}), sulfato superficial (950 e 1400 cm^{-1}) e sulfatos tipo bulk na superfície e subsuperfície (1075 e 1190 cm^{-1}) ³⁷, como pode ser visto pela Figura 7. Os sulfatos superficiais seriam do tipo:



ou contendo duas ligações S=O

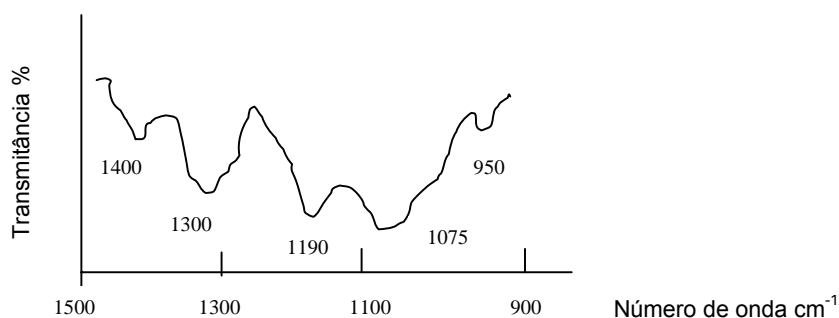


Figura 7 - Espectro de IV do aditivo após exposição à corrente de SO₂ e O₂ ³⁷

Os sulfatos tipo bulk localizados mais no interior da partícula seriam então, pela maior dificuldade de redução, os responsáveis pela retenção cumulativa de S no aditivo, desativando-o. Assim é que, temperaturas de reação mais altas tenderiam a reduzir a desativação do aditivo, uma vez que favorecem a liberação do sulfato. Como cada um dos passos do mecanismo de atuação dos aditivos SO_x ocorre em série, o desempenho global do aditivo pode ser limitado por qualquer passo. Sugere-se que as reações de oxidação do SO₂ (reação 7)¹ ou redução do sulfato (reações 10 e 11) sejam as etapas determinantes da velocidade de reação ^{38,39}.

2.1.1.2 – TIPOS DE ADITIVOS PARA REDUÇÃO DE SO_x

A maioria dos aditivos SO_x tem como suporte Al₂O₃ ou MgO-Al₂O₃, que seriam os principais compostos com a função de formar um composto com o SO_x no regenerador. Existem também trabalhos que mostram modificação do próprio catalisador de FCC para dar-lhe propriedade de redução de SO_x.

Patente da Chevron ⁴⁰ mostra que se pode reduzir emissão de SO_x quando se impregna sobre o catalisador de FCC de 0,1 a 10% de Al, na forma de sulfato ou nitrato. A capacidade de reação com SO₂ foi medida por diferença de peso passando corrente

contendo 0,2% SO₂, 2% O₂, 15% CO₂ e 10% H₂O a 650°C. Catalisador referência teve uma taxa de captura de SO_x de 6 ppm/min g e o com Al impregnado de 44 ppm/min g.

2.1.1.2.1 - SUPORTE DO ADITIVO À BASE DE Al₂O₃

➤ **Na, Mn, P**

Patente da Chevron ⁴¹ reivindica que aditivo tendo como suporte γ -Al₂O₃ e SiO₂ (menos de 20%) e impregnada com Na, Mn, P (100 ppm a 1%) reduz emissão de SO_x. Os autores sugerem que Na, Mn e P reduzem a desativação da Al₂O₃ causada pela migração do Si amorfa contida no catalisador. A Al₂O₃ (na proporção de 10%) antes e após modificação foi submetida a tratamento hidrotérmico na presença de um catalisador típico de FCC (na proporção de 90%) por 96h a 650°C para induzir a migração do Si contido no catalisador para as partículas de Al₂O₃. Teste da mistura catalisador-Al₂O₃ foi feito passando corrente contendo SO₂ a 650 °C. A taxa da reação foi definida como ganho médio de peso por minuto. As amostras contendo 0,1 a 0,5% de P, Mn e Na tiveram taxa de ganho de peso cerca de 30% maior.

➤ **Terras Raras**

Patente da Mobil ⁴² mostra que o aditivo CeO₂-La₂O₃/Al₂O₃ reduz emissão de SO_x. γ -Al₂O₃ foi impregnada com sais de La e/ou Ce para o teor de 20% La e 20%Ce. Os testes catalíticos foram feitos simulando-se as condições do regenerador: 0,6% SO₂, 2% O₂ em N₂ a 675 °C e reator: 5,7% H₂ em N₂ a 540°C. Os níveis de captura de SO_x para os aditivos contendo as terras raras foram 10-12% enquanto que de um catalisador típico de 5% e de liberação 8% com o aditivo enquanto que a referência de 2 a 3%. Foram feitos 4 ciclos de simulação das condições do regenerador e reator. Embora os teores absolutos de captura pareçam pequenos as diferenças com a referência são bem significativas.

Patente da Union Oil ⁴³ reivindica a redução de SO_x pelo uso de aditivo tendo Al₂O₃ como suporte e CeO₂ e CoO principalmente e/ou outros metais de transição depositados. O aditivo foi preparado impregnando-se solução contendo Co(NO₃)₂ e sal de terras raras à Al₂O₃. Catalisador referência sem ou com aditivos foi avaliado em planta piloto. As emissões de SO_x caíram de 91 Kg/Mbbl (catalisador sem aditivo) para cerca de

10 a 15 Kg/Mbbbl quando do uso de 1% dos aditivos 22% CeO₂-3% CoO/Al₂O₃ e 29% CeO₂-3% CoO/Al₂O₃.

Andersson et al.⁴⁴ estudaram a atividade SO_x do mineral bastnasita, contendo principalmente La (32 a 68%) e Ce (15 a 48%). Teste simulando a condição do regenerador: 2 300 ppm SO₂, 0 ou 21% O₂, 0 ou 1,6% CO a 700 °C e reator e retificador com: 5 700 ppm H₂S, 0 ou 1% H₂, 0 ou 20% GLP e 0 ou 3% H₂O a 500 °C. Observaram boa atividade SO_x para o mineral e que Ce só adsorve SO₂ quando no estado +3 e que H₂S é um importante agente redutor.

➤ **Mg**

Patente da Grace ⁴⁵ reivindica o uso de MgSO₄ impregnado sobre Al₂O₃ como aditivo SO_x. Sugerem que MgSO₄ é o material ativo, e mais ativo que MgO. Sugerem que durante o teste catalítico algum S original é removido da superfície do sulfato metálico. Isto deixaria sítios ativos especialmente preparados para aceitar moléculas de SO_x, como se fosse um efeito memória. Para determinar a estabilidade de adsorção/dessorção de SO_x as misturas catalisador de referência e aditivos foram desativados a 740°C por 8 h com 100% vapor. O catalisador referência sem ou com aditivos foi coqueado por reação com carga com baixo teor de S à temperatura de 530°C. A regeneração (remoção do coque) do sistema catalítico foi feita a 740 °C em corrente com 2000 ppm SO₂ em ar. Em seguida o catalisador regenerado com ou sem aditivos foi submetido a craqueamento e retificação para liberar H₂S. Um novo ciclo de regeneração e reação é executado. O índice SO_x mede a quantidade de SO_x capturada no regenerador e liberada no reator e retificador. Na Tabela 2 está mostrada a atividade SO_x relativa dos sistemas catalíticos.

Tabela 2 - Desempenho dos aditivos SO_x⁴⁵

Teor e tipo Aditivo	Índice SO _x
Nenhum	10
10% Al ₂ O ₃	18
20% MgO	29
5% MgSO ₄ (35%)/ Al ₂ O ₃	70
10% MgSO ₄ (25%)/ Al ₂ O ₃	> 90

Todos catalisadores com 0,37% promotor combustão com Pt

2.1.1.2.2 - SUPORTE DO ADITIVO À BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE MgO e Al₂O₃

➤ **Ce**

Wang et al.⁴⁶ estudaram as propriedades SOx de espinélios de Mg e Al preparados por coprecipitação e tendo diferentes teores de Ce impregnado. Os aditivos foram avaliados em corrente contendo 1,5% de SO₂ e 5% de O₂ em N₂ a 700 °C. Obtiveram teor ótimo de atividade SOx quando o conteúdo de CeO₂ estava na faixa de 7 a 10%, o que corresponde à capacidade de dispersão em monocamada. Sugeriram que com a forte interação do CeO₂ com a superfície do MgAl₂O₄ mais vacâncias de oxigênio foram criadas possibilitando que mais moléculas de oxigênio fossem adsorvidas. Assim, mais íons oxigênio adsorvidos podem reagir com SO₂ adsorvido favorecendo a formação de sulfato consequentemente aumentando a atividade SOx.

➤ **Ce, V**

Diversas publicações mostram que óxidos de CeO₂ (2-15%) e V₂O₅ (0,2-2%) sobre suporte de MgO-Al₂O₃ apresentam excelente propriedades na redução de emissão de SOx. A estrutura cristalina dos óxidos mistos de Mg e Al podendo ser espinélio estequiométrico ou não (excesso de Mg) ou hidrotalcita. Kim e Juskelis⁴⁷ prepararam suporte por secagem por aspersão de mistura de Mg(NO₃)₂, NaAlO₂ e NaOH após coprecipitação a pH 8,5. Em seguida as micro esferas foram secas e calcinadas a 718°C apresentando a composição: 37% MgO, 19% La₂O₃ e 43% Al₂O₃. A este suporte foram impregnados sais de V, Cr, Fe e Ce. A medida de capacidade de adsorção de SO₂ foi feita pelo ganho de peso em equipamento tipo TGA (análise térmica) a 700°C com fluxo de 0,27% SO₂ e 0,73% O₂ em N₂ por 15 minutos, simulando o regenerador. A liberação ou dessorção do SOx adsorvido foi avaliada por redução a temperatura programada (TPR) usando-se propano como gás redutor, simulando o reator. A classificação feita por ganho de peso por grama do átomo do metal para amostras com área específica e diâmetro médio de poro similares é: Ce > Cr > V > Fe. A classificação feita pela temperatura de dessorção do H₂S tem a seguinte ordem: V < Ce < Fe < Cr. Desta forma, obteve-se como oxidante mais ativo o CeO₂ e como redutor mais ativo o V₂O₅.

➤ **Ce e Fe**

Yoo et al.^{7,38,39} mostraram que a combinação do Ce com Fe pode reduzir a temperatura de redução do sulfato formado. Espinélio de solução sólida de ferro $\text{MgO.MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ foi preparado por coprecipitação. O Fe no espinélio misto exibiu função dupla, oxidação de SO_2 a SO_3 e diminuiu a temperatura de redução do sulfato. Os aditivos foram testados misturando-os na proporção de 1,5% com catalisador de equilíbrio de FCC e fluxo SO_2 (1,5%) e O_2 (5,9%) em N_2 a 732°C por 15 minutos. A dessorção foi com fluxo de H_2 (100%) por 5 minutos. Na Tabela 3 são mostradas as temperaturas de redução crítica dos diferentes catalisadores. A substituição fracional do Al na estrutura do espinélio ($x \leq 0,4$) por Fe resultou na superação do problema do acúmulo de S no espinélio da solução sólida, diminuindo a temperatura de redução. S tende a acumular muito rapidamente na amostra sem Fe. Os espinélios de solução sólida mista de Fe impregnados com Ce ou $\text{Ce/MgO.MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, apresentou uma função de SO_x ainda melhor com excelente estabilidade hidrotérmica.

Tabela 3 - Temperatura de redução crítica³⁸

Catalisador	Temperatura mínima de redução °C
V/Ce/MgO.MgAl ₂ O ₄	570
MgAl _{1,6} Fe _{0,4} O ₄	440
MgO.MgAl _{1,6} Fe _{0,4} O ₄	455
Ce/MgO.MgAl ₂ O ₄	640
Ce/MgAl ₂ O ₄	620
Ce/MgO	660

Cantú et al.⁴⁸ estudando sistema similar observaram que a adição de Ce a compostos tipo HTC contendo Mg, Al e Fe favorece a obtenção de aditivos com maior eficiência.

➤ **Ce e Cu**

Corma et al.²⁷ mostraram que a incorporação de CuO junto com CeO₂ a hidrotalcitas melhorou tanto a capacidade de oxidação do SO₂ quanto a de regeneração do aditivo. As hidrotalcitas foram preparadas pelo método de coprecipitação a partir dos nitratos de Al e Mg sendo adicionados NaOH e Na₂CO₃ mantendo-se o pH em 13 para

diferentes razões Mg/Al. O gel resultante foi envelhecido a 80°C por 18 h, filtrado e lavado. Em seguida deu-se a impregnação do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ para 5% CeO_2 e calcinação a 750 °C para se obter os óxidos mistos. Vários metais de transição foram impregnados em seguida (Co, Ni, Cu, Fe, Zn e Cr) de tal modo a se obter 1% dos óxidos. Preparou-se também HTC com Cu na etapa de precipitação. A capacidade de captura de SO_x foi feita em reator de leito fixo passando corrente com 1 400 ppm SO_2 e 3% O_2 a 750°C com analisador de IV em linha. A etapa de adsorção foi feita até que a concentração de SO_2 na saída do reator fosse 700 ppm, ou seja, metade da de entrada. A capacidade de regeneração foi determinada com fluxo de H_2 (100%) a 530 °C por 2 h e determinada pela relação entre a quantidade adsorvida dividida pela quantidade adsorvida na etapa inicial. As etapas de adsorção e dessorção foram repetidas para se avaliar a estabilidade dos aditivos. O desempenho dos aditivos é mostrado na Figura 8. Como se nota, com o aumento do teor de Mg aumenta adsorção de SO_2 , acompanhando a basicidade do catalisador, mas piora a regenerabilidade. A adição dos metais de transição V, Cu e Fe não afetou a adsorção inicial, porém aumentou a regenerabilidade dos catalisadores, em função provavelmente de estarem catalisando a redução do sulfato adsorvido. Segundo Trovarelli⁶ o papel principal do óxido metálico é fornecer hidrogênio ativo dos hidrocarbonetos nas condições típicas de FCC, facilitando a quebra da ligação C-H. A etapa determinante da velocidade de reação de redução do sulfato adsorvido é a reação direta entre sulfato e hidrocarbonetos para dar H_2S . Devido a sabidos problemas de Fe e V poderem causar desativação do catalisador e reações de desidrogenação em FCC o Cu foi considerado o mais adequado. A estabilidade hidrotérmica foi confirmada pelo pré-tratamento junto com um catalisador de FCC típico a 750 °C com 100% vapor de água por 8h.

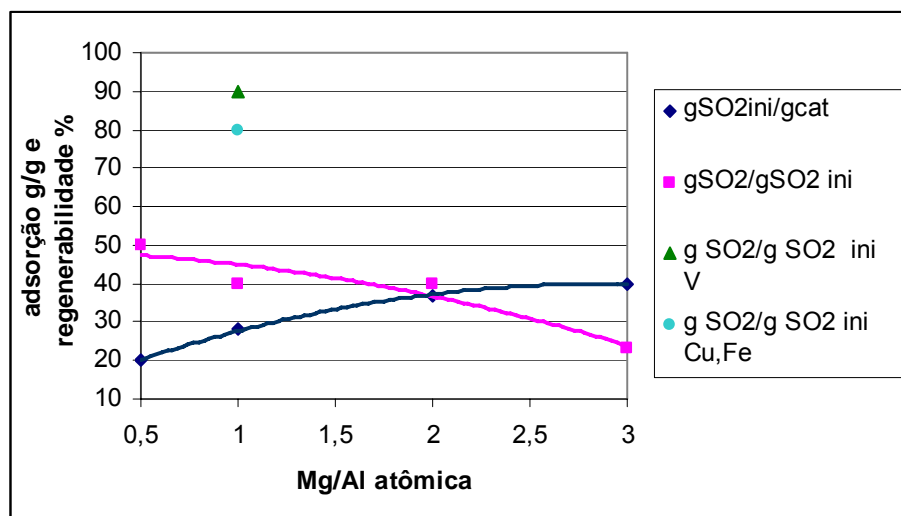
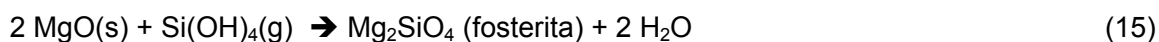


Figura 8 - Efeito da composição da CeHTC e impregnação de V, Cu e Fe na adsorção e dessorção de SO₂²⁷

2.1.1.2.3 – VENENOS DE ADITIVOS SO_x

Aditivos SO_x, de um modo geral, podem ser desativados por SiO₂. A migração de SiO₂ do catalisador principalmente para a superfície dos aditivos, bloqueia o acesso aos sítios ativos pela formação de silicato do metal do aditivo¹. A reação a seguir ilustra o caso onde o aditivo contém MgO:



Embora Si(OH)₄ não seja volátil a baixas temperaturas e polimerize rapidamente quando aquecida, a elevadas temperatura e pressão na presença de água tem sua solubilidade aumentada e pode existir em equilíbrio com a fase gasosa no vapor de água. A presença de Si em aditivo já foi constatada. A amostragem de aditivo usado à base de espinélio de Mg e Al de unidade industrial revelou a presença de Si no aditivo³⁸. Por análise superficial do aditivo, também se constatou transferência de Si do catalisador para o aditivo, uma vez que a razão superficial Si/Mg aumenta^{49,50}. Além do tipo do aditivo influenciar, a tecnologia de produção do catalisador de FCC também influencia, uma vez que se pode ter catalisador com menor teor de SiO₂, usando ligante à base de Al, por exemplo, ou se pode ter espécies SiO₂, presentes nos seus componentes, mais ou menos móveis. A migração de Si do catalisador⁴⁹ ocorre quando o aditivo é submetido às

condições do regenerador principalmente na presença de catalisador virgem, onde as espécies de Si presentes estão mais reativas. No entanto, como no inventário a maior quantidade de catalisador já se trata de catalisador de equilíbrio, a desativação por migração de Si, no caso real, pode ser menos pronunciada.

Outra causa da desativação é por formação de sulfatos que não desorvem no reator, seja por formarem compostos estáveis seja por ter-se temperatura e/ou tempo insuficiente de dessorção, e que, portanto não permite a restauração completa dos sítios de adsorção. Assim é que, bases fortes, como CaO, BaO, SrO, e os óxidos de metais alcalinos, formam compostos altamente estáveis que não são redutíveis nas condições do riser. Tais materiais não são úteis para a transferência de SOx. Os óxidos básicos que formam sulfato menos estável, como MgO e La₂O₃ são mais adequados ¹.

2.1.1.2.4– ADITIVOS SOx EM GERAL

Na Figura 9 se apresentam os elementos dentro da tabela periódica que foram publicados com função de oxidação e redução em cor vermelha, com função de armazenamento de SOx na cor azul, com função de oxidação e redução e também de armazenamento na cor verde e que pode envenenar o aditivo SOx com sombra cinza.

IA																	O
H	IIA	Elementos de Transição										III A	IV A	V A	VIA	VII A	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd												

Figura 9 - Localização de elementos na tabela periódica com função em aditivos SOx em FCC

2.1.2 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE CO

Os aditivos de redução de CO ou promotores de combustão têm como função transformar C e CO em CO₂ no regenerador. Além de atender a uma questão ambiental, que limita a emissão de CO em 500 ppm, o promotor de combustão visa reduzir o *after burn*, ou seja, a pós queima do CO a CO₂. Tal queima é altamente exotérmica e pode

ocorrer na fase diluída do catalisador, nos ciclones ou nas linhas do gás de combustão, podendo causar danos significativos aos equipamentos. Deseja-se que a transformação do C do coque a CO₂ seja, de preferência, realizada na fase densa do regenerador, uma vez que todo o calor gerado será carregado pelo catalisador para o reator. Normalmente usado na proporção de 0,1 a 1,5% do peso do catalisador para unidades que operam no regime de combustão total e de 0,1 a 0,5% para unidades que operam em combustão parcial ⁵¹.

2.1.2.1 – MECANISMOS DE REAÇÃO

No regenerador, o carbono do coque, presente no catalisador gasto, é queimado na presença de O₂ do ar para produzir CO e CO₂ de acordo com as reações abaixo:



Em geral, na ausência de promotor de combustão para até 1% de excesso de O₂ o valor da relação CO₂/CO é cerca de 1, ou seja, metade do C queimado está na forma de CO ^{1,52}. Isto representa aproximadamente concentrações similares de CO e CO₂ na saída do regenerador da ordem de 10 a 12%. Apesar da velocidade de oxidação do CO ser maior que a velocidade de queima do C, CO passa muito menos tempo no regenerador que o catalisador coqueado. O tempo de residência do catalisador coqueado é da ordem de minutos, enquanto que o tempo de residência do CO é da ordem de segundos. O calor de combustão produzido pela oxidação do CO é 2,6 vezes maior que o calor produzido para sua formação, ou seja, cerca de 70% do calor gerado pela combustão completa do C a CO₂ é devido à combustão do CO. Assim sendo, por questões ambientais e de aproveitamento de energia o gás de combustão efluente do regenerador operando em combustão parcial passa, antes de ser emitido para atmosfera, por uma caldeira onde será feita a oxidação completa do CO a CO₂ com ar. A combustão completa do CO pode ser obtida no regenerador através de um projeto apropriado e operação do regenerador ou uso de catalisador de oxidação, também referido como promotor de combustão. Em unidade de regeneração de laboratório em leito fluidizado e com alimentação de catalisador coqueado e remoção de catalisador regenerado ¹⁸ foram realizados testes mostrando o efeito da concentração de O₂ e da temperatura na composição dos gases de

combustão. Os produtos da combustão são mostrados na Tabela 4. Como se pode observar, com o aumento da concentração de O₂ aumenta a conversão de CO a CO₂.

Tabela 4 - Efeito do excesso de O₂ na combustão do coque¹⁸

O ₂ %	CO Ncm ³ /gcat	CO ₂ Ncm ³ /gcat	CO ₂ /CO
0,2	10	4	0,4
1,1	4	17	4,3

Na Figura 10 é mostrada a influência da temperatura de regeneração em função da presença ou não de 0,5% de promotor de combustão à base de Pt para 1,1% de excesso de O₂. Como se pode notar, o aumento da temperatura aumenta a oxidação do CO e também a formação de NO, muito provavelmente por existir menos CO para reduzi-lo. O promotor de combustão favorece a oxidação do CO e aumenta radicalmente a emissão de NO, provavelmente devido à oxidação dos compostos intermediários (HCN e NH₃) e redução dos compostos redutores no regenerador. A variação da temperatura na faixa de 700 a 715°C parece exercer pouca influência no desempenho do promotor de combustão nas emissões.

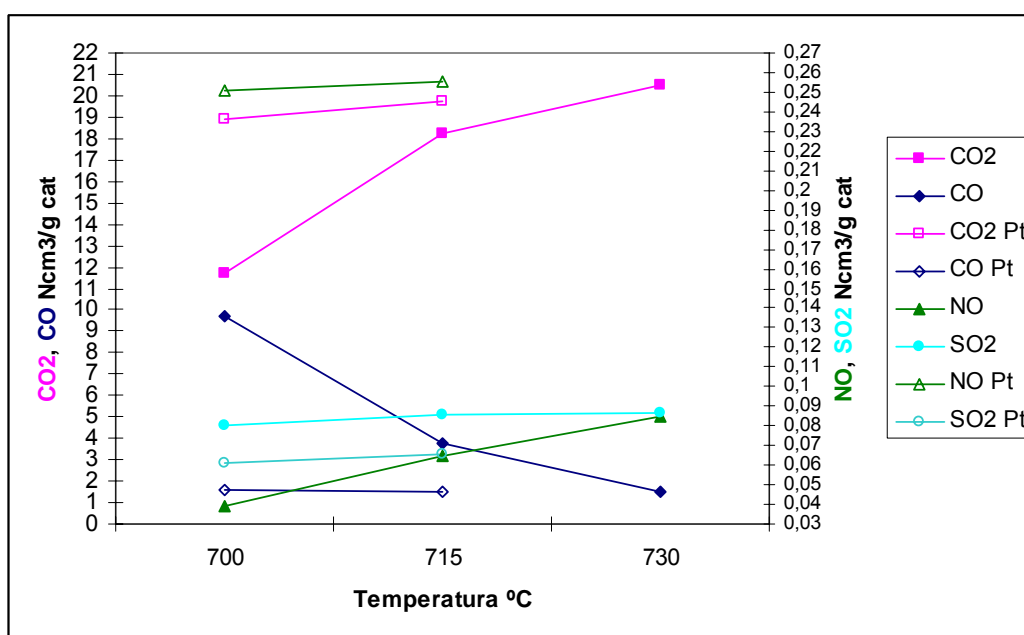


Figura 10 - Efeito da temperatura e promotor de oxidação na concentração dos gases de combustão¹⁸

A química da oxidação do CO já foi bastante estudada, particularmente para catalisadores automotivos de exaustão, no entanto, a cinética e mecanismo nas condições de alta temperatura do regenerador de FCC ainda não foram suficientemente estudados¹.

2.1.2.2 – TIPOS DE ADITIVOS DE REDUÇÃO DE CO

2.1.2.2.1 – PROMOTORES DE COMBUSTÃO CONVENCIONAIS

Os aditivos para redução de CO em condições de FCC ou similares citados na literatura podem ser agrupados de acordo com a posição na tabela periódica:

➤ **Período 4: Cr₂O₃, CuO, NiO, Fe₂O₃, MnO, e CuCr₂O₄**

A primeira patente para promotor de combustão foi publicada em 1953 propondo a adição de 0,1 a 1% Cr₂O₃ ao catalisador de FCC, ainda amorfo na época⁵³. Catalisador foi preparado a partir de um hidrogel com 7% Al₂O₃-92,9% SiO₂ e diferentes quantidades de Cr(NO₃)₃. Os catalisadores foram avaliados em unidade com reação e regeneração contínuas. A razão molar CO₂/CO para o catalisador sem Cr foi de 1,15 e com 1% de Cr₂O₃ 2,1. Devido à alta atividade de desidrogenação do Cr, o máximo permitido é de 1% no catalisador. Acima deste teor a formação excessiva de coque se torna um fator importante.

Patente da Mobil Oil⁵⁴ propõe que estes óxidos sejam depositados em partículas de maior tamanho (aproximadamente 0,5 cm) de Al₂O₃ ficando retidas no regenerador sem passarem pelo reator. Não há, no entanto, exemplos ou teores dos óxidos reivindicados.

Patente da Chevron⁵⁵ reivindica o uso de 0,05 a 10% de La e/ou 0,05 a 4% de Fe impregnados sobre suporte, normalmente o próprio catalisador. O catalisador modificado não causa aumento de H₂ ou coque, aumenta a taxa de queima do coque do catalisador e o teor final de coque além de aumentar a razão molar CO₂/CO do gás de combustão. No entanto, os exemplos são mais de queima do coque a 600 °C em ar por 4 h, e a razão CO₂/CO tem pequeno aumento da referência, passando de 1,5 a 2,0 ou de 2,0 a 4,0.

➤ **Grupo VIII período 5 e 6 (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru) e Re**

Patente da Mobil Oil de 1978⁵⁶ reivindicou o uso dos metais do grupo VIII período 5 e 6 e Re como promotores de combustão incorporados ao catalisador. Sais como nitratos e cloretos dos metais foram impregnados nas zeólitas, que foram depois incorporadas a um catalisador, ou diretamente em catalisadores típicos de FCC, na faixa de 0,5 a 10 ppm. Os catalisadores foram inicialmente avaliados no craqueamento de gasóleo, para se observar conversão e rendimentos e em seguida, os catalisadores coqueados, provenientes do teste anterior, foram submetidos à regeneração a 542 °C com fluxo de ar por 8 minutos. O gás foi coletado e analisado. Na Figura 11 é mostrada a atividade de oxidação CO₂/CO relativa. Como se observa, a atividade aumenta com o teor de metal e a seqüência decrescente de atividade é: Ir ~ Pt > Pd ~ Rh ~ Ru > Os. A atividade do Re se situa entre as do Ru e Os. Ir e Pt são os mais ativos, mas devido a Pt ser mais barato e disponível que o Ir, ela continua sendo usada amplamente até hoje, depois de quase 30 anos.

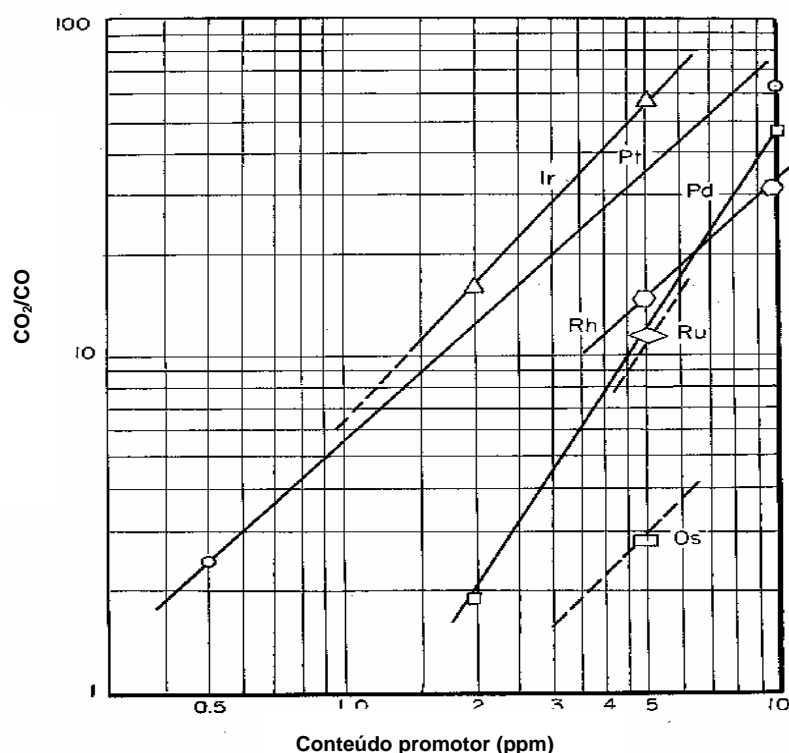


Figura 11 - Atividade de oxidação relativa na regeneração de catalisador gasto a 542 °C⁵⁶

Para comparação, sais de Cr, Mn e Ni também foram impregnados a um catalisador base. Pt com teor de 1,0 ppm apresentou atividade de oxidação muito superior

além de não alterar conversão e rendimentos dos produtos. A presença de 1% de Cr_2O_3 ou Mn_2O_3 causou perda significativa de conversão e pouca conversão de CO e a presença de 1000 ppm de Ni provocou aumento de H_2 e coque e pouca atividade de oxidação.

Outra patente da Mobil Oil ⁵⁷ propõe a impregnação destes mesmos metais nobres sobre um suporte independente do catalisador. A conversão de CO com o tempo a 650°C em ar foi estudada mantendo-se o teor de Pt do inventário constante em 5 ppm. Como mostrado na Figura 12, catalisadores com 50, 100 e 200 ppm de Pt foram misturados com catalisador sem Pt e testados. A comparação da conversão de CO com o tempo mostrou que a concentração do metal nobre em uma partícula favorece mais a conversão do CO que a diluição em todo o catalisador. A partícula contendo 200 ppm teve o melhor desempenho. Sugerem a impregnação dos metais em material inerte como caulim.

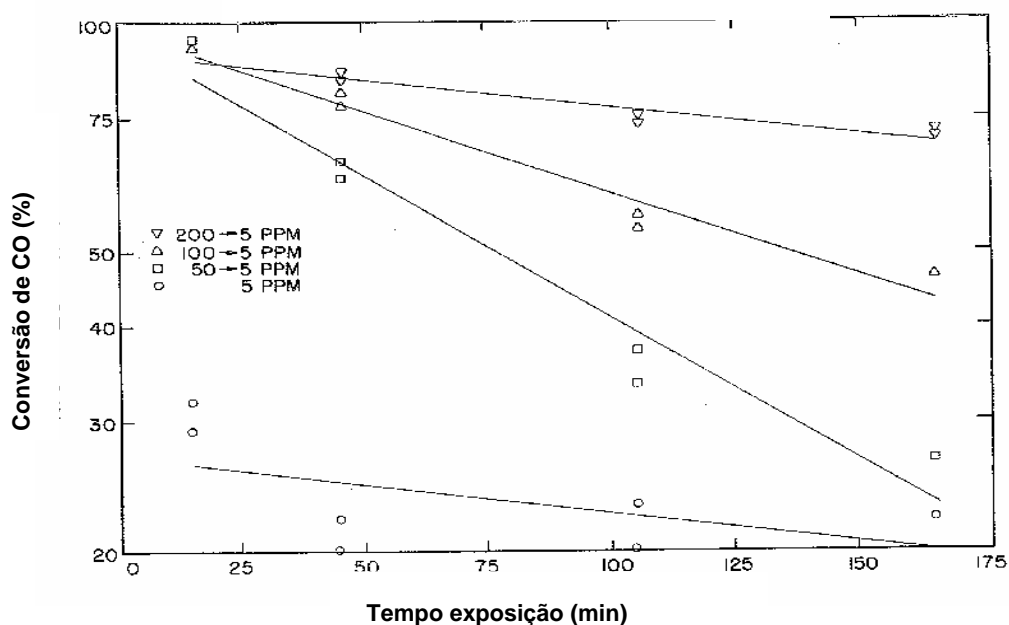


Figura 12 - Conversão de CO para 5 ppm de Pt no inventário de catalisador ⁵⁷

Há patentes ⁵¹ que propõem o uso de Al_2O_3 modificada com terras raras como suporte. Sugerem que uma melhor dispersão e estabilidade do metal nobre pode ser obtida modificando a Al_2O_3 com 4 a 8% de CeO_2 e 4 a 8% de La_2O_3 . Propõem ainda que o Ce, por possuir propriedade redox, possa atuar como armazenador de O_2 dando uma maior concentração superficial do O_2 sobre o aditivo e, portanto, maior taxa de combustão

do CO. A Al_2O_3 é impregnada com sais de Ce e La e em seguida calcinada, vindo em seguida a impregnação da Pt na faixa de 500 ppm. A conversão de CO foi medida a 593°C em reator de leito fluidizado com analisador de infravermelho em linha. A conversão para 1 ppm de Pt em 4% Ce- % La/ Al_2O_3 foi cerca de 90%. A pré redução dos aditivos não afetou a atividade de oxidação. Observaram que Al_2O_3 com Ce e La na ausência de Pt não tem atividade de oxidação.

Trabalho de Carvalho et al⁵⁸ mostrou que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada com 15% de CeO_2 não aumentou a conversão de CO em aditivo com 600 ppm de Pd. O suporte de Al_2O_3 foi impregnado no ponto úmido com $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, calcinado a 550°C e em seguida impregnado com PdCl_2 e novamente calcinado a 550°C . Aditivos (na proporção de 0,4%) foram testados misturados com catalisador de FCC de equilíbrio em corrente com 20% de CO e 20% de O_2 na faixa de temperatura de 200 a 700°C . Sugeriram que o efeito ligeiramente negativo do CeO_2 foi devido à formação de espécies inadequadas de Ce. Este trabalho também mostra que aditivo com Pd, virgem ou após desativação hidrotérmica ($760^\circ\text{C}/6\text{h}/100\%$ vapor), apresentou maior poder de oxidação que Pt.

Em catalisadores automotivos⁵⁹ Pt ou Pd (500 ppm) combinados com CeO_2 (10-30%), pela sua capacidade de armazenamento de O_2 , promovem satisfatória oxidação do CO.

2.1.2.2.2 – PROMOTORES DE COMBUSTÃO PARA BAIXO NOx

Existem também aditivos promotores de combustão que causam menor aumento da emissão de NOx. São constituídos por metais de transição, só ou combinados, e podem ser agrupados por elementos:

➤ **Pt modificada**

Aditivos à base de Pt quando submetidos a tratamento térmico ($760 - 1100^\circ\text{C}$) com vapor de água são parcialmente desativados hidrotérmicamente e formam menor quantidade de NOx⁶⁰. Aditivo com 2000 ppm de Pt sobre Al_2O_3 , virgem e tratado termicamente, foi testado junto com catalisador de FCC convencional em planta piloto com reação e regeneração contínuas. A emissão de NOx é mostrada na Figura 13. Como se pode observar, para a mesma razão CO/ CO_2 a emissão de NOx foi bem menor do aditivo tratado. Segundo os autores o tratamento resulta numa pequena perda de atividade de oxidação, mas numa grande perda de atividade para produzir NOx. Embora

não sugiram nenhum mecanismo de desativação, acredita-se que o mesmo possa ocorrer por sinterização e aglomeração do metal nobre à alta temperatura e pressão parcial de água.

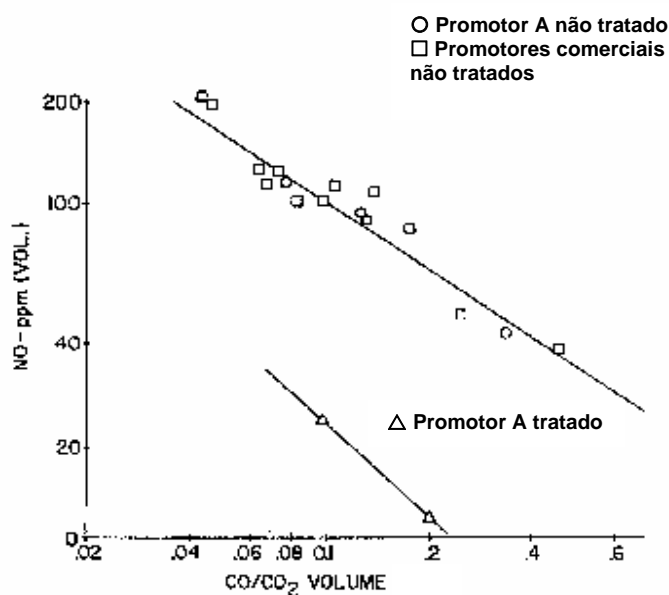


Figura 13 - Emissão de NO com promotor de combustão tratado e não hidrotermicamente ⁶⁰

Aditivos à base de Pt podem também ser envenenados com metais do grupo IV e V A nos períodos 4, 5 e 6 como Pb, Sb, As, Sn ou Bi ⁶¹ promovendo diminuição da formação de NOx sem afetar significativamente a atividade de combustão do CO. A patente não tem exemplos ou a quantidade dos venenos metálicos a ser acrescentada.

Aditivos à base de Pt (2000 ppm) quando modificados impregnando-se Ir ou Rh (200 ppm) propiciaram uma menor formação de NOx ⁶². Tal aditivo foi misturado na proporção de 1% com um catalisador de FCC coqueado (gasto) e submetido a teste de regeneração em reator de leito fixo a 677°C com fluxo de ar. O gás efluente foi analisado por cromatografia sendo a determinação do NO em linha e do CO e CO₂ após a coleta de todo o efluente. Verificou-se para a mesma conversão de CO (97%), cerca de 27% a menos de formação de NOx.

Aditivos à base Pt ou Pd (200 a 500 ppm) impregnados em Al₂O₃ pré modificada com CuO (0,5 a 2%) e/ou CeO₂ (10 a 18%) foram descritos em patente americana com o

fim de reduzir a emissão de NOx ⁶³. Inicialmente se incorporou o Ce, seguido de secagem e calcinação, em seguida o CuO também seguido de secagem e calcinação e numa terceira etapa se impregnou o metal nobre. Com tal seqüência de incorporações o metal nobre se concentrou mais na parte interna e os outros metais mais na parte externa da partícula do aditivo. Em teste em laboratório de oxidação de CO e regeneração de catalisador gasto mostrou-se que os aditivos à base de Pt ou Pd suportados em Al₂O₃ pré modificada com CuO e CeO₂ apresentaram atividades equivalentes de oxidação de CO com 17 a 25% menos emissão de NO que promotor convencional à base de Pt.

➤ **Ir**

Ir (0,05 a 1%) foi impregnado (ponto úmido) sobre diferentes suportes seguido de calcinação a 700 °C ⁶⁴. Os aditivos foram testados em experimentos de regeneração com corrente de 2% de O₂ em N₂ em leito fluidizado a 700°C misturando-os ao catalisador gasto (coqueado) na proporção de 1%. Os aditivos mais promissores também foram avaliados em planta piloto de FCC que opera em combustão total e regeneração contínua. O aumento do teor de Ir de 0,1 a 1,0% em Al₂O₃ aumentou a oxidação do CO, e também a formação de NOx, embora neste caso, menos que o promotor convencional à base de Pt. A combinação de Ir com 10 ou 20% de Ce aumentou a oxidação do CO não interferindo no NOx. Testes na unidade piloto mostraram pequeno aumento de emissão de CO com o uso de 0,5 a 1% de aditivos com 0,05 a 0,1% de Ir depositado sobre Al₂O₃ tipo Catapal e também uma redução de cerca de 20 a 70% de emissão de NO com relação ao catalisador com aditivo convencional à base de Pt.

➤ **Pd modificado**

Promotor de combustão tendo Pd em combinação com Ru ⁶⁵ apresentaram bom poder de oxidação com menor emissão de NOx tendo ainda a vantagem de capturar óxidos de enxofre emitidos durante a regeneração. Os metais foram impregnados em α -Al₂O₃ sequencialmente tendo calcinação intermediária de 550 °C. Os aditivos foram avaliados em planta piloto com reação e regeneração contínuas misturados com catalisador de FCC típico. Promotores com Pt e Pd-Ru reduzem CO e aumentam emissão de NOx, no entanto, a emissão de NOx para o promotor com Pd-Ru é 40% menor que a

da Pt. Não existe, no entanto, comparação de aditivo só com Pd. É mostrado em exemplo que a combinação de Ru com Pt não reduz emissão de NOx.

Pd (1000 ppm) combinado com CeO₂ (22%) em suporte à base de SiO₂ (6%) e Al₂O₃ foi descrito na patente americana⁶⁶ como capaz de promover a combustão do CO minimizando a formação de NOx.

➤ Ru

Aditivo constituído de Ru (0,1%) combinado com Ce (10%) depositado por impregnação no ponto úmido sobre Al₂O₃⁶⁷ apresentou um desempenho combinado de oxidação do CO e menor aumento de NOx. Difratogramas são apresentados na Figura 14, mostrando a presença de picos característicos da Al₂O₃, CeO₂ e até RuO₂, apesar de estar presente apenas com 1% em peso.

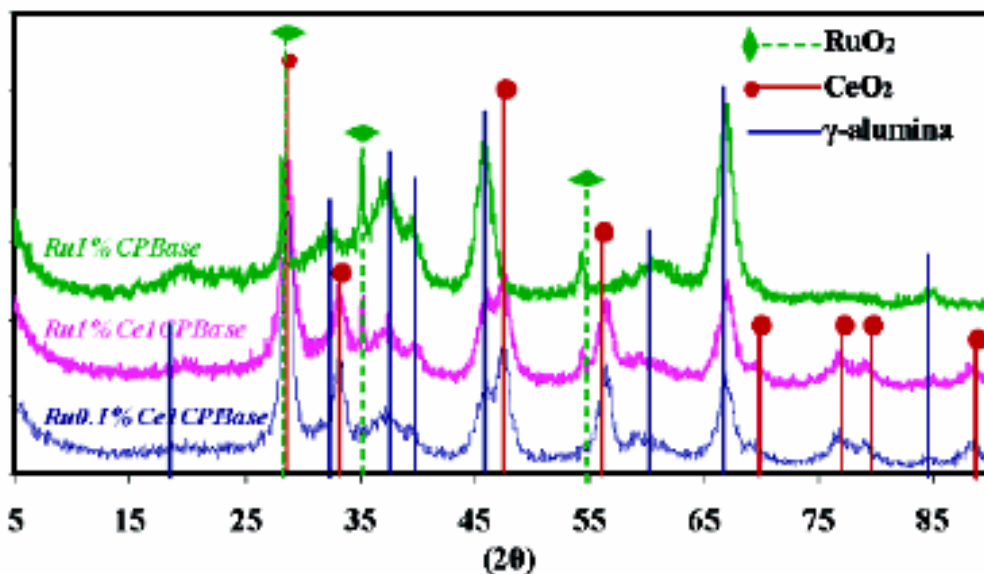


Figura 14 - Difratogramas dos aditivos Ru1%CPBase, Ru1%Ce10%CPBase e Ru0,1%Ce10%BPBase onde CPBase= γ Al₂O₃⁶⁷

Os aditivos foram avaliados em unidade de laboratório durante regeneração de catalisador coqueado (gasto) misturado com 1% dos mesmos em reator de leito fluidizado. Materiais selecionados foram também testados numa unidade piloto completa, que simula o processo de FCC, e que opera em combustão total e regeneração contínua. Observou-se que o aumento de Ru acima de 0,1% melhora a combustão do CO, mas

implica numa maior formação de NO. A combinação do Ru com Ce aumenta a oxidação do CO e não tem efeito no NO. Em geral Ce tem a função de melhorar a capacidade de armazenamento de O₂ além de aumentar a estabilidade térmica e dispersão do metal nobre prevenindo a sinterização das partículas do aditivo. Ru reduzido é a fase ativa, uma vez que submetendo o aditivo a um pré-tratamento redutor com H₂, ocorre aumento da conversão do CO.

➤ Rh

Os aditivos constituídos de Rh (0,01 a 1,5%) depositado sobre Al₂O₃ e espinélio estequiométrico MgO-Al₂O₃¹⁹ apresentaram boa atividade de oxidação com menor emissão de NOx. Testes de regeneração foram feitos misturando-se catalisador coqueado com os aditivos a 700 °C em reator de leito fluidizado com fluxo de O₂ (2%) em N₂. A promoção da Al₂O₃ com Ce não afetou a atividade dos aditivos. Teor de 1000 ppm de Rh no aditivo e 1% de aditivo junto com catalisador deram boa conversão de CO e baixo aumento de NOx, de acordo com o mostrado na Figura 15. Estudos de infravermelho sugerem que a redução de NO pelo CO sobre aditivos Rh/Al₂O₃ ocorre via adsorção dissociativa do NO, formação de espécies isocianato NCO sobre Rh e sua migração para o suporte de Al₂O₃ para finalmente resultar N₂ e CO₂.

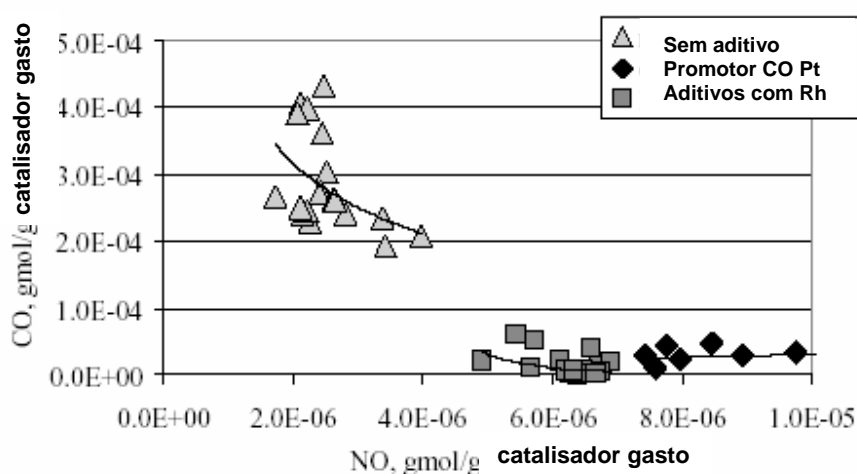


Figura 15 - Correlação entre CO e NO gerados durante experimentos de regeneração¹⁹

➤ **Ag**

Iliopoulou et al.⁶⁸ mostraram que aditivos constituídos de Ag(5%)/Ce(20%) suportados em Al₂O₃ são capazes de oxidar CO gerando baixo NO_x. Uma γ -Al₂O₃ comercial foi impregnada com Ce(NO₃)₃ calcinada a 500 °C e em seguida impregnada com AgNO₃ no ponto úmido sendo após calcinada a 700 °C. Testes de regeneração de catalisador coqueado foram feitos em unidade de laboratório com reator de leito fluidizado a 700 °C com fluxo de O₂ (2%) em N₂ na presença ou não dos aditivos. A presença da fase cristalina de Ag₂O, caracterizada por difração de raios X, foi apontada como a fase ativa para a reação, no entanto, quando o teor de Ag foi aumentado, Ag metálica foi formada levando a um aumento da oxidação de CO e também da formação de NO. Ag apresenta ainda a vantagem de ser estável na presença de H₂O e SO₂, especialmente a altas temperaturas.

➤ **Cu e Ce**

Patente da Universidade de Pequim⁶⁹ reivindica o uso de promotor de combustão sem metal nobre, à base de complexos óxidos com estrutura imperfeita de Ce-Al (2 -10%) e Cu-Al (5-15%) suportados sobre γ -Al₂O₃ com menor emissão de NO_x. Os aditivos foram preparados a partir de nitratos de Ce e Al na presença de ácido cítrico. As soluções complexas foram usadas para impregnar a Al₂O₃ sequencialmente, com calcinação intermediária e final a cerca de 600 °C. As interações entre os dois óxidos complexos fazem que o componente ativo catalítico seja uniformemente disperso e firmemente combinado com o suporte. Foram testados na proporção de 1,7% misturado com Al₂O₃ ou catalisador de FCC de equilíbrio. Os aditivos foram testados virgens e após desativação hidrotérmica (788°C/12h/90% vapor). Foram avaliados em reator de leito fluidizado com CO (5,3%), CO₂ (3,2%) e O₂ (2,9%) a 593 °C com velocidade espacial de 40000/h. Aditivos virgens apresentaram conversão do CO na faixa de 90 a 100% e os desativados na faixa de 25 a 64%. Testes também foram realizados em planta piloto com reação e regeneração contínuas e tendo 0,3% dos aditivos misturados a um catalisador de equilíbrio típico. Resultado mostrou que para praticamente a mesma conversão de CO, o aditivo da patente emitiu 50% a menos de NO_x que o promotor de combustão típico à base de Pt.

2.1.2.2.3 – PROMOTORES DE COMBUSTÃO EM GERAL

Muitos materiais têm sido estudados para redução de emissões de CO em processo de FCC, tanto convencionais quanto para baixo NOx. Na Figura 16 se apresenta a tabela periódica dos elementos químicos com a indicação dos elementos já citados como ativos em FCC. Elementos com cor vermelha são indicados para combustão total ou parcial, em cor azul, apresentando capacidade de oxidação intermediária, são aplicados mais para combustão total com baixa emissão de NOx e também combustão parcial e elementos com sombra cinza são venenos de promotores de combustão. Os elementos do período 4 têm a desvantagem de causar reações indesejáveis de desidrogenação.

	IA	IIA	Elementos de Transição										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	0				
	H	He																					
	Li	Be																					
	Na	Mg																					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
	Fr	Ra	Ac																				

Ce	Pr	Nd
----	----	----

Figura 16 - Elementos coloridos apresentam potencial como promotor de combustão

2.1.3 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE NOx

Os aditivos de redução de emissão de NOx em unidades de FCC têm como função reduzir os compostos de N, oxidados ou não, a N₂ no regenerador. Aditivos de redução de emissão de NOx têm as primeiras patentes publicadas em 1989 e começaram a ser usados comercialmente em meados dos anos 90. São normalmente usados na proporção de 0,1 a 3% do peso do catalisador da unidade.

Os níveis de N nas cargas de FCC variam normalmente de 0,05 a 0,5%. De uma maneira geral cerca de 60% do N da carga se distribui entre os produtos gasosos e líquidos e cerca de 40% vai para o coque. A emissão típica de NOx está na faixa de 50 a 200 ppm em volume³. Na Figura 17 é mostrada uma distribuição típica do N da carga entre os produtos.

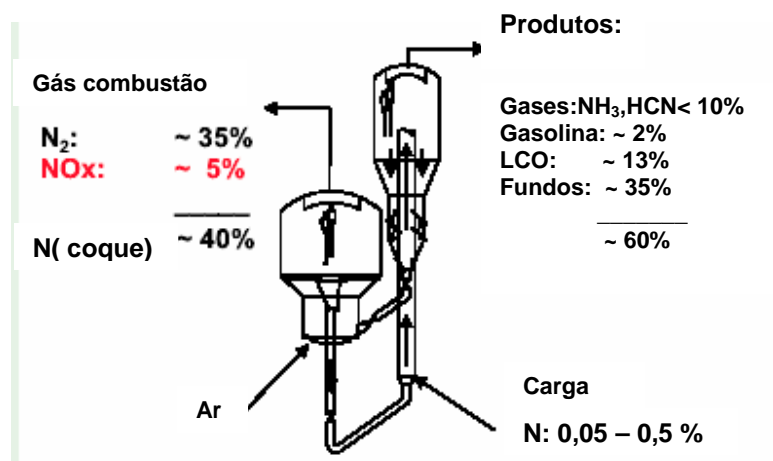


Figura 17 - Distribuição típica do N da carga entre os produtos³⁶

Estima-se que, do total de N no coque, cerca de 70 a 90% seja reduzido a N₂ e cerca de 10 a 30% seja oxidado a NO, o qual se oxida a NO₂ na atmosfera⁷⁰. Estes aditivos reduzem NOx industrialmente na faixa de 10 a 40%. Assim, em unidades que trabalham em combustão total (excesso de O₂) e/ou usam promotor de combustão, há maior emissão de NO do regenerador devido à maior facilidade para oxidação dos compostos precursores do NO e devido à menor quantidade de CO ou C disponíveis, que atuam como agentes redutores. Normalmente, a maior efetividade dos aditivos NOx se dá em unidades com combustão completa, onde a forma oxidada do N é maior. Em unidades de combustão parcial os aditivos NOx também têm compostos que favorecem uma leve oxidação para que compostos oxidados sejam formados e depois reduzidos¹¹.

2.1.3.1 – MECANISMOS DE REAÇÃO

As emissões de NOx¹ podem ser formadas através de três mecanismos: (i) reação do nitrogênio com o oxigênio do ar de combustão (NOx térmico), (ii) oxidação de nitrogênio presente em combustíveis (NOx combustível), e (iii) reação entre radicais livres na chama da combustão (NOx). Contribuições devido ao último mecanismo são muito reduzidas devido às condições do regenerador. Foi especulado que parte do NOx, seria proveniente da oxidação térmica do nitrogênio do ar de combustão. Entretanto cálculos termodinâmicos mostram que a temperatura necessária para formar quantidades apreciáveis de NOx térmico, é muito mais alta que a temperatura de regeneradores comerciais. No equilíbrio, menos de 10 ppm NOx (térmico) é produzido sob as condições de um regenerador típico com 1% excesso de oxigênio e temperaturas entre 730°C e

780°C. Por conseguinte, a contribuição do NOx térmico para o NOx total, observado nos gases de combustão é bastante pequena.

A química de como o nitrogênio presente no coque é convertido a nitrogênio molecular e óxidos de nitrogênio é pouco conhecida. Estudos tipo TPO (oxidação a temperatura programada) em leito fluidizado com catalisador coqueado têm contribuído para este entendimento ⁷¹, como pode ser visto na Figura 18. Com o aumento da temperatura, intermediários se formam e subsequentemente desaparecem a temperaturas mais altas enquanto as reações ocorrem. Várias formas de nitrogênio são observadas como HCN, N₂O e NO (NH₃ e N₂ não são detectados). A espécie de nitrogênio mais abundante é HCN que teve máximo a 666°C e começa a desaparecer a temperaturas mais altas. Comparado com HCN, muito menos N₂O foi detectado com máximo a 704°C. Finalmente, NO aparece a temperaturas ainda mais altas quando a concentração de CO já é mais baixa. No entanto, Roncolatto et al.⁷² observaram com estudos de XPS que C, como CO e/ou CO₂, e N, na forma reduzida e/ou oxidada, são removidos durante a regeneração simultaneamente concordando com resultados apresentados por Dishman et al.², sendo que N é removido a uma taxa ligeiramente menor que C.

O mesmo experimento de TPO foi repetido com uma pequena concentração de promotor de combustão convencional à base de Pt misturada com o catalisador coqueado. Como se pode ver pela Figura 19, neste caso o HCN se forma, mas em quantidades bem inferiores. Neste caso, a espécie dominante é NO, que aparece a temperaturas mais baixas do que quando na ausência do promotor de combustão.

Figura 20 mostra um teste de regeneração de catalisador coqueado em leito fluidizado com fluxo de corrente de 2% de O₂, mas a temperatura fixa de 700 °C, típica de FCC⁷³. Como se observa, CO e CO₂ também são detectados no início da combustão. Para os compostos contendo N, HCN é primeiramente observado e seguido de N₂O. NO também é liberado quando a maioria do CO desaparece.

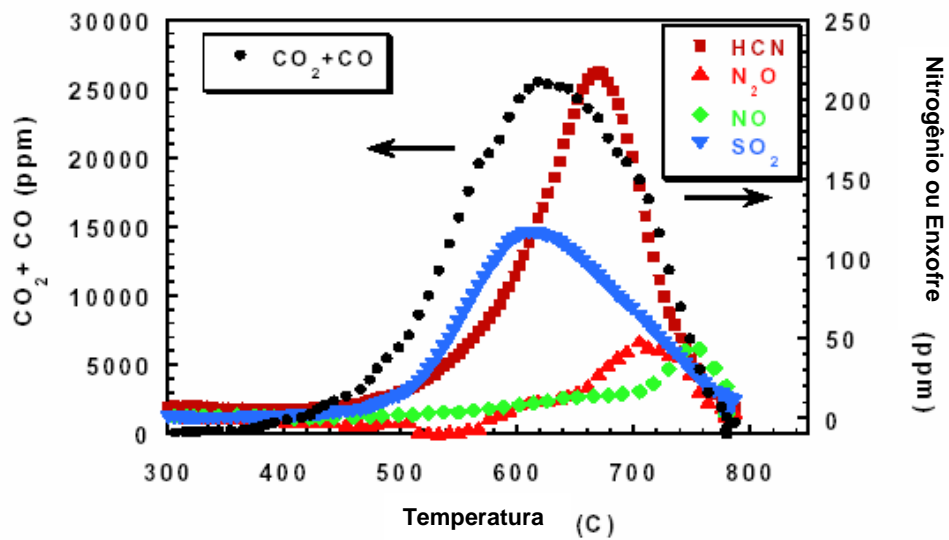


Figura 18 - Regeneração de catalisador de FCC coqueado na ausência de promotor de combustão com o aumento da temperatura⁷¹

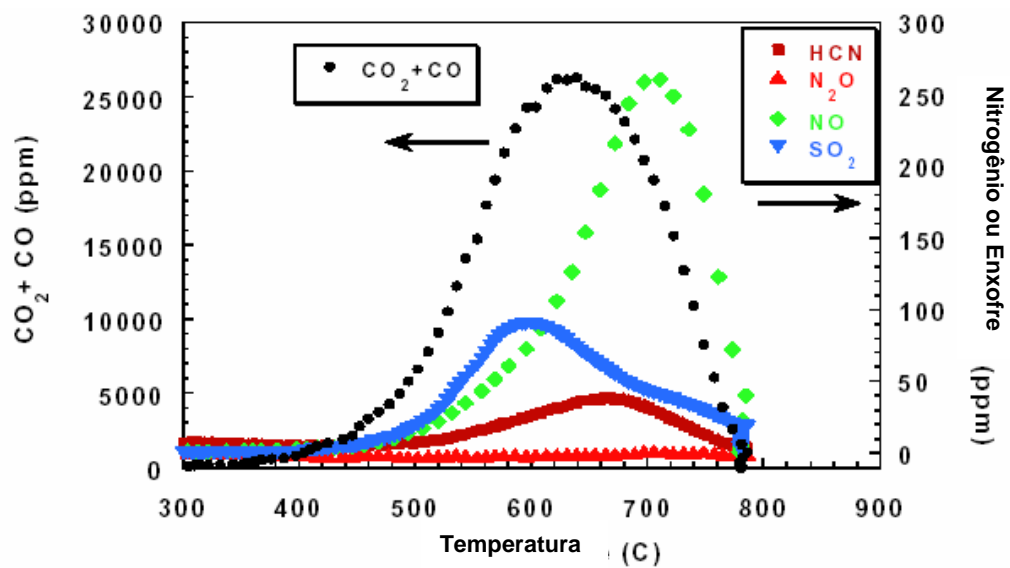


Figura 19 - Regeneração de catalisador de FCC coqueado na presença de promotor de combustão à base de Pt com o aumento da temperatura⁷¹

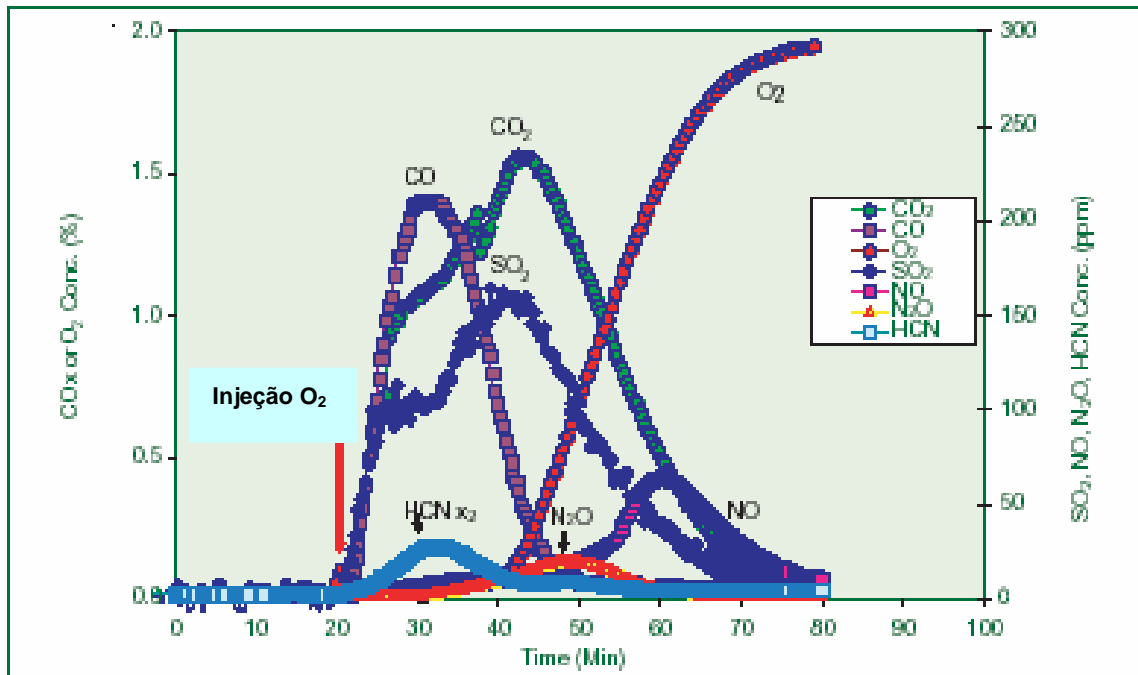


Figura 20 - Regeneração de catalisador de FCC coqueado na ausência de promotor de combustão a 700 °C⁷³

De uma maneira geral, pode-se observar que nitrogênio no coque aparece primeiro no regenerador como HCN ou NH₃ para então reagir e formar N₂ ou NO. Quando NO é formado, ele pode reagir com coque, CO ou outros redutores no regenerador e ser reduzido a N₂. No entanto, quando se usa promotor de combustão à base de Pt ou o excesso de O₂ aumenta, a reação de HCN e outras espécies reduzidas de N para NO aumenta. Além disso, a quantidade de agentes redutores no regenerador diminui. O esquema para esta reação é mostrado na Figura 21 tendo sido adaptado da publicação de Davey⁷¹.

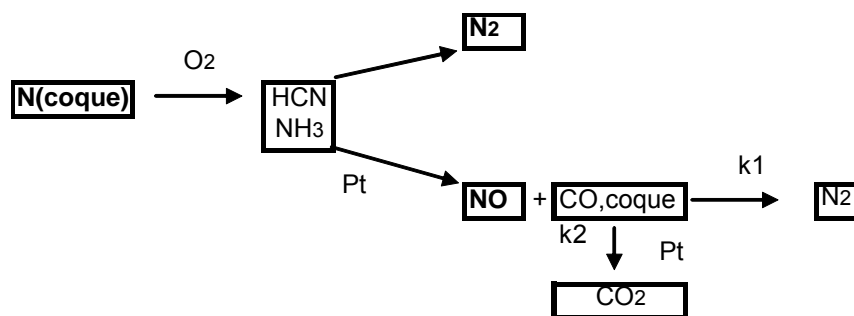


Figura 21 – Esquema de combustão do N contido no coque⁷¹

2.1.3.2 – TIPOS DE ADITIVOS DE REDUÇÃO DE NO_x

2.1.3.2.1 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE NO_x PARA UNIDADES DE COMBUSTÃO TOTAL

Os aditivos para redução de NO_x em condições de FCC ou similares citados na literatura podem ser assim agrupados:

➤ **Grupo IB: Cu puro ou combinado com Ce, Ni ou Co e Ag combinada com Ce**

Patente da Engelhard ⁷⁴ reivindica o uso de aditivo para redução de NO_x em FCC constituído de CuO, AgO ou ZnO (2%) na presença de CeO₂ (10%) e outras terras raras como La₂O₃ (3%) e Pr₂O₃ (2 a 3%) suportados sobre Al₂O₃. Sugerem ser o Cu, Ag ou Zn agentes redutores, e o Ce agente estabilizante. Mediram a capacidade dos aditivos adsorverem NO à temperatura ambiente após redução com H₂ a 538 °C, antes e após desativação hidrotérmica a 822 °C por 4h com atmosfera de 100% vapor. Mostraram terem os aditivos mencionados alta estabilidade hidrotérmica, uma vez que mantiveram retenção de adsorção de NO de cerca de 66%.

Patentes da Grace ^{75,76} propuseram aditivo NO_x composto por CuO ou Ag₂O (0,01 a 5%), CeO₂ (1-50%) devido sua capacidade de armazenamento de O₂, metal alcalino como Na e K ou alcalino-terroso como Mg (1-10%) impregnados sobre suporte óxido ácido, em particular SiO₂-Al₂O₃, com alta área específica. Após a impregnação do composto alcalino e do metal armazenador de O₂ o suporte é calcinado e após a impregnação do Cu ou Ag o aditivo sofre nova calcinação a cerca de 700 °C,

transformando os sais precursores para a forma óxido. Os aditivos na proporção de 0,5 a 5% foram misturados a um catalisador base de FCC e um promotor de combustão (0,3%) e avaliados em unidade piloto de FCC, constituída de reator (riser), retificador e regenerador (combustão total). A emissão de NOx medida do regenerador foi entre 46 e 65% menor que na ausência de aditivo NOx.

Patente da Móbil ⁷⁷ mostra que ao se regenerar catalisador coqueado de FCC a 710°C com corrente de 10% O₂ em N₂ na presença de 0,5% de partícula contendo 25% ZSM-5, com razão molar SiO₂/Al₂O₃ de 26, e 4% Cu, se observou redução na formação de NOx, medido por quimiluminescência, na faixa de 89%. A atividade de redução de NOx foi determinada comparando o sinal de NOx integrado, ao caso base sem aditivo. O sinal de NOx integrado corresponde aproximadamente ao desempenho médio que se esperaria em uma unidade de FCC comercial, operando no estado estacionário.

Patente da Mobil Oil ⁷⁸ reivindica atividade NOx para zeólita MCM-22 (SAR molar de 26) quando trocada com solução aquosa contendo Cu(NO₃)₂, CeNH₄(NO₃)₄ e metóxido de Ti incorporada em uma matriz ou não. Os teores finais de Cu ficam na faixa de 2%, Ce de 1 a 2% e Ti de 5%. Os aditivos foram testados na proporção de 5% na regeneração com O₂ (3%) de catalisador coqueado a 700 °C em reator de leito fixo. O gás efluente foi analisado usando detector de quimiluminescência para quantificar NOx. Os aditivos apresentaram redução de NOx de cerca de 90%, estando virgens, e de 50 a 60%, após pré-tratamento a alta temperatura (760°C/4h/100% vapor).

Patente da PETROBRAS ⁷⁹ mostra o uso de ZSM-5 incorporado a uma matriz porosa à base de SiO₂-Al₂O₃ sendo a partícula então trocada com um metal de transição: Ni ou Co e em seguida por Cu. Autores sugerem ser o Cu o principal metal ativo e os metais de transição Ni e Co, com função de aumento da estabilidade hidrotérmica e redução da desativação causada pelo O₂ e H₂O na reação gasosa ^{80,81}. Cerca de 1% dos aditivos foram então misturados a um catalisador de equilíbrio para teste em unidade piloto de FCC do tipo DCR (Davison Circulation Riser). A carga usada foi gasóleo de vácuo com 19,1 °API, 0,83 % S e 1047 ppm de nitrogênio básico. A temperatura do riser foi de 540°C, do regenerador 700°C com um excesso de O₂ médio de 1,0%. A emissão de NOx sem aditivo esteve na faixa de 80 a 120 ppm. O aditivo com Ni-Cu causou uma redução da emissão de NOx de cerca de 30% enquanto que o de Co-Cu de 45%. Os aditivos se mostraram estáveis à alta temperatura e presença de água, oxigênio e SO₂ por cerca de 20 a 30 ciclos uma vez que a conversão de NOx não se alterou. A adição de até 2% desses ativos ao catalisador base de FCC não afetou significativamente a atividade

ou seletividade do catalisador de FCC. Testes com esses aditivos frescos mostraram potencial adicional de aumento de produção de GLP com redução de gasolina.

Patente da Mobil⁸ mostra que ZSM-5 trocado com Cu (2-4%) incorporado ou não em matriz (75%) pode reduzir a emissão de NO_x. A avaliação dos aditivos foi feita com testes de regeneração de catalisador coqueado com fluxo de 3% de O₂ em reator de leito fluidizado a 700 °C com ou sem aditivos presentes. Em um dos testes catalisador coqueado era continuamente alimentado ao regenerador, enquanto que catalisador regenerado era continuamente retirado do leito para manter um leito constante de aproximadamente 10g. O efluente da reação foi monitorado continuamente usando analisador de quimiluminescência para NO_x, analisador de infravermelho não dispersivo para CO/CO₂ e sensor eletroquímico no estado sólido para O₂. Cerca de 0,1% do aditivo 4,6% Cu/ZSM-5 reduziu NO_x em 60% e CO em 43% e cerca de 1,0% do aditivo reduziu NO_x em 69% e CO em 90%. Exemplos de aditivos com incorporação de Cu em suporte de SiO₂/Al₂O₃ sem ZSM-5 mostraram que não houve atividade de redução de NO_x e os autores concluíram a necessidade da existência da estrutura de ZSM-5 para a efetividade do aditivo. Esta observação pode não ser absolutamente verdadeira para aditivos NO_x em FCC uma vez que a reação de redução de NO_x é tipicamente eletrônica, envolvendo transferência de elétrons e em se tendo Cu, no caso, devidamente disperso, a reação também ocorre.

➤ **Metais de transição: V, Fe e Ni**

Dishman et al.² observaram significativa conversão de NO pelo fluxo de 100 ppm de NO a 720 °C em catalisador gasto de FCC tendo sido Fe (2200 ppm), Ni (5400 ppm) e V (4700 ppm) previamente impregnados.

Roncolatto et al.²⁵ também observaram, após impregnação com 1850 ppm Ni e 2395 ppm V em catalisador de FCC típico virgem e posterior desativação com vapor a 800 °C, cerca de 25% de atividade de redução de NO com CO a 720 °C.

➤ **Terras raras: Ce só ou combinado com Zr**

Zhao et al.²⁸ mostraram que a redução de NO a N₂ pode ocorrer sobre uma partícula de catalisador contendo compostos inorgânicos reduzidos tal como o Ce. A Figura 22 mostra teste realizado em unidade piloto de FCC contínua com reação e

regeneração cíclicas com 0,5% de aditivo NOx à base de Ce sendo adicionado no tempo zero.

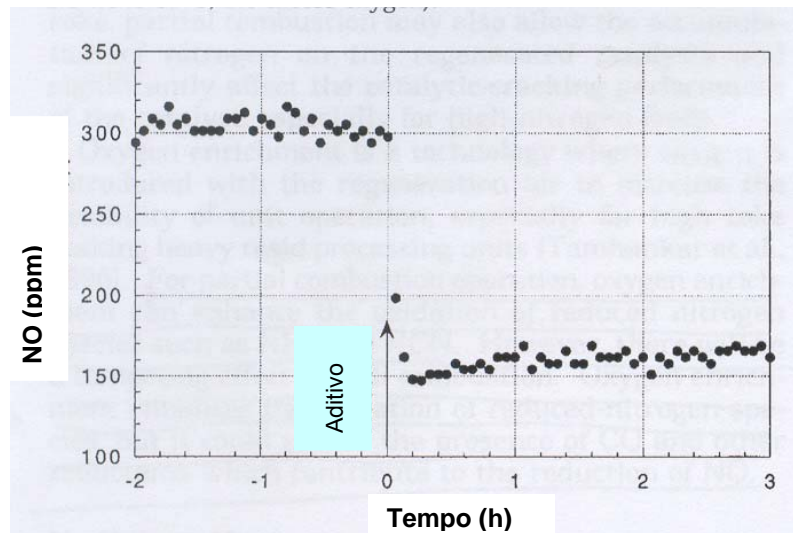
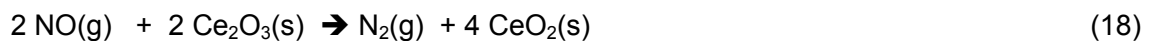


Figura 22 - Teste em unidade piloto de aditivo NOx à base de Ce (1% excesso O₂)²⁸

Um material contendo Ce pode ser reduzido no riser reagindo com um hidrocarboneto em condições de craqueamento e no regenerador servir como um agente para reduzir NO a N₂ de acordo com a reação:



Desta forma o aditivo requer a presença de quantidades substanciais de agentes redutores no regenerador para manter o processo redox do Ce entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺.

Patente da Engelhard ⁸² propõe o uso de aditivo à base de CeO₂ (> 20%)-ZrO₂ (>15%) na presença de cerca de 10-15% de La₂O₃ e/ou Nd₂O₃ e com opcionalmente cerca de 2% de Cu, Ag ou Zn (não constam nos exemplos). Em uma das aplicações suspensão dos óxidos de Ce e Zr foi misturada com caulim (20%) e alumina sol ligante (20%) e secos por aspersão, sendo as micro esferas em seguida calcinadas a 650°C. Os aditivos virgens e após pré-tratamento (766°C/4-8h/100% vapor) foram avaliados pela adsorção de NO medida à temperatura ambiente. Os aditivos tiveram adsorção de NO na

faixa de 25 a 50 x 10⁵ mol/g com retenção de adsorção de cerca de 60%. Exemplos mostraram que CeO₂ ou ZrO₂ isoladamente não são ativos.

Em catalisadores automotivos⁵⁹ o óxido de cério, normalmente numa concentração entre 10 e 30%, devido sua capacidade de armazenamento de O₂, favorece a redução do NO, de acordo com a equação 18 assim como a oxidação do CO.

➤ **Grupo IIB: Zn**

Patentes da Mobil^{77,83} relatam que ao se regenerar catalisador coqueado de FCC a 710°C com corrente de 10% O₂ em N₂ na presença de 5% de compostos de Zn como ZnO e Zn₃(PO₄)₂ ocorreu redução na formação de NOx, medido por quimiluminescência, na faixa de 25 a 40% com relação ao caso base sem aditivo. De acordo com os autores Zn pode ser aspergido ou impregnado no catalisador na proporção de 0,5 a 5% ou em suporte separado que pode ser argila, sílica, sílica-alumina ou alumina na proporção de 2 a 15%.

Patente americana⁸⁴ propôs uso de ZnO (2 a 20%), combinado ou não com Fe₂O₃ (0 a 11%), suportado em zeólita ferrierita (70%) e com ligante à base de Al₂O₃. Os aditivos na proporção de 5% foram misturados a um catalisador típico de FCC e um promotor de combustão (0,25%) e avaliados em unidade piloto de FCC, constituída de reator (riser), retificador e regenerador (combustão total). A emissão de NOx medida do regenerador foi da ordem de 60% menor que na ausência dos aditivos NOx.

➤ **Grupo IIIB: La, Y**

Catalisador coqueado de FCC foi regenerado a 710°C pelo fluxo de corrente de 10% O₂ em N₂ na presença de 0,5% de La₂O₃, Y₂O₃ ou LaTiO₄⁸⁵. Observou-se redução na formação de NOx, medido por quimiluminescência, na faixa de 20 a 40% com relação ao caso base sem aditivo.

➤ **Grupo IVA: C**

Patente da Mobil⁸⁶ mostrou redução da emissão de NOx adicionando partículas carbonáceas como coque esponja, carvão ou catalisador coqueado ao inventário do

catalisador. Os aditivos foram testados em reator de leito fluidizado passando corrente de NO (170 ppm) em catalisador coqueado, mostrando 50% de redução de NOx.

Em complemento outra patente da Mobil⁸⁷ sugere a combinação de material carbonáceo com Bi impregnado em suporte para um efeito mais pronunciado na redução de NOx. A quantidade de Bi no aditivo podendo estar na faixa de 2 a 15% e a do aditivo de Bi na faixa de 0,5 a 5% no inventário. O aditivo NOx à base de Bi não tem efeito passivador de metais contaminantes como Ni e V e tem leve função de desidrogenação que pode ser tolerada pela maioria das unidades existentes de FCC. O aditivo obtido pela impregnação de 10% de Bi sobre catalisador de FCC foi testado em reator de leito fluidizado na proporção de 5% com catalisador coqueado pelo fluxo de NO (250 a 600 ppm) em N₂ a 710°C. A redução de NOx foi cerca de 90% enquanto que na ausência de Bi de cerca de 60%.

Outra patente da Mobil⁸⁸ mostrou redução da emissão de NOx em unidade de FCC em combustão completa pelo aumento de coque no catalisador regenerado para no mínimo 0,2%, sendo que o usual é que seja menor que 0,1%. Redução igual ou maior que 50% do NOx foi demonstrada pelo favorecimento da redução do NO pelo C do coque, ainda presente no catalisador regenerado. Teste foi feito em unidade piloto de FCC contínua, com regenerador e reator. Pequena redução na conversão e no rendimento da gasolina foram observados.

➤ **Grupo VA: Sb e Bi**

Patente da Mobil⁸⁹ requereu o uso de óxidos de Sb impregnados num suporte ou no catalisador de FCC como aditivos para redução de NOx. O teor de Sb no suporte pode variar de 2 a 15% e estar presente numa proporção de 0,5 a 5% no inventário de catalisador, dependendo do teor de N da carga. Sb pode estar na forma de Sb₂O₃, Sb₂O₄ ou Sb₂O₅. O Sb neste aditivo não é volatilizado ou serve como passivador de Ni ou de promotor de combustão à base de Pt. Foi testado um Sb₂O₃ puro (5%) na regeneração de um catalisador coqueado (95%) num reator de leito fluidizado com corrente contendo 10% O₂ a 704 °C. O sinal integrado do NOx, medido por analisador de quimiluminescência, indicou uma redução de 65% quando comparado com o catalisador sem o aditivo.

Patente da Mobil⁷⁷ relatou que ao se regenerar catalisador coqueado de FCC a 710°C com corrente de 10% O₂ em N₂ na presença de 0,5% de compostos de Bi como

BiO, Bi₄Zr₃O₁₂ e Bi₂Ti₂O₇ se observou redução na formação de NO_x, medido por quimiluminescência, na faixa de 40 a 50% com relação ao caso base sem aditivo.

➤ **Combinação de perovsqita tipo (Ce(Mn_{0,8}Cu_{0,2})O₃) suportada em espinelio de Mg e Al contendo ainda componente estabilizante como Cu ou Zn e componente de craqueamento, como a zeólita Y por exemplo⁹⁰**

O material com estrutura tipo perovsqita foi preparado a partir da mistura de carbonato de terras raras, CuO e MnCO₃ seguido de calcinação a 700°C. Tal perovsqita foi então misturada com MgO, H₂O e Al₂O₃ pré-peptizada com ácido fórmico. Em seguida a mistura foi seca e calcinada a 700°C. O teor proposto da perovsqita é de cerca de 25%, o de Cu ou Zn impregnado cerca de 2,5%. Nos testes catalíticos os aditivos mais ativos não apresentaram o componente formador de coque, como a zeólita Y. Catalisador de equilíbrio de FCC e 0,25% de aditivo foram então submetidos a um teste de estabilidade que simula as diferentes etapas do processo de FCC: fluxo de gasóleo com 1% S por 2 minutos a 542°C (simulando etapa de reação), fluxo de vapor de água (90%) em N₂ por 3 minutos a 542 °C (simulando etapa de retificação) e fluxo de ar (90%) em água por 5 minutos a 710 °C (simulando a etapa de regeneração). Este ciclo de etapas foi repetido de 40 a 200 vezes. Os sistemas catalíticos foram testados antes e após o procedimento de envelhecimento na reação de redução do NO (130 ppm) com CO (490 ppm) em reator de leito fluidizado. Os melhores aditivos, com as composições mencionadas acima, frescos ou após envelhecimento, apresentaram redução do NO entre 50 e 70%. Estes resultados mostraram que os aditivos preparados mantiveram a atividade quando submetidos repetidamente a ciclos redox no ambiente hidrotermicamente severo do reator e regenerador de FCC (presença de SO₂ e excesso de ar).

➤ **Zeólitas MCM-36, Ferrierita e outras na ausência de outros metais**

Barth et al.³⁵ propuseram o uso de zeólita tipo MCM-36 para redução de NO_x em FCC. A estrutura da zeólita MCM-36 é composta de camadas de zeólita MCM-22 intercaladas com óxidos mistos de MgO-Al₂O₃, BaO-Al₂O₃, MgO-Al₂O₃-SiO₂ e BaO-Al₂O₃-SiO₂. Este material nano compósito é caracterizado por micro porosidade e acidez na

fase zeolítica e meso porosidade e basicidade nos poros e galerias geradas pelo conjunto de óxidos nos espaços entre camadas. A avaliação de aditivos NOx em FCC não é simples, uma vez que o ambiente do regenerador não é único, ou seja, varia com a região em função da localização das entradas e saídas do catalisador e ar. Assim é que, os autores avaliaram os catalisadores em três condições: reação de NO (1000 ppm), CO (5%) e O₂ (2,5%) considerada representativa da parte inferior da fase densa, perto da entrada de ar pelo distribuidor, reação de NO (600 ppm), CO (1,4%) e O₂ (0,7%) considerada representativa da fase diluída e de algumas regiões pobres em O₂ da fase densa, ambas considerando um regenerador operando em combustão total, e finalmente pela reação de regeneração de catalisador coqueado na presença do aditivo com fluxo de O₂. Tais aditivos foram caracterizados por infravermelho (IV) in situ para investigar as espécies intermediárias formadas durante a redução de NO com CO na presença de O₂. Após a adsorção de 1000 ppm NO na presença de 3% O₂ foram formadas predominantemente espécies nitrato (1552 cm⁻¹) nos nano compósitos, de acordo com o mostrado pela Figura 23.

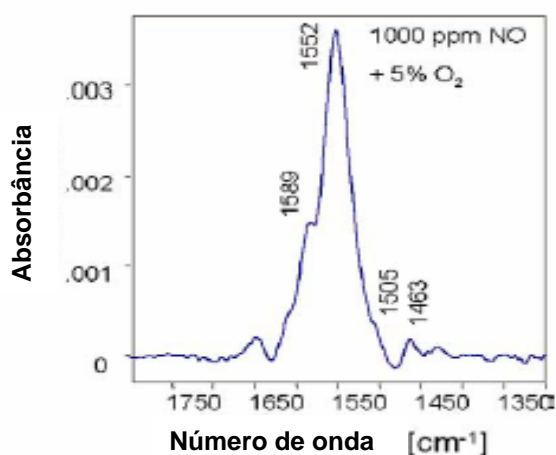


Figura 23 - Diferença do espectro de IV medido após adsorção de 1000 ppm NO e 5% O₂ em MgO-Al₂O₃-MCM-36 (T=200°C)³⁵

Em seguida, a amostra foi equilibrada com 5% CO em He e espectros de IV foram medidos durante aquecimento do catalisador de 200 a 500 °C na presença de CO. A Figura 24 mostra que durante a reação do CO sobre o catalisador a 500 °C as bandas de nitrato e nitrito (1453, 1553, 1563 e 1606 cm⁻¹) diminuem acompanhadas pelo aumento

das intensidades dos picos característicos das espécies de isocianato NCO (2260 cm^{-1}) e N_2O (2227 cm^{-1}).

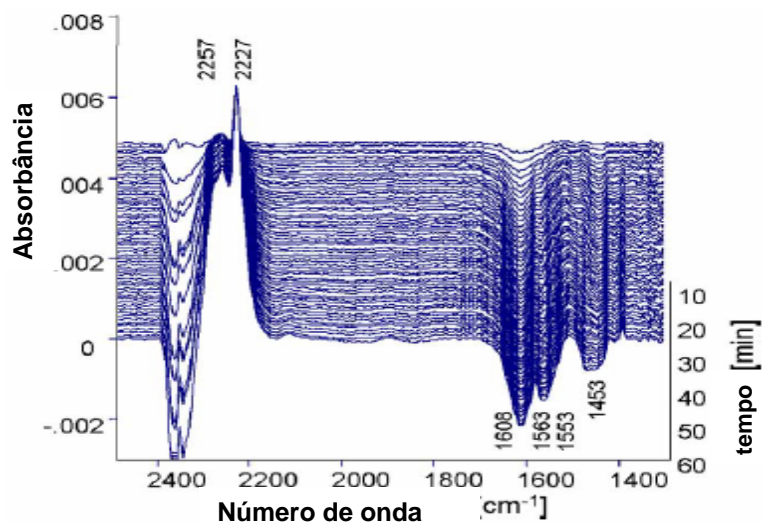


Figura 24 - Diferenças de espectro de IV medidas durante reação de 5% CO em MgO- Al_2O_3 -MCM-36 após exposição do catalisador a 1000 ppm NO e 5% O_2 ($T=500^\circ\text{C}$)³⁵

Segundo os autores, isocianatos de Al e Mg podem estar sendo formados pela reação de espécies nitrito e nitrato com CO. A formação da ligação N-N durante a reação de NO com CO conduzindo a N_2 e CO_2 poderia ser expressa pela reação:



sendo A a representação de átomos de Al e/ou Mg.

Na Figura 25 é mostrado o desempenho dos catalisadores para as duas condições de teste catalítico.

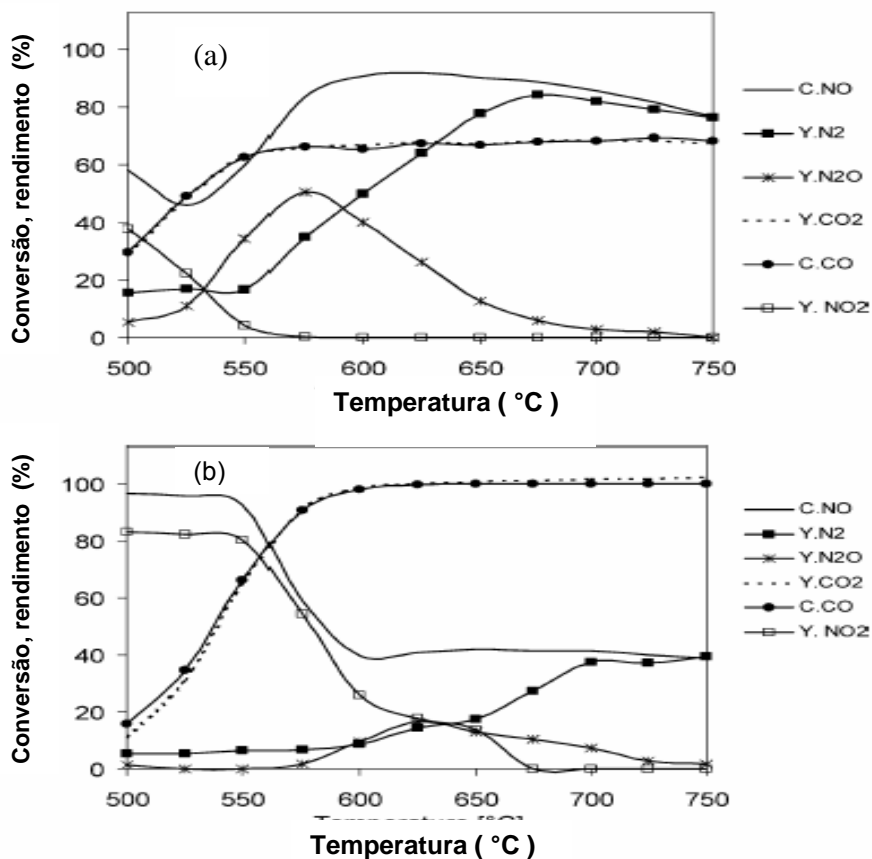


Figura 25 - Redução de NO com CO sobre MgO-Al₂O₃-MCM-36 na condição de baixo O₂ em (a) e alto O₂ em (b)³⁵ sendo C=conversão e Y= rendimento

Como se pode ver na figura 25 (a) (baixo O₂), a redução do NO foi bastante alta na condição de FCC já que a altas concentrações de O₂ inibem a redução de NO com CO uma vez que a reação CO/O₂ é favorecida à custa da reação CO/NO. Na Figura 26 se mostra que em comparação com a zeólita MCM-22 (material precursor) um aumento da atividade foi observado quando os pilares MgO-Al₂O₃ e BaO-Al₂O₃ foram incorporados entre as camadas zeolíticas, sugerindo que os agrupamentos de óxidos mistos sejam os sítios cataliticamente ativos.

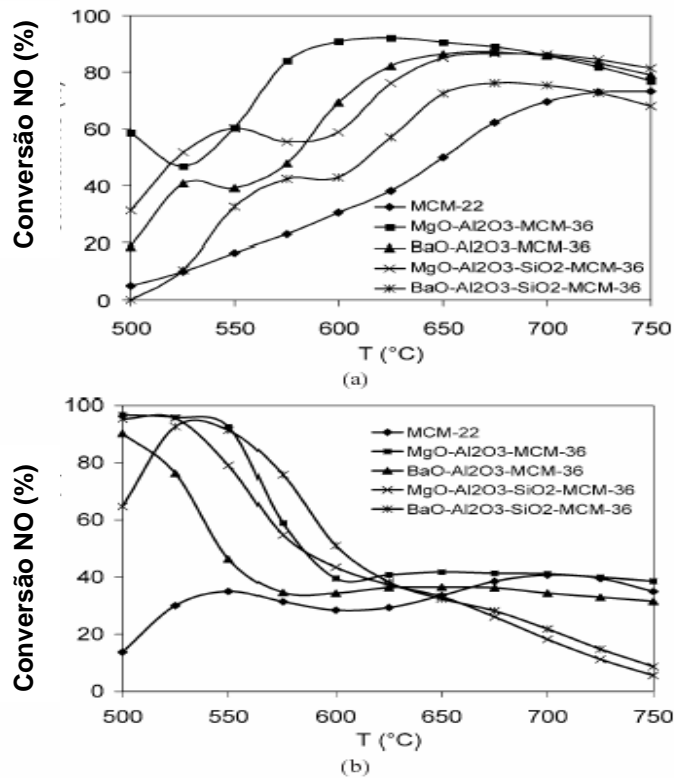


Figura 26 - Conversão de NO sobre MCM-22 e derivados do MCM-36 na condição de baixo O₂ em (a) e alto O₂ em (b)³⁵

No teste de regeneração de catalisador coqueado, com corrente de O₂ em reator de leito fluidizado a 700°C, na presença dos aditivos à base de MCM-36, a conversão do NO, comparada com a do catalisador coqueado puro, variou de 12 a 21%. Valores estes ligeiramente inferiores ao obtido em experimentos de leito fixo com excesso de O₂. Na Figura 27 pode se ver a cinética de formação do CO e NO com a regeneração.

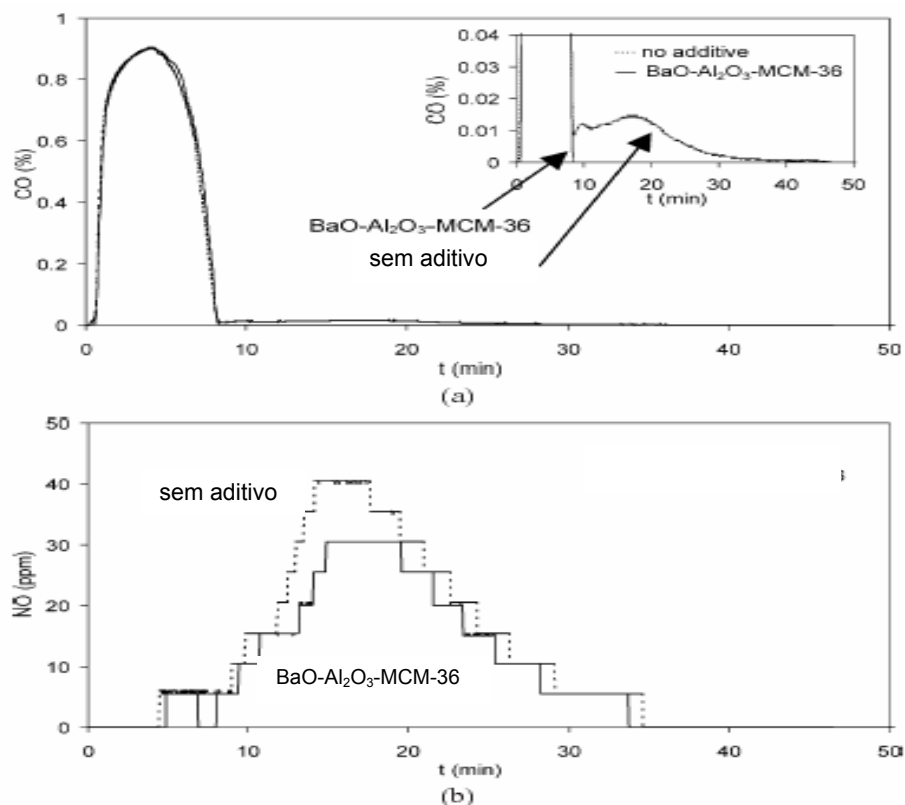
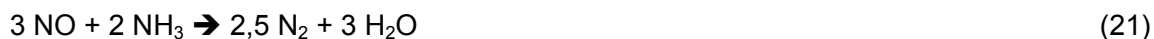


Figura 27 - Formação de CO e NO durante a regeneração oxidativa (2% O₂) de um catalisador coqueado na ausência e presença de 1% de BaO-Al₂O₃-MCM36 em reator de leito fluidizado³⁵

Assim sendo, as conversões relativamente baixas de NO podem ser mais bem explicadas pela concentração significativamente baixa do CO no final do experimento. De qualquer maneira os autores consideram estes materiais promissores e sugerem um mecanismo de reação sobre este tipo de material diferente do usual que normalmente considera transferência de elétrons. Sugerem que durante a regeneração de catalisadores de FCC HCN e NH₃ estejam presentes especialmente nas zonas pobres em O₂ do leito fluidizado e que a temperaturas acima de 700°C HCN se hidrolisa a NH₃ sobre óxidos básicos tais como os óxidos mistos das zeólitas pilarizadas. Tal reação estaria ocorrendo:



que na seqüência reduziria NO sobre sítios ácidos de Bronsted encontrados nas camadas zeolíticas dos compósitos, de acordo com a reação:



Talvez fosse interessante a incorporação de, por exemplo, um metal de transição junto com este material para se avaliar melhor o potencial do mesmo.

Patente da Grace⁹¹ reivindica o uso de zeólita tipo ferrierita para redução de NOx. Os aditivos NOx propostos possuem um teor de zeólita ferrierita (SAR molar de cerca de 20) entre 40 e 75%, sendo o complemento composto por argila e material ligante, à base de Al₂O₃ ou SiO₂. Após a incorporação o aditivo é lavado com sal de NH₄ para abaixar o teor de Na₂O. Os aditivos foram testados em unidade piloto contínua com ciclo de reação e regeneração. A linha base de NOx foi estabelecida pela adição de 0,25% de promotor de combustão ao catalisador de FCC, uma vez que sem promotor a emissão de NOx era cerca de 20 ppm. Com a adição de cerca de 5 a 10% do aditivo NOx, à base de ferrierita, houve uma queda de NOx que variou de 40 a 90%. Com 24 h de reação houve cerca de 75% de retenção da atividade NOx. A combinação de aditivo contendo Ce e Cu sobre Al₂O₃ misturado com o aditivo de ferrierita não exerceu efeito significativo na atividade NOx. Tal patente é bastante interessante, pois, um mecanismo diferente do usual de oxi-redução pode estar ocorrendo para reduzir a emissão de NOx em FCC, já que não existe componente à base de metal de transição.

Patente americana⁹² também propõe o uso de diferentes tipos de zeólitas para redução de emissão de NOx na ausência de metal de transição. Zeólitas foram avaliadas em unidade piloto contínua com ciclo de reação e regeneração com linha base de emissão de NOx obtida com a adição de cerca de 0,25% de promotor de combustão típico à base de Pt. A unidade foi operada na condição de combustão total e temperatura do regenerador de 750 C. De cada um dos aditivos se adicionou 10% em peso com relação ao peso do total de catalisador presente. As seguintes reduções de NOx foram obtidas: MCM-49 60%, Beta 62%, mordenita 35%, zeólita tipo L 22% e MCM-56 28%.

2.1.3.2.2 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE NOx PARA UNIDADES DE COMBUSTÃO PARCIAL

Quando uma unidade opera em regime de combustão parcial o gás de combustão contém uma quantidade apreciável de NH₃ e HCN que, se alimentado à caldeira de CO, vai gerar NOx durante a oxidação do CO a CO₂⁹³. Aditivos NOx que operam nesta

condição visam remover NH_3 e HCN transformando-os em N_2 no regenerador para evitar a formação de NO_x na caldeira de CO ⁹.

Patentes da Grace dão como exemplo o uso de Pt (350 a 700 ppm) ou Pd (1000 ppm)⁹⁴, Pt (300 ppm) e/ou Rh (100-1000 ppm)⁹⁵ ou Rh e/ou Ir^{96,97,98}, impregnados em suporte seco por aspersão constituído de 70% Al_2O_3 , 5% SiO_2 , 5 a 20% de CeO_2 e 5% de Na_2O , para redução de emissão de NO_x em unidades que operam em regime de combustão parcial. Reivindicam também, embora não conste nos exemplos, a presença de CuO ou Ag_2O na concentração de 0,01 a 5%. A patente⁹⁴ mostra a avaliação dos aditivos misturados com catalisador de FCC, na proporção de 0,5%, na reação de redução de NH_3 com CO ou NO na presença de O_2 e redução do NO pelo CO , também na presença de O_2 , para simular reações que ocorrem em combustão parcial. A Figura 28 mostra que o aditivo de oxidação de CO usual à base de Pt (CP3) e aditivos NO_x propostos, aumentam a conversão a N_2 e reduzem a NO em especial com fluxo de O_2 até 40 ml/min, condição mais típica de combustão parcial. Postulam que a emissão de NO_x é menor porque as espécies reduzidas de N, como NH_3 e HCN , são diretamente convertidas a N_2 no regenerador e desta forma não são emitidas e oxidadas a NO na caldeira de CO .

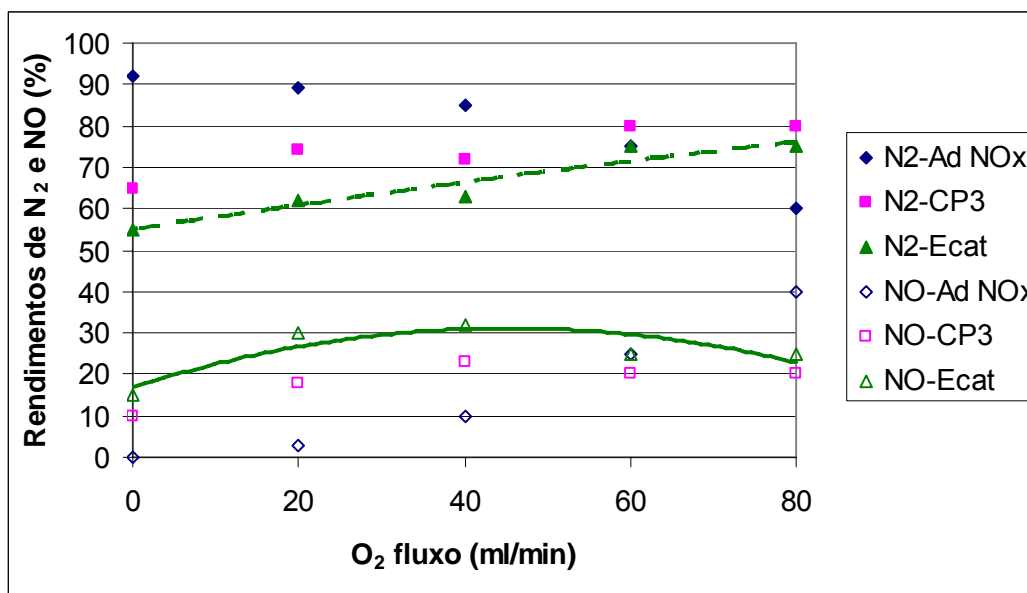


Figura 28 - Conversão de NH_3 a N_2 e NO sobre catalisador de equilíbrio (Ecat) sem e com promotores (CP3- promotor de combustão à base de Pt e Ad NO_x – Pt ou Pd/ CeAl_2O_3) para a reação NH_3 (600 ppm), CO (5000 ppm) e O_2 (4%) em N_2 a 700°C ⁹⁴

A companhia Grace também patenteou⁹⁹ os mesmos metais nobres citados anteriormente mas agora suportados em zeólita ferrierita (75%) com ligante da partícula à base de Al_2O_3 (25%). Os aditivos foram testados em unidade piloto contínua com ciclo de reação e regeneração e em unidade de laboratório também em leito fluidizado. Na unidade piloto operada em combustão parcial se observou com a adição de 0,5% de aditivo que a emissão de NH_3 foi reduzida em cerca de 50%. Na unidade em escala de laboratório a reação de NH_3 na presença de CO e diferentes níveis de O_2 ou redução de NO com CO na presença de O_2 mostrou que os aditivos mais promissores continham Ir(200 ppm) ou Rh (100 ppm) ou mistura de ambos. Os metais Pt, Pd e Ru não mostraram atividades promissoras.

Patente da Shell²⁹ propõe para unidades em combustão parcial o uso de promotor à base Pt numa quantidade 3 vezes a necessária para corrigir o after burn (queima do CO a CO_2 na fase diluída do regenerador elevando a temperatura). Tal procedimento reduziu a emissão de NOx na chaminé da caldeira de CO entre 14 e 28% devido a diminuição de compostos reduzidos de N no gás de combustão que são oxidados na caldeira de CO, de acordo com o mostrado na Figura 29. Como se pode observar, a redução do excesso de O_2 também reduz a emissão de NOx.

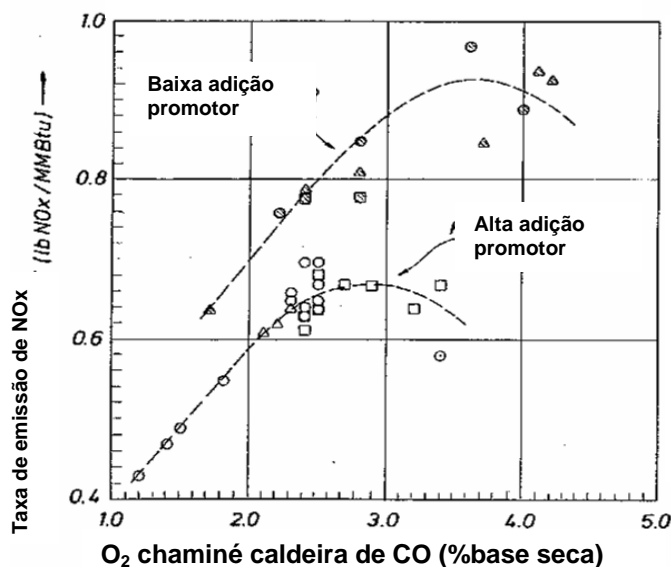


Figura 29 - Efeito da adição de mais promotor de combustão na emissão de NOx ²⁹

Patente da Engelhard⁹³ propõe o uso de aditivos NOx com 500 ppm de Ru, Rh ou Ir impregnado sobre Al₂O₃ para unidades em combustão parcial. Os aditivos (20%) misturado com caulim (80%) foram testados na reação de 450 ppm NH₃ ou HCN com 2 a 6% CO e 15% de vapor de água em Ar a 700 °C. Ru e Rh apresentaram conversão de NH₃ ou HCN a N₂ variando de 70 a 100% e Ir de cerca de 30%. Mostraram também que Pt, Ir e Pd não têm atividade significativa para a reação estudada.

Embora não citados para uso direto em FCC trabalho de Kobykinski e Taylor¹⁰⁰ mostra que metais nobres também são ativos para redução de NO pelo CO. Os autores mostraram que 0,5% Ru, Rh, Pd e Pt impregnados sobre esferas de Al₂O₃ apresentam atividade de redução de NO (0,5%) pelo CO (2,0%) em Ar a 24000 GHSV. Inicialmente os catalisadores foram expostos por 1 h a corrente de 2% de Ar a 460°C e em seguida a redução com H₂. Figura 30 mostra a ordem de atividade com a temperatura: Ru > Rh > Pd > Pt, no entanto, como no regenerador de FCC a temperatura é cerca de 700°C, pode não haver tal diferença entre os aditivos.

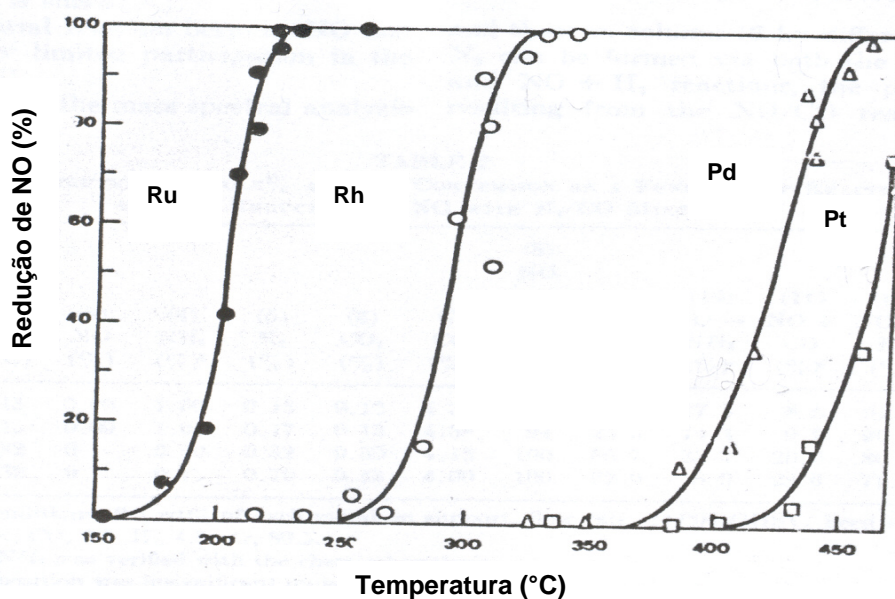
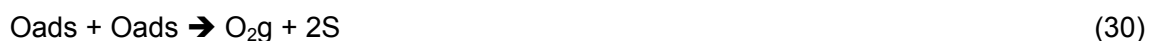


Figura 30 - Atividade de redução de NO com CO sobre metais nobres suportados¹⁰⁰

O mecanismo da reação de NO com CO, mostrado a seguir, foi sugerido usando-se metais de transição como catalisador numa faixa de temperatura de 120 a 500 °C^{101,102,103,104}.



Onde S representa um sítio ativo de adsorção vago do metal. Como se observa, o mecanismo envolve as etapas de quimissorção reversível de CO e NO, dissociação de NO, formação de N₂ e N₂O sugerida por diferentes rotas, formação de O₂ e formação de CO₂. Holles et al.¹⁰⁵ citou que a etapa (25) da reação ocorre a baixas temperaturas. Os autores diferem quanto à etapa determinante da reação, segundo Murati et al.¹⁰¹ é a quimissorção do NO sobre a superfície do catalisador dominada pelo CO adsorvido (etapa 23), outros autores^{103,104} sugerem ser a dissociação do NO (etapa 24) quando a superfície do catalisador esta coberta com NO adsorvido molecularmente e Holles et al.¹⁰⁶ sugerem ser a remoção do N adsorvido (etapa 25 ou 29) que é termicamente estável.

Nos catalisadores automotivos, tanto para tratamento de gás de combustão de carros quanto de gás efluente de incineração, o Rh se constitui no elemento reconhecidamente mais eficiente para a promoção da redução de NO a N₂^{59,107}, embora a temperatura seja em geral mais baixa (350 a 650 °C) que a do regenerador do conversor de FCC (700 -720°C). Da mesma maneira o Pd, presente em catalisadores automotivos^{59,101}, na reação de redução de NO com CO na presença ou não de O₂, mostra boa atividade na redução NO e oxidação do CO, embora também seja a temperaturas mais baixas que a do regenerador do conversor de FCC.

Estes resultados sugerem que estes metais nobres seriam capazes tanto de oxidar compostos reduzidos de N, como NH₃ e HCN, e em seguida capazes de catalisar a reação de NO com CO reduzindo assim a formação final de NO que ocorreria na caldeira de CO.

2.1.3.2.3 – ADITIVOS DE REDUÇÃO DE NOx EM GERAL

Muitos materiais têm sido estudados para redução de emissões de NOx em processo de FCC, tanto operando em combustão total como parcial. Na Figura 31 se apresenta a tabela periódica dos elementos químicos com a indicação dos elementos já citados como ativos em FCC. Os com a cor vermelha, com caráter redutor, seriam mais aplicados a combustão total e os em cor azul, com caráter oxidante, seriam mais aplicados a combustão parcial. Vários dos aditivos são óxidos de metais de transição sendo portanto, semicondutores. Além do elemento está em jogo, evidentemente, a forma de preparo de cada catalisador ou aditivo, como por exemplo, a dispersão do elemento com o tempo de reação. Uma das características mais comuns nos aditivos é a presença do CeO₂, devido provavelmente sua função de armazenamento de O₂. O tipo do suporte parece ter uma função secundária. Mais recentemente, apesar de não estar muito claro, está-se propondo também aditivos com funções ácido/base que também teriam papel na redução de emissão de NOx em FCC³⁵. O que deve ser sempre considerado é que não basta ao aditivo reduzir emissão de NOx, tem ainda que não aumentar outras emissões, não reduzir a conversão do catalisador, não alterar os rendimentos dos produtos e não promover reações indesejáveis como de desidrogenação.

	IA	IIA	Elementos de Transição										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
	H	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII	IX	X	XI	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Fr	Ra	Ac																
											Ce	Pr	Nd						

Figura 31 - Elementos indicados usados como catalisadores para redução de NOx em FCC

2.2 - ADITIVOS MÚLTIPLOS

Como as reações no regenerador da unidade de FCC são principalmente de oxirredução, ocorrem mais facilmente sobre catalisadores óxidos semicondutores. De modo

geral aditivos de oxidação favorecem oxidação de CO a CO₂ e SO₂ a SO₃, ou seja, em geral, podem ser considerados aditivos duplos: promotor de combustão e SOx, neste caso desde que possua componente armazenador de SOx. No caso de regime de combustão parcial estes aditivos são também úteis para redução de NOx, passando assim a poder ser considerados até aditivos triplos ou tri-funcionais. Aditivos que favoreçam redução são em geral aplicados a NOx mas como em geral possuem Ce, o mesmo também favorece oxidação já que funciona facilmente como liberador e capturador de oxigênio, sendo assim também aplicados a redução de SOx, na presença de um componente armazenador de SOx.

As atribuições de um aditivo de modo geral dependem também do tipo de teste de avaliação feito. Caso não se tenha na reação todos os componentes envolvidos como na combustão do coque alguma propriedade positiva ou até negativa pode não estar sendo considerada.

Abaixo são listadas algumas publicações que sugeriram aplicação múltipla. Serão divididas em função do Ce.

2.2.1 - ADITIVOS SEM Ce

➤ **CO e SOx**

Patente da Chevron ¹⁰⁸ mostra que a impregnação de Pt (6000 ppm) em Al₂O₃ pode reduzir emissão de CO e SOx. Teste realizado em unidade piloto com reação e regeneração contínuas usando carga com 0,8% de S e teor de Pt no inventário 0 (sem aditivo) ou 5 ppm mostrou que a emissão de CO caiu de cerca de 8% para 500 a 1500 ppm e de SO₂ de 650 para 200 ppm. O teor de O₂ no gás de combustão só foi mencionado para o catalisador referência como de 0,3%, uma vez que, as comparações de emissão só são válidas para níveis iguais de O₂.

Patente americana²⁴ mostra que aditivos com Pd (2000 ppm) e Ru (400 ppm) sobre Al₂O₃ na presença de material adsorvente apresentam propriedades de promotor de combustão e atividade SOx. Testes catalíticos foram realizados em planta piloto de FCC com ciclos de reação e regeneração em leito fluidizado. Resultados mostraram alta capacidade de promotor de combustão e redução da emissão de SOx da ordem de 40% quando se compara com o catalisador testado sem aditivo. A emissão de NOx foi 50% menor quando se compara com o catalisador testado com promotor de combustão de Pt.

Patente da Chevron¹⁰⁹ mostra que a combinação de Pd com Ir, Pd com Rh ou Pd com Pt depositados sobre Al₂O₃, seja num aditivo, ou diretamente no catalisador, gera um material com propriedades de promotor de combustão com atividade SO_x. Foi usado 0,1% do metal com razão Pd:outro metal de 10. O aditivo com Pd e Ir mostrou a maior taxa de adsorção de SO_x, seguido do aditivo com Pd e Rh e Pd e Pt. A formação de NO no experimento de regeneração do catalisador foi similar para os três aditivos.

➤ **SO_x e NO_x**

Aditivos duplos para redução de emissão de SO_x e NO_x relatados são constituídos de Cu suportado em óxidos mistos de MgO e Al₂O₃^{110,111}. Hidrotalcita foi preparada por coprecipitação a partir dos nitratos de Mg, Al e Cu com solução Na₂CO₃ e NaOH com a seguinte composição molar 7MgO:1Al₂O₃:1CuO. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo com fluxo inicial de H₂ (100%) a 550 °C por 30 minutos para simular o riser de uma unidade de FCC e em seguida a 750°C foi feito fluxo de NO (300-400 ppm) em N₂ ou mistura de NO (450 ppm) e SO₂ (540 ppm) e quantidades variadas de H₂O (0 ou 2,8%) e propano, como agente redutor. NO_x foi medido usando detector de quimiluminescência e SO₂ com um analisador de IV não dispersivo conectados à linha na saída do reator. Mostrou-se por análise superficial que o estado de oxidação das espécies Cu (0 e +1) são os sítios ativos para as reações. Na Figura 32 são mostrados os espectros de XPS e XAES feitos após os tratamentos in situ a 550 °C. Com o fluxo de H₂ se observa que a transição Auger CuL3VV indica redução completa a Cu⁰. Pela coincidência observada com a energia cinética Auger do Cu⁰, deduziu-se que o Cu está formando partículas grandes de Cu⁰. Quando a amostra foi exposta a corrente SO_x e NO_x a menor energia cinética junto com o não aparecimento de satélites, indica a presença de espécie Cu¹⁺ ou Cu₂O. Com o tratamento com SO_x, NO_x e O₂ também se observou a presença de espécie Cu¹⁺. Sugerem também que as concentrações superficiais estejam correlacionadas com o estado de agregação, ou seja, Cu⁰ mais aglomerado e Cu¹⁺ mais disperso.

Observaram também que nas condições de FCC, na faixa de concentração de O₂ de 0 a 1,5%, o aditivo pode simultaneamente remover SO₂ e NO (por reação de redução com propano e/ou decomposição). Sugerem ainda que para baixas concentrações de O₂ ocorra a formação de espécies Cu-S, e que estes centros seriam mais ativos para

redução de NO que os de originais. Assim sendo, neste caso o SO₂ não seria veneno para o aditivo NOx mas até um promotor.

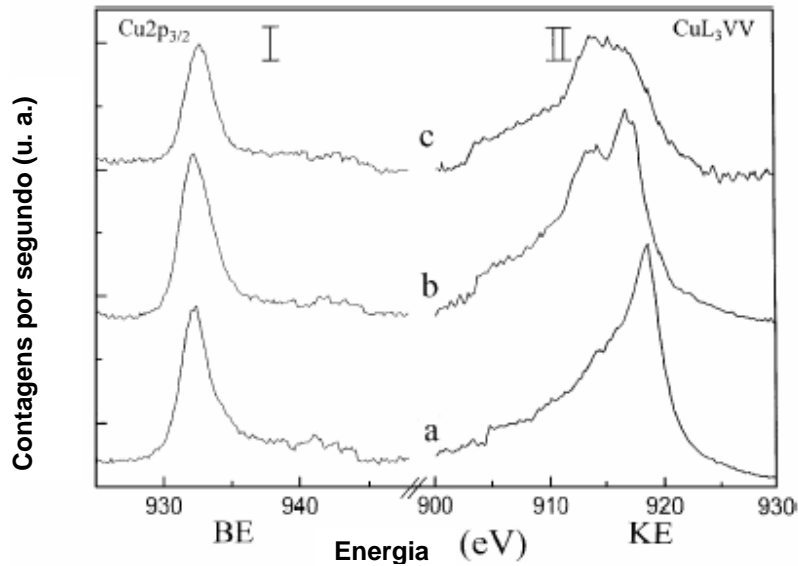


Figura 32- Espectros de XPS com transição Auger das amostras após tratamento a) com H₂, b) SOx e NOx e c) SOx, NOx e O₂ sendo Cu2p_{3/2} (I) e CuL₃VV (II) ¹¹⁰

➤ CO e NOx

Na reação de redução seletiva de NO (500 ppm) com CO (entre 0 e 1%) na presença de O₂ (0,5%) a 550°C, Ir (28 e 510 ppm) impregnado sobre γ -Al₂O₃ ¹¹² mostrou boa atividade para conversão de NO a N₂ e CO a CO₂. Figura 33 ilustra o desempenho do Ir. Os metais Rh (22 ppm) e Pd (20 ppm) também têm desempenho semelhante mas só para uma faixa de concentração de CO de 0,9 a 1,0%, para teores mais baixos a conversão de NO é mais baixa.

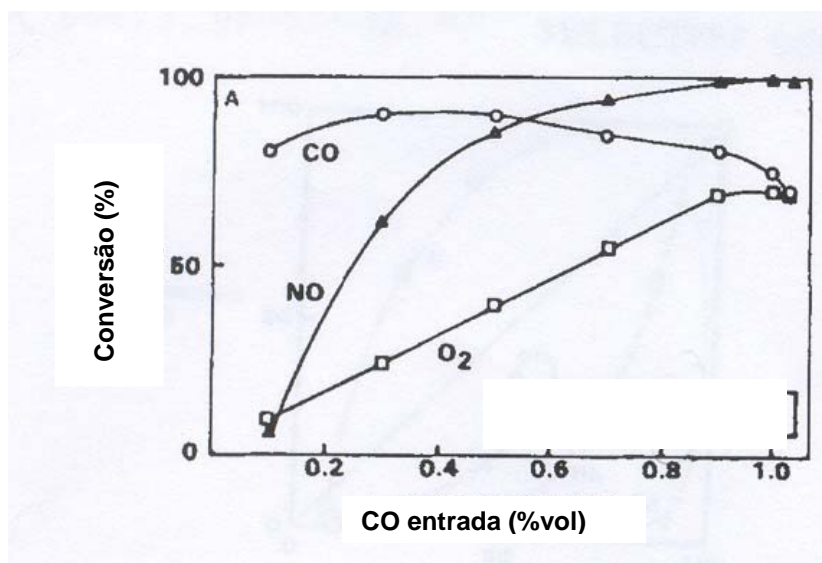


Figura 33 - Conversão de NO, CO e O₂ sobre 0,0028% Ir/Al₂O₃ na reação de NO (500 ppm), O₂ (0,5%) e CO (0 a 1%) a 550 °C ¹¹²

2.2.2 - ADITIVOS SÓ COM Ce SUPORTADO

➤ CO e SOx

Aditivo contendo CeO₂ (2-10%) impregnado sobre Al₂O₃ apresenta atividade para redução de SOx e CO ¹¹³. O teste de captura de SOx foi feito em reator de leito fluidizado a 650°C com fluxo de 2000 ppm SO₂, 3% O₂, 4,5% CO, 6,5% CO₂ em N₂ por 20 minutos misturando-se 14% dos aditivos ao catalisador referência. Antes das avaliações as amostras foram pré-tratadas a 766 °C com vapor para simular uma condição de equilíbrio. Avaliação é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Efeito do CeO₂ em aditivo com Al₂O₃ ¹¹³

Aditivo	Conversão de CO%	Conversão de SO ₂ %
sem	21	12
γ-Al ₂ O ₃	28	32
8% CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	71	84

➤ SOx e NOx

Bhattacharyya et al.^{114,115} e Trovarelli⁶ mostraram que Ce/Mg₂Al₂O₅ possui capacidade de redução de SOx e NOx. Tal aditivo foi preparado a partir do nitrato de Mg e NaAlO₂. Em seguida Ce foi impregnado com solução de Ce(NO₃)₃ para dar 12% CeO₂. O material foi seco e calcinado a 700 °C. A alta capacidade de adsorção de SO₂ bem como a de dessorção pode ser visualizada na Figura 34. As condições para determinação do desempenho dos aditivos foram: zona A- aquecimento até 700 °C com fluxo de N₂, zona B- Fluxo de SO₂ (0,32%), O₂ (2%) em N₂ a 700 °C, zona C- tratamento sob N₂ a 650 °C, zona D- fluxo sob H₂.

Como se pode notar, ambas as amostras apresentam capacidade de adsorção similar (~ 25%), mas com CeO₂/MgO 27% do SO₃ adsorvido ainda permanece dentro do aditivo após redução ao passo que no caso do CeO₂/Mg₂Al₂O₅ o aditivo é regenerado com 100% de eficiência com H₂.

O teor ótimo de Ce também foi determinado no suporte Mg₂Al₂O₅. Na Figura 35 pode-se observar que o teor ótimo está entre 7 e 10%, que corresponde ao preenchimento de uma monocamada de CeO₂ sobre o suporte. Nesta condição fica facilitada a transformação de espécies sulfito (SO₃²⁻) em sulfato (SO₄²⁻), reação que envolve a redução de CeO₂ com a formação de vacâncias de oxigênio. O aditivo⁷ também foi testado na reação de NO (272 ppm) com CO (554 ppm) em N₂ na faixa de temperatura de 265 a 788 °C quando misturado na proporção de 5% com catalisador de FCC de equilíbrio. Analisador de NO/NO₂ foi acoplado ao reator para monitorar a reação. Conversão completa do NO ocorreu para temperaturas a partir de 593°C, mostrando que óxido de cério tem atividade para reduzir NO.

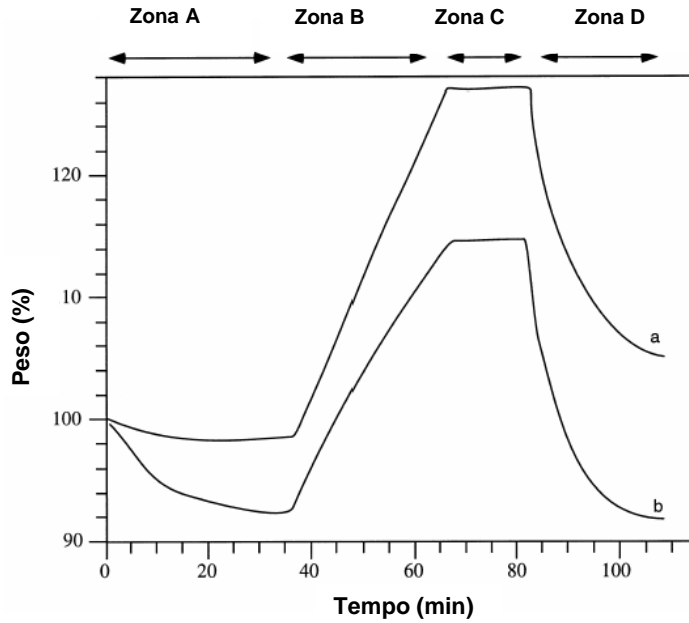


Figura 34 - Teste de TGA da atividade SO_x de CeO₂/MgO (a) e CeO₂/Mg₂Al₂O₅ (b). Zona A- aquecimento até 700 °C com fluxo de N₂, zona B- Fluxo de SO₂ (0,32%), O₂ (2%) em N₂ a 700 °C, zona C- tratamento sob N₂ a 650 °C, zona D- fluxo sob H₂¹¹⁴

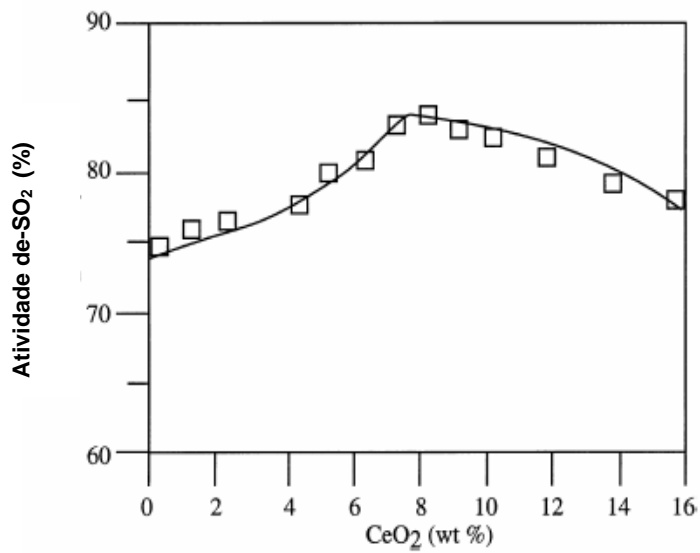
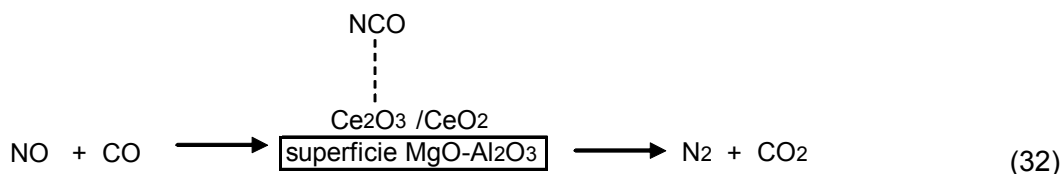


Figura 35 – Efeito do teor de CeO₂ sobre suporte Mg₂Al₂O₅ na atividade SO_x¹¹⁴

Estudo de IV detectou um pico duplo correspondendo ao isocianato (NCO^{1-}) a $2250\sim 2260\text{ cm}^{-1}$ na superfície do catalisador que foi exposto à mistura NO e CO. Os autores então sugeriram ser a redução do NO com CO via um intermediário isocianato, de acordo com reação:



Yoo et al.⁷ propuseram para catalisadores contendo Ce o mecanismo como sendo por formação conjunta de N_2 e CO_2 via isocianato, que ocorre quando a superfície é primeiramente coberta com NO e então exposta ao CO, como mostrado a seguir:



2.2.3 - ADITIVOS COM Ce e OUTRO METAL DE TRANSIÇÃO SUPORTADOS

➤ CO e NOx

Os aditivos bifuncionais para redução de emissão de CO e NOx propostos são à base de hidrotalcita ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 5$ molar) com CeO_2 (9%p) e CuO (8%p) sintetizadas por co-precipitação de soluções aquosas de sais de Cu, Ce, Mg e Al com soluções aquosas de Na_2CO_3 e NaOH ^{4,5,116}. O precipitado formado é filtrado, lavado, seco e em seguida calcinado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Antes da calcinação o material apresenta estrutura de hidrotalcita e após de MgO, CeO_2 e também de CuO e espinélio de Mg e Al. As hidrotalcitas foram caracterizadas por difração de raios X, análise superficial por XPS e adsorção e dessorção de N_2 . Os aditivos foram testados puros em reator de quartzo de leito fixo com placa de vidro sinterizado. Usou-se 150 mg de aditivo (tamanho de partícula entre 0,45 e 0,90 mm) com fluxo total de 400 ml/min. A corrente de alimentação era composta de 600 ppm NO, 1,4% CO, 0,5% O_2 , além de, quando desejado, 1% H_2O

(obtida com saturador) e 500 ppm SO₂. Os produtos foram analisados por cromatografia para SO₂, CO₂, CO, O₂ e N₂ e analisador de infravermelho para NO. Foi observado na reação de redução de NO com CO na presença de O₂ a 720°C que somente o catalisador contendo ambos os metais Ce e Cu apresentou alta atividade e excelente resistência ao envenenamento por H₂O e SO₂ como pode se observar pela Figura 36.

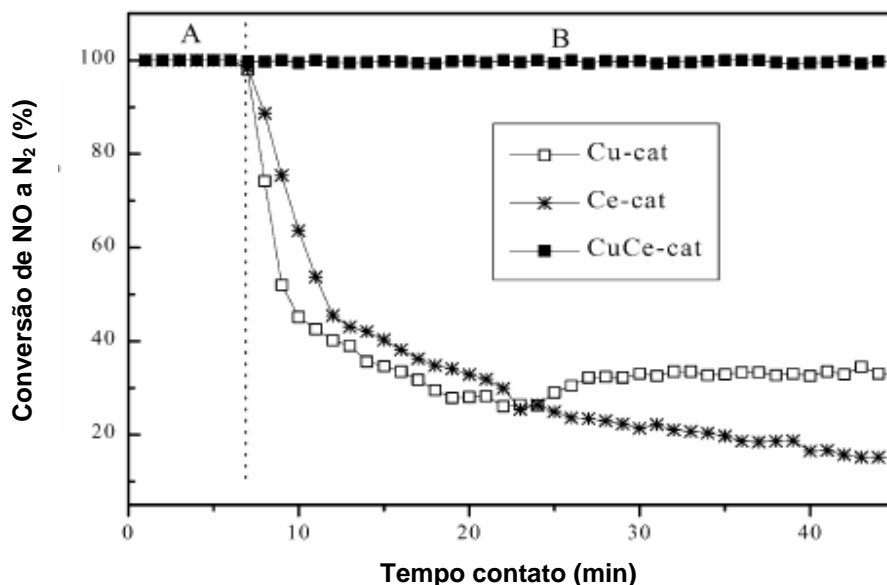


Figura 36 - Efeito da presença de SO₂ na conversão de NO em HTC calcinada só com Cu ou Ce e com ambos. A- NO (600 ppm)+CO (1,4%)+O₂ (0,5%)+H₂O (1,0%) e B- A+ SO₂ (500 ppm)⁴

Na Tabela 6 são mostradas as conversões de NO e CO a 720°C. Como se pode observar, o catalisador com Cu e Ce manteve a conversão de NO inalterada com o acréscimo de H₂O e SO₂ na alimentação, enquanto que a conversão de CO foi até ampliada. Com o acréscimo da H₂O a conversão de CO aumenta provavelmente por estar ocorrendo reação de deslocamento:



Com a adição de SO₂ a conversão de CO também aumenta provavelmente pela reação:



a qual foi evidenciada pela condensação de S na saída do reator. Os catalisadores só com Cu ou Ce apresentaram muita sensibilidade principalmente ao SO₂.

Tabela 6 - Conversões de CO e NO para os três catalisadores variando os reagentes¹¹⁶

Catalisador	Conversão de NO %			Conversão de CO %		
	A	B	C	A	B	C
Alimentação		A+H ₂ O (1,0%)	B + SO ₂ (500 ppm)		A+H ₂ O (1,0%)	B + SO ₂ (500 ppm)
Cu-cat	98,7	100	31,4	75,7	95,3	74,4
Ce-cat	100	100	16,2	75,6	86,8	46,1
CuCe-cat	100	100	100	75,7	95,8	96,1

A- NO (600 ppm) + CO (1,4%) + O₂ (0,5%)

A alta estabilidade do catalisador contendo Cu e Ce pode estar relacionada ao fato que após a reação, que durou 40 minutos, o catalisador apresentou a menor quantidade de sulfato na superfície, como pode se observar pela Figura 37.

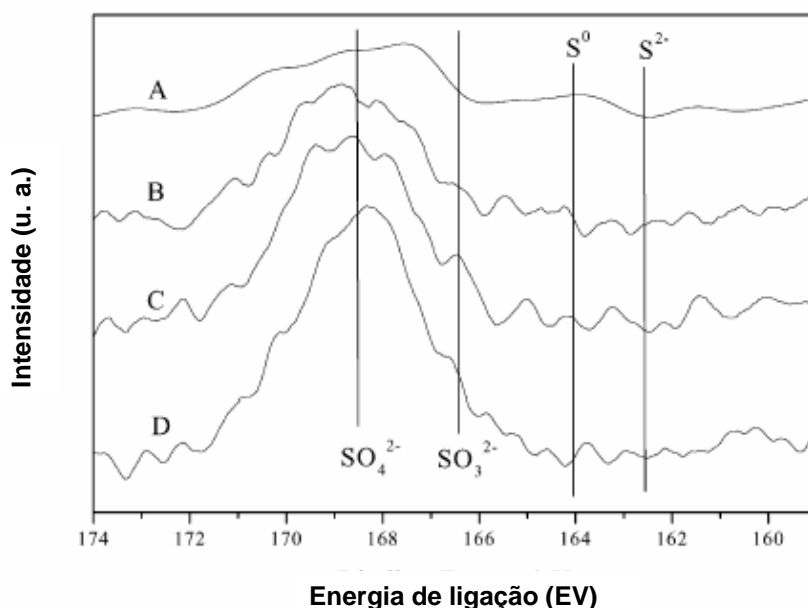


Figura 37 - Espectro XPS de S2p dos catalisadores após reação na presença de SO₂. (A) Mg-Al ref, (B) CuCe-cat, (C) Cu-cat, (D) Ce-cat⁵

Apesar de ter apresentado a menor quantidade de sulfato na superfície, a capacidade de adsorção de SO_x para o catalisador com Cu e Ce se mostrou bastante alta, assim como para os outros catalisadores. A adsorção de SO_x foi medida pelo ganho de peso após o fluxo de corrente SO₂ (0,5%) com O₂ (5%) em Ar a 720 °C. Os três

catalisadores apresentaram capacidade de adsorção de SOx de 60-65 % após 30 minutos e 80-85 % após 60 minutos de fluxo. A capacidade de regeneração foi medida pela perda de peso após fluxo de corrente H₂ (5%) em Ar a 550 °C. Catalisadores com Cu e Cu-Ce tiveram regenerabilidade da ordem de 80% enquanto que o catalisador só com Ce teve regenerabilidade de apenas 40%.

Sugeriram a existência de um efeito sinérgico entre os íons cobre e cério, resultando numa menor aglomeração do CuO e não formação de fase espinélio (não desejável para redução do NO) conforme pode ser visto na Figura 38. Propõem que durante a calcinação a 750°C, alguns íons Ce⁴⁺ da rede possam ser substituídos por íons cobre, resultando na formação de grandes quantidades de íons Cu⁺, sítio ativo para adsorção do CO, e vacâncias de oxigênio, sítio para adsorção de NO.

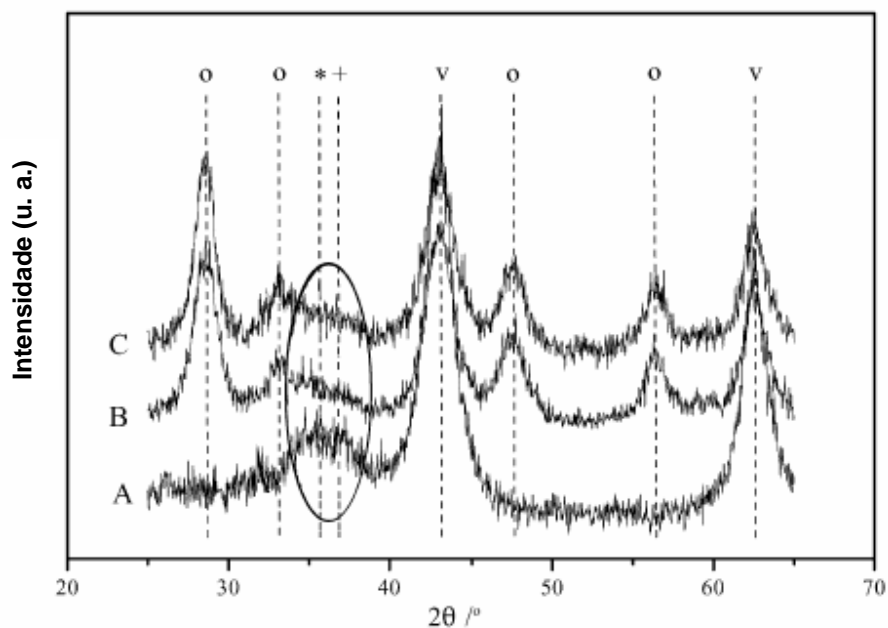


Figura 38 - Difratogramas dos catalisadores com Cu (A), Ce (B) e ambos (C)⁵

O: CeO₂, V: MgO, *: CuO, + espinélio

Para clarear o efeito do O₂ na reação de NO + CO, foi feita co-adsorção de NO e CO à temperatura ambiente e análise por IV. A Figura 39 mostra os espectros de IV. Banda mais intensa a 2118 cm⁻¹ é atribuída ao CO ligado ao sítio Cu⁺ e a banda a 1888 cm⁻¹ a adsorção de NO a sítio Cu²⁺. Após a evacuação à temperatura ambiente a banda a 2118 cm⁻¹ se desloca para menor comprimento de onda devido à redução da cobertura

superficial do Cu^+ pelo CO. A banda do NO desaparece completamente. Após a introdução de O_2 no sistema (B) a banda do CO adsorvido sobre Cu^{+1} diminui e a de NO adsorvida sobre Cu^{2+} aumenta, o que significa que a adição de pequena quantidade de O_2 aumenta a adsorção de NO, pois oxida íons Cu^{+1} a íons Cu^{2+} . Após evacuação as bandas são reduzidas e se deslocam para menor frequência. Sobre o catalisador só com Cu a maioria dos íons Cu estão presentes como íons Cu^{2+} . Sobre o catalisador só com Ce não ocorre adsorção de NO ou CO detectada por IV.

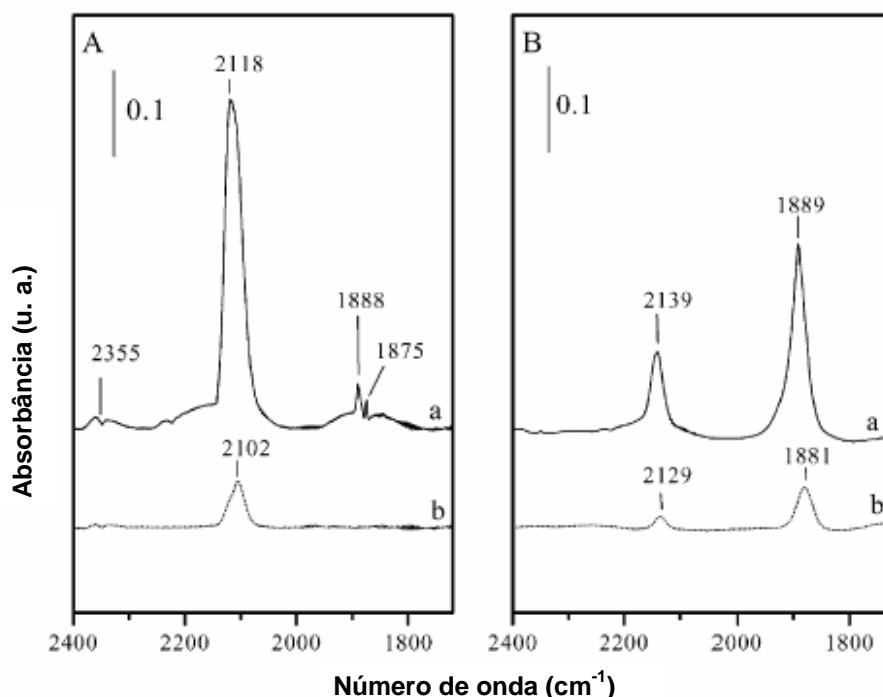


Figura 39 - Espectro de IV para o aditivo contendo Cu e Ce da adsorção de (A) $P_{\text{NO}+\text{CO}}=4,0$ kPa, $P_{\text{NO}}:P_{\text{CO}}=1:2$ e (B) $P_{\text{NO}+\text{CO}+\text{O}_2}=4,0$ kPa, $P_{\text{NO}}:P_{\text{CO}}:P_{\text{O}_2} =1:3:1$ (a) após 25 minutos adsorção;(b) após vácuo ¹¹⁶

Os autores sugerem ser o aditivo com Cu e Ce tri-funcional, no entanto a conversão de SO_2 foi medida em condições diferentes das que foram medidas as conversões de CO e NO.

Komvokis et al.¹¹⁷ propuseram aditivo para redução de emissão de CO e NO à base de ZSM-5. A zeólita foi modificada com CuO , CeO_2 e Rh de tal forma a torná-la um aditivo com as funções de redução de NO e oxidação de CO na ausência de promotor de combustão típico.

➤ **SOx e NOx**

Patente americana¹¹⁸ propôs o uso de aditivo à base de hidrotalcita (HTC) modificada com Ce e V para redução de emissão de SOx e NOx. A HTC foi preparada a partir dos nitratos de Mg, Al e Ce com agentes precipitantes Na₂CO₃ e NaOH. Vanádio foi incorporado com solução de NH₄VO₃. A atividade SOx foi determinada a partir do ganho de peso passando-se corrente com 5000 ppm SO₂ e 2% O₂ em He a 735 °C. A redução do sulfato foi avaliada usando-se 50% H₂ em He como gás redutor. A atividade de redução de NO foi avaliada a partir da alimentação de corrente contendo 270 ppm NO e 540 ppm de CO. O aditivo mostrou atividade para redução de SOx e NOx.

➤ **SOx, CO e NOx**

Patente americana¹¹⁹ propõe aditivo trifuncional para redução emissão de SOx, CO e NOx à base de óxidos mistos com a estrutura de espinélio contendo MgAl_{2-x}Fe_xO₄.yMgO e modificado com Ce e V. Em experimentos independentes mostraram que este tipo de aditivo é capaz de adsorver SOx em ambiente oxidante a 700 °C e liberar composto de S em ambiente redutor a 540 ou 700 °C, promover redução de NO com CO na presença de O₂ e combustão de CO com O₂. No entanto, não são mostrados exemplos de efetividade do aditivo em experimentos de regeneração de catalisador coqueado e também na presença das três emissões concomitantes. A presença do Fe também é indesejável pelos seus conhecidos efeitos na produção de coque e gases.

2.2.4 – ADITIVOS MÚLTIPLOS EM GERAL

Alguns materiais têm sido estudados para redução de emissões de CO e/ou NOx e/ou SOx em processo de FCC. Na Figura 40 se apresenta a tabela periódica dos elementos químicos com a indicação dos elementos já citados como ativos em FCC. Elementos com cor vermelha são indicados como os metais a serem suportados e em cor azul são os metais para servirem como suportes. A presença de Mg junto ao Al no suporte tem como função principal o armazenamento de SOx enquanto que os metais suportados teriam as funções de oxidação e redução propriamente dita. Nestes estudos não fica claro que tipo de combustão, total ou parcial, os aditivos atenderiam.

IA																				O									
H	IIA		Elementos de Transição										B	C	N	O	F	Ne											
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar												
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Pb	Bi	Po	At	Rn													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
Fr	Ra	Ac																											
																	Ce	Pr	Nd										

Figura 40 - Tabela periódica dos elementos químicos estudados para redução múltipla de emissões em FCC

2.3 - AVALIAÇÃO DE ADITIVOS

A melhor forma de avaliação de aditivos de redução de emissões no processo de FCC em laboratório ainda não está plenamente determinada.

Alguns trabalhos mostram a avaliação por meio de fluxo dos gases com composição e condições operacionais similares ao do regenerador de FCC⁴. Em particular para os aditivos SO_x se simula também as condições do reator para se avaliar a capacidade de dessorção do sulfato adsorvido nas condições do regenerador. Em alguns trabalhos vários ciclos de captura e liberação de sulfato são realizados.

Na outra forma, gases são gerados in situ pela combustão de catalisador coqueado nas condições do regenerador^{71,73}. Os testes são descritos tanto em leito fixo quanto em leito fluidizado. Testes em leito fluidizado com geração in situ dos gases de combustão com alimentação e retirada contínua de catalisador são também citados, sendo provavelmente mais reprodutíveis das condições reais de uma unidade de FCC¹⁸.

As composições dos reagentes podem ser típicas de unidades que operam em combustão parcial ou em combustão total, simulando-se as fases densa e diluída do catalisador no regenerador.

A temperatura de teste em geral é fixa, por volta de 700 °C¹¹⁴, temperatura do regenerador da unidade de FCC, ou variável, da temperatura ambiente até cerca de 800°C, para se observar espécies intermediárias que são formadas no regenerador⁷¹.

Os aditivos podem ser testados puros^{4,116}, misturados fisicamente ou incorporados em pequena proporção a um catalisador de FCC usual.

Os aditivos podem ser testados diretamente após o preparo, depois de passarem por um tratamento hidrotérmico que simula as condições do regenerador da unidade de

FCC⁷⁴ ou após vários ciclos de reação e regeneração usando-se reagentes com altos teores de N e S.

A composição dos gases de combustão é em geral determinada por analisadores de gases de combustão com sensores de infravermelho, quimiluminescência ou eletroquímicos, por cromatografia gasosa e também por espectrômetro de massas^{4,116}.

Testes em unidades piloto^{64,67,120} ou até mesmo em unidades industriais, às vezes, são realizados com uma maneira definitiva de se escolher o aditivo mais conveniente para uma determinada unidade, uma vez que a geometria do regenerador, a distribuição de catalisador e a distribuição de ar podem ter efeito determinante no desempenho do aditivo.

3 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com base no objetivo geral e desafio (item 1.5) e no levantamento da literatura (item 2) os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Projetar aditivos de emissões que possam ser multifuncionais, prepará-los e caracterizá-los
- Avaliar seus desempenhos catalíticos e interpretar as diferenças
- Avaliar efeito dos aditivos de emissões no desempenho do catalisador de craqueamento

As etapas conceituais no projeto dos aditivos foram:

- Seleção de um material típico de redução de SOx, uma vez que SOx pode desativar outros componentes do aditivo para redução de CO e NO. O material selecionado foi a hidrotalcita contendo Mg e Al.
- Seleção de componentes com função oxidante tanto para oxidação do SO₂ a SO₃ quanto para oxidação do CO a CO₂. Os elementos selecionados foram o Ce e Pd.
- Seleção de componentes com função redutora tanto para redução do NO a N₂ quanto para redução do MgSO₄ a H₂S regenerando o sítio ativo (MgO) de captura do SOx. Os elementos selecionados foram o Ce e também o Cu.

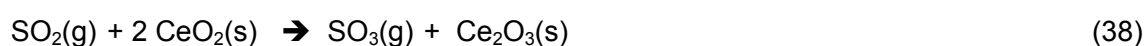
A seguir são mostradas as propriedades dos componentes selecionados dos aditivos. A presença conjunta destes componentes resulta numa combinação inédita na literatura de aditivos de redução de emissões nas condições de craqueamento catalítico.

➤ **Hidrotalcita (HTC)** – apresenta estrutura de camadas octaédricas tipo brucita (Mg(OH)₂) com cátions trivalentes, por exemplo de Al³⁺ substituindo sítios de cátion divalente (Mg²⁺) deixando a estrutura carregada positivamente ^{121,122}. Os cátions têm coordenação octaédrica sendo circundados por seis íons OH⁻ e diferentes octaedros compartilham as bordas para formar camadas infinitas. Ânions de compensação e água se situam no espaço entre as camadas. Os hidróxidos de camada dupla tipo HTC apresentam a seguinte fórmula geral: [M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂]^{x+}[Aⁿ⁻_{x/n}].mH₂O, onde M^{II} e M^{III} são íons metálicos di e trivalentes, Aⁿ⁻ é o ânion de compensação n-valente e x pode variar entre 0,20 e 0,33. As camadas contêm cátions metálicos de pelo menos dois estados de oxidação diferente. As camadas são empilhadas umas sobre as outras e são mantidas juntas por interações fracas via ligações de hidrogênio. Hidrotalcita é estável abaixo de 300 °C e se transforma em óxidos mistos cúbicos M^{II}(M^{III})O ¹²³, principalmente MgO e Al₂O₃, por calcinação a 500-600°C, apresentando estrutura similar ao do periclase MgO com substituição parcial dos cátions de Mg²⁺ por Al³⁺ ¹²². Após calcinação a alta

temperatura, dependendo das condições de síntese, apresentam ^{4,5,116,124} pequeno tamanho de cristalitos, alta área específica, alta estabilidade térmica ¹²³, alta dispersão de metal ¹²⁴ e caráter básico– útil para capturar SOx (caráter ácido) de modo a formar um sulfato estável no ambiente do regenerador. Tem como função complementar reduzir a desativação pelo S do componente do aditivo responsável por catalisar a redução de NO a N₂ por reagir preferencialmente com SOx. Proporciona também que todos os cátions sejam homogeneamente distribuídos¹²³ dentro das camadas tipo Mg(OH)₂ da estrutura. Assim sendo e dependendo dos metais, favorece a ocorrência de efeitos sinérgicos entre os mesmos e permite, em geral, que o papel específico de cada cátion seja determinado sem qualquer interferência relacionada com distribuição heterogênea e/ou segregação de fase¹²³.

A hidrotalcita preparada teve como alvo a razão molar MgO/Al₂O₃ igual a 4 de modo a favorecer as propriedades como aditivo SOx de adequada captura e liberação de espécies de S.

➤ **Ce** - função de armazenador e liberador de O₂ graças a sua capacidade de trocar de estado de oxidação de +3 para +4 e vice-versa, com facilidade, dependo do ambiente. Assim sendo o Ce teria como função ^{6,114} promover oxidação de SO₂ a SO₃ permitindo sua captura pelo aditivo SOx, podendo ser rapidamente regenerado na presença de O₂, de acordo com as reações:

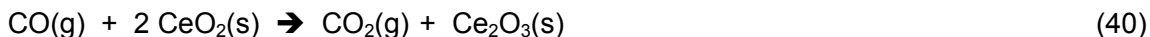


Devido possuir sítios básicos permite a adsorção de SO₂/SO₃ com a formação de sulfatos ^{6,51} de acordo com a reação (9) já citada. Também se atribui ao Ce a função de reduzir o sulfato⁶, adsorvido no regenerador, a H₂S no ambiente do reator de acordo com as reações (10-12) já citadas.

Tem a função também, de acordo com alguns trabalhos, de promover a redução do NO a N₂ via redução com CO ^{7,39} de acordo com a reação (32) já citada.

A céria pode também ser reduzida no reator pelos hidrocarbonetos presentes e no regenerador servir como agente redutor do NO de acordo com a reação (18) já citada ^{6,28}. Alguns trabalhos, no entanto, não observaram este efeito¹¹¹.

Apresenta também, segundo alguns autores, a função de oxidação do CO ^{6,125} no ambiente do regenerador:



Outros trabalhos não observaram atividade catalítica do Ce para a combustão CO na ausência de metal nobre ⁵¹.

Pode também favorecer ¹²⁶ além de uma melhor dispersão do Pd, a oxidação do CO via reação de deslocamento de água no estado gasoso, de acordo com a reação (36) já citada.

Ce em conjunto com Cu ^{4,5} também tem como função dar estabilidade térmica prevenindo a aglomeração de CuO, formar grandes quantidades de Cu⁺¹ (sítio ativo de adsorção do CO) ¹¹⁰ e vacâncias de oxigênio (sítio para adsorção de NO), além de evitar a formação do espinélio de Mg e Al do suporte (hidrotalcita). Atua também prevenindo o envenenamento do Cu por SO₂ ^{4,116}.

A hidrotalcita preparada teve como alvo o teor de CeO₂ de 8% uma vez que corresponde ao teor ótimo da atividade SO_x, correspondendo ao preenchimento completo da uma monocamada sobre o suporte¹¹⁴.

➤ **Cu** – função ^{4,74,111} de reduzir NO com CO ou C a N₂ e na combinação com Ce ⁶⁹ função dupla de redução de NO e de oxidação do CO. Na presença de HTC também promove a oxidação de SO₂ e a redução do sulfato formado favorecendo a redução de SO_x^{27,111}.

Tem função comprovada também em outros processos como o da redução catalítica seletiva (SCR) do NO pela NH₃ suportado sobre zeólita ZSM-5, ou óxidos de alta área específica como TiO₂, ZrO₂ e Al₂O₃ ¹²³ e quando com Ce na oxidação seletiva de CO de combustíveis reformados usados em células combustíveis.

Normalmente tem como desvantagem o fato de aumentar rendimentos de H₂ e coque no processo de FCC. Em função disto a hidrotalcita preparada teve como alvo o teor de CuO de 1,5%.

➤ **Pd** - A proposta desta tese que é inovadora foi avaliar a inclusão do Pd, em combinação com Ce ou Cu e Ce suportados em HTC com o fim de aperfeiçoar as funções de promotor combustão ^{67,107,66} seja em combustão parcial ou total, sem, contudo,

aumentar a emissão de NOx. Não existe registro encontrado de artigos ou patentes com o uso de Pd suportado sobre HTC, puro ou combinado, para reduzir emissões gasosas em FCC. A interação do Pd com o Mg da HTC deverá aumentar a capacidade de redução do NO, uma vez que em catalisadores automotivos a adição de promotores básicos como Ba, Sr e La aumenta a conversão do NOx e a estabilidade térmica do catalisador ¹²⁷. Em catalisador de três vias usado em motores a gasolina para tratamento do gás de exaustão se atribui ao Pd suportado na concentração de 1%p sobre Al₂O₃ ou CeO₂/Al₂O₃¹²⁸ a função de oxidar CO e também reduzir NO na faixa de temperatura de 25 a 550 °C, particularmente para concentrações de CO na faixa de 0,9 a 1,0%, na presença de O₂ ¹¹². Catalisador de Pd suportado sobre alumina na concentração de 0,006 a 0,24%¹⁰¹ ou 0,5%¹⁰⁰ na faixa de temperatura de 300 a 500 °C mostra elevada atividade de redução de NO por CO. No processo de redução de NO com CH₄, Pd suportado sobre zeólita ou suporte ácido mostra ser bastante ativo a 300 °C ¹²⁹ ou 500 °C ¹³⁰, sendo que o papel do suporte é estabilizar as espécies ativas Pd²⁺, uma vez que quando espécies de PdO aglomerado estão presentes a atividade preponderante é de combustão ¹³¹. Adicionalmente apresenta também na concentração de 0,1% sobre suporte de zircônia sulfatada atividade de oxidação do CH₄ ¹³¹. Assim sendo, o Pd sozinho pode ser considerado um catalisador bifuncional, possuindo alta eficiência para oxidação do CO e moderada atividade para redução do NOx ^{59,132}. A hidrotalcita preparada teve como alvo o teor de Pd de 800 ppm que é um teor típico de metal nobre em aditivos promotores de combustão.

Assim sendo, baseando-se em um material adequado para redução de SOx (CeHTC) como suporte, serão acrescentadas as funções de redução de NO (pela introdução de Cu) e oxidação de CO (pela introdução de Pd) e determinado seu desempenho catalítico junto ao catalisador de FCC.

Quanto à avaliação das propriedades catalíticas, os aditivos serão testados sendo as emissões geradas in situ, a partir da combustão de catalisador de FCC coqueado, e sendo as emissões alimentadas diretamente ao reator. A geração das emissões in situ é mais próxima ao processo industrial uma vez que espécies intermediárias estão presentes e a cinética de combustão dos componentes do coque é levada em conta. Na geração das emissões in situ com programação de temperatura partindo da ambiente até cerca de 800 °C, espécies intermediárias com menor tempo de vida podem também ser detectadas. Com a alimentação das emissões diretamente ao reator pode-se avaliar com mais precisão o efeito isolado da concentração dos componentes como O₂, CO, H₂O e SO₂ nas reações. A combinação destas técnicas permitirá uma avaliação mais completa

das propriedades catalíticas dos aditivos em condições que possam prever o desempenho esperado dos mesmos para diferentes condições do processo de FCC.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - MATERIAIS

Os materiais utilizados no preparo e modificação das hidrotalcitas são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Materiais usados no preparo e modificação das hidrotalcitas

Composto	Composição (%peso)	Fornecedor	Observação
MgO	MgO = 98	Mgchem	Óxido de magnésio em pó
AlO(OH) Código PP1739	Al ₂ O ₃ =17	FCC S. A.	Oxi Hidróxido de alumínio de baixo tamanho de cristal em suspensão
Ce(NO ₃) ₃ . 6 H ₂ O	CeO ₂ =39,7	Spectrum Chemical Mfg. Corp.	Sólido cor branca P. M. 434,22
Cu(NO ₃) ₂ . 3 H ₂ O	CuO=32,9	VETEC	Sólido cor azul P. M. 241,60
Pd(NO ₃) ₂ . 2 H ₂ O	Pd=40	MERCK	Solução P. M. 266,44

As propriedades do catalisador de equilíbrio, usado nas reações com fluxo das emissões, do catalisador gasto, usado nas reações com geração das emissões in situ, e do aditivo promotor de combustão comercial, com o qual os aditivos preparados foram comparados quanto a atividade catalítica, são mostradas na Tabela 8.

O catalisador de equilíbrio (Ecat) é um catalisador de craqueamento, produzido pela FCC S. A., já submetido a inúmeros ciclos de reação e regeneração pelo uso na unidade de FCC tendo sido amostrado da refinaria da PETROBRAS Gabriel Passos (REGAP-1). Em função do uso apresenta Ni e V da carga adsorvidos e tem cristalinidade, área e tamanho de célula unitária reduzidos quando comparados ao catalisador virgem (sem uso na unidade de FCC).

O catalisador coqueado (gasto), também produzido pela FCC S. A., foi amostrado do retificador da unidade de FCC da refinaria de Manaus (REMAN) quando estava sendo

processado gasóleo pesado Cabiúnas. Também possui Ni e V da carga adsorvidos e tem cristalinidade, área e tamanho de célula unitária reduzidos, além de coque, uma vez que foi amostrado antes do regenerador. Fazendo parte do coque tem-se principalmente C e H, mas também S e N.

O promotor de combustão, com nome comercial KOC18, foi produzido pela FCC S. A. sendo à base Pt depositada sobre Al_2O_3 .

Tabela 8 – Propriedades dos catalisadores de equilíbrio e gasto e do promotor de combustão

Material	Catalisador de equilíbrio	Catalisador gasto	Aditivo promotor de combustão
CÓDIGO	SD-56944	SE056000	KOC 18
ORIGEM	Refinaria REGAP-I	Refinaria REMAN	FCC S. A.
Identificação	ADVANCE 427 V6	-	-
Na ₂ O (%)	0,36	0,47	-
RE ₂ O ₃ * (%)	1,96	3,22	-
Al ₂ O ₃ (%)	36,9	47,7	100
SiO ₂ (%)	58,8	44,6	-
Ni (ppm)	1184	1493	-
V (ppm)	440	1923	-
Pt (ppm)	-	1	798
C (%)	-	0,72	-
S (ppm)	-	810	-
N (ppm)	-	235	-
Cristalinidade (%Y)	30	16	-
Tamanho cel. Unit. (Å)	24,34	-	-
SBET (m ² /g)	165	121	225
Vol microp (ml/g)	0,061	0,033	0
Área mesop (m ² /g)	39	49	225
10% menor (µm)	48	50	-
Tamanho médio (µm)	78	75	77
90% menor (µm)	130	112	-

* RE₂O₃: mistura de óxidos de terras raras contendo principalmente La, Ce, Nd e Pr

4.2 - PREPARO

A rota de preparo da HTC foi pela mistura mecânica do óxido de Mg e oxi-hidróxido de Al por uma reação de transferência de íons entre as duas fases sólidas com secagem por aspersão e conseqüente obtenção dos aditivos na forma de micro-esferas^{133,134,135,136,137}. Tal rota visa preparar aditivos com características adequadas para avaliação tanto em reatores de leito fixo quanto em reatores de leito fluidizado, no qual propriedades físicas como alta fluidez, densidade aparente e resistência ao atrito são necessárias.

A HTC foi preparada para ter razão molar MgO/Al₂O₃ de 4,0 e as seguintes concentrações mássicas dos metais: 9,0 % CeO₂, 1,5 % CuO e 800 ppm Pd. Tais concentrações visam favorecer as reações de redução de emissões com menor interferência na atividade e seletividade do catalisador.

A HTC foi preparada misturando-se à suspensão de pseudobohemita AlOOH, com 17% de sólidos e a cerca de 35°C, MgO (98%) em pó de forma a dar um teor de sólidos final de 15%. Em seguida deu-se uma etapa de pré-envelhecimento da mistura a 35°C por 3 horas sob agitação. A mistura foi então moída num moinho de pérolas para favorecer uma maior interação entre os componentes. A seguir ocorreu a etapa de envelhecimento numa suspensão com 9% de sólidos a 45°C por 1 hora com agitação para promover a formação da estrutura da HTC e dar propriedades ligantes à mistura. O material resultante foi então seco e moldado em spray dryer (secagem por aspersão) ficando na forma de micro-esferas. A HTC seca e na forma de micro esferas foi então calcinada a 550 °C por 60 minutos e em seguida feita re-hidratação com 25% de sólidos a uma temperatura de 80 °C por 60 min. Estas etapas visam aumentar a conversão à HTC e aumentar a densidade e resistência mecânica das micro esferas.

A incorporação dos metais Ce e/ou Cu foi feita na etapa da re-hidratação na presença dos nitratos destes metais. Após filtração e secagem o material teve a incorporação de Pd via impregnação no ponto úmido com solução Pd(NO₃)₂. Após secagem seguiu-se a última etapa do preparo que foi a calcinação a 750 °C por 3 h. Materiais intermediários e finais foram caracterizados para verificação das propriedades.

Os 12 aditivos preparados são mostrados na Tabela 9. A HTC foi modificada tendo a presença de apenas um metal (Ce, Cu ou Pd), a combinação 2 a 2 (Cu e Ce, Pd e Cu ou Pd e Ce) e a combinação dos três metais (Ce, Cu e Pd) incorporados numa mesma partícula. Foram feitas também misturas físicas de 2 ou 3 aditivos contendo apenas um metal em cada partícula de forma a ter a mesma composição química dos

aditivos duplos (com 2 metais) ou triplos (com 3 metais). Objetivou-se com isso comparar aditivos com mesma composição química mas com metais numa mesma partícula ou em partículas separadas.

Tabela 9 – Aditivos obtidos após calcinação a 750 °C

Metais incorporados na mesma partícula	Metais incorporados em partículas distintas
HTC	-
Ce HTC	-
Cu HTC	-
Pd HTC	-
CuCe HTC	Cu HTC + Ce HTC
PdCu HTC	Pd HTC + Cu HTC
Pd Ce HTC	Pd HTC + Ce HTC
PdCuCe HTC	Pd HTC + Cu HTC + Ce HTC

4.3 - CARACTERIZAÇÃO

Amostras intermediárias e finais foram caracterizadas por diferentes técnicas.

4.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Por difração de raios X para se determinar estrutura cristalográfica e tamanho médio de cristalito pelo método de Scherrer usando a largura a meia altura da reflexão mais intensa ($2\theta = 12^\circ$ para as hidrotalcitas, $28,5^\circ$ para o CeO_2 e $42,8^\circ$ para o MgO). Não se considerou a contribuição de efeitos de desordem e/ou tensão da rede. A seguinte equação foi usada: $D = K\lambda/\beta\cos(\theta)$, onde D- diâmetro médio dos cristalitos, K- fator de forma das partículas (0,9 para partículas cúbicas), λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,7418 Å), β - largura à meia altura do pico de difração (rad) e θ - ângulo de difração. O equipamento utilizado foi um difratômetro da Phillips com radiação $\text{CuK}\alpha$.

4.3.2 – ADSORÇÃO DE N_2

Por medidas de adsorção de N_2 para se determinar propriedades texturais. A isoterma de adsorção de nitrogênio a -196°C foi medida em pressões relativas (P/P_0) de 0,0600 a 0,7223 (P_0 é a pressão de saturação do adsorbato). As amostras foram previamente calcinadas a 600°C por 1 hora e, já no equipamento, degasadas a 300°C . A área específica (SA) foi calculada a partir da isoterma de adsorção, utilizando o método

BET. A área associada à mesoporos (MSA) e o volume de micro poros (MiPV) foram calculados utilizando-se o método t-plot, considerando os valores da espessura t variando entre 3,2 e 5,5 Å. O equipamento utilizado foi da Micromeritics modelo Gemini 2375 para a faixa de micro e mesoporos.

4.3.3 – POROSIMETRIA DE Hg

Por porosimetria de Hg para se determinar a distribuição de volume de poros. A pressão de Hg variou de 10 a 60000 psi permitindo-se determinar poros de até cerca de 30 Å. As amostras foram previamente secas a 120°C por cerca de 15 horas em estufa a vácuo. O equipamento utilizado foi da Micromeritics modelo Autopore 3.

4.3.4 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Por ressonância magnética nuclear do ^{27}Al para determinar a natureza da coordenação do Al. As condições experimentais usadas foram:

Frequência: 104,2MHz

Pulso: 1,0 μs ($\pi/20$)

Intervalo entre pulsos: 0,5s

Número de transientes: 5000

Rotor: 4mm (zircônia)

Vel. de rotação no MAS: 10000Hz

Processamento:

Line broadening (lb): 200Hz

Referência: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0ppm)

O equipamento utilizado foi da marca Varian modelo INFINITY-PLUS-400 equipado com sonda CP/MAS de 7,5mm e 4mm, específicas para amostras sólidas.

4.3.5 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Por fluorescência de raios X e/ou absorção atômica para determinar a composição química global. A fluorescência de raios X das amostras foi feita com o pó fundido com tetraborato de lítio, até a obtenção de uma pastilha vítrea e homogênea. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X, marca Philips, modelo PW 1710, possuindo um tubo com anodo de cobre com monocromador de grafite e com correção da variação da absorção da amostra pela presença de CeO_2 .

4.3.6 – ANÁLISE ELEMENTAR

Por análise elementar pelo método da combustão para determinar o teor de C e S em catalisador contendo coque. A amostra foi totalmente queimada em um forno de indução a uma temperatura máxima de 1000°C. A detecção do CO₂ e SO₂ gerados pela queima foi realizada por células de infravermelho. O C e S total foram então calculados por balanço de massa, supondo terem sido totalmente transformados em CO₂ e SO₂. O equipamento utilizado foi da LECO modelo CS-244.

4.3.7 – ANÁLISE TÉRMICA

Por análise térmica para determinar variações de peso e temperatura com o aquecimento. A temperatura foi variada desde a temperatura ambiente até 800°C em atmosfera de Ar, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, tendo-se usado cerca de 10 mg de amostra. O equipamento utilizado foi da Perkin-Elmer, modelo Delta Series TGA 7.

4.3.8 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Por microscopia eletrônica de varredura para determinar forma e tamanho das partículas e quando acoplada com EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) para determinar metais incorporados, além da composição local dos elementos. As microscopias foram obtidas da superfície externa e também da seção transversal plana das partículas. No primeiro caso as partículas em pó foram colocadas em um papel auto-adesivo. No segundo caso, a fim de examinar o interior das partículas, elas foram embebidas em uma resina epóxi, montada uma lâmina e confeccionada uma seção polida. As imagens com aumentos de 100 a 20000 vezes foram obtidas pelo detector de elétrons secundários tendo sido as amostras metalizadas com ouro. A distância de trabalho foi de 12 mm e a voltagem usada foi de 20 kV. O equipamento utilizado foi da JEOL modelo JSM 6460LV .

4.3.9 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS)

Por espectroscopia de fotoelétrons por raios X para se determinar composição química superficial ou dispersão e estado de oxidação dos metais depositados sobre a HTC. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas e foram fixadas num porta-amostra com fita dupla-face. O pico 1s do C de hidrocarbonetos centrado em 284,8 eV foi utilizado como referência interna para a energia absoluta. No cálculo das concentrações, as sessões de choque Scofield dos elementos foram consideradas como fatores de

sensibilidade relativa (fator de sensibilidade do C 1s igual a 1,0). Os elementos foram identificados pelos sinais Mg2p, Al2p, Ce3d5/2 e Cu2p3/2. A identificação do Pd foi tentada pela análise da linha 3s devido à sobreposição das demais linhas do elemento com outros sinais oriundos de elementos mais concentrados. A linha mais intensa que é a Pd 3d está localizada exatamente sobre a linha Auger KLL do Mg, Pd 3p sobreposta pelo sinal do O 1s, Pd 4s pelo Mg 2s e Pd 4p pelo Mg 2p. Em todos os espectros a energia de passagem foi 40 eV. A fonte de raios X, da PSP Vacuum Technology, com anodo de Al, operou em 200 W de potência. O passo usado nos espectro de varredura longa foi de 0,4 eV a cada 0,3 s e para os demais espectros 0,1 eV a cada 1,0 s e o número de varredura variou conforme a razão sinal/ruído. O equipamento utilizado foi um espectrômetro hemisférico da SPECS, modelo PHOIBOS150 HSA3500.

4.3.10 – REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Por redução a temperatura programada para se determinar o estado de oxidação e interação dos metais entre si e com a HTC base. Cerca de 300 mg de amostra foi inicialmente tratada a 130 °C por uma noite em estufa à vácuo, e em seguida oxidada in situ a 120 °C por 1 h em fluxo de ar sintético. A massa da amostra considerada para os cálculos foi a massa da amostra seca, pesada antes da redução. Para a retirada dos resíduos de ar sintético a amostra foi resfriada à temperatura ambiente em fluxo de Ar e, em seguida, reduzida por uma mistura de 10% H₂ em Ar a uma vazão de 50 ml/min. Este sistema foi aquecido até 800 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. As válvulas do equipamento, assim como o detector, operaram a 110 °C e a corrente do detector mantida em 175 mA. O equipamento utilizado foi da Micromeritics modelo AutoChem II 2920. Para as hidrotalcitas calcinadas as análises de TPR foram realizadas em condições similares em uma unidade multipropósito equipada com detector de condutividade térmica usando fluxo de 30 ml/min de H₂ com concentração de 1,5% em He.

4.3.11 – QUIMISSORÇÃO DE H₂

Por quimissorção de H₂ para determinar dispersão metálica dos aditivos. O procedimento de medida teve as seguintes etapas:

Secagem a vácuo a 150°C

Redução com H₂ puro de temperatura ambiente a 500 °C/1 h – taxa 10°C/min

Vácuo a 500 °C por 1h

Resfriamento até 70 °C sob vácuo

Isoterma de adsorção de H₂ a 70 °C

O equipamento utilizado foi da Micromeritics modelo ASAP 2000C.

4.3.12 – DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Por dessorção termo programada de NO em unidade multipropósito para determinar a capacidade de adsorção de NO e a que temperatura dessorve. Os procedimentos seguidos tiveram as seguintes etapas:

Pré – tratamento:

Aquecimento em He (10°C/min) de temperatura ambiente até 400 °C

Aquecimento em H₂ (10°C/min) de 400 a 600 °C

Aquecimento em He (10°C/min) de 600 a 700 °C

Resfriamento em He de 700 °C a temperatura ambiente

Adsorção: Fluxo de NO (1% em He) à temperatura ambiente por 30 min

Dessorção- Aquecimento em He de temperatura ambiente a 700 °C com análise das espécies dessorventes por espectrometria de massas (Marca Balzers modelo QMS 421)

4.3.13 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Por reação superficial a temperatura programada para determinar formação de espécies intermediárias durante a reação de redução de NO. Dois procedimentos foram realizados. No primeiro as seguintes etapas foram executadas:

Pré – tratamento:

Aquecimento em He (10°C/min) de temperatura ambiente até 500 °C ficando por mais 30 min

Fluxo de H₂ puro a 500 °C por 30 min

Resfriamento em He de 500°C até temperatura ambiente ficando por mais 30 min

Adsorção: Fluxo de 5% CO em He à temperatura ambiente por 30 min

Fluxo de He à temperatura ambiente por 60 min

Aquecimento com fluxo de mistura contendo 500 ppm NO e 0,6% de O₂ em He de temperatura ambiente a 700 °C a 10 °C/min com registro das espécies dessorvidas por espectrometria de massas (Marca Balzers modelo QMS 421).

No segundo procedimento o mesmo pré-tratamento foi realizado sendo que na etapa de adsorção foi dado pulso de 30 seg com vazão de 100 ml/min de mistura

contendo 500 ppm NO, 2% CO e 1% O₂ em He a 700 °C com registro das espécies desorvidas por espectrometria de massas (Marca Balzers modelo QMS 421).

4.3.14 – ESPALHAMENTO DE LUZ

Por espalhamento de luz (laser) para determinar a distribuição do tamanho de partículas das micro esferas. O equipamento utilizado foi da Malvern modelo Mastersizer 2000.

4.3.15 – DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente das micro esferas dos aditivos foi determinada preenchendo-se um cilindro graduado de 25 ml de volume. A densidade aparente foi então calculada pela relação: $DA \text{ (g/ml)} = \text{massa de catalisador (g)}/25 \text{ ml}$. As amostras foram pré-tratadas a 600°C por 1 hora.

4.3.16 – ÍNDICE DE ATRITO (IA)

A medida do índice de atrito foi realizada com a amostra sendo submetida a uma fluidização por uma corrente de ar com alta vazão, em um equipamento composto de um tubo e uma câmara de sedimentação. Neste processo ocorre cisalhamento e choques entre as partículas. Os finos formados são removidos da zona de atrito por elutriação em um amostrador e são pesados após 5 e 20 horas de operação. O índice de atrito é calculado dividindo-se as massas de finos coletadas pela massa inicial da amostra. Nas primeiras 5 horas de teste as partículas tornam-se mais esféricas, o que reduz a perda por cisalhamento. Interrompendo-se o teste com 5 horas, obtém-se o atrito inicial. Após 20 horas de operação obtém-se o atrito inerente. O índice de atrito é pela relação : $IA \text{ (\%)} = \text{atrito inicial} + 4 \cdot \text{atrito inerente}$.

4.4 - AVALIAÇÃO

A avaliação dos aditivos foi realizada de duas formas: a partir da geração in situ das emissões e a partir do fluxo das emissões. Avaliou-se também o efeito dos aditivos na presença do catalisador de FCC nas reações de craqueamento catalítico.

4.4.1 – AVALIAÇÃO DOS ADITIVOS COM GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU

Nesta forma de avaliação os aditivos foram misturados a um catalisador típico de FCC contendo coque. As emissões foram geradas in situ pela combustão do coque presente no catalisador com programação de temperatura (temperatura variável) ou a temperatura fixa (700 °C). Este processo de remoção do coque do catalisador recebe o nome de regeneração do catalisador, uma vez que no processo industrial de FCC, o mesmo restaura a atividade do catalisador.

4.4.1.1 – GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA VARIÁVEL

Na avaliação com geração das emissões à temperatura variável foi utilizado um equipamento da Micromeritics modelo Auto chem II conectado por um tubo aquecido a um espectrômetro de massas Pfeiffer, modelo OminiStar. Os aditivos foram misturados fisicamente ao catalisador gasto na proporção de 3% em peso. Usou-se massa das amostras de 300 mg para o catalisador gasto sozinho e 309 mg para catalisador gasto com os aditivos. As amostras foram aquecidas a uma taxa constante de 10 °C/min até 900 °C com um fluxo de 100 ml/min de corrente com 2% O₂ em He.

A identificação das espécies foi feita de acordo com o peso molecular e o perfil de fragmentação das mesmas. A Tabela 10 mostra as intensidades dos sinais das massas e abundâncias isotópicas das possíveis espécies presentes na regeneração de um catalisador de FCC. Estes são valores genéricos tabelados presentes na própria biblioteca do citado espectrômetro de massas mas algumas diferenças podem ser observadas para um espectrômetro de massas específico.

De uma maneira geral associaram-se as razões massa/carga às moléculas de acordo com o mostrado na Tabela 11. No entanto, o ideal seria se determinar precisamente os sinais no espectrômetro de massas usado para cada uma das moléculas individualmente. A identificação de N₂ e N₂O, em princípio, é muito difícil uma vez que aparecem juntos com as espécies mais abundantes CO e CO₂. Como o teor de C é cerca de 30 vezes mais o do N, quando espécies de N coincidiram com espécies de C, a contribuição das mesmas foi considerada desprezível.

A quantidade das espécies formadas foi associada com a área calculada sob as curvas das massas com a linha base trazida para zero usando o software Origin. A quantidade de CO formado está associado ao sinal em massa/carga 28 reduzindo a contribuição do CO₂ de acordo com a equação:

$$\text{Área CO} = \text{Area m/z 28} - (\text{Area m/z 44} \times 0,11) \quad (1)$$

A quantidade de NO₂ foi associada ao sinal em massa/carga 46 pela equação:

$$\text{Área NO}_2 = \text{Area m/z 46} \times 2,7 \quad (2)$$

A quantidade de NO foi associada ao sinal em massa/carga 30 pela equação:

$$\text{Área NO} = \text{Area m/z 30} - \text{Area NO}_2 \quad (3)$$

Considerando-se a contribuição do N₂O muito baixa.

A quantidade de CO₂ foi diretamente associada ao sinal em massa/carga 44 e HCN em massa/carga 27.

Tabela 10 – Intensidade dos sinais na razão massa/carga das moléculas e suas fragmentações

He	m/z	4	-	-	-	-
	intensidade %	100				
O ₂	m/z	32	16	-	-	-
	intensidade %	100	11			
CO	m/z	28	12	-	-	-
	intensidade %	100	5			
CO ₂	m/z	44	28	16	12	-
	intensidade %	100	11	9	6	
N ₂	m/z	28	14	-	-	-
	intensidade %	100	7			
NH ₃	m/z	17	16	15	-	-
	intensidade %	100	80	8		
HCN	m/z	27	16	-	-	-
	intensidade %	100	17			
NO	m/z	30	14	-	-	-
	intensidade %	100	8			
N ₂ O	m/z	44	30	14	28	16
	intensidade %	100	31	13	11	5
NO ₂	m/z	30	46	16	14	-
	intensidade %	100	37	22	10	
SO ₂	m/z	64	48	32	16	-
	intensidade %	100	49	10	5	
SO ₃	m/z	80	64	48	82	-
	intensidade %	100	20	20	4	
H ₂ O	m/z	18	17	-	-	-
	intensidade %	100	23			

Tabela 11 – Razões massa/carga associadas às moléculas com as intensidades dos sinais

m/z	Molécula (intensidade do sinal)
12	CO (5%), CO ₂ (6%)
14	N ₂ (7%), NO (8%), N ₂ O (13%), NO ₂ (10%)
18	H ₂ O (100%)
27	HCN (100%)
28	CO (100%), CO ₂ (11%), N ₂ (100%), N ₂ O (11%)
30	NO (100%), NO ₂ (100%), N ₂ O (31%)
32	O ₂ (100%)
44	CO ₂ (100%), N ₂ O (100%)
46	NO ₂ (37%)

4.4.1.2 – GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA FIXA (700 °C)

Na geração das emissões à temperatura fixa foi utilizada uma unidade com alimentação dos gases a partir de cilindros passando por controladores de fluxo mássico (Figura 41). As reações foram realizadas em reator de quartzo de leito fixo com cerca de 2,0 cm de diâmetro com aquecimento em forno elétrico até a temperatura de 700 °C, medida com termopar imerso no leito catalítico (Figura 42).



Figura 41 – Foto da unidade de teste catalítico



Figura 42 - Detalhe do leito do reator com catalisador e aditivo e poço do termopar

Acoplados à unidade existiam 2 analisadores em linha sendo um da marca Rosemount modelo NGA 2000 MLT1.2 com sensores de CO_2 de infravermelho e SO_2 de ultravioleta e outro da marca Thermo modelo 42C com sensor de NO de quimiluminescência precedidos por 2 leitos de dessecante (CaCl_2 na forma de esferas de cerca de 2-3 mm). Os resultados dos analisadores eram transmitidos a cada 2 segundos para o computador. Resultados na forma gráfica e em planilhas eram gerados. A calibração dos analisadores era frequentemente avaliada com o fluxo de gases padrão de CO_2 (12%v), SO_2 (700 ppmv) e NO (875 ppmv).

O peso de catalisador gasto se manteve fixo em 3,000 g e o de aditivos em 0,093 g ou seja, obteve-se uma mistura: 97%p catalisador e 3%p aditivo. Em parte dos testes o sistema catalítico sofreu pré redução com corrente de 100% H_2 entre 400 e 600 °C a fim de simular o ambiente do reator, pelo qual catalisador e aditivo passam antes de irem para o regenerador. A vazão total foi de 207 ml/min da corrente contendo 2% O_2 em N_2 .

4.4.2 – AVALIAÇÃO DOS ADITIVOS COM FLUXO DAS EMISSÕES

Nesta forma de avaliação as emissões no processo de FCC como CO, NO e SO₂ foram alimentadas ao reator. A mesma unidade de teste catalítico descrita no item 4.4.1.2 foi utilizada. Os aditivos testados foram de modo geral misturados na proporção de 3% em peso (massa 0,093 g) com um catalisador de FCC típico de equilíbrio (massa 3,000 g).

O reator foi aquecido a uma taxa de 10°C/min com um fluxo de 124 ml/min de corrente com 100% N₂ da temperatura ambiente a 400 °C, com corrente contendo 100% H₂ de 400 a 600 °C e novamente com corrente com 100% N₂ de 600 a 700 °C. O fluxo de H₂ foi feito para simular o ambiente do reator que o sistema catalítico é exposto antes de passar para o regenerador. O fluxo total dos reagentes de 300 ml/min foi iniciado a 700 C sendo a pressão atmosférica. Água foi adicionada passando o fluxo da alimentação em saturador contendo H₂O a 25 °C. A seqüência típica de reações é mostrada na Tabela 12. A reação básica foi cerca de 500 ppm NO com 2 ou 1% CO e o efeito da presença de H₂O (3%) e/ou de diferentes níveis de O₂ (0,67 ou 1,1%) foram sequencialmente investigados. O efeito da presença de SO₂ (cerca de 500 ppm) e O₂ na reação base foi o último avaliado uma vez que SO₃ pode adsorver e alterar significativamente a superfície exposta dos aditivos.

Tabela 12 – Seqüência típica das reações com fluxo das emissões

Passos	Composição das correntes de fluxo
1	500 ppm NO + 2% CO
2	500 ppm NO + 2% CO + 3% H₂O
3	500 ppm NO + 2% CO+ 0,76% O₂
4	500 ppm NO + 2% CO+ 0,76% O₂ + 3% H₂O
5	500 ppm NO + 2% CO+ 1,10 % O₂
6	500 ppm NO + 1% CO
7	500 ppm NO + 1% CO+ 0,76% O₂
8	500 ppm NO + 2% CO+ 0,76% O₂+ 500 ppm SO₂

As correntes com as diferentes composições eram inicialmente desviadas do reator indo diretamente para os analisadores e só após estabilização direcionadas para o reator. Entre cada passo mostrado na Tabela 12 houve um fluxo de N₂ puro de 124 ml/min por 5 minutos. As conversões foram calculadas pelas equações a seguir após estabilização das concentrações:

$$\text{Conversão NO \%} = 100 \times ((\text{NOalimentação} - \text{NOproduto}) / \text{NOalimentação}) \quad (4)$$

$$\text{Conversão SO}_2 \text{ \%} = 100 \times ((\text{SO}_2 \text{ alimentação} - \text{SO}_2 \text{ produto}) / \text{SO}_2 \text{ alimentação}) \quad (5)$$

$$\text{Convers\~ao CO \%} = 100 \times \text{CO}_2\text{produto/COalimenta\~ao} \quad (6)$$

4.4.3 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ADITIVOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Os aditivos preparados foram misturados (3% em peso) a um catalisador de FCC típico de equilíbrio a fim de se avaliar o efeito nas reações de craqueamento.

As amostras foram avaliadas em um reator de laboratório de leito fluido (ACE®) desenvolvido por Kayser¹³⁸.

Todas as corridas de avaliação na unidade ACE utilizaram carga real, um gasóleo pesado proveniente da destilação do petróleo Marlim na refinaria REPLAN da PETROBRAS. As principais características deste gasóleo estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Características do gasóleo

°API	16,5
Densidade	0,951
Ponto inicial destilação (°C)	291
Ponto final destilação (°C)	621
Ponto de Anilina (°C)	72,5
Enxofre Total (% p)	0,71
Nitrogênio Total (ppm)	3246
Nitrogênio Básico (ppm)	1307
Resíduo Carbono (%)	1,23

O início de cada seqüência de reação consistiu na adição do catalisador e da carga. A massa de catalisador utilizada foi de 9,0 g para cada teste. A carga a ser craqueada foi colocada em um recipiente aquecido, permitindo assim uma maior fluidez e facilitando a injeção no reator. Após o carregamento do catalisador e da carga, a unidade estava preparada para dar partida.

Durante a avaliação, a taxa de alimentação da carga foi controlada para definir a relação (massa de catalisador)/(massa de óleo) (“catalyst-to-oil ratio”-CTO). A injeção foi feita após atingir-se a temperatura de 535°C, a uma taxa de alimentação constante. Para se obter valores distintos de CTO, alterou-se o tempo de injeção, uma vez que a massa de catalisador usada era constante.

Os produtos da reação são líquidos, sólidos e gases. O produto líquido corresponde à fração de hidrocarbonetos de massa molecular elevada, caracterizada por compostos com número de carbonos maior que 6. A parte dos compostos que saíram do reator na fase gasosa, foram condensados e armazenados em frascos de cromatografia, adaptados a condensadores imersos em um banho a uma temperatura de aproximadamente -15°C , para evitar que os produtos formados se volatilizassem. O condensador que contém o líquido foi pesado. A análise química foi feita por cromatografia gasosa, usando a técnica de Destilação Simulada (DS). Os produtos foram agrupados de acordo com o ponto de ebulição, correspondentes a determinadas faixas de hidrocarbonetos. São identificados três grupos: a nafta, o LCO ("Light Cycle Oil" - óleo leve de reciclo) e o resíduo.

O produto gasoso é composto pela parte não condensável. Neste grupo encontra-se a fração de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, com um número máximo de 6 carbonos por molécula. A análise do gás também foi feita por cromatografia gasosa, com a diferença de que o aparelho é conectado diretamente à unidade, sendo a análise do gás feita em linha. Para a quantificação completa do gás, são medidas a pressão e a temperatura do vaso. Juntamente com a massa de água deslocada, esses valores foram usados para o cálculo do número de moles totais no vaso de coleta do gás.

Com o término da injeção da carga, o leito do reator continuou a ser fluidizado pelo fluxo de nitrogênio, para que fosse removido qualquer produto que se encontrasse adsorvido na superfície do catalisador. Esta etapa é chamada de retificação do catalisador. O tempo desta etapa foi de aproximadamente 350 s.

A seguir, parte do fluxo de nitrogênio foi substituído por ar sintético, de modo que o coque (produto sólido) presente na superfície do catalisador fosse convertido a dióxido de carbono. Para garantir o processo de combustão completa, o fluxo da saída do reator passa por um conversor catalítico que oxida todo o monóxido a dióxido de carbono. A água formada foi retida por um dessecador e o dióxido de carbono quantificado em um analisador de infravermelho. Esta etapa de queima do coque é chamada de regeneração, já que o catalisador tem sua atividade parcialmente restaurada, devido à retirada do coque de sua superfície.

O ensaio foi finalizado com a quantificação do coque, do gás e com o armazenamento do líquido.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Amostras precursoras e finais foram caracterizadas e as finais também avaliadas quanto às propriedades catalíticas. Na Figura 43 é mostrado um quadro geral das amostras, com a composição química nominal e código, de acordo com a seqüência de obtenção, sendo as mesmas organizadas em 5 grupos de A a E. A amostra precursora de todas foi a HTC seca (SE056010), saída da etapa de secagem por aspersão, que em seguida é calcinada a 550 °C (SE056012), sendo ambas pertencentes ao grupo A. As amostras do grupo B foram obtidas após as etapas de reidratação da amostra precursora sem ou com diferentes metais e após secagem. As amostras do grupo C foram obtidas após a impregnação de Pd das amostras do grupo B e após secagem. As amostras do grupo D foram obtidas após calcinação a 750 °C das amostras dos grupos B e C. As amostras do grupo E foram obtidas mediante mistura física de duas ou três amostras específicas já calcinadas a 750 °C.

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRECURSORAS DOS ADITIVOS

5.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X E PROPRIEDADES TEXTURAIS

Difratogramas de raios X das matérias-primas, oxi hidróxido de alumínio (Al(OH)) com a estrutura da pseudo boehmita e óxido de magnésio (MgO) e dos produtos iniciais após secagem por aspersão e calcinação a 550 °C são mostrados na Figura 44. Como se observa, a amostra inicial produzida (SE056010) trata-se de uma mistura de HTC e Mg(OH)₂ contendo certas quantidades dos reagentes: MgO e Al(OH). Com a calcinação a 550 °C ocorreu um colapso da estrutura cristalina da HTC e uma amostra (SE056012) com a estrutura típica do MgO pouco cristalina é obtida. Esta transformação de fase cristalina com calcinação já foi observada por vários autores^{122,123}. Em seguida, a amostra calcinada precursora foi submetida à reidratação na presença ou não de sais de Ce e/ou Cu, passando depois por filtração e secagem. Na Figura 45 são mostrados os difratogramas das amostras reidratadas com a composição química nominal dos óxidos dos metais. Como se observa, ocorreu a reestruturação da fase hidrotalcita, fenômeno este conhecido como efeito de memória e é característico de materiais tipo hidrotalcita quando calcinados a temperatura inferior à qual a formação da fase espinélio ocorre¹³⁹. Nota-se também que uma hidrotalcita mais cristalina e pura que antes do processo de calcinação e reidratação foi obtida comparando-se a amostra de HTC sem Ce ou Cu (HTC) (Figura 45) e amostra SE056010 (Figura 44), conforme também observado por

Prinetto et al¹⁴⁰. Pequenas quantidades de Mg(OH)₂ e MgO, não reagido, podem também ser vistas. As amostras contendo Ce apresentaram também a formação de CeO₂ com estrutura cúbica tipo fluorita de céria como fase cristalina segregada. Na reidratação só com H₂O o ânion estabilizador da HTC é, a princípio, o OH⁻, levando à formação de uma HTC tendo a estrutura do tipo da meixnerita¹⁴¹. Não se descarta a possibilidade de CO₂ do ar ser adsorvido pela HTC passando a ter CO₃²⁻ também como ânion de compensação. Com a reidratação na presença de sais de nitrato o ânion estabilizador da HTC é, a princípio, o NO₃⁻, não se descartando também a presença de CO₃²⁻, como ânion de compensação, adsorvido do ar.

Na Tabela 14 são mostrados os resultados de tamanho médio de cristalito das hidrotalcitas e CeO₂, além da área específica das amostras identificadas com composição química nominal dos óxidos dos metais. Vale-se ressaltar que antes da medida da área, no entanto, as amostras foram calcinadas a 600 °C para facilitar remoção de água no equipamento, o que se sabe afeta a estrutura cristalina das mesmas.

Tabela 14 - Tamanho médio de cristalitos das HTC e CeO₂ e área específica das amostras

Amostra	Código	Tam. Cristalito HTC nm	Tam. cristalito CeO ₂ nm	Área m ² /g ¹
HTC seca	SE056010	-	-	133
HTC calc prec	SE056012	6,8	-	139
HTC (rehid)	SE056020	5,9	-	199
8%CeHTC	SE056013	7,3	7,6	155
15%CeHTC	SE056014	6,3	7,4	140
21% CeHTC	SE056015	7,5	7,1	124
1,5%CuHTC	SE056016	6,8	-	187
3%CuHTC	SE056017	5,8	-	183
4,5%CuHTC	SE056018	7,4	-	162
1,5%Cu8%CeHTC	SE056019	6,2	8,2	148

¹ Antes do envio para análise as amostras foram calcinadas a 600 °C por 2 h

Como se observa na Tabela 14, ocorreu aumento da área de 133 m²/g (HTC seca-SE056010) para 199 m²/g (HTC reidratada - SE056020) devido ao processo de calcinação e reidratação da amostra precursora, assim como se observou pela DRX o aumento da cristalinidade e pureza da HTC produzida. As HTCs calcinadas apresentaram volume de micro poros praticamente nulo, assim a área externa foi praticamente igual à área total podendo assim ser consideradas tipicamente mesoporosas¹⁴². A incorporação de Ce provocou redução dos picos da HTC assim como redução de área específica. A incorporação de Cu praticamente não alterou a cristalinidade ou área das amostras produzidas. O tamanho médio dos cristalitos das HTC e CeO₂ formados praticamente não

variou, ficando na faixa de 6 a 8 nm, similar aos tamanhos típicos encontrados por Basile et al. no preparo de hidrotalcitas¹⁴³.

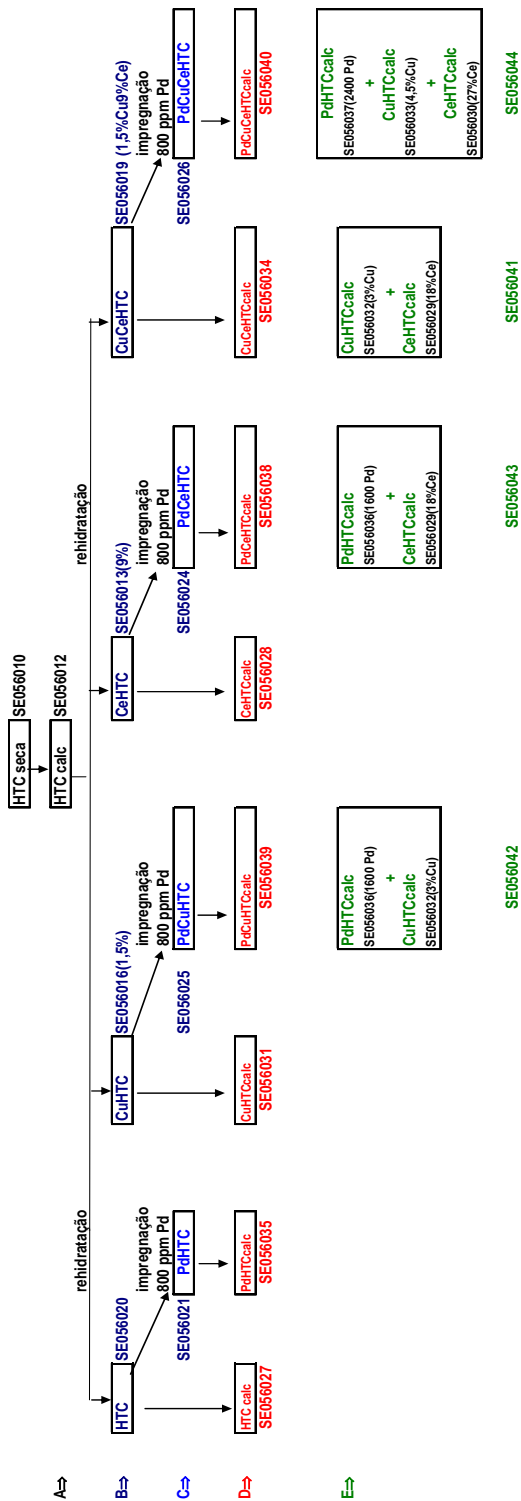


Figura 43 - Quadro geral das amostras intermediárias e finais com composição química nominal. Grupos de amostras: A- hidrotalcita (HTC) inicial e após calcinação a 550 °C, B- HTC após rehidratção sem e com Ce e/ou Cu, C- HTC após impregnação com Pd, D- HTC após calcinação a 750 °C, E- HTC calcinadas obtidas por mistura física

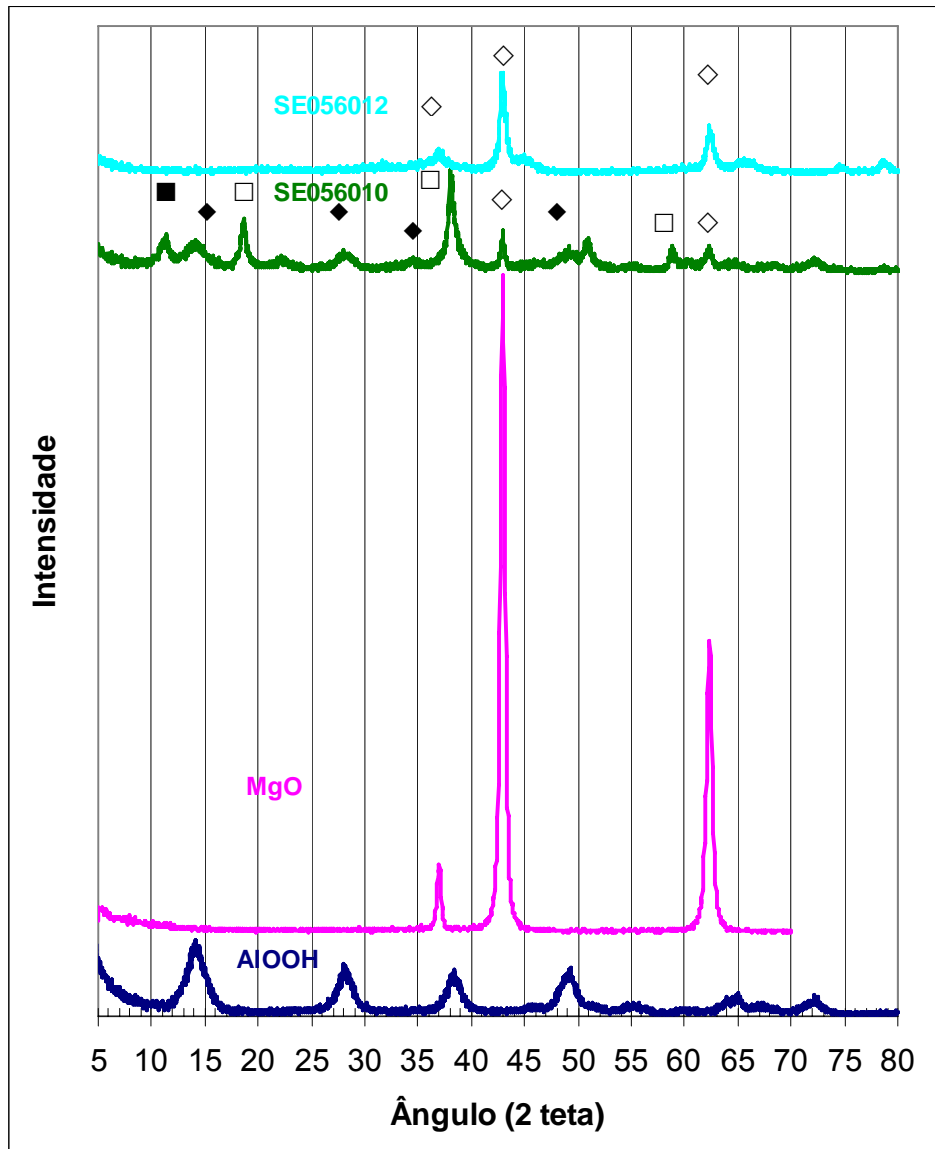


Figura 44 - Difratoogramas de raios X dos reagentes Al(OH)₃ e MgO e produto seco por aspersão (SE056010) e após calcinação a 550 °C (SE056012). Acima são indicadas planos característicos da HTC (■), Al(OH)₃ (◆), MgO (◇) e Mg(OH)₂ (□).

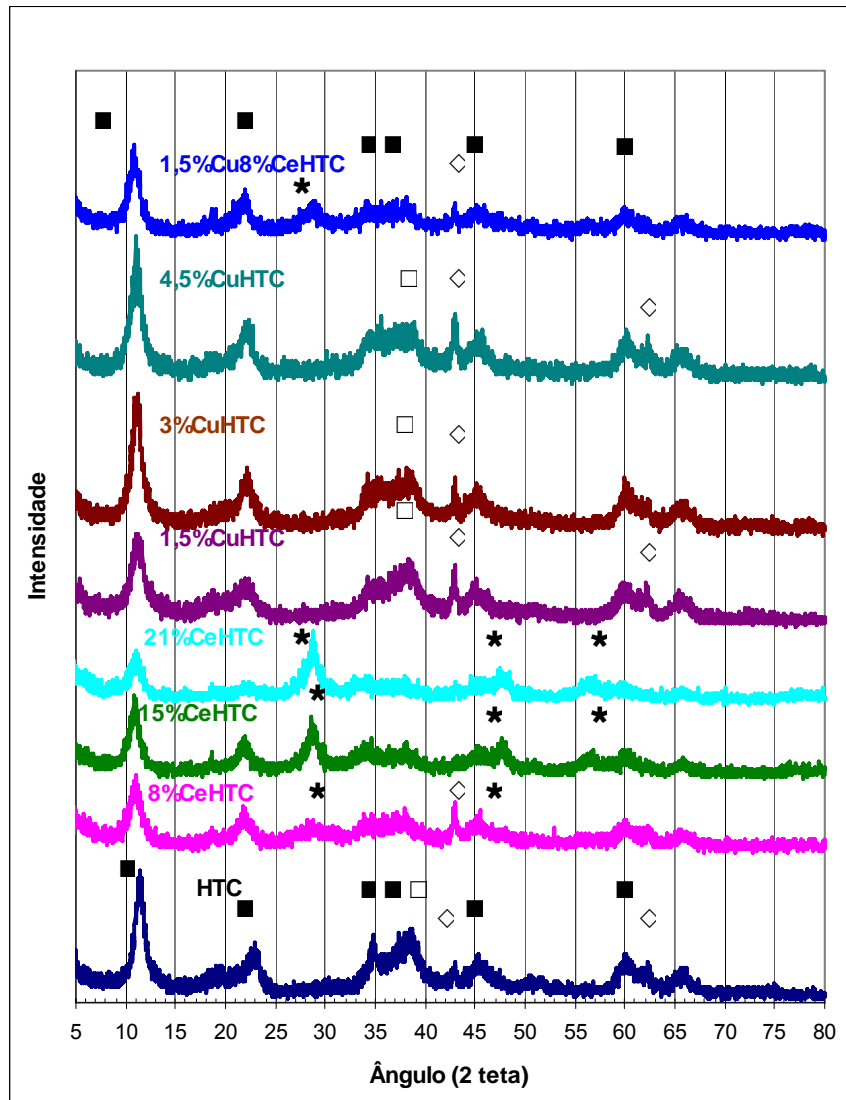


Figura 45 - Difratomogramas de raios X das hidrotalcitas precursoras reidratadas modificadas ou não com diferentes teores de Ce e/ou Cu. Acima são indicadas planos característicos da HTC (■), CeO_2 (★), MgO (◇) e Mg(OH)_2 (□). As amostras são identificadas pela composição química nominal dos óxidos dos metais presentes

5.1.2 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DO Al²⁷

Na Tabela 15 são mostrados os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) de Al²⁷ para as amostras precursoras identificadas com as composições químicas nominais dos óxidos.

Tabela 15 - Quantidades relativas percentuais dos tipos de Al das amostras precursoras

Amostra	Código	Al tetraédrico (67- 69 ppm)	Al octaédrico (9 - 11 ppm)
HTC seca	SE056010	77,4	22,6 ¹
HTC calc prec	SE056012	24,6	75,4
HTC (rehid)	SE056020	22,3	77,7
8%CeHTC	SE056013	21,4	78,6
1,5%CuHTC	SE056016	21,8	78,2
1,5%Cu8%CeHTC	SE056019	19,5	80,5

¹ Al tetraédrico distorcido e/ou penta coordenado saindo a 35 ppm

Na Deslocamento químico (ppm)

Figura 46 são mostrados os espectros da amostra HTC seca (SE056010) inicial e da HTC após os processos de calcinação e reidratação (SE056020). Como se observa, a RMN do Al²⁷ mostrou que com o processo de calcinação e reidratação o Al passou principalmente para uma coordenação octaédrica, típica das HTC¹³⁹. Mesmo com a reidratação ainda existe cerca de 20% de átomos de Al em coordenação tetraédrica, ou seja, provavelmente formando uma fase amorfa similar a γ -Al₂O₃¹³⁹. Quando todos os cátions de Al³⁺ substituem cátions grandes de Mg²⁺ dentro da estrutura da brucita somente sítios octaédricos são ocupados sem danos à estrutura lamelar¹³⁹. A presença do Ce e/ou Cu praticamente não afetou a reestruturação da HTC, tendo-se quantidades similares de Al com coordenação octaédrica, talvez até porque estejam formando fases cristalinas segregadas.

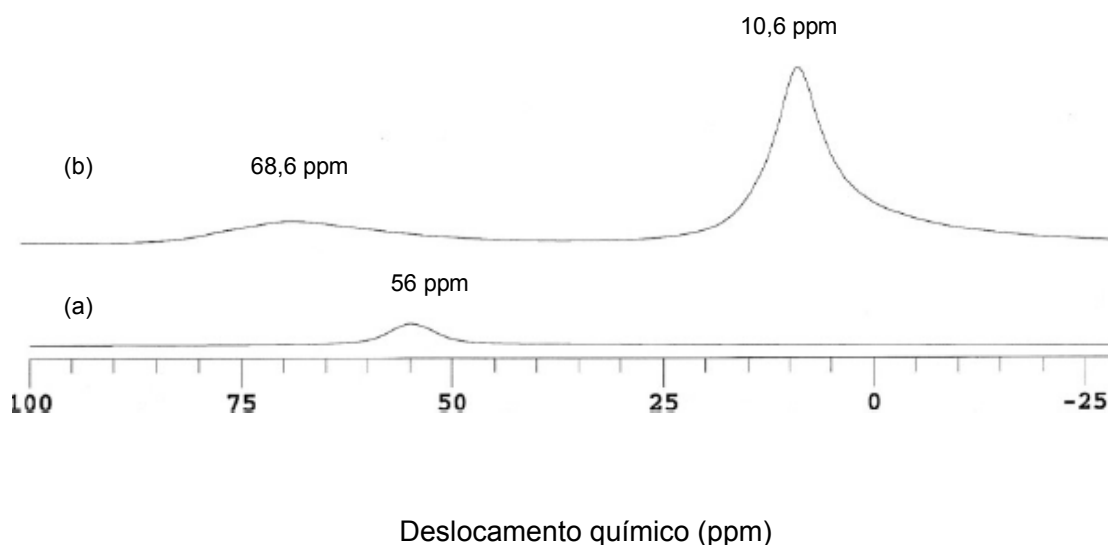


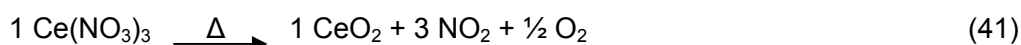
Figura 46 - Espectro MAS (magic angle spinning) de RMN do Al^{27} de (a) HTC seca (SE056010) e (b) HTC reidratada (SE056020).

5.1.3 – ANALISE TÉRMICA

A estabilidade térmica destas amostras foi examinada por experimentos simultâneos de TG/DTA. Na Figura 47 são mostradas curvas típicas de perda de peso e derivada e de diferença de temperatura. Como se observa, a curva de DTA (diferença de temperatura) é exatamente o espelho da curva de DTG (derivada do peso), demonstrando coincidência do processo da perda de peso com a variação da entalpia. Dois picos endotérmicos aparecem, o primeiro na faixa de temperatura de 100-200 °C é atribuído ao processo de desidratação ou perda de H_2O presente entre as camadas (perda de cerca de 10% do peso), enquanto que o segundo na faixa de 360-400 °C é atribuído aos processos de desidroxilação, ou remoção de H_2O estrutural ou grupos OH da camada da brucita, e decarbonatação, ou remoção de CO_2 resultante da decomposição dos ânions CO_3^{2-} e/ou remoção de OH^- presentes no espaço entre as camadas para balancear carga da estrutura^{139,140,144}. Apesar das HTC terem sido preparadas sem a adição de ânions CO_3^{2-} , as HTC reidratadas apresentaram cerca de 0,35% de C, o que sugere que durante a reidratação pode ter havido adsorção de CO_2 do ar atmosférico, podendo os ânions

CO_3^{2-} estar localizados entre as camadas e estabilizando a estrutura ou simplesmente adsorvidos à estrutura.

A partir da temperatura do segundo pico endotérmico, a estrutura cristalina em camadas da hidrotalcita colapsa para formar predominantemente MgO com estrutura desordenada na qual Al está presente¹⁴⁵. Para a amostra não modificada com Ce e/ou Cu a segunda perda de peso é de cerca de 20%, enquanto que para as modificadas cerca de 15%. Para as HTC modificadas existe ainda um terceiro pico endotérmico e uma perda de peso adicional (cerca de 4 a 7%) numa faixa de temperatura de cerca 400 a 500 °C, a qual está associada de acordo com Xu e Zeng¹⁴⁶ à decomposição dos nitratos, de Ce e/ou Cu presentes, a NO_2 e O_2 . No caso do Ce a seguinte reação estaria ocorrendo:



A perda de peso total das hidrotalcitas ficou próxima a 30%.

5.1.4 – REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As hidrotalcitas precursoras dos aditivos finais também foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR) para se avaliar temperatura de redução dos metais Cu e/ou Ce e possível interação entre ambos. Vale-se lembrar que com o aumento da temperatura acima de 360 °C também ocorre alterações estruturais das HTC, conforme mostrado pelos resultados de análise térmica. Outra observação é que como as HTC só foram secas a 120 °C após o preparo, Ce e Cu ainda se encontram na forma de nitratos, além da possível presença de CO_3^{2-} formado por adsorção de CO_2 do ar. Na Figura 48 são mostradas as curvas de consumo de H_2 com a variação da temperatura sendo as amostras identificadas com as composições químicas nominais em óxidos de Ce e/ou Cu.

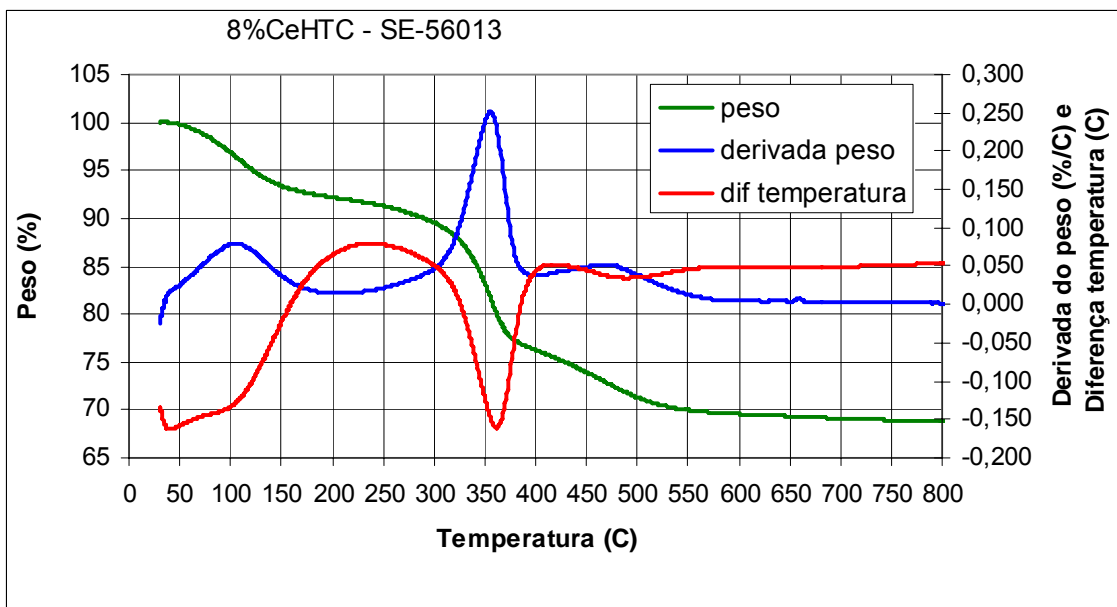
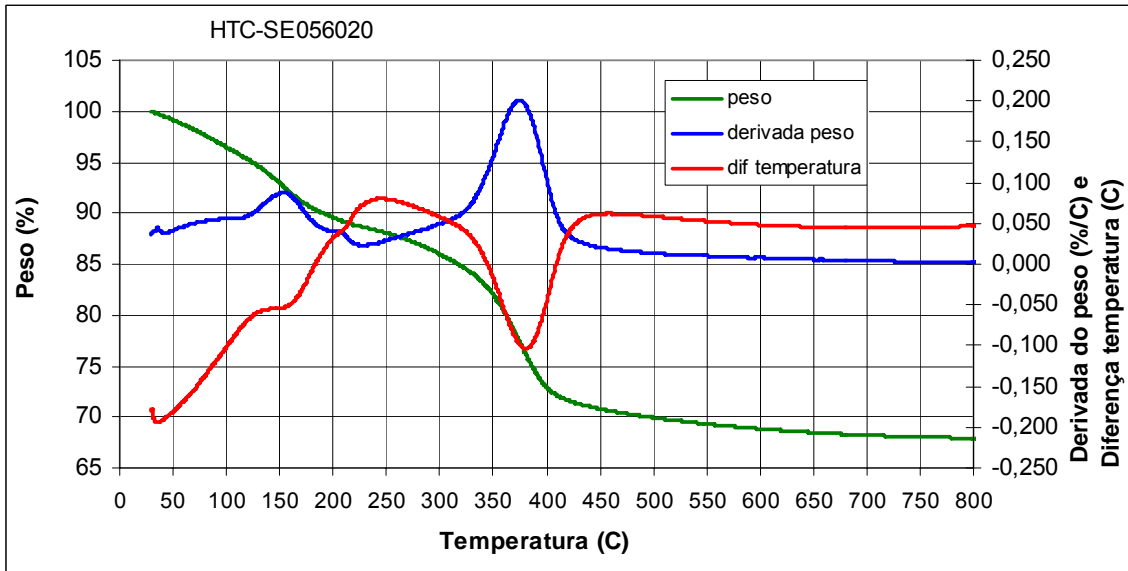


Figura 47 - Curvas de TG/DTG/DTA da HTC (SE056020) e 8% CeHTC (SE056013)

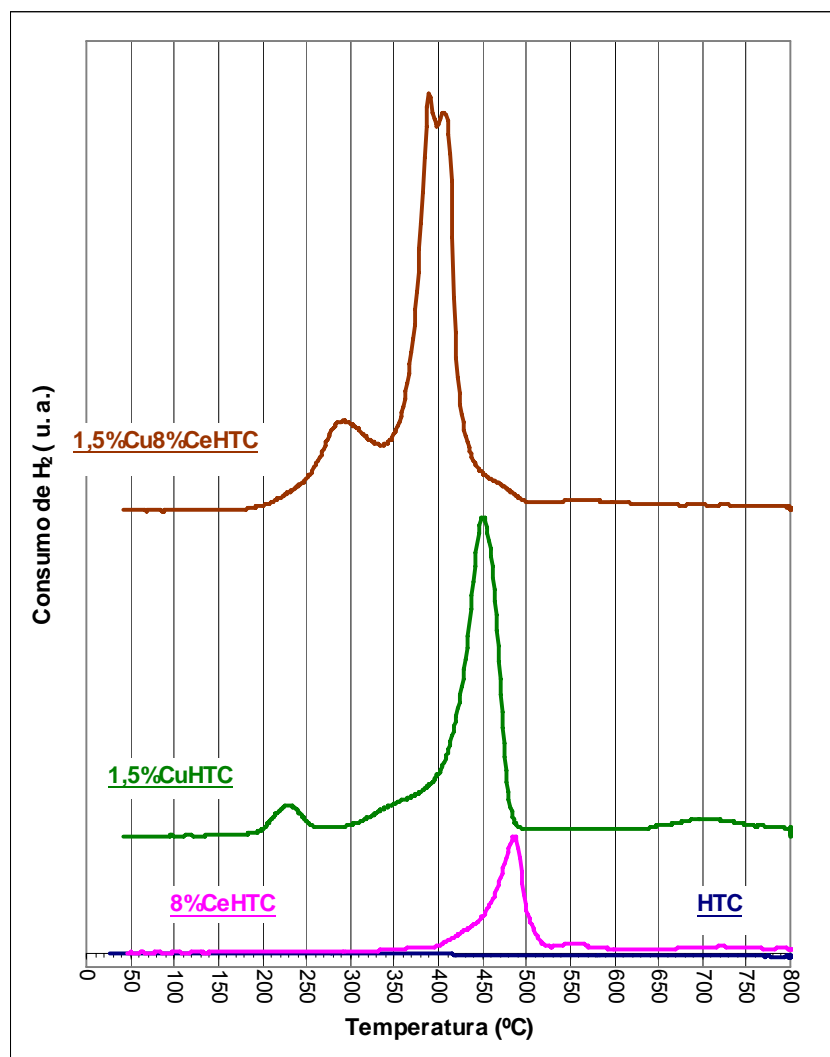


Figura 48 - Perfil de TPR das hidrotalcitas

Como se observa, a HTC sem Ce, Cu e nitrato não apresenta consumo de H₂. A HTC modificada com Ce apresentou consumo de H₂ de 400 a 600 °C com máximo em 485 C, usualmente atribuído à redução superficial do CeO₂^{126,147,148}. A modificada com Cu apresenta pico de redução em 230 e 455 °C. A temperatura de redução dos metais depende do tipo de metal, mas também do seu estado de aglomeração e interação com um possível suporte. A partir de amostras já calcinadas de HTC diferentes autores^{145,149} observaram redução Cu²⁺ para Cu⁰ em temperaturas na faixa de 230 a 400 °C. Em geral um pico duplo ou alargado é observado, sendo em geral o primeiro pico atribuído à redução de espécies de óxido de cobre altamente dispersos, que inclui íons cobre isolados e pequenos clusters com 2 a 3 dimensões enquanto que o pico a temperatura

mais alta é atribuído a redução CuO que inclui clusters grandes ou CuO bulk. Sobre Al₂O₃ Batista et al.¹⁵⁰ observaram que CuO sofre redução com máximos de consumo de H₂ em 370 e 470 °C sendo que o primeiro pico foi atribuído a redução de Cu⁺² para Cu⁺¹ e o segundo de Cu⁺¹ para Cu⁰. A HTC modificada com Ce e Cu mostra ocorrer consumo de H₂ a uma menor temperatura que quando as HTC contêm só Ce ou só Cu, sugerindo a ocorrência de interação entre os metais. Segundo Avgouropoulos et al.¹⁵¹ céria promove a redução de espécies superficiais de óxido de cobre altamente dispersos sendo que quanto menor o tamanho das partículas de CuO suportadas, mais fácil de serem reduzidas. A formação de um pico duplo ou triplo em materiais contendo CuO e CeO₂ é característica^{148,152}. O pico a temperatura mais baixa é atribuído à redução de íons Cu²⁺ ou clusters de CuO interagidos com Ce, à temperatura intermediária à redução de CuO tipo bulk e CeO₂ superficial, e à temperatura mais alta à redução de partículas de CuO (tipo bulk) com pouco ou sem interação com Ce. Em geral, no entanto, para óxidos mássicos estes picos de redução ocorrem a temperaturas mais baixas na faixa de 100 a 350 °C.

5.1.5 – PROPRIEDADES FÍSICAS

Quanto às propriedades físicas, a HTC precursora, assim que foi seca por aspersão, apresentou tamanho médio de partículas de 61 µm, sendo a distribuição de tamanho de partículas mostrada na Figura 49. A densidade aparente (amostra calcinada) foi de 0,66 g/cm³ e índice de atrito de 18. Estas propriedades mostram ser as HTC precursoras compatíveis para uso em unidades de leito fluidizado tanto em escala de laboratório quanto a nível industrial.

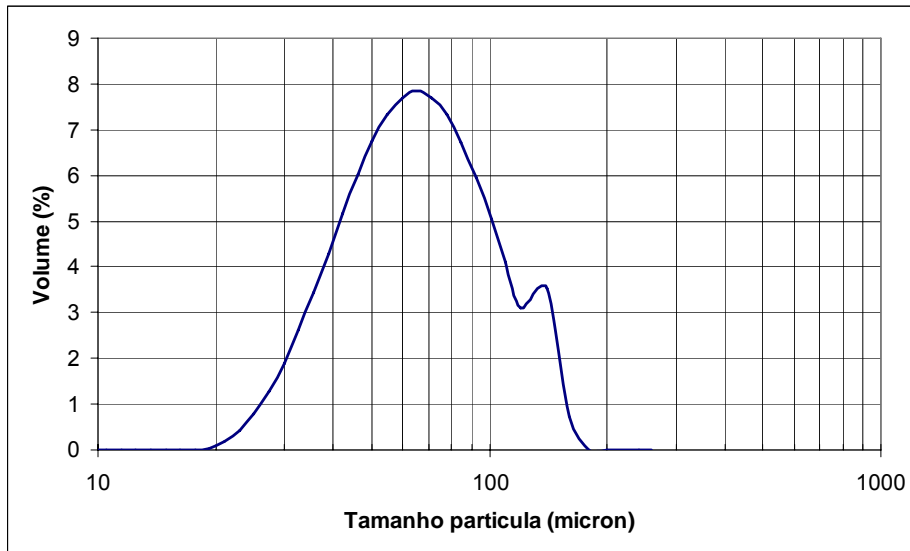


Figura 49 - Distribuição do tamanho de partícula da HTC após a secagem por aspersão

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS FINAIS

Os aditivos finais foram obtidos com a calcinação das hidrotalcitas modificadas ou não com Ce, Cu e/ou Pd a 750⁰ C por 3 horas em ar. Algumas amostras resultaram da mistura física das hidrotalcitas já calcinadas, de acordo com o quadro mostrado na Figura 43.

5.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X E PROPRIEDADES TEXTURAIS

Difratogramas de raios X das amostras após calcinação a 750 C com as composições químicas nominais expressas como óxidos são mostrados na Figura 50.

Como se observa, em todos os casos a estrutura lamelar foi completamente colapsada e se formou uma estrutura cúbica pouco cristalina similar à do MgO (estrutura tipo periclásio), também observada por vários autores^{139,144}. Este fato combinado com a ausência de padrão de raios X da Al₂O₃ indica que ou os cátions Al³⁺ (raio iônico 0,053 nm), menores que os cátions Mg²⁺ (raio iônico 0,072 nm), se incorporaram na estrutura da fase periclase e/ou formaram uma fase AlOx¹⁵³ e/ou óxido misto Mg-Al amorfos, não detectáveis aos raios X¹⁵⁴. A presença do Ce reduziu a cristalinidade da estrutura tipo periclásio e produziu a formação de CeO₂ com estrutura cúbica tipo fluorita de céria como fase cristalina segregada (picos a 2θ de 28,5, 33,5, 47,5 e 56,4⁰). Parece haver certa

formação da estrutura de espinélio $MgAl_2O_4$ aparente pelo pico a 45° (plano [400]), o qual em alguns casos, alarga o pico característico da estrutura MgO a 43° , e pelo pico a 65° (plano [440]), também observada por vários autores^{139,144}. Como CuO não foi observado, sugere-se que possa estar amorfo, presente na forma de cristalitos bem pequenos e/ou dissolvido dentro da rede do MgO ou CeO_2 ¹⁴⁴ ou formando espinélio $CuAl_2O_4$.

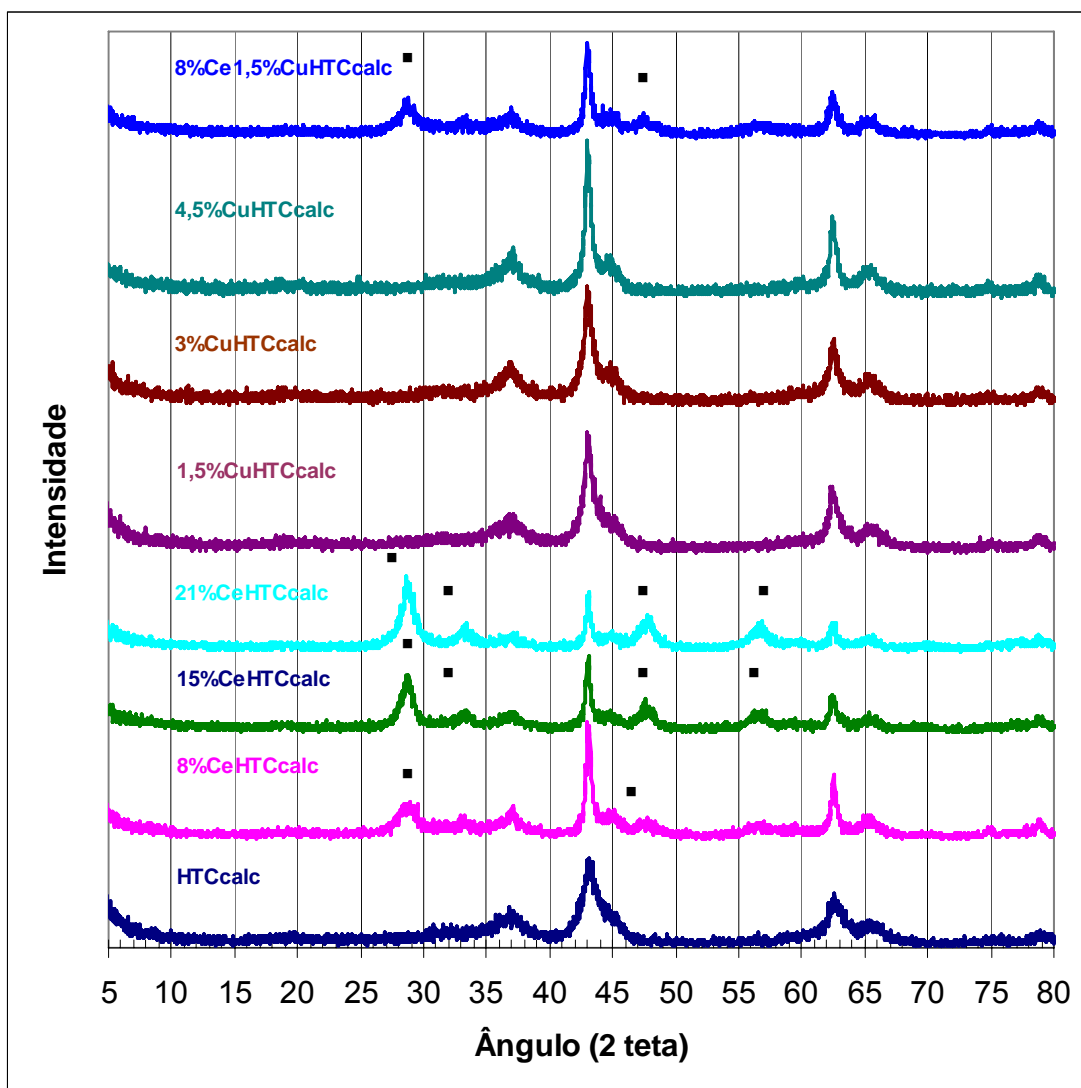


Figura 50 - Difratogramas de raios X dos aditivos finais obtidos por calcinação hidrotalcitas a $750^\circ C$ por 3h. Picos assinalados com símbolo (■) são referentes ao CeO_2 e os outros ao MgO .

Na Tabela 16 são mostrados os resultados de tamanho médio de cristalito e área específica das amostras identificadas pelas composições químicas nominais expressas em óxidos.

Tabela 16 - Tamanho médio de cristalito e área específica dos aditivos finais

Amostra	Código	Tam. cristalito HTC calc nm	Tam cristalito CeO ₂ nm	Área m ² /g
HTC calc	SE056027	3,5	-	171
8%CeHTC calc	SE056028	6,8	6,9	117
15%CeHTC calc	SE056029	8,5	8,8	107
21% CeHTC calc	SE056030	6,4	7,9	98
1,5%CuHTC calc	SE056031	7,0	-	150
3%CuHTC calc	SE056032	5,1	-	136
4,5%CuHTC calc	SE056033	6,5	-	128
1,5%Cu8%CeHTC calc	SE056034	7,0	8,3	119
800PdHTC calc	SE056035	-	-	162
1600PdHTC calc	SE056035	-	-	165
2400PdHTC calc	SE056037	-	-	166
800Pd8%CeHTC calc	SE056038	-	-	122
800Pd1,5%CuHTC calc	SE056039	-	-	170
800Pd1,5%Cu8%CeHTC calc	SE056040	-	-	123

O volume de micro poros dos óxidos mistos é praticamente nulo apresentando área externa praticamente igual à área total, podendo assim ser considerados tipicamente meso porosos. A incorporação de CeO₂ (8 a 21%) e CuO (1,5 a 4,5%) provocou redução de área específica, assim como, já observado, por DRX (figura 50), principalmente para amostras contendo CeO₂. Como pode ser visto na Figura 51 a área específica varia com o teor de CuO e CeO₂ de acordo com um polinômio do segundo grau. A redução de área se deve provavelmente ao bloqueamento de poros de menor diâmetro dos óxidos mistos de Mg e Al. A incorporação do Pd, na faixa de ppm, não alterou a área específica dos óxidos.

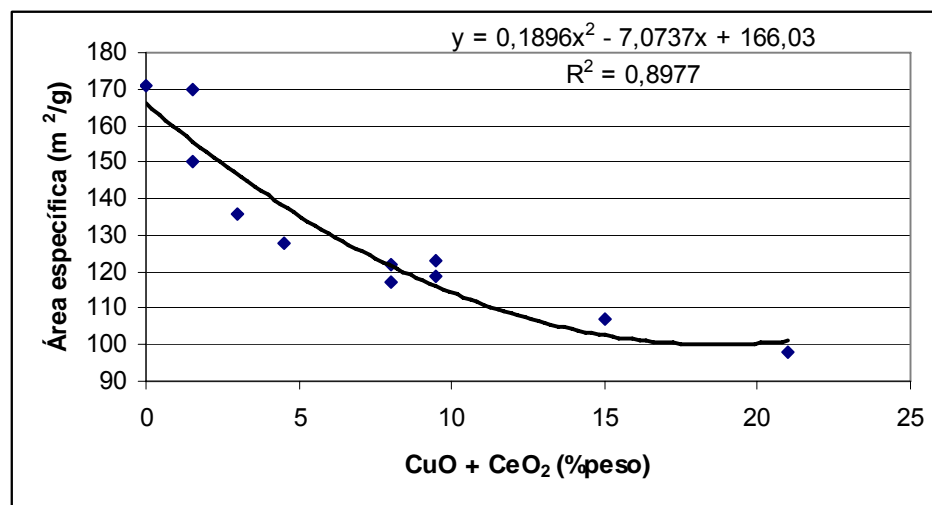


Figura 51 - Variação da área específica dos aditivos finais em função do teor de CuO (1,5 a 4,5%) ou CeO₂ (8 a 21%) nominais

O tamanho médio dos cristalitos dos óxidos mistos de Mg e Al teve uma variação pequena, ficando na faixa de 5 a 9 nm, similar aos tamanhos típicos encontrados por Basile et al¹⁵⁵ quando da calcinação das hidrotalcitas a 900^o C. A amostra sem Pd, Cu ou Ce (HTCcalc –SE056027) apresentou um tamanho médio de cristalito inferior às demais já que o pico usado para o cálculo foi o localizado em 2θ igual a 43^o (plano [200]) se mostrou mais largo. No entanto, esta medida pode estar sendo distorcida uma vez que este pico parece estar misturado com o pico característico da estrutura de espinélio a 2θ igual 45^o (plano [400]), enquanto que nas outras amostras se apresentaram mais separados. O tamanho médio dos cristalitos do CeO₂ ficou entre 7 e 9 nm, valores estes similares ao tamanho dos cristalitos dos óxidos mistos de Mg e Al.

A distribuição de volume poroso dos aditivos é mostrada na Figura 52. Como se observa, a HTC calcinada não modificada apresenta distribuição de poros mais uniforme com máximo centrado em 65 Å. A incorporação de Cu e Ce à HTC altera a porosidade dos aditivos, ocorre redução dos poros com máximo em 65 Å e aumento de poros com máximo em cerca de 150 e em menor escala de 270 Å. A incorporação de Pd, provavelmente pelo baixo teor, não altera a distribuição dos poros dos aditivos. Faixas similares de tamanhos de poros, entre 20 e 1000 Å, foram descritas por diferentes autores^{156,157}.

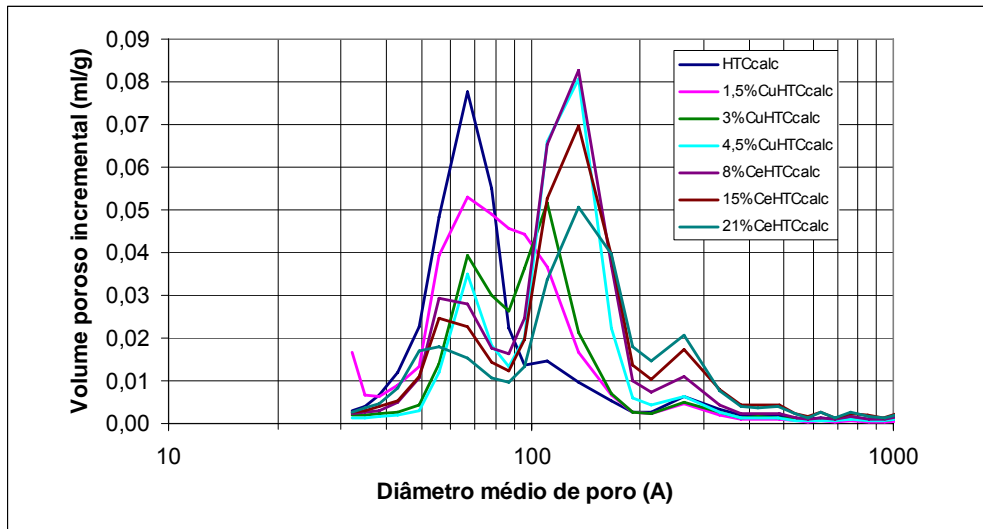


Figura 52 – Distribuição de volume de poros dos aditivos finais com diferentes teores de Cu e Ce

5.2.2 – RESSONÂNCIA MAGNETICA DO Al^{27}

Na Tabela 17 são mostrados os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) de Al^{27} para os óxidos mistos identificados com as composições químicas nominais expressas em óxidos.

Com a calcinação das HTC ocorre quebra das camadas das hidrotalcitas e evolução dos ânions estabilizadores das intercamadas causando aumento de átomos de Al com coordenação tetraédrica, passando em média de 21% nas HTC rehidratadas (Tabela 15) para 34% nas amostras finais. Parte do cátion Al^{3+} vai para a rede cristalina do MgO (cátions Mg^{2+} em sítios octaédricos) para formar soluções solidas¹³⁹ e parte migra para o espaço na galeria e formando Al_2O_3 amorfa, que contém ambas as formas de coordenação^{139,154}.

Tabela 17 - Quantidades relativas percentuais dos tipos de Al dos óxidos mistos

Amostra	Código	Al tetraédrico (~68 ppm)	Al octaédrico (~11 ppm)
HTC calc	SE056027	32,4	67,6
8%CeHTCcalc	SE056028	33,0	67,0
1,5%CuHTCcalc	SE056031	35,9	64,1
1,5%Cu8%CeHTCcalc	SE056034	31,6	68,4

Na Figura 53 é mostrado o espectro do Al^{27} da amostra HTC calcinada (SE056027) com espécies tetraédricas a 68,6 ppm e octaédricas a 11,0 ppm.

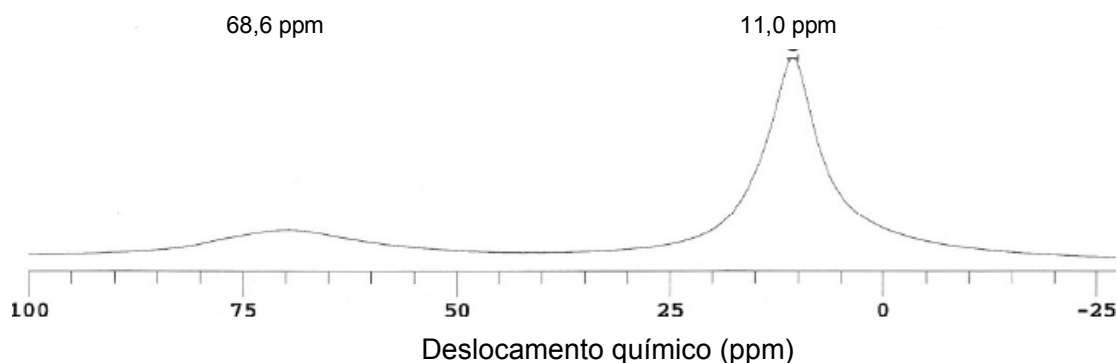


Figura 53 - Espectro MAS de RMN do Al^{27} da amostra HTC calcinada (SE056027)

5.2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA GLOBAL

A composição química nominal expressa em óxidos assim como os valores medidos são mostrados na Tabela 18. Ocorre, de uma maneira geral, uma boa repetibilidade dos resultados sendo que as diferenças um pouco maiores são no teor de Pd, determinado por fluorescência de raios X, mas, no entanto, os valores medidos são da mesma ordem de grandeza.

O valor da razão molar $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ das amostras preparadas ficou em média 3,2, portanto inferior ao valor nominal de 4,0. Uma parte do MgO foi solubilizado durante a reidratação, principalmente para as amostras com 15 e 21% CeO_2 , onde se mediu no filtrado cerca de 2 e 5%, respectivamente, do total de Mg presente. Outra parte da diferença pode ser devida a problemas de análise dos reagentes. Nos teores de CeO_2 e CuO pequenas diferenças foram notadas entre o valor nominal e medido. Os teores de Pd para amostras não contendo Ce ficaram com um erro menor que 13%. A presença de Ce e Cu na HTC afeta as medidas de Pd determinadas por fluorescência de raios X, devido ao alto coeficiente de absorção destes elementos. Assim sendo, as medidas de Pd foram corrigidas com um fator multiplicativo de 1,58 quando da presença de 8% CeO_2 , 1,15 com 1,5% CuO e 1,70 quando da presença de 8% CeO_2 e 1,5% CuO na amostra.

Tabela 18 - Composição química nominal e medida das amostras¹

Amostra e composição nominal	MgO % peso	Al ₂ O ₃ % peso	MgO/Al ₂ O ₃ molar	CeO ₂ % peso	CuO % peso	Pd ppm p
HTC seca; MgO/Al ₂ O ₃ =4,0	53,7	45,8	2,99	-	-	-
HTC calc; MgO/Al ₂ O ₃ =4,0	57,2 54,0	42,8 46,0	3,38 2,97	-	-	0
8%CeHTCcalc	53,0	39,5	3,39	7,5	-	-
15%CeHTCcalc	47,9	36,3	3,30	15,8	-	-
21% CeHTCcalc	44,3	35,7	3,10	20,0	-	-
1,5%CuHTCcalc	55,4 53,4	43,5 44,9	3,22 3,01	-	1,2 1,7	-
3%CuHTCcalc	54,1	43,1	3,20	-	2,8	-
4,5%CuHTCcalc	55,6	40,1	3,50	-	4,2	-
1,5%Cu8%CeHTCcalc	51,3 50,5	39,6 40,4	3,28 3,16	7,8 7,4	1,3 1,6	-
800PdHTC calc	-	-	-	-	-	827 829 850
1600PdHTC calc	-	-	-	-	-	1425 1500 1439
2400PdHTC calc	-	-	-	-	-	2312 2835
800Pd8%CeHTCcalc	-	-	-	-	-	777 795 738
800Pd1,5%CuHTCcalc	-	-	-	-	-	803 848
800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	-	-	-	-	-	796; 806
50%[3%CuHTCcalc]+ 50%[15%CeHTCcalc]	51,9	39,4	3,33	7,3	1,5	0 10
50%[1600 PdHTCcalc]+ 50% [3%CuHTCcalc]	56,1	42,6	3,33	-	1,2	705 791
50%[1600 PdHTCcalc]+ 50% [15%CeHTCcalc]	51,4	41,0	3,17	7,5	-	827 825
33%[2400 PdHTCcalc]+ 33%[4,5%CuHTCcalc] + 33% [21%CeHTCcalc]	51,7	39,9	3,28	7,1	1,3	830

¹Nas medidas feitas em duplicata ou triplicata cada análise por absorção atômica foi realizada em laboratório diferente e de fluorescência de raios X de Pd no mesmo laboratório

A composição molar da HTC sem Cu, Ce ou Pd tendo em vista que não houve solubilização durante a reidratação desta amostra e que CO₂ adsorvido do ar não está funcionando como ânion estabilizador da estrutura e que o resultado de TGA mostrou

11% de perda de água de hidratação é: $Mg_6Al_{3,75}(OH)_{23,3}.4,4H_2O$. Acredita-se que C presente nas HTC reidratadas, na faixa de 0,35%, não esteja na forma de ânions CO_3^{2-} estabilizadores da estrutura, mas sim simplesmente adsorvidos, uma vez que os óxidos mistos obtidos por calcinação das HTC também apresentam C na mesma faixa de valores.

5.2.4 – DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS PARTÍCULAS

A distribuição dos elementos químicos foi estudada fazendo-se análises na superfície das partículas com profundidade de cerca de 1 μm (por MEV/EDS) e 50 \AA (por XPS) e no interior (por MEV/EDS com pré-laminação das partículas), além da análise global média (por FRX ou absorção atômica). Na Figura 54 são mostrados exemplos das micrografias típicas das partículas inteiras (a) e laminadas (b) a partir das quais foram feitas as análises de EDS. As análises por MEV/EDS foram realizadas para cerca de 10 partículas de cada amostra, tendo sido feito em seguida média e desvio padrão das medidas. Duas partículas de cada amostra laminada foram escolhidas e foi feita varredura na parte interna de toda a extensão da mesma ao longo do diâmetro para os elementos presentes, sendo mostrado exemplo típico na Figura 55. Na Figura 56 é mostrado um exemplo típico de um espectro de EDS com a identificação dos elementos. Na Figura 57 é mostrado um espectro típico de XPS com as linhas usadas para identificação dos elementos. Na Tabela 19 e Tabela 20 são mostrados os resultados das análises químicas localizadas e globais, com quantidades absolutas e relativas.

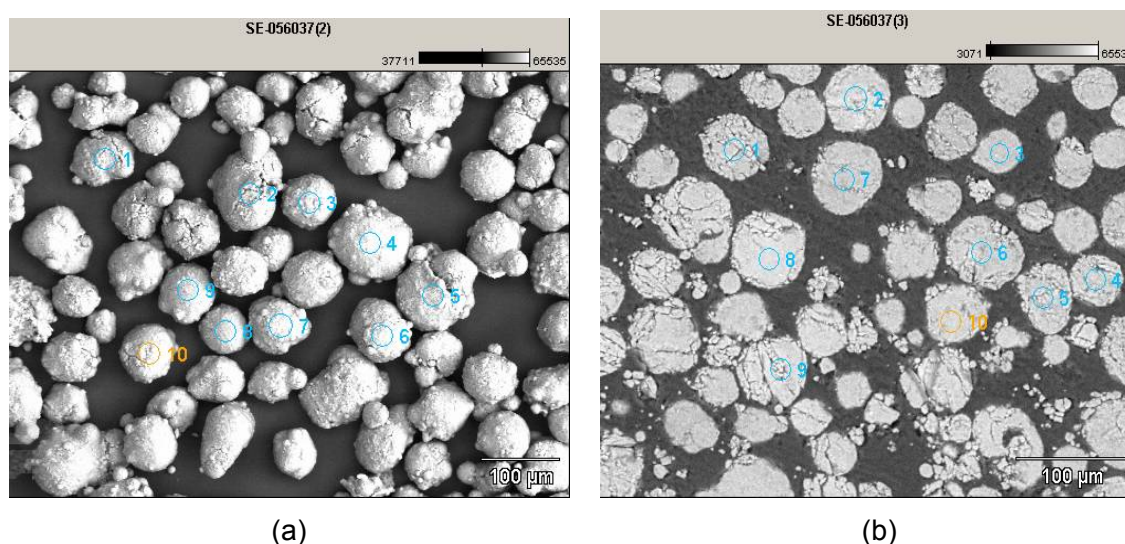


Figura 54 - Micrografias típicas das partículas inteiras (a) e laminadas (b). As composições foram determinadas para 10 partículas de cada amostra.

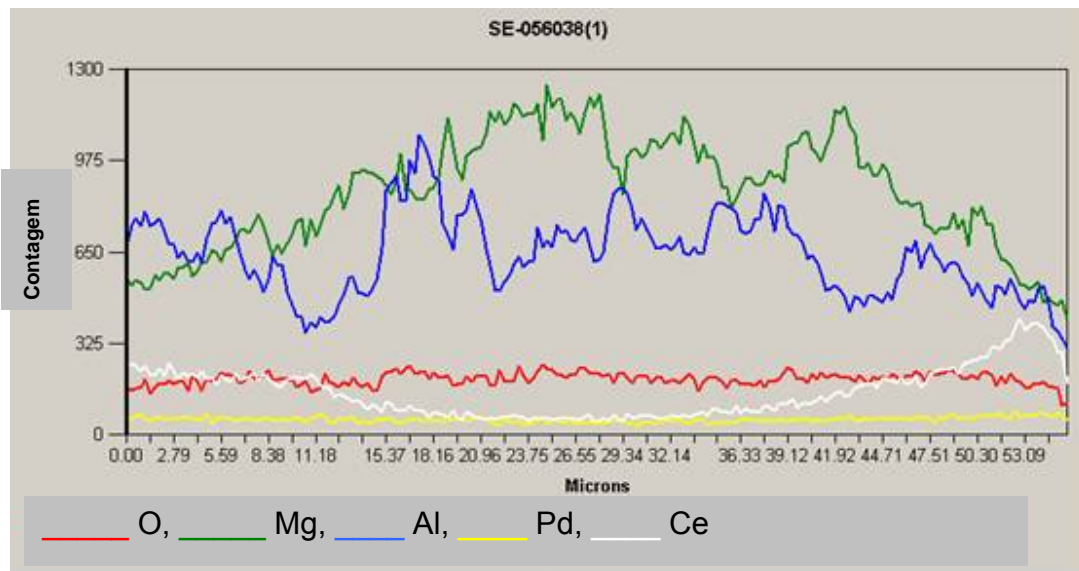
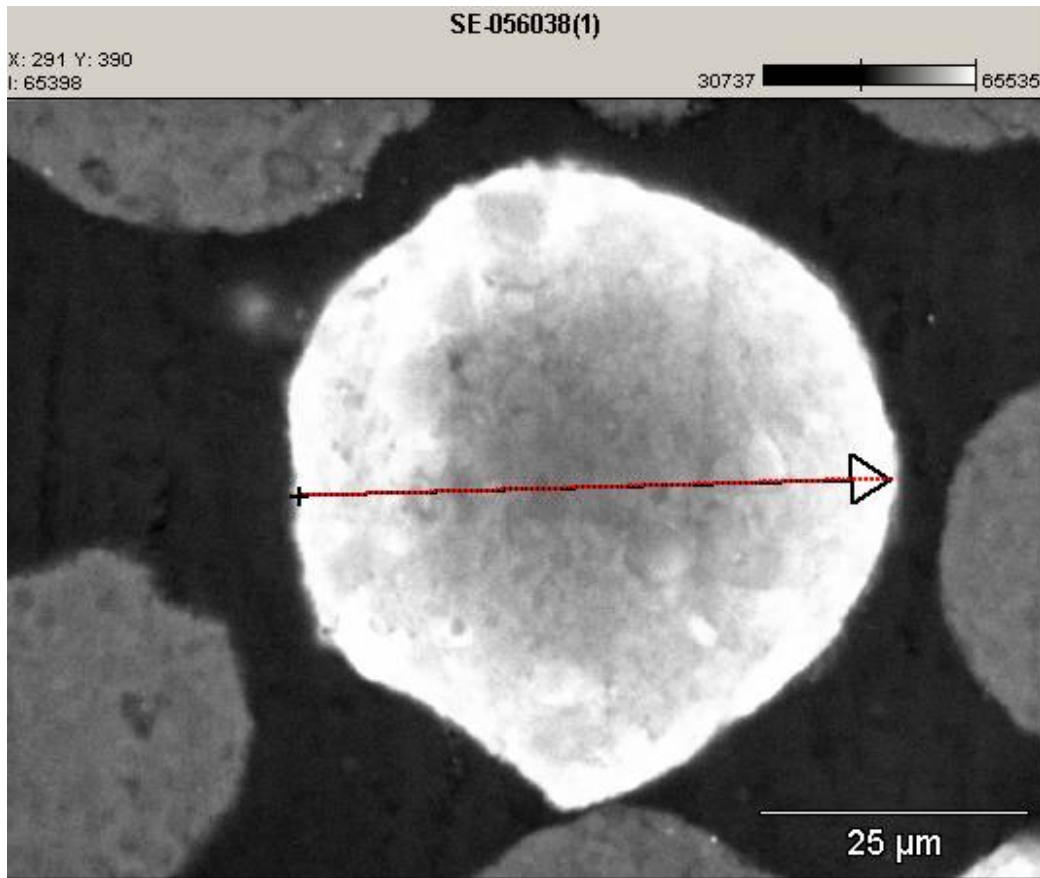


Figura 55 - Varredura por elemento ao longo do diâmetro da micro esfera laminada

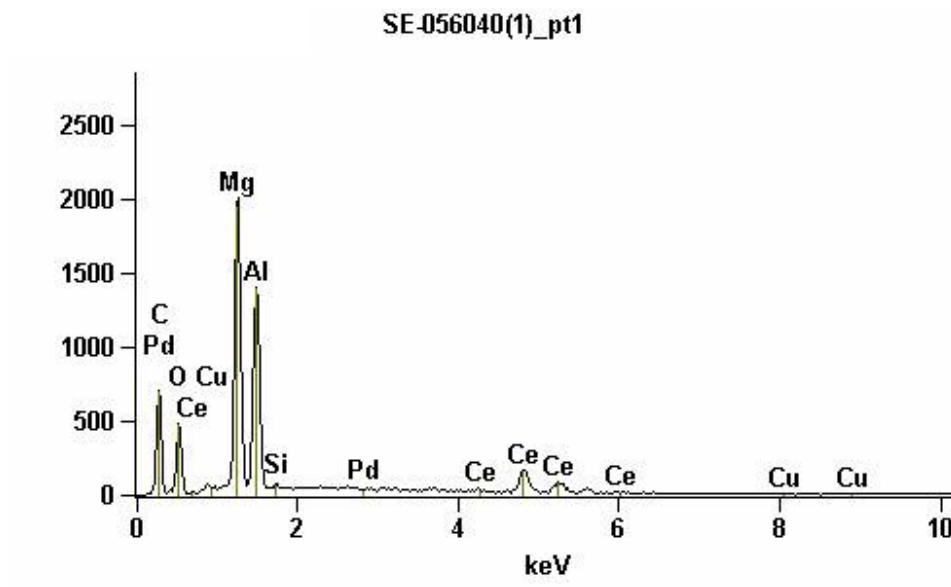


Figura 56 - Espectro de EDS típico de uma amostra com os elementos identificados

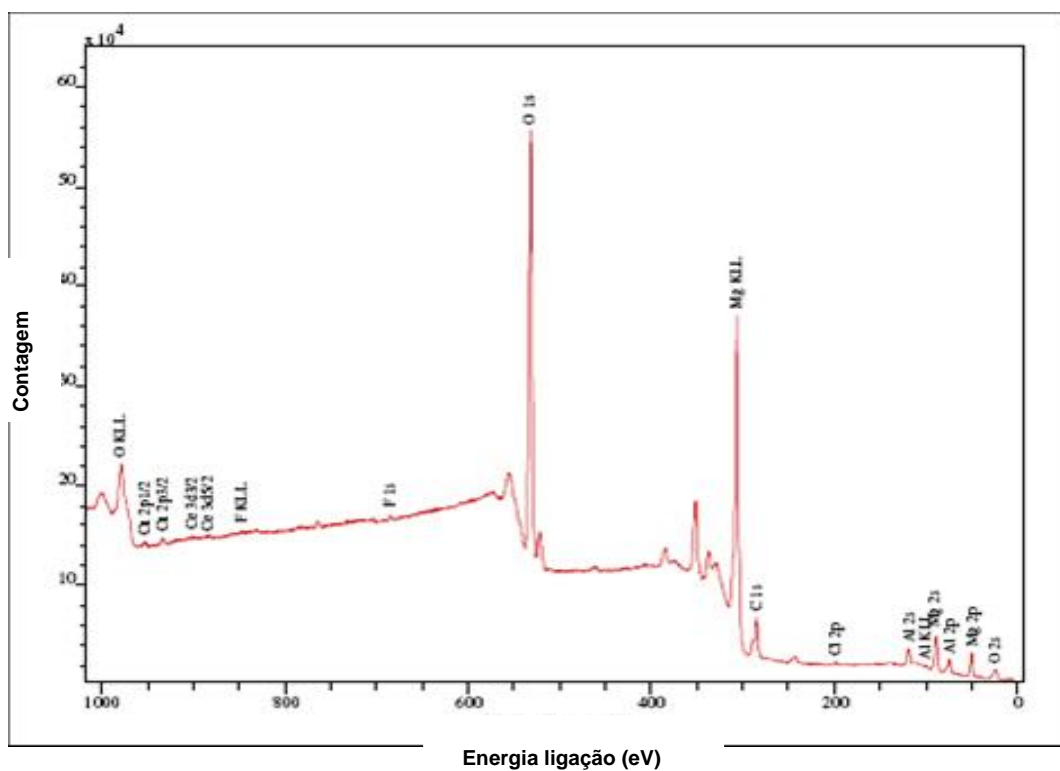


Figura 57 - Espectro típico de XPS com as linhas usadas para identificação dos elementos (amostra SE056040)

Tabela 19 - Análises químicas absolutas localizadas e globais das partículas dos aditivos*

Código	Amostra	Análise	MgO %peso	desv MgO	Al ₂ O ₃ %peso	desv Al ₂ O ₃	CeO ₂ %peso	desv CeO ₂	CuO %peso	desv CuO	Pd % peso	desv Pd
SE056027	HTCcalc	AA/FRX	57,2	-	42,8	-	-	-	-	-	0	-
		EDS	46,9	1,5	50,6	1,4	0,1	0,2	1,2	0,4	-	-
		XPS	60,1	-	39,9	-	-	-	-	-	-	-
SE056028	8%CeHTCcalc	AA/FRX	53,0	-	39,5	-	7,5	-	-	-	-	-
		EDS	36,2	11,2	31,6	10,7	28,9	21,4	-	-	-	-
		XPS	62,7	-	35,5	-	1,8	-	-	-	-	-
SE056031	1,5%CuHTCcalc	AA/FRX	55,4	-	43,5	-	-	-	1,2	-	-	-
		EDS	43,5	4,4	44,6	6,7	0,2	0,2	10,2	12,7	-	-
		AA/FRX	51,3	-	39,6	-	7,8	-	1,3	-	-	-
SE056034	1,5%Cu8%CeHTCcalc	EDS	47,0	2,9	37,1	3,0	11,7	4,3	3,8	2,2	-	-
		XPS	67,6	-	30,0	-	1,7	-	0,8	-	-	-
		AA/FRX	57,2	-	42,8	-	-	-	-	-	0,0827	-
SE056035	800PdHTCcalc	EDS lam	48,2	1,9	50,2	2,1	-	-	-	-	0,14	0,17
		XPS	56,8	-	43,2	-	-	-	-	-	-	-
		AA/FRX	57,2	-	42,8	-	-	-	-	-	0,2312	-
SE056037	2400PdHTCcalc	EDS	51,1	2,4	47,3	2,7	-	-	0,6	0,2	0,30	0,24
		EDS lam	50,3	2,0	48,0	2,4	-	-	0,1	0,1	0,42	0,19
		AA/FRX	53,0	-	39,5	-	7,5	-	-	-	0,0503	-
SE056038	800Pd8%CeHTCcalc	EDS lam	44,9	4,9	44,3	4,1	9,6	8,4	-	-	0,10	0,13
		XPS	62,7	-	35,5	-	1,8	-	-	-	-	-
		AA/FRX	55,4	-	43,5	-	-	-	1,2	-	0,0696	-
SE056039	800Pd1,5%CuHTCcalc	EDS lam	49,0	2,0	48,7	1,7	-	-	0,9	0,6	0,19	0,21
		AA/FRX	51,3	-	39,6	-	7,8	-	1,3	-	0,0468	-
		EDS lam	44,7	4,3	43,3	3,1	10,6	7,3	0,5	0,4	0,06	0,14
SE056040	800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	XPS	64,6	-	34,1	-	0,9	-	0,4	-	-	-

* As medidas feitas por EDS (amostra inteira ou laminada) são apresentadas pelo valor médio e desvio padrão de 10 partículas. As análises de absorção atômica (MgO, Al₂O₃, CeO₂, CuO) para as amostras contendo Pd, embora não medidas, foram consideradas iguais às das amostras antes da impregnação de Pd.

Tabela 20 - Razão molar das análises químicas localizadas e globais das partículas dos aditivos*

Código	Amostra	Análise	MgO/Al ₂ O ₃ molar	CeO ₂ /MgO molar	CuO/MgO molar	Pd/MgO molar	CuO/CeO ₂ molar	Pd/CeO ₂ molar	Pd/CuO molar
SE056027	HTCcalc	AA/FRX	3,41	-	-	-	-	-	-
		EDS	2,36	-	-	-	-	-	-
		XPS	3,84	-	-	-	-	-	-
SE056028	8%CeHTCcalc	AA/FRX	3,39	0,0329	-	-	-	-	-
		EDS	2,92	0,1855	-	-	-	-	-
		XPS	4,50	0,0066	-	-	-	-	-
SE056031	1,5%CuHTCcalc	AA/FRX	3,25	-	0,0109	-	-	-	-
		EDS	2,49	-	0,1177	-	-	-	-
SE056034	1,5%Cu8%CeHTCcalc	AA/FRX	3,30	0,0353	0,0127	-	0,36	-	-
		EDS	3,23	0,0579	0,0405	-	0,70	-	-
		XPS	5,74	0,0057	0,0058	-	1,01	-	-
SE056035	800PdHTCcalc	AA/FRX	3,41	-	-	0,00054	-	-	-
		EDS lam XPS	2,45 3,35	- -	- -	0,00106 -	- -	- -	- -
SE056037	2400PdHTCcalc	AA/FRX	3,41	-	-	0,00152	-	-	-
		EDS	2,76	-	-	0,00223	-	-	-
		EDS lam	2,67	-	-	0,00314	-	-	-
SE056038	800Pd8%CeHTCcalc	AA/FRX	3,39	0,0329	-	0,00036	-	0,011	-
		EDS lam	2,59	0,0498	-	0,00087	-	0,017	-
		XPS	4,51	0,0067	-	-	-	-	-
SE056039	800Pd1,5%CuHTCcalc	AA/FRX	3,25	-	0,0109	0,00047	-	0,043	-
		EDS lam	2,57	-	0,0089	0,00144	-	0,161	-
SE056040	800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	AA/FRX	3,30	0,0353	0,0127	0,00034	0,36	0,010	0,027
		EDS lam	2,63	0,0549	0,0054	0,00054	0,10	0,010	0,100
		XPS	4,82	0,0031	0,0031	-	1,01	-	-

* As medidas feitas por EDS (amostra inteira ou laminada) são apresentadas pelo valor médio de 10 partículas. As análises de absorção atômica (MgO, Al₂O₃, CeO₂, CuO) para as amostras contendo Pd, embora não medidas, foram consideradas iguais às das amostras antes da impregnação de Pd.

Pelas análises de EDS pode-se observar que MgO e Al₂O₃ têm uma distribuição relativamente homogênea de partícula para partícula (desvio padrão de cerca de 4% do valor médio). No entanto, as análises indicam que ao longo da partícula existe um gradiente. Por EDS na superfície (profundidade de 1 µm) a razão MgO/Al₂O₃ é menor que o global e por XPS (profundidade de 50 Å), em geral, a razão MgO/Al₂O₃ é maior que o global, principalmente quando Ce e/ou Cu estão presentes. Conforme pode ser visto na Figura 58, análises por EDS das partículas laminadas varrendo toda a extensão do diâmetro mostra que existe tendência da razão MgO/Al₂O₃ ser menor nas extremidades sendo, em alguns pontos mais centrais, maior que o valor global (indicado por linha vermelha) e que o valor nas extremidades. Nesta figura são mostradas as medidas feitas em duas partículas da amostra 800Pd8%Ce1,5%CuHTCcalc (SE056040), sendo que para as outras amostras a mesma tendência foi verificada.

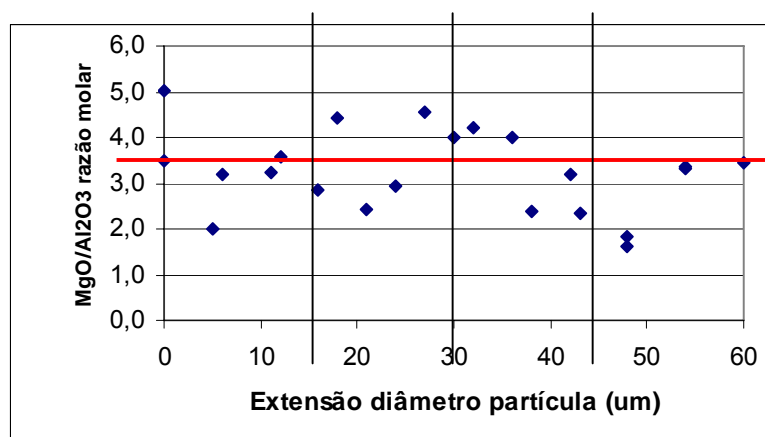


Figura 58 – Análise por EDS das partículas laminadas em toda a extensão do diâmetro

O Ce, por ser um elemento bastante pesado e por seu elevado teor, pode ser identificado pela cor mais esbranquiçada das partículas. Tanto o Ce quanto o Cu têm uma distribuição heterogênea de partícula para partícula (desvio padrão da ordem do valor médio) e na partícula se concentram mais na superfície com profundidade de até cerca de 1 µm (Ce e Cu por EDS da partícula inteira é maior que o valor global). Pelos campos analisados em várias micrografias de aditivos contendo Ce (não mostradas) observa-se que somente cerca de 10 a 20% das partículas apresentam cor mais esbranquiçada, o que comprova a heterogeneidade de distribuição do Ce. Relativamente ao Ce, o Cu se concentra ainda mais nas superfícies. Avgouropoulos e Ioannides¹⁵² também observaram o enriquecimento de Cu na superfície de catalisador mássico CuO-CeO₂ sugerindo que

isto seria uma indicação de segregação de íons cobre na superfície. Na Figura 55 é mostrado um exemplo típico do aumento da concentração de Ce na superfície. A queda de área específica dos materiais calcinados modificados por Ce e Cu (Figura 51) se deve provavelmente à obstrução parcial dos poros com os óxidos de Ce e Cu formados superficialmente. Cantú et al.⁴⁸ também observaram por MEV/EDS a formação de CeO₂ sobre materiais tipo hidrotalcita contendo Mg, Al e Fe. No interior das partículas o Ce também tem uma concentração maior que o valor global enquanto que o Cu tem um valor menor. Na Figura 59 é mostrado um exemplo típico de duas partículas laminadas do aditivo 800Pd8%Ce1,5%CuHTCcalc (SE056040) analisadas em toda a extensão do diâmetro, uma com uma concentração maior e outra com concentração menor de Ce. Pode-se observar que a concentração de Ce é, em geral maior, que o valor global (mostrado pela linha vermelha) e tende a se concentrar mais nas extremidades.

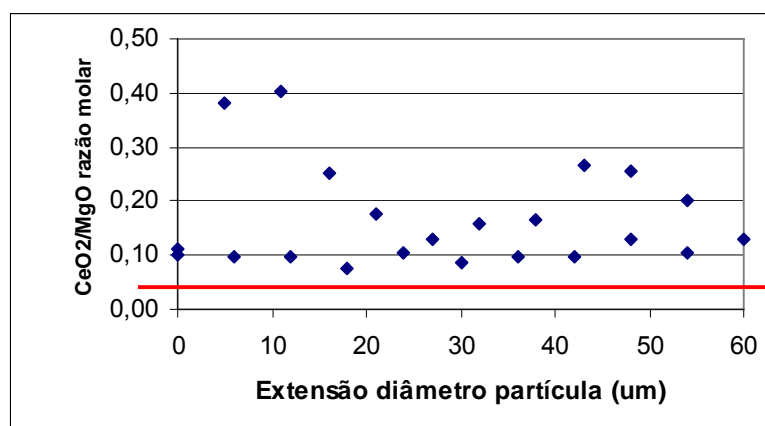


Figura 59 - Análise por EDS das partículas laminadas em toda a extensão do diâmetro

Quando Ce e Cu são incorporados à HTC conjuntamente ficam mais bem distribuídos, sendo que ainda que se concentrem mais na superfície (medida por EDS), a concentração é menor que quando separados e assim mais próxima ao valor global. Por XPS os valores das concentrações de Ce e Cu superficiais foram bem mais baixos que o valor global, o que pode indicar, considerando que por EDS Ce e Cu se concentram mais na superfície até cerca de 1 µm de profundidade, que a distribuição é bastante heterogênea e que o valor médio superficial poderia ser muito baixo. A disposição dos óxidos de Ce e Cu mais aglomerados e em multicamadas também pode estar determinando estes resultados. No entanto, por ambas as técnicas de análise de superfície se observa que a incorporação de Ce ou Cu à HTC ou Cu à CeHTC aumenta a

razão Mg/Al sugerindo que certa parte de ambos fica na superfície deslocando Al e que a incorporação de Cu à CeHTC reduz a razão Ce/Mg sugerindo que certa parte de Cu fica na superfície deslocando o Ce.

O Pd se distribuiu heterogeneamente de partícula para partícula (desvio padrão da ordem do valor médio) e na partícula se concentra mais no interior da mesma (Pd por EDS da partícula laminada é maior que o valor global e superficial). Por XPS não se identificou Pd em nenhuma das amostras, provavelmente pelas baixas concentrações e/ou por estar mais concentrado no interior da partícula.

A distribuição dos elementos pode afetar a interação entre eles, assim é que, pelos resultados de EDS, como Ce e Cu se concentram mais na superfície, eles podem interagir mais facilmente nesta região.

5.2.5 - ESTADO DE OXIDAÇÃO DO Ce e Cu

O estado químico do Ce e Cu nos aditivos finais (óxidos mistos) sem qualquer pré-tratamento foi determinado por XPS. Na Figura 60 é mostrado o espectro de XPS da região do Cu2p da amostra contendo Ce e Cu: 1,5%Cu8%CeHTCcalc (SE056034).

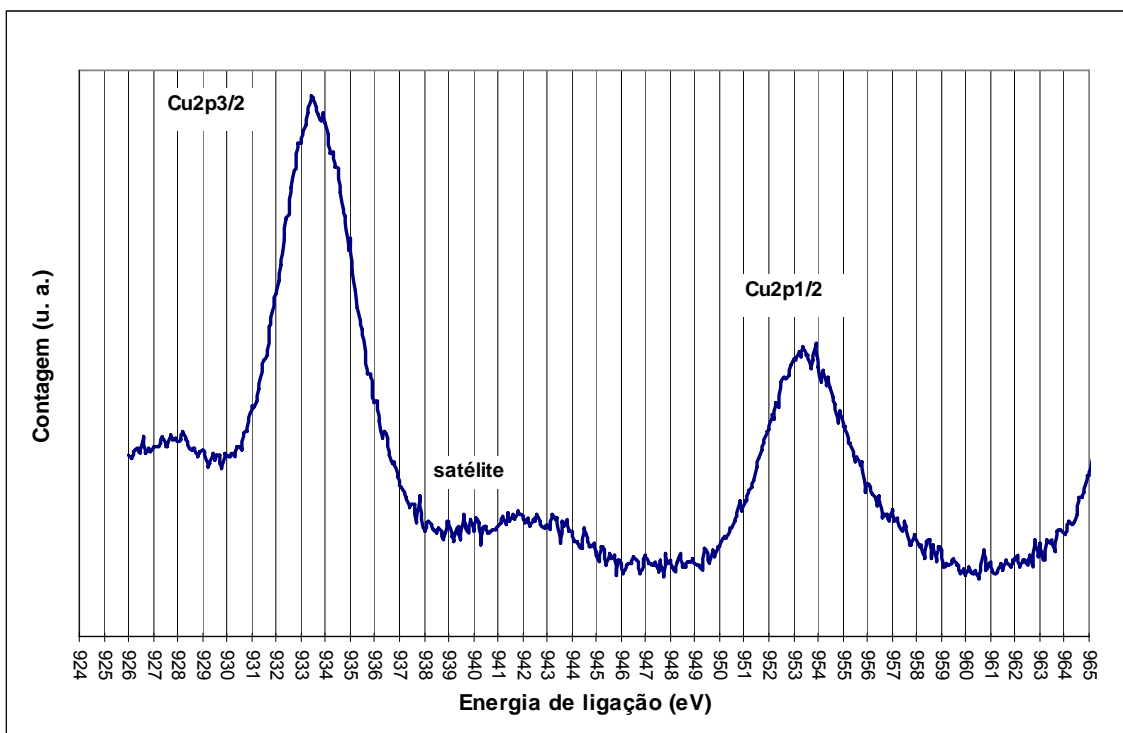


Figura 60 - Espectro de XPS do Cu2p da amostra 1,5%Cu8%CeHTCcalc (SE056034)

Este espectro consiste do pico do fotoelétron principal Cu2p3/2 (centrado em 932,8-933,9 eV) e um pico satélite a cerca de 943 eV. Pico do Cu2p1/2 também é mostrado a cerca de 955 eV. A energia de ligação do pico do fotoelétron principal no extremo da faixa, em 933,5 eV, é característica de Cu²⁺, no entanto, o pico satélite pouco intenso é característico do Cu¹⁺ ¹⁵¹. Assim, o espectro sugere a presença de Cu¹⁺ em adição às espécies Cu²⁺ na superfície. A existência de espécies de Cu¹⁺ em catalisadores CuO-CeO₂ oxidado já foi observada por vários autores. Avgouropoulos et al. ¹⁵¹ citando vários trabalhos sugeriram que espécies de Cu¹⁺ podem ser devidas a interação de clusters de Cu com CeO₂, ou pela substituição do Ce pelo Cu na interface das duas fases óxidos devido à similaridade dos raios iônicos do Ce⁴⁺ (0,111 nm) e do Cu¹⁺ (0,115 nm). Wen e He⁵ sugerem também ao preparem óxidos mistos de Mg e Al contendo Ce e Cu, que apesar da diferença da valência, é possível que durante a calcinação a 750⁰ C após o preparo, alguns íons Ce⁴⁺ da rede sejam substituídos pelos íons de cobre presentes como Cu⁺.

As amostras contendo Ce, na presença ou não de Cu e Pd, apresentaram energias de ligação da linha do fotoelétron principal Ce3d5/2 entre 882,2 e 882,7 eV e seus satélites característicos indicando a presença de espécies de Ce⁴⁺¹⁵⁸. Os espectros de XPS do Ce3d das amostras 8%CeHTCcalc (SE056028) e 1,5%Cu8%CeHTCcalc (SE056034), que são representativos das demais, são mostrados na Figura 61. No entanto, com a inclusão do Cu pequenas alterações nas intensidades dos picos são observadas sugerindo haver possível interação entre Cu e Ce¹⁵².

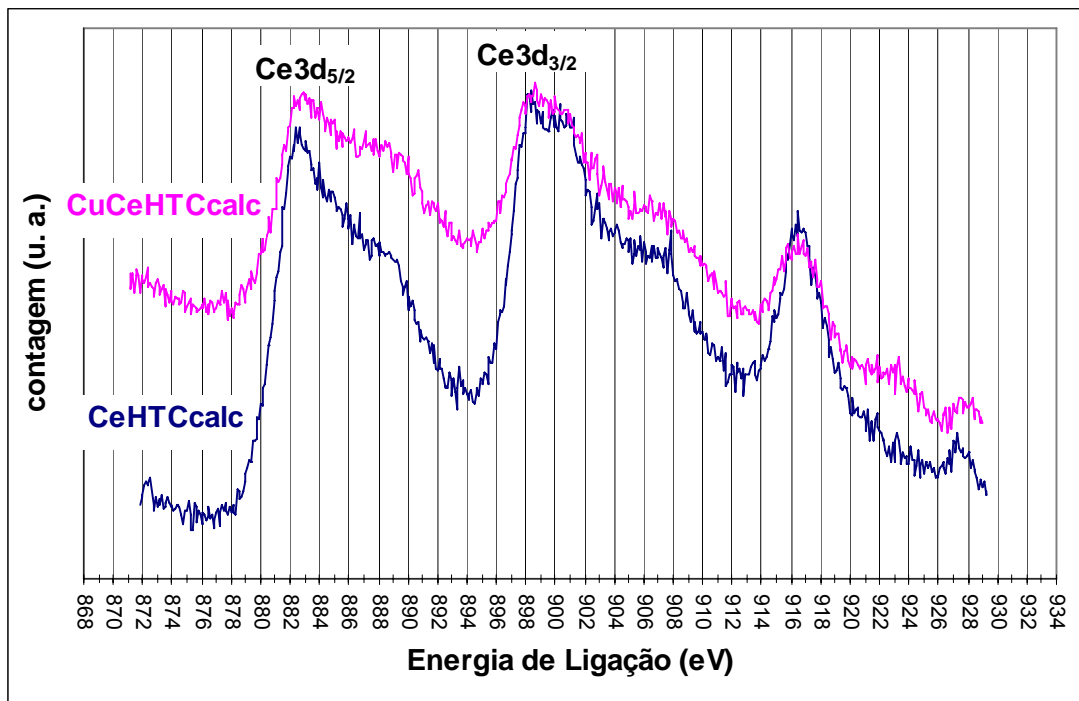


Figura 61 - Espectro de XPS do Ce3d das amostras 8%CeHTCcalc (SE056028) e 1,5%Cu8%CeHTCcalc (SE056034)

5.2.6 - REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Na Figura 62 são mostradas as curvas de consumo de H₂ com a variação da temperatura sendo as amostras identificadas com as composições químicas nominais expressas como óxidos. Antes da análise os aditivos foram pré-oxidados a 120⁰ C por 1h com fluxo de ar sintético.

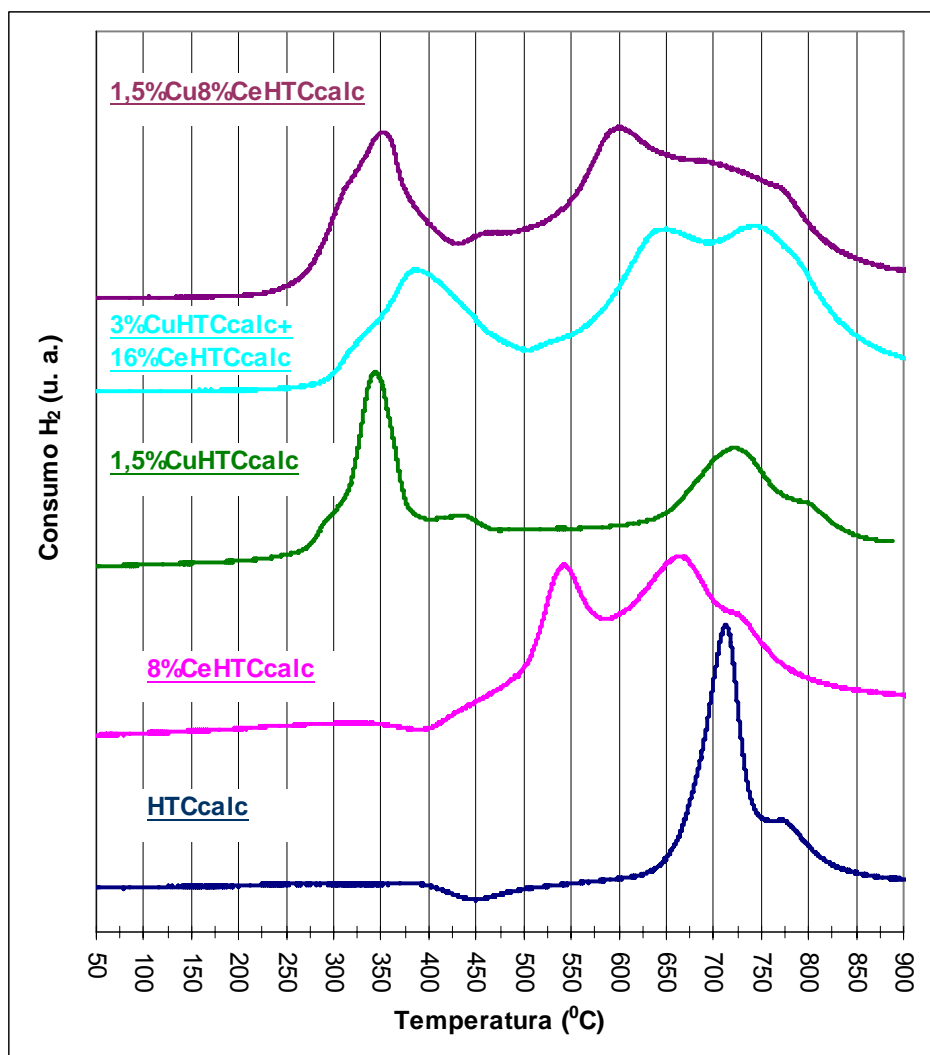


Figura 62 - Perfil de TPR das hidrotalcitas calcinadas

Como se observa, a HTC calcinada ou óxido misto sem Ce ou Cu só apresenta consumo de H_2 iniciando a cerca de 650° com pico a $715^{\circ}C$. Tal consumo de H_2 , de $10,95 \cdot 10^{-5}$ moles/g amostra, pode ser devido segundo Kovanda et al.¹⁴⁵ à redução de pequenas quantidades de impurezas como sulfatos das matérias-primas usadas no preparo das hidrotalcitas ou segundo Casenave et al.¹⁵⁹ a carbonatos formados por adsorção de CO_2 da atmosfera nos fortes sítios básicos de O^{2-} dos óxidos mistos. Dussault et al.¹⁶⁰ também observaram consumo de H_2 na faixa de $700^{\circ}C$ e atribuíram a carbonatos, os quais foram detectados nas HTC por análise de XPS mesmo após calcinação a $800^{\circ}C$.

O óxido misto contendo Ce apresenta consumo de H₂ na faixa de 500 a 800 °C, característico da redução de CeO₂¹⁴⁷ a Ce₂O₃. Segundo Yao e Yao¹⁶¹, que estudaram catalisadores com diferentes níveis de CeO₂ suportado sobre Al₂O₃, o primeiro pico de redução com máximo por volta de 500 °C é devido à redução ânions oxigênio superficiais do CeO₂ suportado e o segundo por volta de 650 °C devido à redução de oxigênio do CeO₂ mais interno (bulk). Possível redução de carbonato presente a alta temperatura praticamente coincide com a redução do CeO₂ bulk. A razão molar de consumo de H₂ pela quantidade de CeO₂ presente foi de 0,50 quantidade necessária para reduzir todo Ce presente de +4 para +3 de acordo com a reação:



O óxido misto contendo Cu apresentou consumo de H₂ na faixa de 270 a 400° C com máximo a cerca de 350 °C, característico da redução do CuO a Cu metálico^{145,149}. O pico de consumo de H₂ na faixa de 700 °C pode ser pela presença de carbonatos, impurezas nas matérias-primas e/ou segundo Chmielarz et al.¹⁶² à redução de Cu na fase espinélio de CuAl₂O₄ para CuAlO₂. A quantidade de H₂ consumido de 2,81.10⁻⁵ moles na faixa de 350 °C não seria necessário para reduzir todo Cu²⁺ e Cu¹⁺ a Cu⁰ sugerindo que parte do Cu com estado de oxidação 2+ é reduzido somente ao estado +1 sendo a maior parte do Cu¹⁺ reduzido ao estado metálico. O consumo de H₂ na faixa de 700 °C de 8,02.10⁻⁵ moles/g amostra, devido provavelmente a redução de carbonato adsorvido, é inferior ao consumido pela HTC calcinada sem Ce ou Cu. Sugere-se que a adsorção de CO₂ do ar foi menor, uma vez que a incorporação de Cu reduz a basicidade da HTC¹⁴⁵.

A amostra resultante da mistura física de dois óxidos mistos um contendo Ce e outro Cu apresentou picos de consumo de H₂ em temperaturas um pouco superiores que cada um separadamente apresentou, ou seja, devido redução do CuO na faixa de 300 a 500° C e redução do CeO₂ na faixa de 550 a 850 °C. O consumo de H₂ foi cerca de 30% menor que o total necessário para reduzir todo Cu²⁺ e Cu¹⁺ para Cu¹⁺ e Cu⁰. O consumo de H₂ para redução do Ce do estado de oxidação 4+ para 3+ foi de 0,40 mol H₂/mol CeO₂, ligeiramente inferior ao valor estequiométrico de 0,50. Considerou-se não ter havido consumo de H₂ para redução de carbonato, que pode por não ter sido adsorvido pela menor basidade do aditivo.

A amostra contendo Ce e Cu na mesma partícula apresentou um pico de redução do Cu alargado e a uma menor temperatura que na amostra com Ce e Cu em partículas separadas. Segundo Avgouropoulos et al.^{151,152} este pico resulta da combinação de 2 picos: à temperatura mais baixa devido à redução de íons Cu^{2+} ou clusters de CuO interagidos com Ce e à temperatura mais alta devido à redução de partículas tipo bulk de CuO com pouca ou sem interação com Ce. Tang et al.¹⁴⁸ identificaram a contribuição de um terceiro pico a este pico alargado, localizado entre os dois já citados, atribuído a uma sobreposição da redução de CuO tipo bulk e CeO_2 superficial. O consumo de H_2 , tal qual na mistura física das HTC's, foi cerca de 30% menor que o total necessário para reduzir todo Cu^{2+} e Cu^{1+} para Cu^{1+} e Cu^0 . O consumo de H_2 para redução do Ce do estado de oxidação 4+ para 3+ a partir de 450°C foi de 0,37 mol H_2 /moles CeO_2 , ligeiramente inferior ao valor estequiométrico de 0,50. Considerou-se não ter havido consumo de H_2 para redução de carbonato, que pode por não ter sido adsorvido pela menor basicidade do aditivo. Estes resultados de TPR sugerem, assim como, também se verificou para as hidrotalcitas antes da calcinação, a existência de interação entre Cu e Ce nas hidrotalcitas calcinadas a 750 °C, já que as temperaturas de redução são afetadas.

Observa-se também, comparando os perfis de TPR das hidrotalcitas precursoras (Figura 48) e óxidos mistos obtidos pela calcinação das hidrotalcitas (Figura 62), que as temperaturas de redução do Cu sozinho e do Cu em interação com Ce das hidrotalcitas é maior que a dos óxidos mistos. É possível que com a calcinação a 750 °C tenha havido alteração da morfologia e/ou da distribuição dos óxidos de Cu e Ce suportados, alterando as temperaturas de redução dos mesmos. A possível redução de carbonatos na faixa de 700 °C não se verificou nas amostras não calcinadas provavelmente pela menor basicidade das hidrotalcitas e conseqüente menor adsorção de CO_2 ambiente. Aramendía et al.¹⁶³ mostraram que as hidrotalcitas precursoras são menos básicas que os óxidos mistos originários das mesmas.

5.2.7 – DISPERSÃO DOS METAIS POR QUIMISSORÇÃO DE H_2

Aditivos finais contendo cerca de 800 ppm de Pd impregnado sobre HTC modificada ou não com Ce e Cu calcinada foram submetidos à quimissorção de H_2 a fim de determinar a dispersão do Pd. Devido ao baixo teor de Pd usou-se massa de cerca de 2,5 g de amostra para se ter metal suficiente para adsorver o H_2 . A dispersão foi medida a

partir da quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente, o teor de metal e a estequiometria de adsorção. Considerou-se ocorrer quimissorção dissociativa de H₂ sobre Pd, ou seja, 1 molécula de H₂ adsorvendo sobre 2 sítios de Pd:



A dispersão do Pd sobre as amostras é mostrada na Tabela 21.

Tabela 21 - Dispersão de Pd nos aditivos

Amostra	Código	Dispersão (%)
800PdHTCcalc	SE-056035	23
800Pd1,5%CuHTCcalc	SE-056039	18
800Pd8%CeHTCcalc	SE-056038	-

A dispersão de Pd em HTC calcinada sozinha ou com Cu ficou na faixa de 20%, já na presença de Ce não foi possível determinar já que não houve quimissorção de H₂. Na literatura várias referências de dispersão de Pd, numa faixa de teor de 0,13 a 5,0% em HTC, antes ou após transformação a óxidos mistos, são citadas medindo-se por quimissorção de CO ou H₂. Narayanan e Krishna^{164,165} usando quimissorção de CO obtiveram dispersão de 40 a 60% para impregnação de 1% de Pd em HTC com diferentes razões Mg/Al, 10 a 30% quando a HTC foi pré-calcinada a 450 e entre 30 e 40% quando pré-calcinada a 700°C. Sangeetha et al.¹⁶⁶ usando quimissorção de CO obtiveram dispersão de 39 a 86% quando da impregnação de 0,5 a 5% Pd em HTC e Nikopoulos et al.¹⁶⁷ usando quimissorção de CO e H₂ obtiveram dispersão de 4 a 10% na impregnação de 0,15 a 1,5% Pd em HTC. Assim as faixas de dispersão obtidas variam dependendo dos teores de Pd, suporte e seu estado. Em particular a determinação da dispersão de Pd na presença de Ce é dificultada¹⁶⁸ uma vez que o Pd pode promover reação redox de Ce reduzindo-o de +4 para +3.

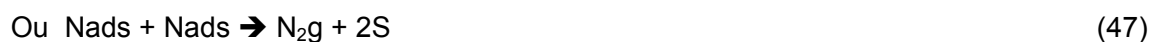
5.2.8 – DESSORÇÃO DE NO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

Após adsorção de NO, feita à temperatura ambiente, as amostras foram aquecidas em fluxo de He e os produtos dessorvidos analisados com espectrômetro de massas.

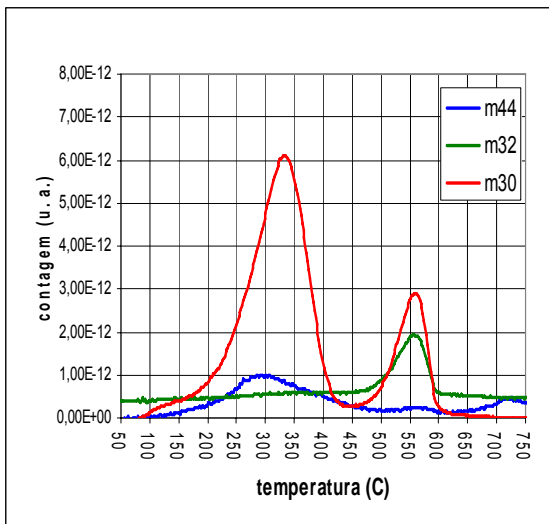
Ocorreu evolução de H₂O e/ou OH (não mostrado) para todas as amostras a partir de 200 °C, com pico a cerca de 500 °C continuando a sair até o final do experimento.

Apesar dos aditivos já terem sido submetidos à calcinação a 750 °C, os mesmos adsorvem H₂O do ar atmosférico sendo possível que parte possa estar iniciando o processo de recuperação da estrutura da HTC precursora devido ao efeito memória¹³⁹.

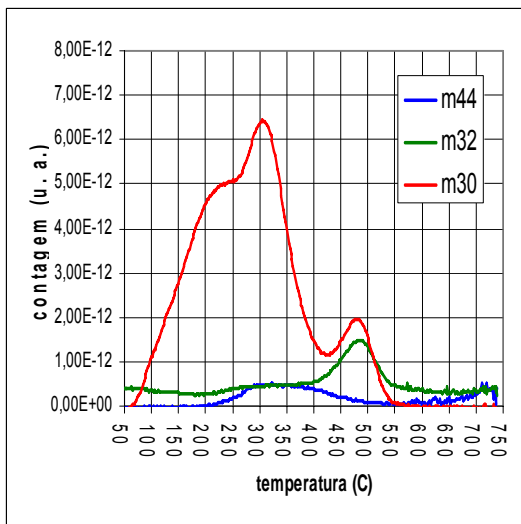
Na Figura 63 são mostrados os perfis de TPD de NO das amostras. Como se observa, ocorre principalmente dessorção de NO (m/z = 30), em diferentes temperaturas, de N₂O (m/z = 44) e também de O₂ (m/z=32). As espécies N₂O e O₂ podem estar sendo formadas de acordo com o mecanismo de reação proposto por Wang¹⁶⁹, onde S representa um sítio ativo de adsorção vago do metal. O mecanismo envolve as etapas de quimissorção reversível e dissociação de NO, formação de N₂O, N₂, O₂ e NO₂, como indicado a seguir:



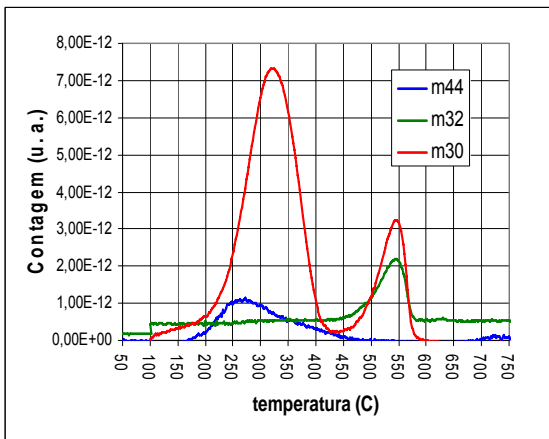
Nos experimentos realizados com os aditivos finais não se observou a formação de N₂ ou NO₂.



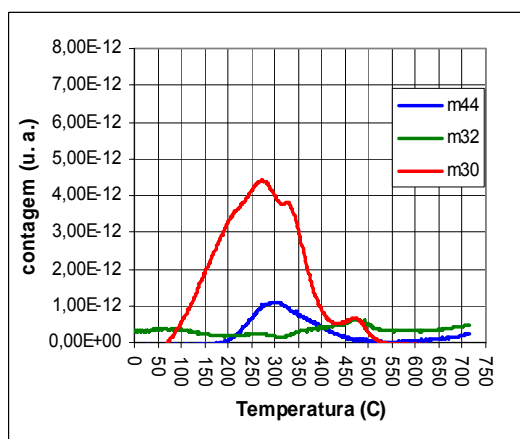
(a)



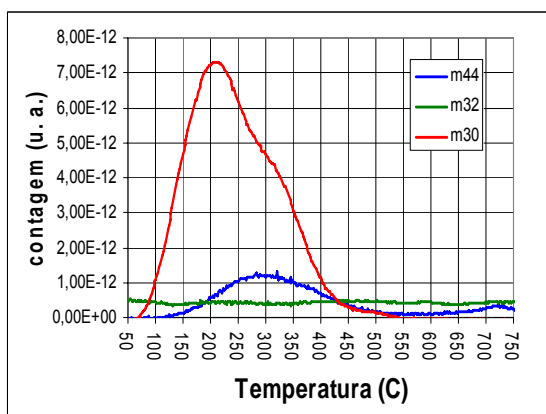
(b)



(c)



(d)



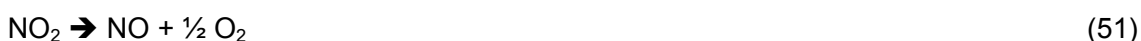
(e)

Figura 63 – Perfil de TPD de NO de HTCCcalc (a), 8%CeHTCCcalc (b), 800PdHTCCcalc (c), 1600Pd HTCCcalc+15%CeHTCCcalc (d) e 800Pd8%CeHTCCcalc (e)

Li e Armor¹⁷⁰ fazendo TPD de NO em Cu-ZSM-5 obtiveram as mesmas espécies e sugeriram que ocorra o desproporcionamento de NO de acordo com a reação:



Segundos autores o N₂O desorve enquanto que o NO₂ permanece adsorvido. Sugeriram também que a temperaturas na faixa de 450 a 600 °C o NO₂ se decompõe de acordo com a reação:



justificando a saída associada de NO e O₂.

Na Figura 64 é possível se comparar as curvas de dessorção de NO (m/z=30) para todas as amostras. Como se observa, a dessorção apresenta máximos, em geral, em duas temperaturas. As amostras de HTC calcinadas sem Ce, Cu ou Pd ou só com Pd apresentaram perfis similares. A presença do Ce no aditivo, só ou combinado com Pd diminui a temperatura de dessorção do NO, sugerindo a formação de espécie de NO superficial mais fracamente quimissorvida, e também diminui a temperatura de decomposição do NO₂, quando da mistura física com PdHTCcalc. A amostra contendo a combinação de Pd e Ce na mesma partícula apresentou um perfil um pouco diferenciado: maior quantidade de NO dessorvido e a uma menor temperatura e também não causou a formação associada de NO e O₂ a alta temperatura. Tais fatos sugerem haver interação entre Pd e Ce presentes no aditivo, o que pode exercer influência no processo catalítico.

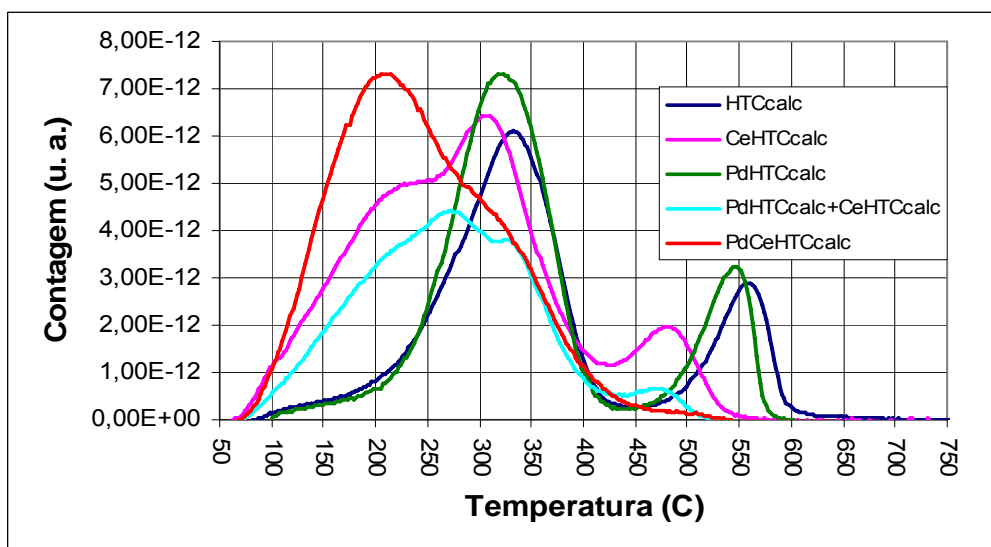


Figura 64 – Perfil de TPD de NO comparativo da dessorção de NO (m/z =30) dos aditivos

Segundo Kelkar et al.¹⁷¹ a etapa de adsorção de NO é chave para sua redução. Observaram correspondência entre capacidade de adsorção de NO dos aditivos, após desativação hidrotérmica, tanto com atividade em laboratório de redução de NO pelo CO, quanto com atividade em unidades comerciais de FCC de redução de NO. No entanto, Chin et al.¹³¹ sugeriram que a capacidade de adsorção de NO é necessária, mas não suficiente para o aditivo ter uma boa atividade de redução de NO, uma vez que a adsorção tem que ser no sítio ativo e de uma forma adequada.

5.2.9 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

5.2.9.1 – Pré-adsorção de CO seguida de fluxo de NO mais O₂

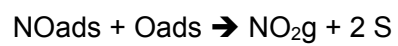
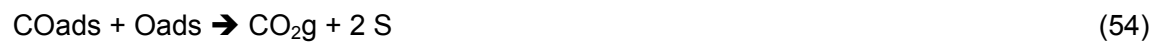
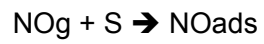
Após pré-tratamento CO foi adsorvido à temperatura ambiente e em seguida deu-se o fluxo de NO e O₂ com aquecimento e registro das espécies dessorvidas. Praticamente todo CO e O₂ não dessorvem devido formarem CO₂ (m/z 44) (entre 50 e 300^o e entre 370 e 750 ^oC) de acordo com a Figura 65. A maior parte do NO (m/z 30) evoluiu entre 50 e 400^o e entre 450 e 700 ^oC de acordo com a Figura 65 e Figura 66. Na faixa de temperatura de 450 a 700 ^oC um pouco de O₂ (m/z 32) dessorve junto com NO provavelmente pela decomposição do NO₂ como mostrado na reação 51.

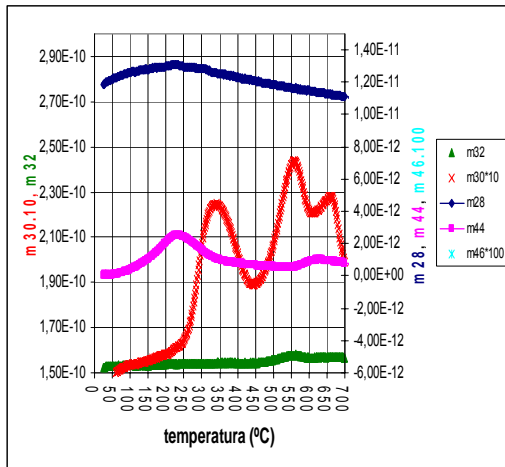
Um pouco NO₂ (m/z 46) também dessorve principalmente entre 350 e 600 ^oC, de acordo com o mostrado na Figura 65.

Amostras contendo Pd combinado ou não com Ce e Cu dessorvem CO₂, NO e NO₂ a temperaturas mais baixas. O aditivo contendo Pd e Ce na mesma partícula de maneira geral dessorve CO₂, NO e NO₂ a menor temperatura e em maior quantidade sugerindo haver interação entre os metais. Comparando com o experimento de TPD (item 5.2.8) as temperaturas de dessorção de NO no experimento de TPSR tiveram seqüência, em geral, similares com exceção da do aditivo contendo somente Pd. A pré-adsorção de CO e/ou presença de O₂ propiciaram a menor temperatura de dessorção do NO do aditivo contendo 800 ppm de Pd em HTC, sugerindo que o Pd em condições mais próximas do processo de FCC, ou seja, na presença de CO e O₂, seja capaz de dessorver e adsorver quantidades apreciáveis de NO

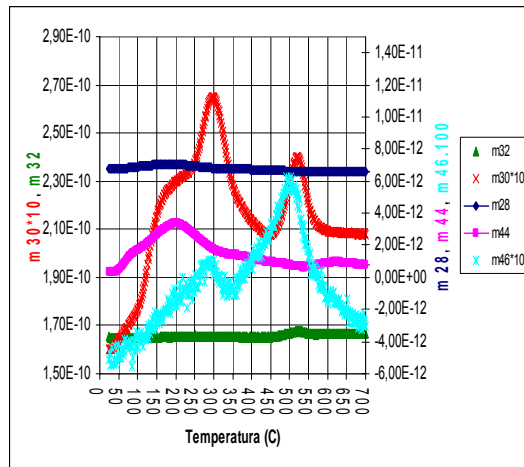
Durante a TPSR parece não ocorrer formação de N₂ pela redução do NO pelo CO. Pode estar ocorrendo inibição da quimissorção de NO por estar a superfície do aditivo dominada pelo CO adsorvido¹⁰¹ ou a não dissociação do NO adsorvido pelo excesso de

O₂ presente^{101,169}. A primeira hipótese é menos significativa já que ocorreu formação de NO₂. Reações, sugeridas por Wang et al.¹⁶⁹, que podem estar ocorrendo são: quimissorções de CO, NO e O₂ e formação de CO₂ e NO₂ de acordo com as reações:

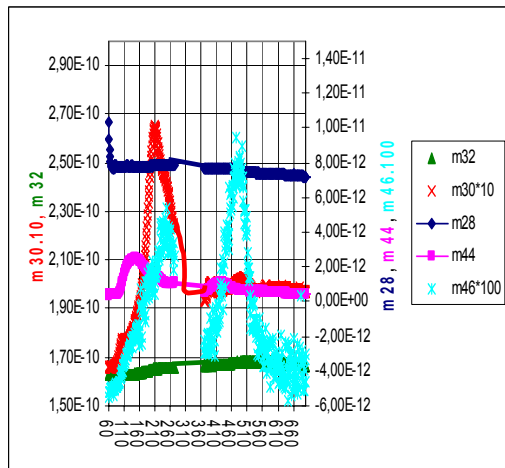




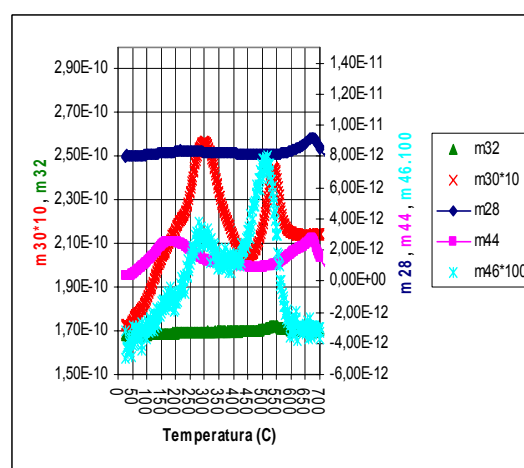
(a)



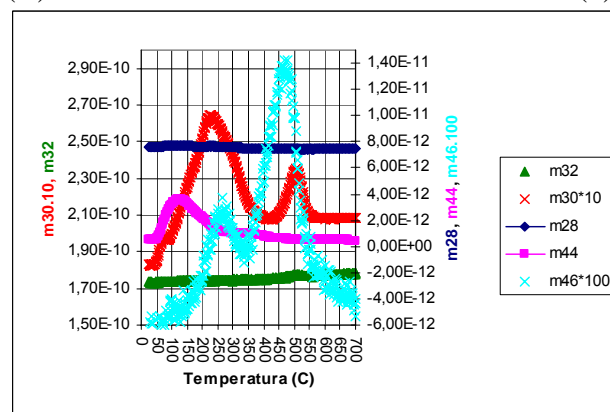
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 65 – Compostos dessorvidos durante TPSR de HTCcalc (a), 8%CeHTCcalc (b), 800PdHTCcalc (c), 1600Pd HTCcalc+15%CeHTCcalc (d) e 800Pd8%CeHTCcalc (e)

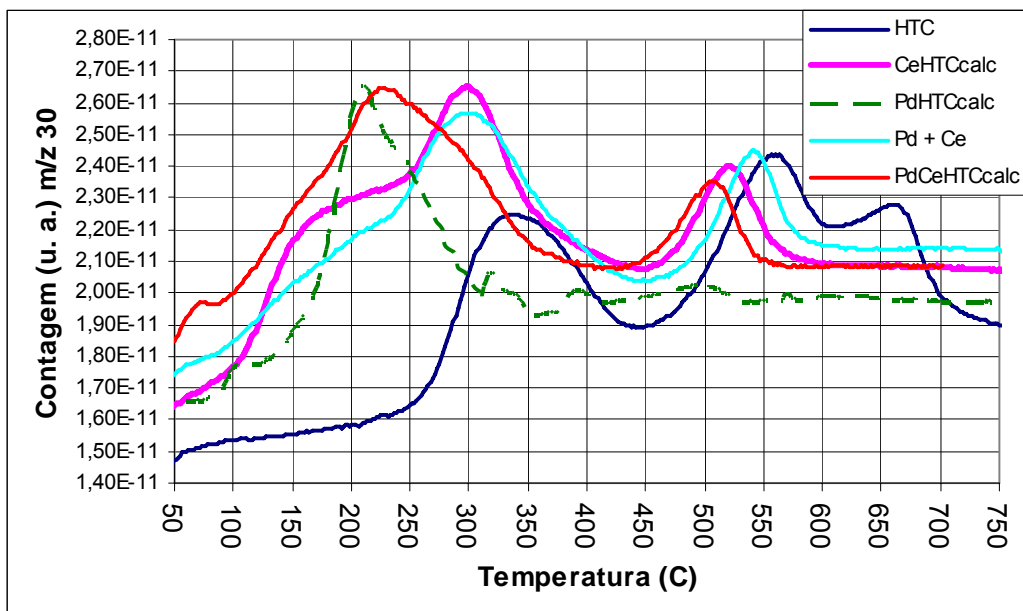


Figura 66– Evolução de NO (m/z 30) durante TPSR para os aditivos acima identificados

5.2.9.2 – Pulso conjunto dos reagentes: NO, CO e O₂

Na Figura 67 é mostrado o pulso dos reagentes à temperatura ambiente sem aditivo na proporção: 500 ppm NO, 2% CO e 1% O₂. Na Figura 68 são mostradas as espécies dessorvidas na presença dos aditivos após o pulso a 700 °C, temperatura típica do regenerador no processo de FCC. Na Tabela 22 são mostradas as áreas abaixo das curvas das massas que correspondem à quantidade das espécies.

A HTC não modificada apresentou cerca de 65% de conversão de CO a CO₂ e 40% conversão de NO sendo parte a NO₂. A modificação com Ce aumentou a conversão de CO a CO₂ provocando o consumo completo de O₂ e pouco alterou a conversão de NO, mostrando que em ambiente oxidante na presença de Ce, CO reage preferencialmente com O₂ e não com NO. CO advindo apenas da fragmentação do CO₂ gera uma razão m/z 28/m/z 44 de 11%, portanto valores maiores que este significa que existe formação de N₂ e/ou dessorção de CO não reagido. A inclusão de Pd, da mesma maneira que Ce, favoreceu a conversão de CO a CO₂ aparecendo em m/z 28 um pouco de CO não reagido (cerca de 6% do total), fragmentação do CO₂ formado e também formação de N₂. Em m/z 44 corresponde somente a formação CO₂ uma vez que não existe formação proporcional a m/z 30 que possa ser correlacionada com N₂O. As amostras tendo Pd e Ce em

partículas separadas ou na mesma partícula converteram ainda mais o CO a CO₂. A amostra com Pd e Ce na mesma partícula desorveu cerca de 9% de NO não reagido. Para os aditivos que zeraram a desorção em m/z 30 a associação de m/z 46 a NO₂ fica duvidosa, já que o sinal mais intenso do NO₂ é em m/z 30. De modo geral pode-se observar que a inclusão de Pd proporciona quase que conversão completa de CO a CO₂ e conversão quase que completa de NO a N₂ e, em menor proporção, a NO₂. Este experimento mostra que quando não ocorre pré-adsorção de CO, na presença de Pd, NO é adsorvido e pode reagir. Já a redução de NO pelo CO sobre HTC modificada só por Ce parece ter sido inibida pela presença de O₂.

Tabela 22 – Quantidades relativas (áreas) das espécies presentes

Aditivo	m/z 28	m/z 32	m/z 30	m/z 44	m/z 46	m/z 28/ m/z 44
Sem	2,23E-10	7,04E-11	5,02E-12	0	0	-
HTCcalc	9,27E-11	1,88E-11	3,09E-12	1,33E-10	5,19E-13	0,70
8%CeHTCcalc	3,31E-11	0	3,53E-12	1,82E-10	7,85E-13	0,18
800PdHTCcalc	3,94E-11	0	0	1,79E-10	6,76E-13	0,22
1600PdHTCcalc+16%CeHTCcalc	2,73E-11	0	0	1,91E-10	7,44E-13	0,14
800Pd8%CeHTC	2,86E-11	0	4,39E-13	2,12E-10	8,07E-13	0,13

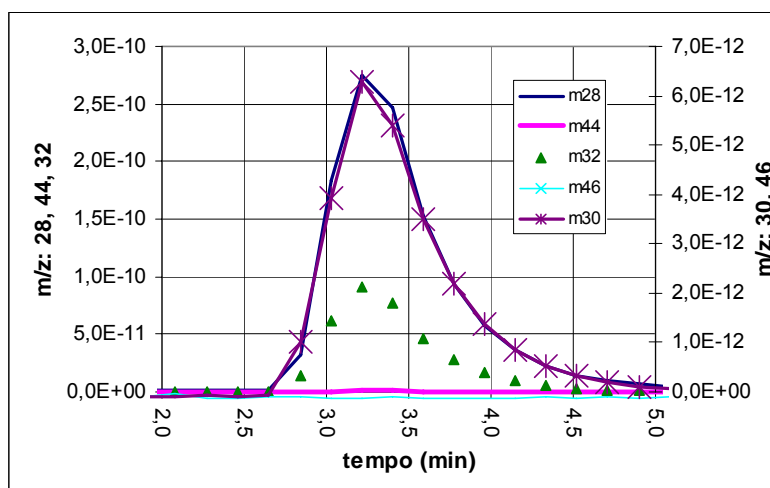
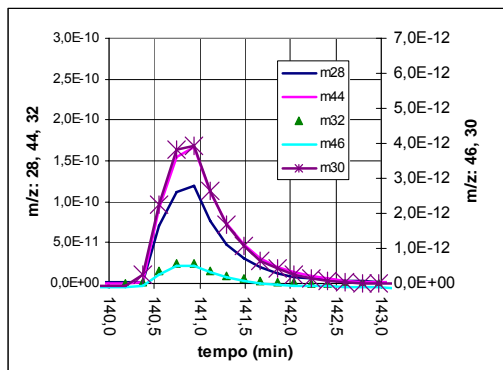
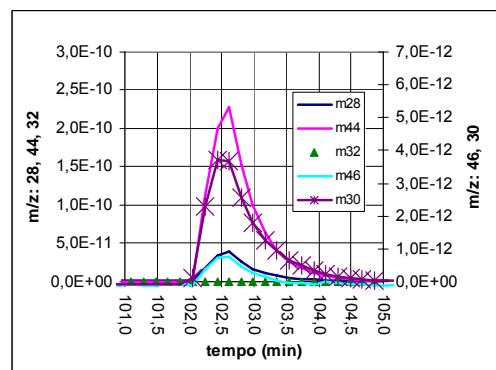


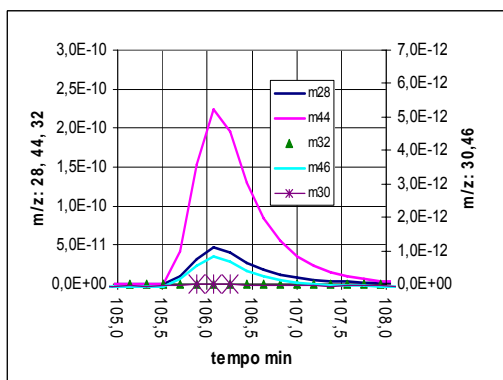
Figura 67 - Pulso dos reagentes à temperatura ambiente sem aditivo na proporção: 500 ppm NO, 2% CO e 1% O₂ em He



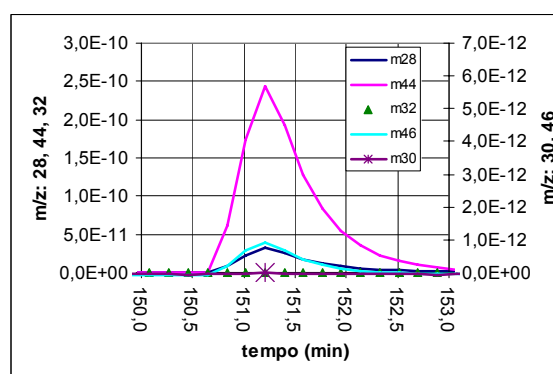
(a)



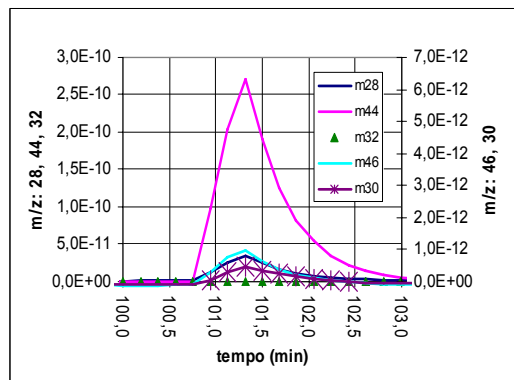
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 68 - Espécies desorvidas na presença dos aditivos: HTCCalc (a), 8%CeHTCCalc (b), 800PdHTCCalc (c), 1600PdHTCCalc+15CeHTCCalc (d) e 800Pd8%CeHTCCalc (e) após o pulso a 700 °C na proporção: 500 ppm NO, 2% CO e 1% O₂ em He

5.2.10 – PROPRIEDADES FÍSICAS

A distribuição de tamanho das partículas dos aditivos finais é mostrada na Tabela 23, medida por espalhamento de luz, e na Figura 69, medida por MEV, onde o tamanho de 100 μm é indicado pelo tamanho da barra branca na base da micrografia. Verificou-se que existe consistência entre as duas medidas com partículas variando de 25 a 90 μm e tamanho médio de cerca de 53 μm .

Tabela 23 - Distribuição de tamanho de partículas medida por laser

Amostra	Código	Distribuição tamanho de partícula μm ¹		
		D0,1	D0,5	D0,9
HTC calc	SE056027	29	51	88
8%CeHTCcalc	SE056028	28	52	92
15%CeHTCcalc	SE056029	30	54	93
21% CeHTCcalc	SE056030	28	54	94
1,5%CuHTCcalc	SE056031	28	53	93
3%CuHTCcalc	SE056032	28	54	94
4,5%CuHTCcalc	SE056033	29	53	93
1,5%Cu8%CeHTCcalc	SE056034	29	54	95

¹ Distribuição tamanho de partícula: D0,1- 10% das partículas tem diâmetro menor que o tamanho indicado, D0,5 – tamanho médio, D0,9- 90% das partículas tem diâmetro menor que o tamanho indicado

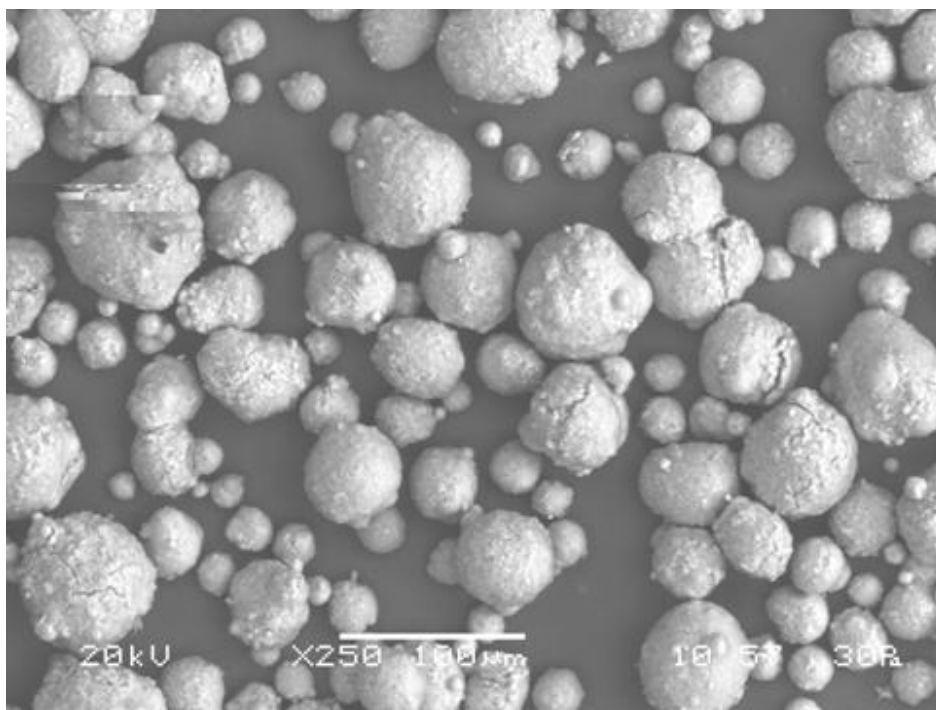


Figura 69 - Micrografia do aditivo final (SE056027) com aumento de 250 vezes

Os aditivos finais apresentaram densidade aparente (amostra calcinada) de 0,76 g/cm³ e índice de atrito de 20. Estas propriedades mostram ser os aditivos compatíveis, para uso em unidades de leito fluidizado tanto em escala de laboratório quanto a nível industrial, embora o índice de atrito possa ser ainda otimizado.

5.3 – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS ADITIVOS

A avaliação dos aditivos foi realizada de duas formas: a partir da geração das emissões in situ, usando-se catalisador coqueado, e a partir do fluxo direto das emissões. Avaliou-se também o efeito dos aditivos na presença do catalisador de FCC nas reações de craqueamento catalítico.

5.3.1 –GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA VARIÁVEL

Neste tipo de avaliação foi possível se observar formação de diferentes compostos intermediários já que a geração das emissões se deu com programação de temperatura e com análise por espectrometria de massas.

Figura 70 mostra as espécies geradas durante a combustão a temperatura programada (TPC) do catalisador gasto sozinho, ou seja, na ausência de qualquer aditivo. A área abaixo das curvas, o pico de temperatura, largura a meia altura e altura dos máximos são mostrados na Tabela 24 para os sinais associados ao C (mais abundante) e ao N. As quantidades de cada espécie, também mostradas na Tabela 24 foram obtidas diretamente para o CO₂ e HCN e calculadas pelas equações 1 a 3 para CO, NO₂ e NO respectivamente.

Tabela 24 – Resultados para cada sinal massa/carga a partir da TPC do catalisador gasto

m/z	Área (u.a.)	Pico (°C)	Largura (°C)	Altura (u. a.)	Área das espécies (u. a.)
28	6,69E-08	592	175	3,39E-10	CO= 6,19E-08
44	4,48E-08	576	246	1,81E-10	CO ₂ = 4,48E-08
30	1,64E-09	700	126	1,13E-11	NO= 1,47E-09
27	5,01E-10	619	120	3,59E-12	HCN= 5,01E-10
46	1,73E-10	571	231	7,68E-13	NO ₂ = 4,67E-10

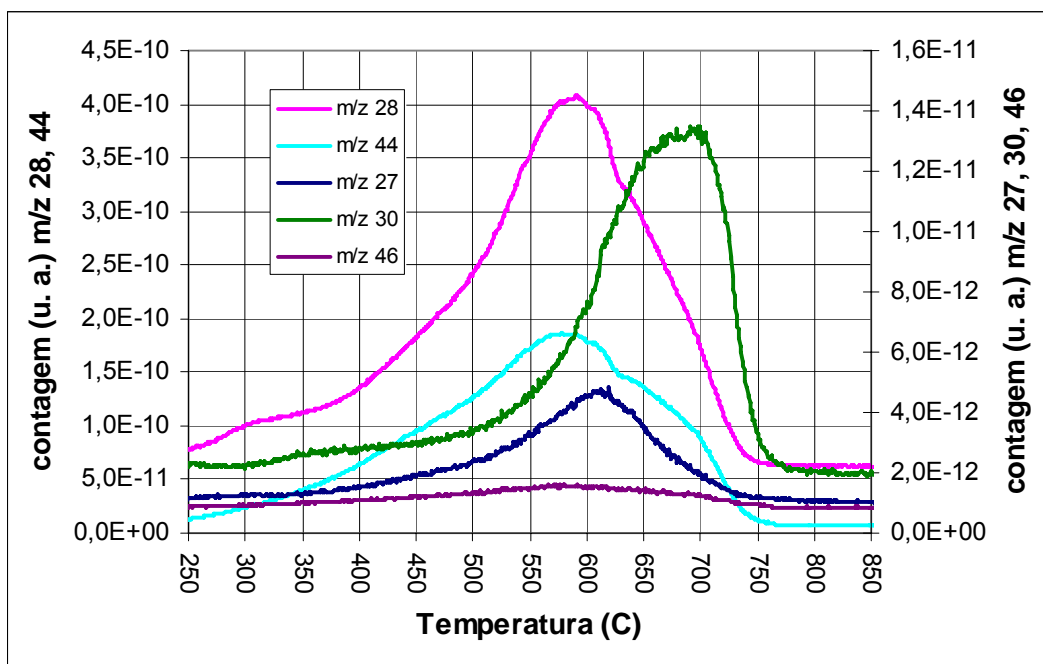


Figura 70- Gráfico de TPC do catalisador gasto sozinho

Como se pode observar, a 300 °C se iniciou a formação das espécies CO, CO₂, HCN e NO₂ e a 450 °C a formação de NO. Os sinais das massas/cargas associados ao N são mostrados numa escala cerca de 28 vezes menor para facilitar a visualização no mesmo gráfico. A razão molar obtida de CO₂/CO de 0,5 mostra que ainda uma quantidade significativa de CO está presente, sendo neste caso a combustão considerada parcial¹. A pequena quantidade de HCN formada em relação à de NO pode ser devido à presença de pequena quantidade de promotor de combustão presente no catalisador gasto. Quantidades relativas de HCN e NO similares só foram obtidas por Davey⁷¹ e Barth et al.¹⁷² quando da presença de promotor de combustão misturado ao catalisador gasto. Sugere-se que a maior formação de NO ocorra a partir do máximo da concentração de CO e CO₂ quando já não existe C ou CO suficiente para reduzir todo o NO a N₂ de acordo com o esquema reacional mostrado na Figura 21. Observou-se a partir de 800 °C pequena formação de SO₂ (não mostrado) de tal forma que é possível que a maior parte do S presente no catalisador gasto não tenha se oxidado a SO₂, por ter formado composto estável com componentes do catalisador.

A repetição da análise de TPC do catalisador gasto sozinho mostrou que um resultado mais reprodutível ocorreu quando se compararam as razões entre os sinais e

não os valores absolutos dos mesmos. Assim sendo, o efeito dos aditivos foi feito comparando-se razões entre os sinais das massas do catalisador sozinho (referência) e misturado com os aditivos. Na Figura 71 são mostradas as áreas relativas entre os sinais gerados do catalisador gasto sozinho e misturado aos aditivos: 800PdHTCcalc (SE056035), 800Pd8%CeHTCcalc (SE056038) e o promotor de combustão comercial (KOC 18).

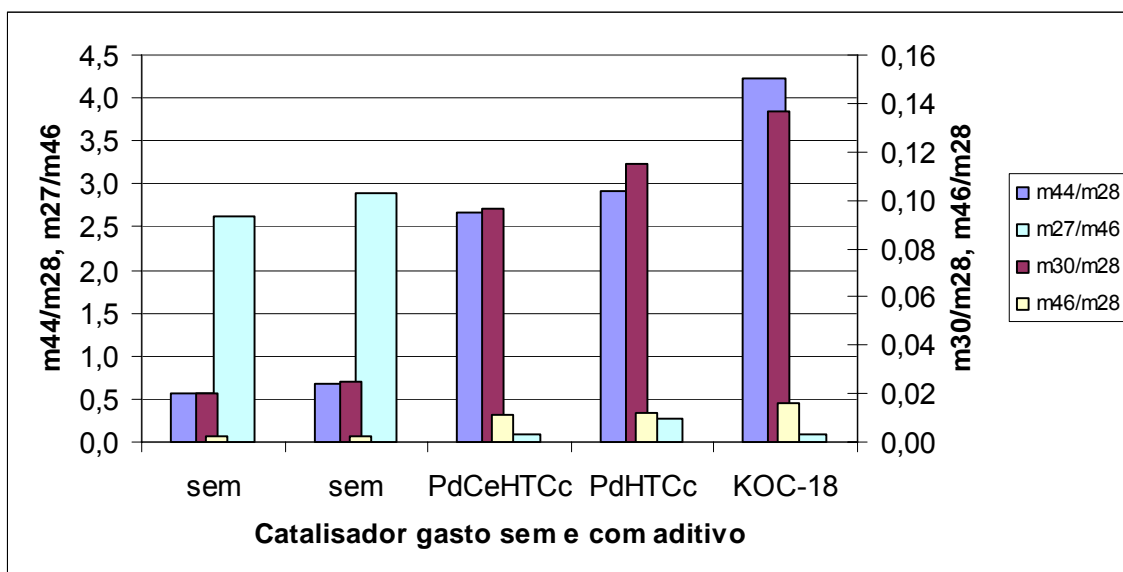


Figura 71 – Áreas relativas dos sinais gerados pelo catalisador gasto sozinho (Referência) e misturado aos aditivos

Observou-se que todos os aditivos tiveram papel típico de promotores de combustão¹²⁰ como: aumento da combustão de CO a CO₂ (aumento m44/m28), redução de HCN (redução m27/m46), aumento de NO (aumento da razão m30/m28) e aumento de NO₂ (aumento da razão m46/m28). A presença do Ce combinado com Pd fez com que fosse reduzida ligeiramente a formação de NO (m/z 30) e aumentada a de HCN (m/z 27) com relação ao aditivo só com Pd. O promotor de combustão comercial mostrou maior poder de oxidação que os outros aditivos, formando mais CO₂, NO e NO₂.

O uso de promotores de combustão fez com que a formação de NO fosse antecipada, começando a ocorrer a uma menor temperatura, apresentando máximo de formação numa temperatura cerca de 70 °C mais baixa, conforme se pode observar na Figura 72. Davey⁷¹ e Barth et al.¹⁷² também observaram o aparecimento mais precoce do NO na presença de promotores de combustão os quais estariam catalisando as reações de oxidação de compostos de N mais reduzidos, como HCN e NH₃ a NO.

Desta forma se pode ver que com este modo de teste foi possível detectar espécies formadas na combustão do coque como CO, CO₂, SO₂, HCN, NO e NO₂. Não se detectou sinais relativos à NH₃ e sinais relativos ao N₂ e N₂O não puderam ser identificados pela coincidência com compostos presentes e geralmente mais abundantes como o CO e CO₂ respectivamente. Pode-se observar que a formação de NO é acelerada a partir dos máximos de formação de CO e CO₂ na ausência de promotor de combustão (máximos de formação de CO e NO distando cerca de 120 °C) e que na presença do promotor de combustão a formação de NO é antecipada (máximos de formação de CO e NO distando cerca de 50 °C). Promotores de combustão reduziram a formação de CO e HCN e aumentaram formação de CO₂, NO e NO₂ sendo que aqueles à base Pd formaram ligeiramente menos NO, mas, no entanto, apresentaram também menor poder de oxidação do CO.

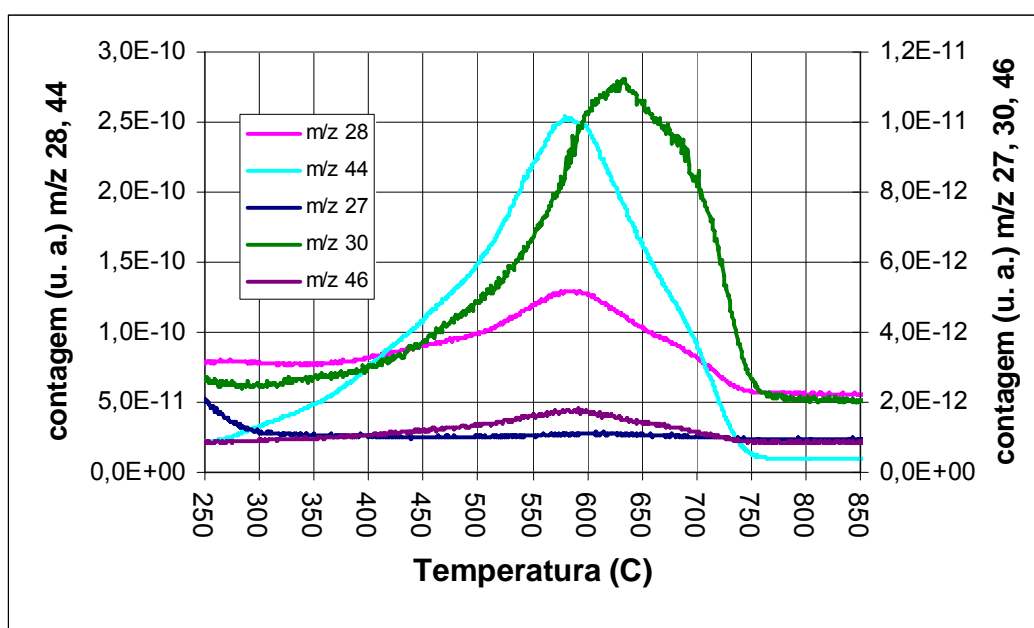


Figura 72– Gráfico de TPC do catalisador gasto na presença de promotor de combustão comercial

5.3.2 - GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA FIXA (700 °C)

Os aditivos foram avaliados analisando-se os gases formados durante a regeneração a 700 °C de um catalisador típico de FCC gasto.

5.3.2.1 - GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA FIXA SEM PRÉ-REDUÇÃO

Na Figura 73 é mostrado um perfil típico dos compostos formados durante a regeneração a 700 °C do catalisador gasto sozinho.

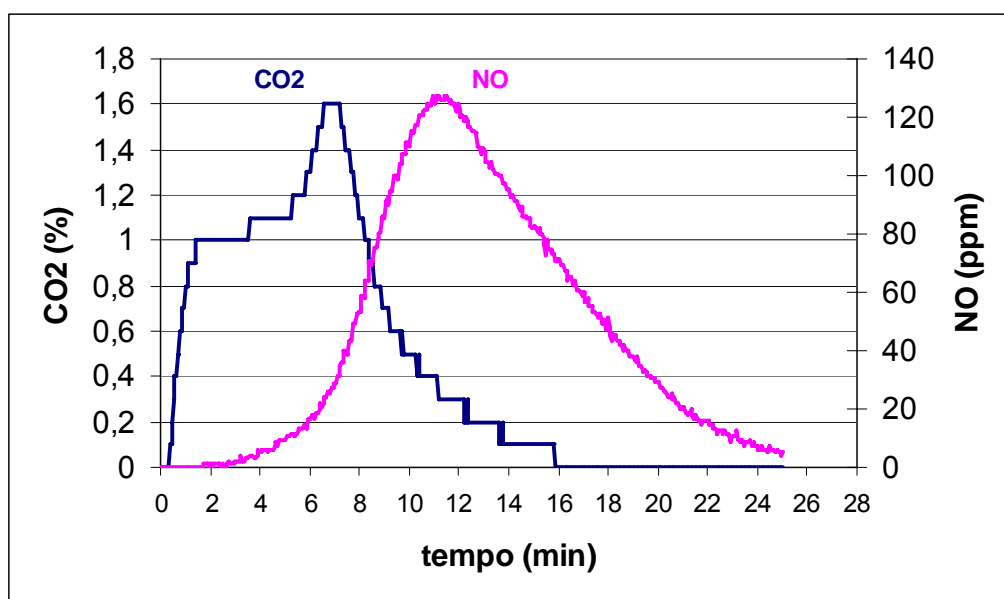


Figura 73 – Produtos formados na regeneração do catalisador gasto

Como se observa, ocorre formação inicial de CO₂ e quando a concentração de CO₂ começa a diminuir, indicando diminuição de carbono a ser queimado, começa a formação de NO. Como C e N contidos no coque têm, a 700 °C, velocidades similares de combustão² NO só aparece depois, pois já não existe mais quantidades apreciáveis de C ou CO para reduzi-lo. Dishman et al.² sugerem que N₂ é mais provavelmente um produto secundário, formado a partir da redução do NO, e não um produto primário da reação. Isto provavelmente só se verifica em unidades de combustão total que usam promotor de combustão, já que em unidades de combustão parcial muito pouco NO se forma no regenerador^{93,94,99}.

Não se detectou a formação de SO₂ durante a regeneração, apesar de o catalisador gasto ter sido amostrado durante o processamento de gasóleo pesado (GOP) Cabiúnas que possui cerca de 0,7% de S. O mesmo comportamento foi verificado quando

da regeneração a temperatura variável (item 5.3.1). É possível que o S presente no catalisador gasto não tenha se oxidado, por ter formado um composto estável com componentes do catalisador. Perfil similar foi obtido por Dishman et al.² na regeneração de catalisador gasto de FCC em reator de leito fixo.

As quantidades de CO₂ e NO formadas foram calculadas pela área abaixo das curvas utilizando-se software Origin. No caso mostrado na Figura 73, houve formação de 3,48.10⁻⁴ gmol CO₂/g cat gasto e 2,82.10⁻⁶ gmol NO/g cat gasto. O catalisador gasto foi testado sozinho 6 vezes para se ter idéia de repetibilidade. Considerando 5 repetições, obtiveram-se os seguintes valores para CO₂ de 3,52.10⁻⁴±0,22.10⁻⁴ gmol/g, ou seja, com um erro de cerca de 6% e para NO de 3,38.10⁻⁶±0,60.10⁻⁶ gmol/g, ou seja, com um erro de cerca de 18%. Em uma das repetições ocorreu formação cerca de 40% maior de CO₂ sem motivo aparente. Uma possibilidade é que como na refinaria REMAN, de onde o catalisador coqueado foi amostrado, se usa promotor de combustão, a alíquota no teste específico apresentava uma maior quantidade de promotor ou com maior atividade aumentando a formação de CO₂.

Na combustão do coque tem-se genericamente a reação:



Para a condição de combustão total, onde praticamente todo C é transformado em CO₂, o valor de x é igual a 0 e, no outro extremo, para combustão parcial, quando, em geral, metade do C forma CO e a outra metade CO₂, o valor de x é igual a 0,5.

Considerando a realização da regeneração com 3 g de catalisador contendo 0,72% de C, a quantidade estequiométrica total de CO₂ gerada, para combustão total, seria de 0,079 g ou 0,0018 gmol. Na Figura 74 são mostradas as possíveis quantidades geradas de CO₂ para as diferentes condições de combustão.

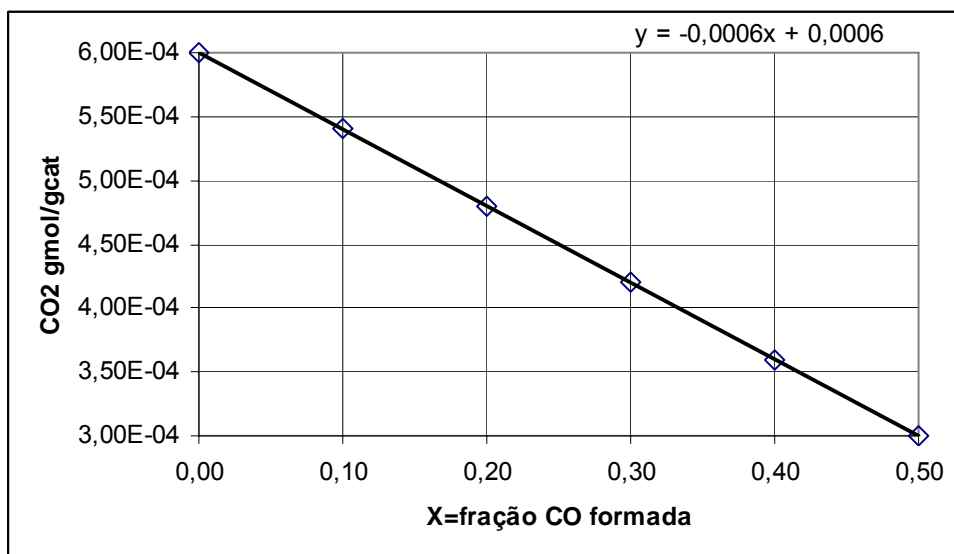


Figura 74 - Quantidade de CO₂ formado em função do tipo de queima: x= 0 para combustão total, x=0,5 para combustão parcial típica

Pela quantidade formada de CO₂ a partir do catalisador gasto sozinho ($3,52 \cdot 10^{-4}$ gmol/g cat) sugere-se não ter ocorrido regeneração em combustão total. Combustão parcial com cerca de 41% do C gerando CO e 59% CO₂ ou relação molar CO₂/CO de 1,4 foi observada. Na combustão total sugere-se ter fração de CO menor que 0,09 ou 9% e razão molar CO₂/CO maior ou igual a 10^{173} . No entanto, em unidades comerciais de combustão parcial típicas praticamente não se detecta NO nos gases de combustão na saída do regenerador, como aqui se observou. Assim sendo, o processo de regeneração realizado em laboratório é como um misto de condições industriais típicas de combustão total e parcial.

O catalisador gasto possui 235 ppm N, assim se todo N for convertido a NO obtém-se $16,79 \cdot 10^{-6}$ gmol NO/g cat gasto. Como o teor médio de NO formado com a combustão do catalisador gasto sozinho foi de $3,38 \cdot 10^{-6}$ gmol NO/g cat gasto, deduziu-se que cerca de 20% do total de N presente foi convertido a NO. Os outros 80% do N estariam se transformando principalmente em N₂ e também menores quantidades de HCN, NH₃, N₂O e NO₂². A Tabela 25 mostra todos os resultados obtidos com a regeneração do catalisador gasto sem ou com aditivos. Vários aditivos foram testados em duplicata.

O aditivo base ou a HTC calcinada não modificada com outros metais, não apresentou atividade, ou seja, se comportou como um aditivo inerte.

Tabela 25 - Testes de regeneração de catalisador gasto sem e na presença de aditivos

Aditivo	Teste	CO ₂ gmol/g	NO gmol/g
sem	RR08	3,61E-04	2,54E-06
sem	RR10	3,76E-04	3,67E-06
sem	RR14	3,58E-04	3,67E-06
sem	RR24	3,17E-04	4,18E-06
sem	RR32	3,48E-04	2,82E-06
média		3,52E-04	3,38E-06
desvio padrão		2,17E-05	6,03E-07
Aditivo base			
HTCcalc	RR16	3,73E-04	3,39E-06
Aditivos com Cu e/ou Ce			
1,5%CuHTCcalc	RR18	5,46E-04	5,37E-06
1,5%CuHTCcalc	RR34	5,01E-04	4,24E-06
8%CeHTCcalc	RR19	5,27E-04	4,24E-06
8%CeHTCcalc	RR33	4,25E-04	3,11E-06
1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR20	5,39E-04	5,93E-06
1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR38	5,52E-04	5,37E-06
Aditivos com Pt ou Pd			
KOC-18	RR12	5,76E-04	6,78E-06
KOC-18	RR35	5,67E-04	5,65E-06
médias		5,72E-04	6,21E-06
800PdHTCcalc	RR17	5,70E-04	5,93E-06
800PdHTCcalc	RR39	5,64E-04	4,83E-06
médias		5,67E-04	5,38E-06
Aditivos com Pd e Cu e/ou Ce			
800Pd1,5%CuHTCcalc	RR42	5,73E-04	6,78E-06
800Pd8%CeHTCcalc	RR41	5,39E-04	3,95E-06
800Pd8%CeHTCcalc	RR54	5,55E-04	4,24E-06
1600PdHTCcalc+15%CeHTCcalc	RR53	5,42E-04	3,95E-06
800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR21	5,46E-04	6,49E-06

As HTC's contendo Cu e/ou Ce, que tipicamente são indicadas como aditivos NO_x, não mostraram atividade de redução de NO_x, contrário ao mostrado por vários autores^{110,111,174}, quando testaram os aditivos com o fluxo de NO e não a partir da geração in situ. Estes aditivos mostraram aumento da produção de CO₂ e NO, efeitos típicos de aditivos promotores de combustão. As duplicatas mostraram, às vezes, um erro relativamente maior que o catalisador gasto sozinho. Provavelmente o teor ou a atividade de Pt, já presente em pequena quantidade no catalisador gasto, pode ter variado, alterando as quantidades formadas de CO₂ e NO.

Os aditivos com função típica de promotores de combustão testados foram o experimental, à base de Pd, e o comercial, KOC 18 (à base de Pt). Ocorreu significativo aumento das quantidades de CO₂ e NO formados, efeitos típicos em unidades de FCC, assim como antecipação da formação de NO. A quantidade média de CO₂ formada ($5,69 \cdot 10^{-4}$ gmol/g) é próxima da quantidade estequiométrica calculada ($6,00 \cdot 10^{-4}$ gmol/g)

quando todo o C do catalisador é transformado em CO₂. O teor médio de NO de 5,80.10⁻⁶ gmol/g aumentou 72% com relação à regeneração do catalisador sozinho (NO médio igual a 3,38.10⁻⁶ gmol/g). O teor de NO formado passou de 20% do total de N presente (catalisador sozinho) para 35% na presença de promotores de combustão. O aumento na produção de NO mostrou-se inferior ao que ocorre em testes em planta piloto de FCC ou industrialmente quando a quantidade de NO pode ser até triplicada. O fato de a regeneração ter sido em leito fixo e não fluidizado pode justificar este comportamento. Efthimiadis et al.¹²⁰ também observaram menor aumento de NO produzido em leito fixo que em leito fluidizado quando do uso de promotor de combustão, embora o valor de NO produzido sem promotor em leito fixo já seja cerca de 70% maior que em leito fluidizado. Na Figura 75 é mostrado o aumento das concentrações de CO₂ e NO quando da regeneração do catalisador gasto na presença do aditivo promotor de combustão PdHTC calc (teste RR17) com o tempo de regeneração.

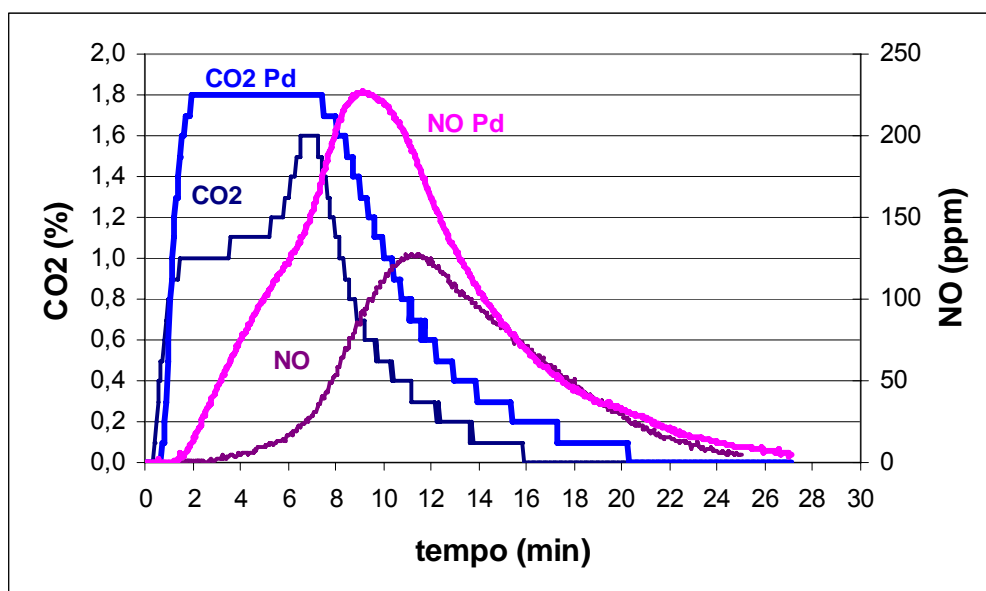


Figura 75 – Efeito da presença do aditivo 800PdHTCcalc nos produtos da regeneração do catalisador gasto

Em termos de capacidade de produção de CO₂ e NO os metais apresentaram a seqüência decrescente: Pd > Cu > Ce. Em função disso, a combinação de Cu com Ce levou a formação de mais CO₂ e mais NO quando se compara com o Ce sozinho.

Foi também testada a combinação de funções do aditivo: promotor de combustão (dada pelo Pd) e redução de NOx (a ser dada possivelmente pelo Cu e/ou Ce^{110,111,174}). Somente o aditivo contendo Pd e Ce promoveu combustão de CO e reduziu NO, enquanto que aqueles contendo Cu ou Cu e Ce não reduziram a emissão de NO. Assim,

a combinação de Pd e Ce gerou um promotor de combustão para baixo NOx. Ou seja, mostrou aumento quase equivalente aos promotores de combustão típicos da formação de CO₂ e um menor aumento da formação de NO, com relação ao catalisador base ou uma redução de NO com relação ao catalisador com promotor de combustão típico. Na Figura 76 são mostrados os efeitos do aditivo promotor de combustão (à base de Pd) só (teste RR17) ou combinado com Ce (teste RR41).

A combinação de Pd e Ce em uma mesma partícula ou em partículas separadas apresentou propriedades catalíticas similares. Estes resultados sugerem que, ainda que exista interação entre Pd e Ce, conforme observado pelos resultados TPD de NO e TPSR com pré-adsorção de CO seguido de fluxo conjunto de NO + O₂, e também por Holles et al.¹⁰⁵ e Oktar et al.¹⁷⁵, esta interação não afeta a atividade do aditivo em condições simuladas de regeneração do catalisador de FCC. De acordo com Holles et al.¹⁰⁵ Ce aumenta a dispersão do Pd sobre Al₂O₃ e aumenta a redução do NO pelo CO facilitando a dissociação do NO na interface metal/Ce, enquanto suprime a formação de N₂O. Oktar et al.¹⁰⁵ observaram que o estado de oxidação do Pd afeta seu comportamento catalítico. Determinaram que a fase metálica do Pd fosse necessária para a redução do NO a N₂ com CH₄. É possível que a presença do Ce, como armazenador de O₂, ainda que em outra partícula, possa estar favorecendo a manutenção do Pd no estado metálico na presença de O₂ e assim contribuindo para uma menor produção de NO.

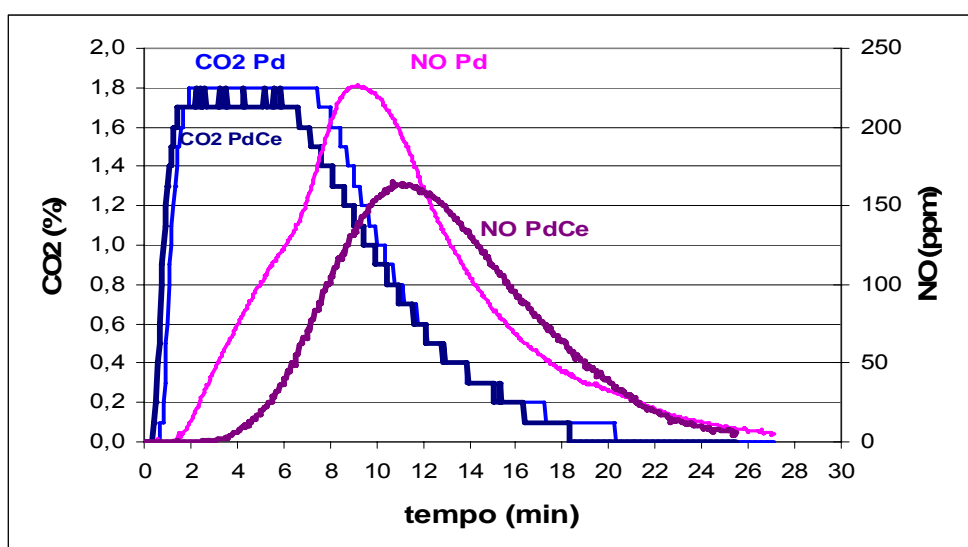


Figura 76 – Efeito do promotor de combustão (800Pd HTC calc) só ou combinado com Ce (800Pd8%CeHTC calc) nos produtos da regeneração do catalisador de FCC gasto

5.3.2.2 – GERAÇÃO DAS EMISSÕES IN SITU À TEMPERATURA FIXA COM PRÉ-REDUÇÃO

Neste procedimento foi avaliado o efeito da pré-redução do sistema catalítico antes da regeneração do catalisador gasto na presença de alguns aditivos, em especial os com base em Cu, cujo estado de oxidação pode alterar suas propriedades catalíticas^{110,111,174}.

Tabela 26 mostra os resultados das regenerações sem e com pré-redução. Em geral com a pré-redução houve uma menor emissão de CO₂ de cerca 10% e de NO de cerca de 20%, ou seja, os aditivos melhoraram as propriedades de redução de NO piorando um pouco as de oxidação. Os aditivos que mais alteraram as propriedades foram aqueles contendo Cu, provavelmente pela alteração do seu estado de oxidação, que ocorre pelos resultados de TPR (item 5.2.6) a cerca de 300 °C. Corma e Palomares et al.^{110,111} observaram que Cu apresentava atividade para redução ou decomposição de NO quando previamente reduzido, ou seja, apresentando estado de oxidação 0 ou +1. Comportamento similar foi observado por Iliopoulou et al.⁶⁷ com aditivos à base de Ru, tendo atribuído tal comportamento à fraca força de adsorção do NO e CO no Ru oxidado. Sugeriram que quando a superfície está reduzida ocorre forte adsorção de NO e CO, sendo no caso do NO, adsorção dissociativa. Silletti et al.¹⁷⁶ também observaram em experimentos de TPD de NO que catalisadores de Pd suportado sobre hidrotalcita calcinada quando pré-reduzidos adsorveram mais NO que quando pré-oxidados. Concluíram que tal comportamento ocorre, pois partículas de Pd metálico são mais eficientes que espécies de Pd oxidadas em catalisar a conversão e armazenamento de NO como nitratos e nitritos superficiais. A perda da atividade de oxidação, em particular a do Pd, pode ser devido ao aumento do tamanho de cristalito e à encapsulação parcial das partículas de Pd, conforme observado por Craciun et al.¹⁵⁸ em catalisadores de Pd/CeO₂-Al₂O₃ quando submetidos à redução com H₂. Curvas típicas de formação dos produtos da regeneração sem e com pré-redução com H₂ são mostradas na Figura 77. Como se observa, ocorreu menor formação dos produtos de oxidação com a pré redução do sistema catalítico contendo o aditivo 800Pd1,5%Cu8%CeHTC (teste RR58) do que na ausência da redução (teste RR21).

Tabela 26 - Efeito da pré-redução na formação dos produtos de regeneração

Aditivo	Teste	redução	CO ₂ gmol/g	NO gmol/g
1,5%CuHTCcalc	RR34	sem	5,01E-04	4,62E-06
1,5%CuHTCcalc	RR57	com	4,72E-04	3,70E-06
800Pd1,5%CuHTCcalc	RR42	sem	5,73E-04	7,40E-06
800Pd1,5%CuHTCcalc	RR55	com	5,02E-04	
800PdHTCcalc+8%CeHTCcalc	RR53	sem	5,42E-04	4,32E-06
800PdHTCcalc+8%CeHTCcalc	RR85	com	5,18E-04	4,93E-06
800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR21	sem	5,46E-04	7,09E-06
800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR58	com	5,05E-04	5,24E-06
800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc	RR87	com	4,75E-04	5,86E-06

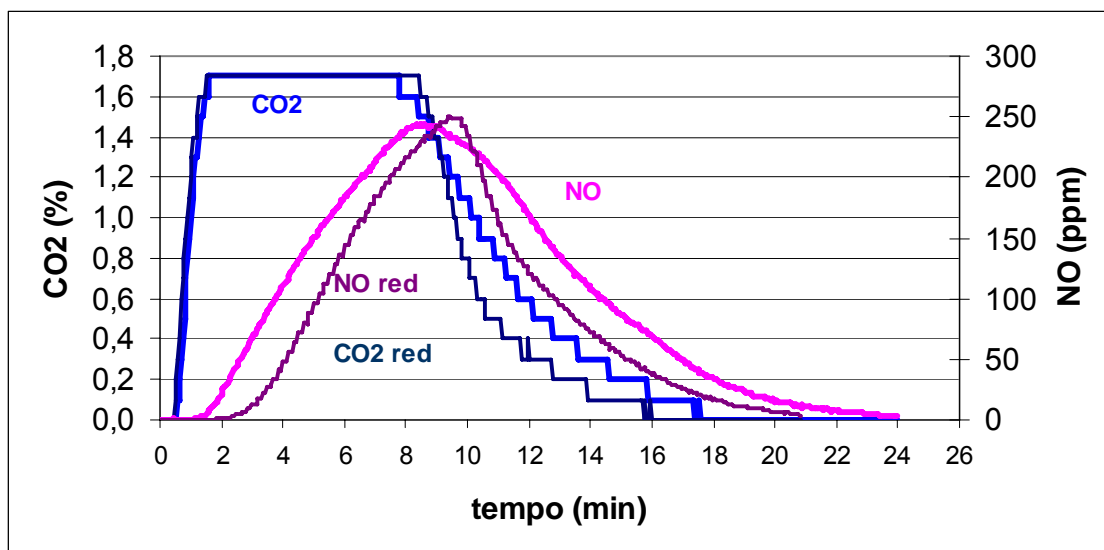
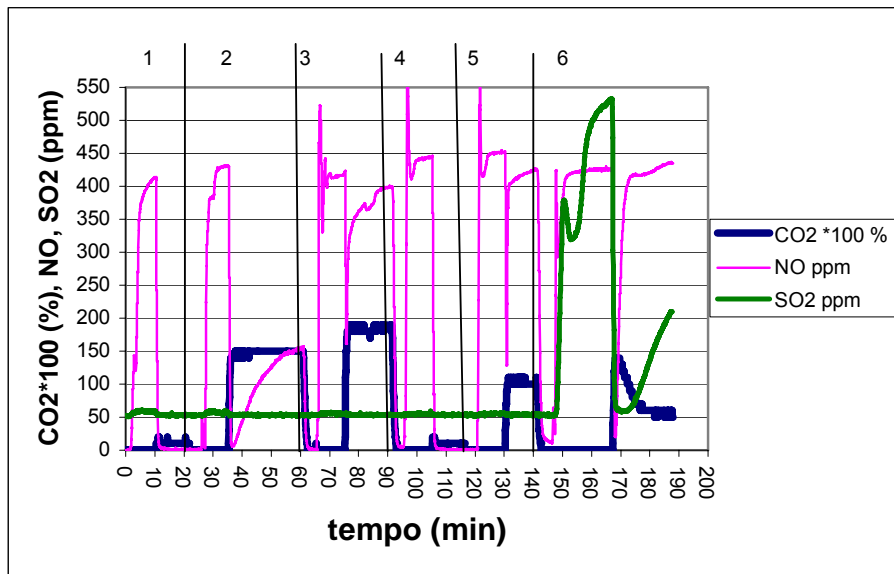


Figura 77 – Efeito típico da pré-redução do sistema catalítico com aditivo 800Pd1,5%Cu8%CeHTC com H₂

5.3.3 – AVALIAÇÃO COM FLUXO DAS EMISSÕES

Neste tipo de avaliação os reagentes ou emissões do processo de FCC são alimentados diretamente ao reator e não mais geradas pela combustão do coque. Dados obtidos a partir de uma avaliação típica são apresentados na Figura 78, mostrando a variação da composição reacional com o tempo em diferentes etapas. Na primeira parte de cada etapa os reagentes eram desviados do reator indo diretamente para os analisadores e, após a estabilização ser obtida, dirigidos para o reator. A concentração de NO foi de cerca de 500 ppm tendo ocorrido variação das concentrações de CO, O₂ e SO₂. Com estes resultados as conversões de NO, CO e SO₂ foram calculadas.



etapas	Correntes	tempo (min)
1	NO + 2% CO	0-20
2	NO + 2% CO+ 0,76% O2	25-60
3	NO + 2% CO+ 1% O2	65-90
4	NO + 1% CO	95-115
5	NO + 1% CO+ 0,76% O2	120-140
6	NO + 2% CO+ 0,76% O2+ SO2	146-167

Figura 78 – Etapas típicas da avaliação do aditivo 8%CeHTCcalc (teste RR67)

5.3.3.1 – TESTES DE REPETIBILIDADE

A avaliação de algumas amostras foi feita em duplicata com diferentes composições para verificar a repetibilidade da avaliação. Tabela 27 mostra as conversões de NO, CO e SO₂ para os aditivos contendo 8%CeO₂, 800ppm Pd e 800 ppm Pd, 1,5% CuO e 8% CeO₂ após calcinação.

Em geral, a repetibilidade das conversões de CO e NO, sendo elas baixas ou altas, para as diferentes composições de alimentação, foi aceitável para os 3 aditivos. Erros médios de cerca de 6% na conversão de NO e 7% na conversão de CO foram obtidos. O erro na conversão de SO₂ foi até cerca de 16% com exceção da conversão para o aditivo contendo Pd que chegou a 37%. A conversão de SO₂ foi determinada após aproximadamente 15 a 20 minutos do início do fluxo de SO₂. Outra observação é que enquanto a conversão de SO₂ se manteve constante para os aditivos contendo Pd e Pd,

Cu e Ce, ela foi sendo reduzida com o tempo para o aditivo contendo Ce, chegando à zero após 70 minutos de reação. No entanto, na condição de operação real após um período de aproximadamente 5 minutos no regenerador, onde ocorre a captura do SO₃, o catalisador e aditivo vão para a atmosfera redutora do reator e retificador, onde os sítios ativos do aditivo SO_x são regenerados. O efeito da composição dos reagentes nas conversões será analisado nos itens seguintes.

Tabela 27 – Repetibilidade dos testes de avaliação catalítica

	Teste	NO conv %	CO conv %	SO ₂ conv %
Composição reagentes/Aditivo		8%CeHTCcalc (SE056028)		
500 ppm NO + 2% CO	RR62	100	5	-
	RR71	100	5	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂	RR62	78	75	-
	RR71	64	75	-
500 ppm NO + 2% CO + 1,1% O ₂	RR62	7	95	-
	RR71	5	95	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂ + 500 ppm SO ₂	RR62	0	28	73
	RR71	0	30	61
Composição reagentes/Aditivo		800PdHTCcalc (SE056035)		
500 ppm NO + 2% CO	RR66	100	10	-
	RR68	100	5	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂	RR66	100	75	-
	RR68	100	75	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂ + 500 ppm SO ₂	RR66	100	90	100
	RR68	100	85	63
Composição reagentes/Aditivo		800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc (SE056040)		
500 ppm NO + 2% CO	RR64	100	5	-
	RR67	100	5	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂	RR64	97	75	-
	RR67	97	80	-
500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O ₂ + 500 ppm SO ₂	RR64	100	90	100
	RR67	97	90	100

5.3.3.2 – AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Como os aditivos foram misturados a um catalisador de FCC de equilíbrio (Ecat) nas avaliações com fluxo dos reagentes foi feita uma avaliação do catalisador sozinho na mesma quantidade usada nos testes com os aditivos. Na Tabela 28 são mostrados os resultados da avaliação para diferentes composições reacionais.

Tabela 28 – Avaliação do catalisador de equilíbrio (Ecat) sem aditivo (RR74)

Composição da alimentação *	NO conv %	CO conv %	SO ₂ conv %
NO + 2% CO	9	0	-
NO + 2% CO+ 0,76% O ₂	7	50	-
NO + 2% CO+ 1,1% O ₂	0	70	-
NO + 1% CO	3	0	-
NO + 1% CO+ 0,76% O ₂	0	70	-
NO + 2% CO+ 0,76% O ₂ + SO ₂	0	30	0

* Concentração inicial de NO e SO₂ cerca de 500 ppm

Como se observa, as conversões de NO e SO₂ são menores que 10% para todas as condições, significando que as conversões destes reagentes são praticamente devido aos aditivos misturados ao Ecat. A conversão de CO na presença de O₂, no entanto, já se mostrou significativa mesmo na ausência de aditivo. Uma boa contribuição pode ser atribuída a uma conversão térmica, isto é, principalmente devido à alta temperatura na qual as reações foram testadas. Pareceu ter havido também um efeito inibidor do SO₂ na conversão de CO do Ecat, sem motivo aparente.

O efeito catalítico do Ecat foi verificado também na presença de um aditivo, misturando-se a mesma quantidade de aditivo (0,093 g) a duas quantidades diferentes de Ecat. Na Tabela 29 são mostrados os resultados de avaliação.

Tabela 29 – Efeito da quantidade de Ecat misturado a uma massa fixa (0,093 g) do aditivo (800Pd8%CeHTCcalc)

Composição da alimentação *	Peso Ecat g	Teste	NO conv %	CO conv %	SO ₂ conv %
NO + 2% CO	3,0	RR72	100	10	-
	0,217	RR75	100	5	-
NO + 2% CO+ 0,76% O ₂	3,0	RR72	100	80	-
	0,217	RR75	100	75	-
NO + 2% CO+ 1,1% O ₂	3,0	RR72	77	100	-
	0,217	RR75	85	95	-
NO + 1% CO	3,0	RR72	100	0	-
	0,217	RR75	100	0	-
NO + 1% CO+ 0,76% O ₂	3,0	RR72	0	100	-
	0,217	RR75	0	90	-
NO + 2% CO+ 0,76% O ₂ + SO ₂	3,0	RR72	97	85	100
	0,217	RR75	100	85	100

* Concentração inicial de NO e SO₂ cerca de 500 ppm

Como se observa, a quantidade de Ecat na mistura com o aditivo não afeta significativamente as conversões de NO, CO e SO₂. Há, no entanto, pequena tendência a ter conversão de CO um pouco maior com maior quantidade de Ecat, que pode estar aumentando o tempo de residência dos reagentes no reator.

5.3.3.3 – EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA REACIONAL NA REDUÇÃO DE NO

A conversão de NO foi medida para diferentes níveis de agente redutor CO, e avaliado o efeito dos agentes inibidores O₂, H₂O e SO₂.

5.3.3.3.1 – EFEITO DO TEOR DE CO

CO é o principal agente redutor do NO formado no processo de FCC^{2,177}. Cerca de 500 ppm de NO foi reagido com 1,0 e 2,0% de CO diluído em N₂. Figura 79 mostra o desempenho do Ecat puro e Ecat misturado aos aditivos.

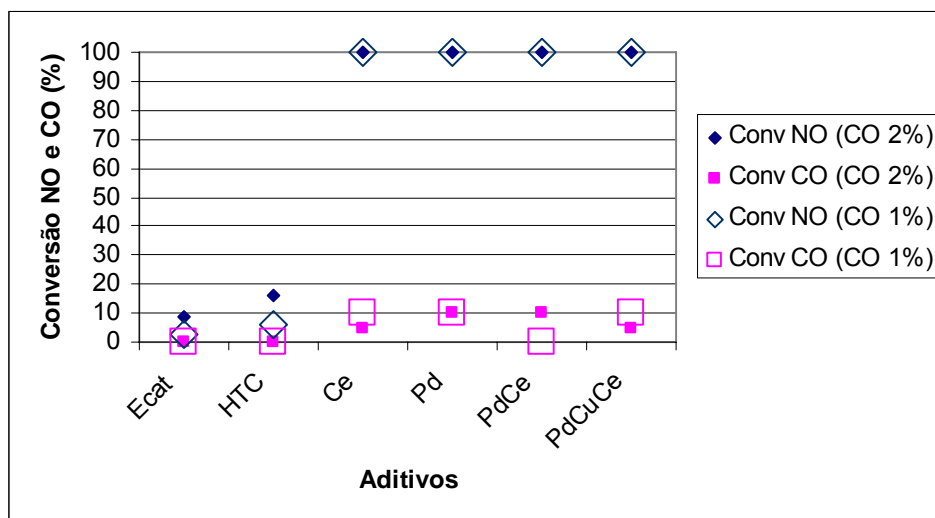


Figura 79 – Conversão de NO e CO na reação 500 ppm NO + X% CO com X= 2 ou 1%

Como se observa, Ecat sozinho ou misturado com HTC pura calcinada sem metais se mostrou praticamente inerte enquanto que os outros aditivos (8%CeHTCcalc, 800 PdHTCcalc, 800Pd8%CeHTCCcalc e 800Pd1,5%Cu8%CeHTCcalc) apresentaram a mesma conversão máxima de NO independente do nível de CO. Resultados estão dentro do esperado uma vez que várias publicações mostraram que tanto CeO₂^{5,7,178} quanto Pd^{100,179}, em geral suportados sobre Al₂O₃, apresentam atividade na redução de NO pelo CO, e normalmente a temperaturas bem mais baixas. Observou-se que tanto Ce quanto Cu e Ce quando combinados ao Pd não afetaram a atividade para estas condições de reação.

A reação exotérmica, já citada, entre NO e CO é a seguinte:



Como se observa, NO e CO reagem na proporção de 1 para 1 e como há aproximadamente 500 ppm de NO reagindo, 1 ou 2% de CO são ambos um grande excesso. Devido a mesma razão a conversão de CO se mostrou bem baixa, não excedendo 10%. Estequiometricamente a conversão máxima de CO seria 2,5% para CO igual a 2% e 5% para CO igual a 1% na alimentação. As diferenças estão dentro da faixa de erro das medidas.

5.3.3.3.2 – EFEITO DO TEOR DE O₂

O objetivo foi avaliar a seletividade para redução de NO pelo CO dos aditivos com diferentes níveis de O₂, suficientes ou não, para oxidar todo o CO presente.

5.3.3.3.2.1 – EFEITO DO TEOR DE O₂ PARA 2% CO

Três níveis de O₂ foram testados 0, 0,76 e 1,1%. Para 0,76% O₂ há ainda excesso de CO presente, isto é, todo O₂ é consumido para converter CO e a outra parte do CO, não oxidada, pode ser usada para reduzir o NO. Para 1,1% de O₂ há O₂ suficiente para oxidar todo o CO, de tal forma que esta é uma condição mais crítica para um aditivo demonstrar capacidade de oxidação de CO e ao mesmo tempo de redução de NO.

Na Figura 80 e Figura 81 são mostradas as conversões de CO e NO dos aditivos. A conversão de CO a CO₂ na presença de O₂, mesmo para amostras de referência, já ficou bastante alta, só dependente do teor de O₂ presente, sugerindo ser a conversão térmica a preponderante. Para as HTC calcinadas modificadas a conversão de CO para 0,76% O₂ ficou ao redor de 80% e para 1,1% de O₂ por volta de 100%. Assim sendo, a avaliação da capacidade de oxidação de CO nestas condições fica com menor potencial de discriminação entre as amostras.

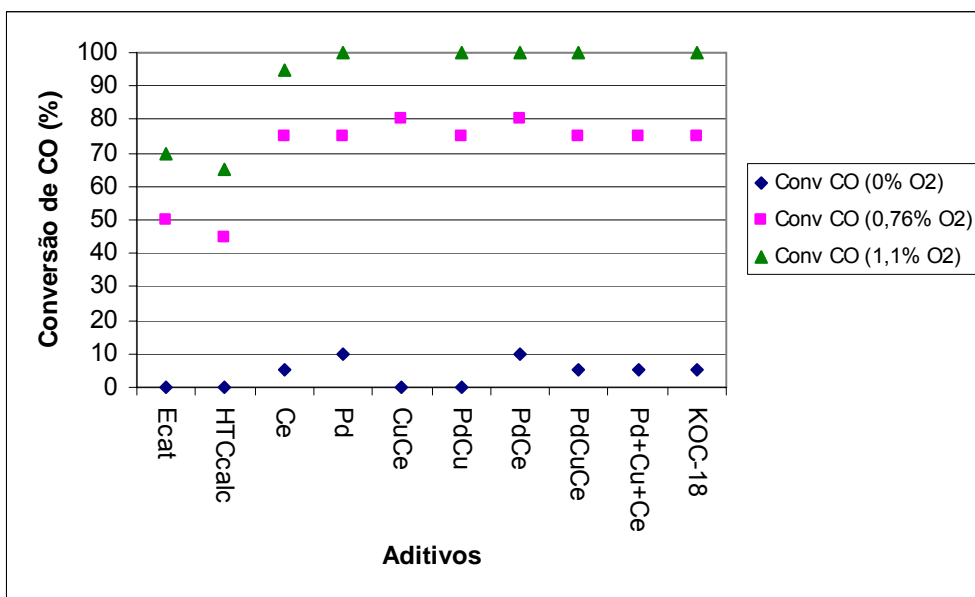


Figura 80- Conversão de CO na reação 500 ppm NO+2% CO+X % O₂ com X= 0, 0,76 ou 1,1%

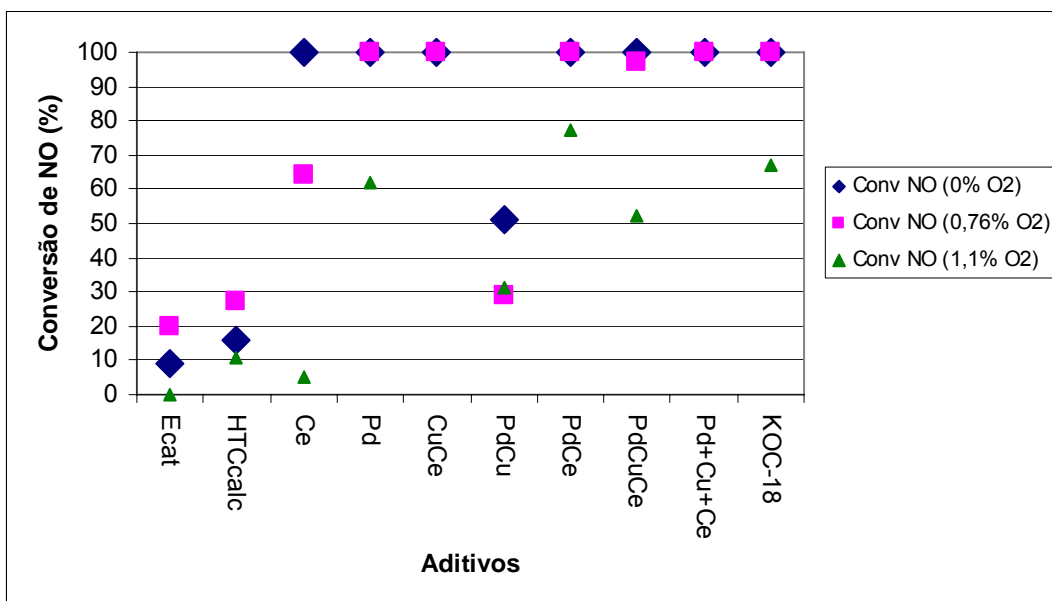


Figura 81 – Conversão de NO na reação 500 ppm NO+2% CO+ X % O₂ com X= 0, 0,76 ou 1,1%

Quanto à conversão de NO observou-se para as amostras de HTC calcinadas modificadas que com o aumento de O₂, de modo geral, ocorre redução da conversão de NO. Segundo Wang et al.¹⁶⁹ quando excesso de O₂ co-existe com NO na corrente de

alimentação, a dissociação do O_2 prevalece, bloqueando então os sítios ativos para dissociação do NO. Assim, a dissociação do NO na superfície do catalisador, necessária para redução do NO pelo CO, é inibida pela presença do excesso de O_2 .

O catalisador de equilíbrio sozinho ou misturado com HTC calcinada não modificada apresentaram baixa conversão de NO sendo neste caso a conversão térmica relativamente pequena.

A HTC calcinada modificada só com Ce apresentou alta atividade na conversão de NO na ausência de O_2 , no entanto, mostrou redução drástica da conversão com aumento da concentração de O_2 na alimentação (Figura 82). Como se observa, a conversão de NO varia de acordo com um polinômio do 2º grau com relação à concentração de O_2 e a de CO varia linearmente com a concentração de O_2 . É possível que com o aumento da concentração de O_2 tenha ocorrido oxidação do Ce, fazendo com que ele deixasse de servir como agente redutor do NO, só possível²⁸ quando no estado de oxidação 3+.

Dados de TPSR mostraram (item 5.2.9), também na presença de O_2 , que NO não é adsorvido por CeHTCcalc provavelmente inibido pela presença de O_2 .

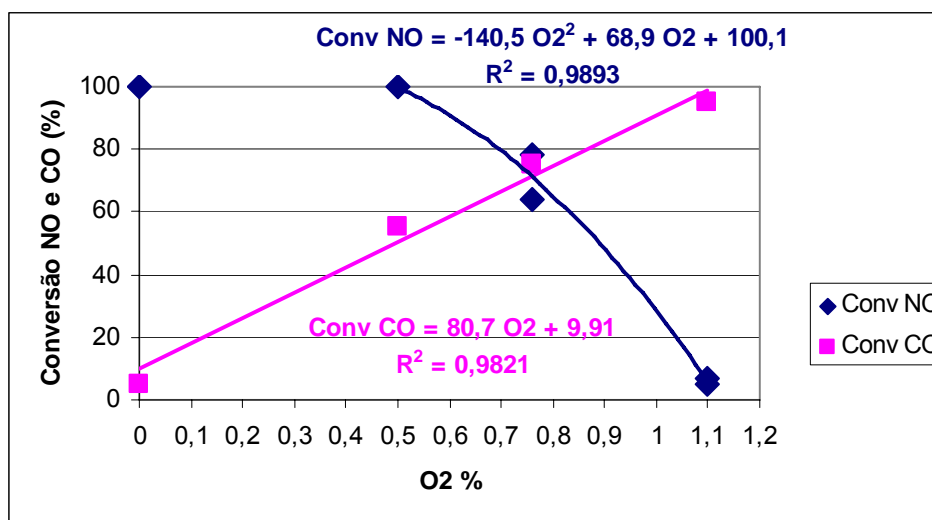


Figura 82 - Efeito do O_2 para o aditivo de 8%CeHTCcalc na reação 500 ppm NO + 2% CO + X% O_2 com X= 0, 0,5, 0,76 e 1,1%

Já a combinação do Ce com o Cu aumenta a conversão de NO na presença de O_2 , sugerindo uma possível existência de interação entre os metais, conforme também evidenciado pelas análises de TPR (item 5.2.6) e XPS (item 5.2.5), que pode estar evitando a oxidação do Ce. Wen e He⁵ prepararam óxidos mistos de Mg e Al contendo

Ce e Cu, observaram interação entre Ce e Cu e propuseram a substituição de íons Ce^{4+} da rede do CeO_2 pelo Cu^+ . Propuseram ainda que de acordo com a teoria da formação da vacância de oxigênio, uma vacância e meia é criada para manter a neutralidade eletrônica quando se introduz um íon Cu^+ na rede da céria. Por resultados de infravermelho sugeriram que Cu^+ é ativo para adsorção de CO e vacância de oxigênio fornece sítio para adsorção de NO.

O aditivo modificado somente com Pd apresentou alta conversão de NO, sendo consistente com resultado de TPSR (item 5.2.9.2) que mostrou alta conversão de CO e NO.

O aditivo contendo Pd e Ce apresentou uma conversão de NO um pouco superior aos demais. Resultados de TPD de NO (item 5.2.8) mostraram que o aditivo com Pd e Ce apresentou maior capacidade de adsorção de NO e menor temperatura de dessorção que os outros e de TPSR com pulso da mistura NO, CO e O_2 (item 5.2.9.2) também mostrou alta conversão de CO e NO. Holles et al.^{105,106} observaram que Ce tem efeito promotor no catalisador de Pd suportado em Al_2O_3 na reação de redução de NO pelo CO facilitando a dissociação do NO. Sugeriram que tal efeito ocorre pela modificação do Pd ou criação de novos sítios na interface Pd/Ce. Também se propõe que Ce atue como estabilizador (estrutural e eletrônico) ou aumente a estabilidade térmica do aditivo¹⁸⁰.

O aditivo contendo Pd e Cu apresentou baixa conversão de NO, independente do nível de O_2 . Cu modifica o Pd e assim sua atividade característica fica reduzida. Os dados de EDS das amostras laminadas mostra que na amostra com Pd e Cu, o Pd está mais enriquecido no interior da partícula que no caso das amostras com Ce ou Ce e Cu, podendo estar possivelmente menos acessível. Batista et al.¹⁵⁰ observaram a formação de liga, por análise de TPR e XPS, quando impregnaram primeiramente Cu e depois Pd em Al_2O_3 .

A amostra resultante da mistura física de 3 partículas de óxidos mistos de Mg e Al contendo Ce, Cu e Pd e a amostra contendo os três metais numa mesma partícula apresentaram atividades similares para as condições do teste realizado. Isto se deve a não existência de diferença muito grande entre o desempenho do Pd sozinho ou combinado com Ce ou Ce e Cu, desta forma, o que parece estar sendo mais evidenciado foi o comportamento do Pd sozinho.

O promotor de combustão comercial de Pt sobre Al_2O_3 apresentou conversão de NO similar aos aditivos à base de Pd, com exceção do contendo Cu, sendo ainda um pouco inferior à do aditivo com Pd e Ce.

5.3.3.3.2 - EFEITO DO TEOR DE O₂ PARA 1% CO

A Figura 83 mostra a conversão de NO e CO para 1% de CO na reação. Na ausência de O₂ todos os aditivos contendo Ce (8% CeO₂), Cu (1,5% CuO) e/ou Pd (800 ppm), exceto o Ecat puro e a HTC calcinada não modificada com outros metais, apresentaram 100% de redução de NO e baixa conversão de CO foi observada. No entanto, com 0,76% O₂, isto é, com mais do que suficiente (52% de excesso) para oxidar todo CO (1%), praticamente não ocorreu redução de NO, e uma alta conversão de CO foi observada. Assim, para esta composição dos reagentes, nenhum aditivo apresentou boas propriedades para redução de NO conjuntamente com oxidação de CO.

Esta situação ocorreu porque apesar da energia livre de Gibbs da reação da redução do NO pelo CO ser maior (133 kcal/mol) que da reação de oxidação do CO (50 kcal/mol) existe um grande excesso de O₂ (52%) em função da quantidade de CO presente o qual inibe a dissociação do NO na superfície do catalisador¹⁶⁹.

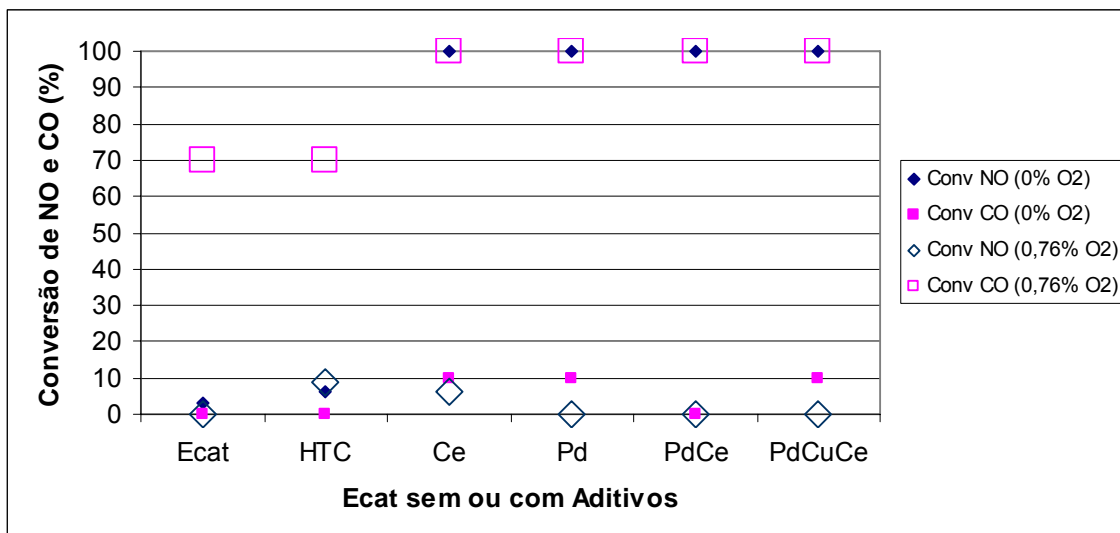


Figura 83 – Conversão de NO e CO na reação 500 ppm NO + 1% CO + X % O₂ com X= 0 ou 0,76%

5.3.3.3.3 – EFEITO DO TEOR DE H₂O

Figura 84 mostra o efeito da presença de 3% de H₂O nas conversões de NO e CO na ausência de O₂. Não ocorreu praticamente diferença na conversão de NO na presença

H₂O. Apenas para o Pd sozinho (800PdHTCcalc – SE056035) ocorreu pequena redução. Em geral, a conversão de CO foi um pouco superior na presença de H₂O devido à reação de deslocamento de H₂O, também usada para geração de H₂:



Figura 85 mostra o efeito de 3% de H₂O nos reagentes na presença de O₂. Como se observa, a H₂O praticamente também não alterou as conversões de NO e CO. Apenas para o Pd sozinho foi verificada pequena redução da conversão de NO. Como a H₂O não exerce praticamente influência nas conversões de NO e CO para todos os aditivos, sugere-se que não exista efeito combinado da presença de H₂O e O₂ nos reagentes. Já a ocorrência de reação de deslocamento da H₂O na presença de O₂ não é tão perceptível, até porque a conversão de CO já é bastante alta mesmo sem H₂O na reação.

Wen et al.⁴ também não observaram efeito danoso à conversão de NO quando da introdução de 1% H₂O aos reagentes (600 ppm NO + 1,4% CO + 0,5% O₂) usando óxidos mistos de Mg e Al modificados com Ce e/ou Cu como catalisadores para temperaturas de reação acima de 550 °C. Também observaram aumento da conversão de CO pela H₂O de cerca de 15 a 25%, devido à ocorrência da reação de deslocamento de H₂O.

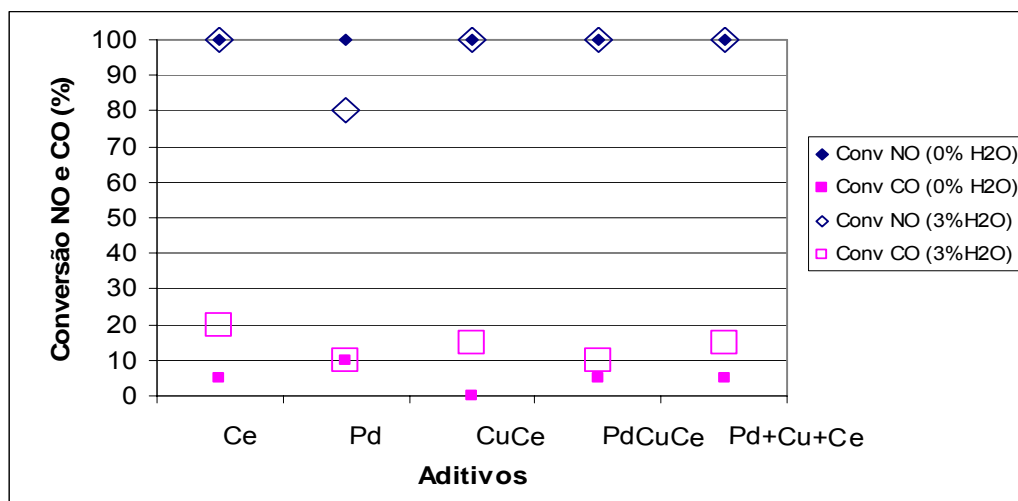


Figura 84 – Conversão de NO e CO na reação 500 ppm NO + 2% CO + X% H₂O com X= 0 ou 3%

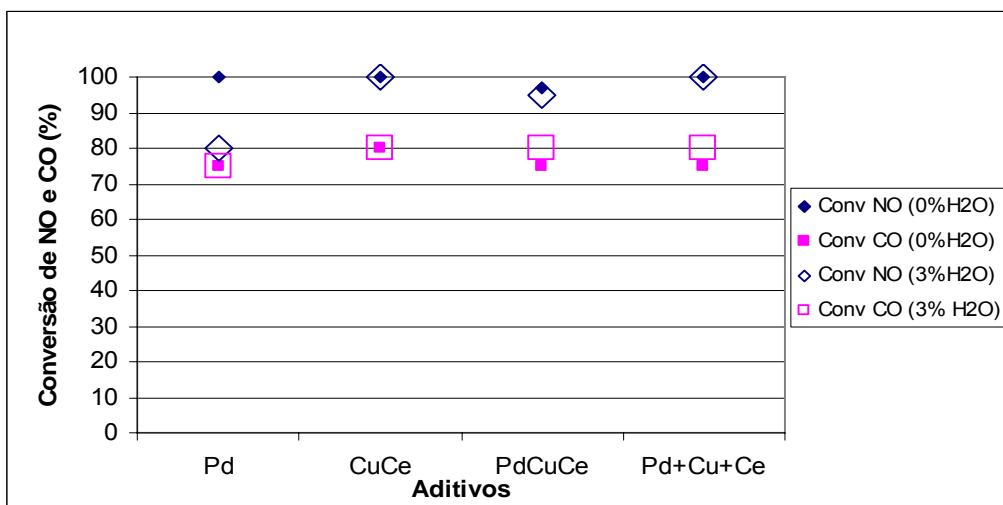


Figura 85 – Conversão de NO e CO na reação 500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O₂ + X % H₂O com X= 0 ou 3%

5.3.3.3.4 – EFEITO DO TEOR DE SO₂

Na Figura 86 é mostrado o efeito do SO₂ na conversão de CO. A atividade dos aditivos contendo Ce e Ce e Cu foi reduzida com a presença de SO₂ nos reagentes. No entanto, os aditivos contendo Pd ou Pt não tiveram suas atividades alteradas.

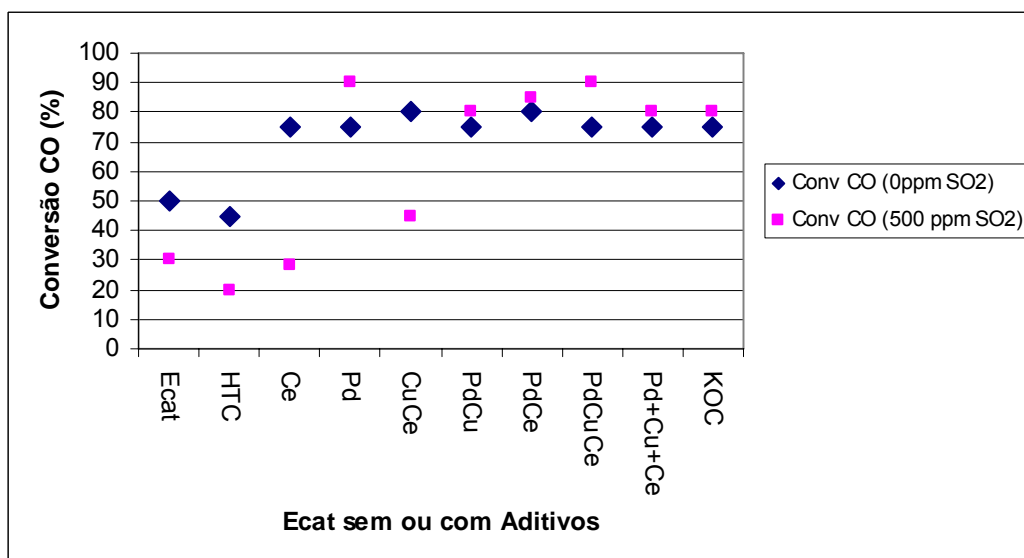


Figura 86– Conversão de CO na reação 500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O₂ + X ppm SO₂ com X = 0 ou 500 ppm

Figura 87 mostra o efeito da presença de SO_2 nos reagentes na conversão de NO. Na presença de SO_2 a conversão de NO é reduzida principalmente para o aditivo contendo Ce, Cu e Ce e para o aditivo comercial promotor de combustão (KOC18). O catalisador de equilíbrio (Ecat) e a HTC calcinada, não modificada, também tiveram redução da atividade NOx. Wen et al.^{4,5,116} quando testaram em condições similares aditivos contendo genericamente Cu/Ce/Mg/Al também observaram que SO_2 reduziu a conversão de NO e CO para o aditivo contendo apenas Ce. Este efeito ocorre provavelmente devido à forte adsorção de SO_2 que causa a formação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, conforme já observado por análises de XPS¹⁰³ e DRX^{107,44}. Segundo Loof et al.¹⁰³ a sulfatação do Ce não ocorre somente na superfície, mas também na parte interna da partícula. Wen et al.^{4,5,116}, no entanto, não observaram o mesmo efeito do SO_2 na atividade NOx do aditivo contendo Ce e Cu. O maior teor de CuO (cerca de 8%) do estudo de Wen et al.^{4,5,116}, que também apresenta atividade de redução de NOx de acordo com vários autores^{74,75,77,78,79}, comparado com este trabalho (1,5 %) poderia justificar esta diferença de comportamento. Ainda que o Cu também possa ter sulfato superficial nele adsorvido¹⁸¹, a quantidade de material ativo para redução de NO seria bem maior. Outra diferença é que Wen e He⁴ usaram corrente com SO_2 passando por um saturador com H_2O , mas nesta condição a maioria do SO_2 fica dissolvido na H_2O ¹⁸², de tal forma que a quantidade de SO_2 que chega ao aditivo deve ser bem mais baixa.

Aditivos à base de Pd não sofreram redução da atividade NOx com a presença de SO_2 . O Pd¹⁸³, assim como a Pt, também catalisa a oxidação do SO_2 , mas, provavelmente, por estar suportado em óxido misto contendo Mg, cuja interação com SO_3 é muito forte¹, não tem sua atividade NOx afetada.

O aditivo contendo Pd e Cu teve sua atividade NOx aumentada com a entrada de SO_2 na alimentação. Corma et al.¹¹⁰ também observaram para catalisadores à base de Cu sobre óxido misto de Mg e Al que com sulfatação ocorre formação de espécies de Cu sulfatadas as quais são mais ativas para redução de NO que espécies presentes inicialmente. Outra possibilidade seria a adsorção de sulfato ao Cu de modo a diminuir sua interação com Pd.

O aditivo comercial à base de Pt (KOC 18) também teve sua atividade NOx reduzida pelo SO_2 . Como o aditivo não foi afetado em sua atividade de promotor de combustão, sugere-se que a Pt possui sítios diferentes para redução de NO e para oxidação do CO. Summers¹⁸³ verificou que Pt catalisa a oxidação do SO_2 a SO_3 e SO_3 adsorve em diferentes sítios da Al_2O_3 . É possível que a redução do NO ocorra em sítios

na interface entre a Pt e Al_2O_3 e com a adsorção de SO_3 ocorra modificação desta interface desativando estes sítios.

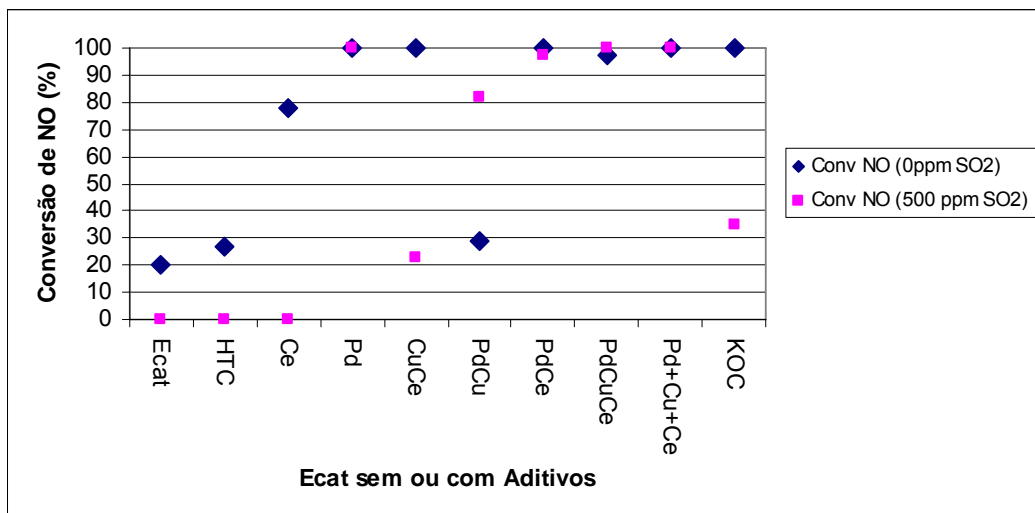


Figura 87 – Conversão de NO na reação $500 \text{ ppm NO} + 2\% \text{ CO} + 0,76\% \text{ O}_2 + X \text{ ppm SO}_2$ com $X = 0$ ou 500 ppm

5.3.3.3.5 – COMPARAÇÃO TODOS ADITIVOS PARA CONVERSÃO MÚLTIPLA DE NO, CO E SO_2

Figura 88 mostra o comportamento dos aditivos na presença de uma composição fixa de NO, CO, SO_2 e O_2 .

Os seguintes efeitos foram observados na Figura 88:

- O catalisador de equilíbrio e a HTC calcinada não modificada apresentaram baixas atividades de tal modo que se pode atribuir aos metais na HTC calcinada as atividades catalíticas dos aditivos
- Ce sozinho apresentou propriedades razoáveis para conversão de SO_2
- Pd sozinho apresentou boas propriedades de conversão de CO, NO e SO_2
- A combinação de Ce com Cu foi positiva aumentando as conversões de NO, CO e SO_2 em relação ao Ce sozinho
- A combinação de Pd com Cu foi negativa diminuindo a conversão de NO em relação ao Pd sozinho
- A combinação de Pd e Ce ou Pd, Cu e Ce, na mesma partícula ou diferentes, foi positiva aumentando a conversão de SO_2 .
- O promotor de combustão comercial (KOC 18) apresenta ótima conversão de CO, no entanto, sua conversão de NO e SO_2 são baixas

Resultado geral mostrou que aditivos contendo Pd combinado com Ce ou Ce e Cu, na mesma partícula ou diferentes, apresentam propriedades múltiplas para conversão de NO, CO e SO₂.

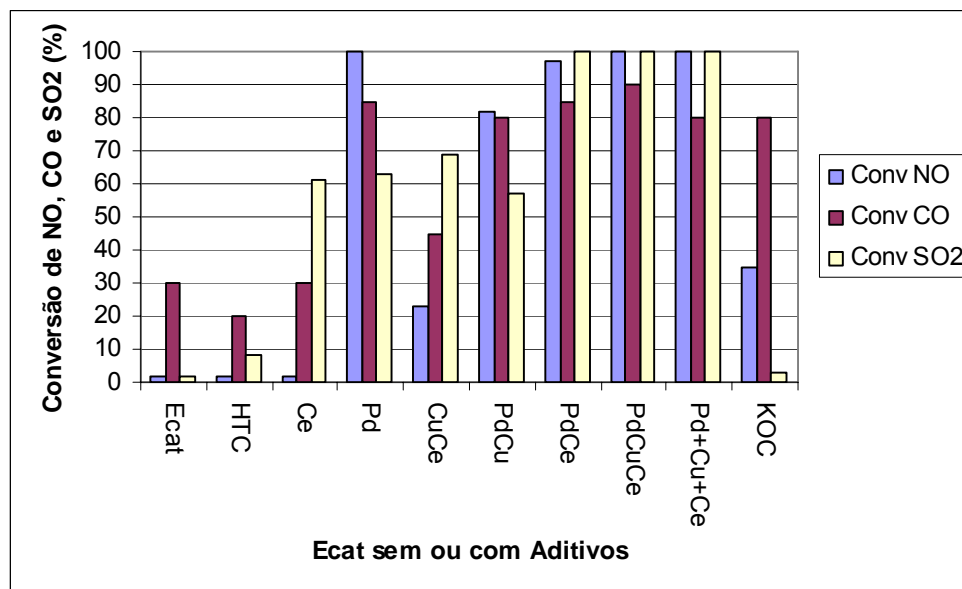


Figura 88 – Conversão de NO, CO e SO₂ para a reação 500 ppm NO + 2% CO + 0,76% O₂ + 500 ppm SO₂

5.3.4 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ADITIVOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O efeito dos aditivos na reação de craqueamento foi avaliada realizando-se reação de craqueamento de gasóleo pesado típico com um catalisador de FCC de equilíbrio sozinho ou na presença dos aditivos preparados. O teor de aditivo misturado ao catalisador foi 3% em peso, o mesmo usado nas reações de avaliação de desempenho dos aditivos. Os resultados são mostrados na Tabela 30 sendo que as curvas completas de conversão e rendimentos se encontram no anexo I.

Como se observa, os aditivos praticamente não exerceram nenhum efeito na conversão para relação catalisador/óleo (CTO) igual a 4,5, ficando todos com valor de cerca de 70%. No entanto, o promotor de combustão comercial KOC-18, aumentou o rendimento de coque e reduziu os de GLP e gasolina, não afetando os de LCO (óleo de circulação leve) e OD (óleo decantado). Estes efeitos podem ser explicados pelas propriedades desidrogenantes da Pt. Em geral, estes efeitos não são observados industrialmente uma vez que usualmente este aditivo se encontra na proporção de 0,1%

com relação ao peso total de catalisador da unidade de FCC. A amostra contendo aditivo com Ce e Cu apresentou para relação catalisador/óleo igual a 3 um valor muito baixo de conversão comparado com os valores para as relações 4 e 5, estando provavelmente com algum erro, e isso afetou os rendimentos na conversão de 68%. Os outros aditivos, com exceção da HTC pura ou modificada com Ce, também provocaram pequeno aumento no rendimento de coque e GLP e pequena redução no de gasolina, sendo, no entanto, bem mais brandos que os provocados pelo aditivo promotor de combustão comercial. Os aditivos com base em Pd também seriam usados, quando com função específica de promotores de combustão, em proporções semelhantes ao aditivo à base de Pt, cerca de 0,1%, e assim praticamente não se espera alterações significativas nos rendimentos dos produtos de craqueamento com o uso destes aditivos.

Tabela 30 – Efeito dos aditivos nas reações de craqueamento

Aditivo	Ecat	HTCc	CeHTCc	CuHTCc	PdHTCc	CuCeHTCc	PdCeHTCc	PdCuHTCc	PdCuCeHTCc	KOC-18
Código sist cat SE0	66100	66027	66028	66031	66035	66034	66038	66039	66040	76001
Código do aditivo SE0	-	56027	56028	56031	56035	56034	56038	56039	56040	-
Conversão (%p) a CTO 4,5										
Conversão, %p	70,4	70,3	69,3	68,5	69,7	70,0	70,5	70,9	70,2	69,8
Rendimentos (%p) a conversão de 68%										
Coque	4,16	3,98	4,57	5,18	4,96	6,77	5,35	5,02	5,60	8,56
Gás combustível	3,18	3,20	3,29	3,37	3,21	2,98	3,25	3,26	3,29	2,94
GLP	15,4	15,8	16,2	16,5	15,8	12,6	15,3	14,5	15,3	14,2
Gasolina	45,3	45,0	43,9	43,0	44,1	45,6	44,1	45,2	43,8	42,3
LCO	18,9	19,2	18,9	18,9	19,1	16,6	19,5	19,1	19,0	19,0
OD	13,1	12,8	13,1	13,1	12,9	15,4	12,5	12,9	13,0	13,0

6 – CONCLUSÕES

Um aditivo multifuncional foi projetado baseando-se em informações gerais da literatura sendo sua eficiência provada por uma série de técnicas de avaliação neste trabalho. Baseando-se em um suporte com a função de redução de emissão de SO_x (Ce/HTC), um metal nobre de transição, o Pd, foi introduzido pela primeira vez. Este metal modificado ou não com Cu, quando depositado em outros suportes, mostrou promover oxidação do CO com baixa geração de NO_x.

Foi realizada caracterização extensiva dos aditivos e seus componentes. Foi mostrado que os aditivos apresentaram propriedades físicas e texturais requeridas para operar em unidades de FCC.

Mais de um tipo de teste catalítico foi realizado com as amostras preparadas. O método com geração das emissões in situ foi desenvolvido e aplicado uma vez que potencialmente ele aproxima mais o ambiente dos aditivos durante a regeneração de catalisador de FCC gasto (coqueado) devido à produção de outros intermediários tais com HCN. No entanto, o catalisador gasto usado não foi capaz de produzir quantidade suficiente de SO_x para completar o teste. Teste com fluxo das emissões apresentou uma vantagem adicional que a quantidade de O₂ e agentes de desativação potenciais como H₂O e SO₂ puderam ser variados.

Por esta combinação de testes o projeto de um aditivo multifuncional foi provado, observando-se que:

- O suporte Ce/HTC de fato exerceu a função de redução de emissão de SO_x (teste de fluxo)
- O suporte Ce/HTC melhorou a estabilidade do Pd na presença de compostos de S (teste de fluxo)
- Pd introduzido no suporte básico, HTC e Ce/HTC exerceu sua função esperada de oxidação e promoveu atividade de redução de SO_x (teste de fluxo) e combustão de CO (ambos os testes)
- Pd promoveu geração de NO_x menor que o promotor de combustão comercial à base de Pt

Portanto, Pd-Ce/HTC mostrou-se de fato um aditivo multifuncional.

A presença de Cu não melhorou o desempenho do Pd. De fato, em alguns casos, chegou a deteriorar sua atuação. Além do mais, todos os testes com a presença de O₂

mostraram que a interação entre os componentes não foi necessária para gerar um aditivo multifuncional.

A importância das condições de teste, em particular, a quantidade de O_2 relativa à quantidade dos outros gases, especialmente CO, foi mostrada neste estudo. Isto afeta a conclusão correta do funcionamento dos aditivos multifuncionais.

Ainda no teste modelo de TPSR com pré-adsorção de CO e fluxo de NO e O_2 a interação entre Pd e Ce foi mostrada proporcionando aumento da quantidade de NO adsorvido e redução da temperatura de dessorção. No entanto, em teste com pulsos de CO, NO e O_2 todos os aditivos contendo Pd, com ou sem a presença de outra modificação se comportaram similarmente. Isto mostra que ou a interação foi destruída ou que não é importante para a redução de NO na presença de O_2 . Além do mais, o teste em fluxo com diferentes razões O_2/CO mostrou claramente a forte influência da competição da oxidação do CO e da reação de CO e NO com este fator. Portanto, os testes de avaliação de aditivos NOx e multifuncionais devem ser realizados num ambiente gasoso apropriado.

Como sugestões de trabalhos futuros pode-se citar:

- Otimizar os teores de Pd, Cu e Ce assim como matérias-primas principalmente de modo a ser ter um aditivo de redução de emissões economicamente viável
- Caracterizar os aditivos com técnicas de infravermelho in situ (DRIFTS) para determinar espécies adsorvidas nas condições de reação e em que sítios ativos
- Caracterizar os aditivos preparados por microscopia de força atômica para uma análise mais detalhada da superfície e/ou microscopia de transmissão para confirmar distribuição de Ce, Cu e Pd
- Análise de XPS in situ para se avaliar efeito redução e reação no estado de oxidação de Ce e Cu
- Avaliar os aditivos em unidade com leito fluidizado de forma a ser mais condizente com o processo industrial e de preferência com circulação de catalisador, ou seja, entrando catalisador gasto e saindo regenerado
- Avaliar estabilidade hidrotérmica e com a repetição de ciclos de adsorção e dessorção de SOx dos aditivos
- Avaliar aditivos com fluxo de emissões com compostos reduzidos de N, como NH_3 ou HCN, numa condição mais similar a unidades de FCC que operam em combustão parcial

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ CHENG, W. C., KIM, G., PETERS, A. W., ZHAO, X., RAJAGOPALAN, K., "Environmental fluid catalytic cracking technology", *Catalysis Review – Science Engineering*, v. 40, n. 1&2, pp. 39-79, 1998.
- ² DISHMAN, K. L., DOOLIN, P. K., TULLOCK, L. D. "NOx emissions in fluid catalytic cracking catalyst regeneration". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, pp. 4631-4636, 1998.
- ³ BOHNEN, F. M., DOUGAN, T. J. "EU regulations on the horizon", *Petroleum Tehcnology Quartely* v. 10 (5), pp. 47-55, 2005.
- ⁴ WEN, B., HE, M., COSTELLO, C. "Simultaneous catalytic removal of NOx, SOx and CO from FCC regenerator", *Energy & Fuels* v. 16, pp.1048-1053, 2002.
- ⁵ WEN, B., HE, M. "Study of the Cu-Ce synergism for NO reduction with CO in the presence of O₂, H₂O and SO₂ in FCC operation". *Applied Catalysis B: Environmental* v. 37, pp.75-82, 2002.
- ⁶ TROVARELLI, A., LEITENBURG, M. B., DOLCETTI, G. "The utilization of ceria in industrial catalysis". *Catalysis Today* v. 50, pp. 353-367, 1999.
- ⁷ YOO, J. S., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWSKI, C. A. & KARCH, J. A., "Advanced De-SOx catalyst: mixed solid solution spinels with cerium oxide". *Applied Catalysis B: Environmental* v. 1, pp. 169-189, 1992.
- ⁸ MOBIL OIL CORPORATION, GREEN, G. J., SHIHABI, D. S, TSOUNG, Y. Y. "Catalytic cracking of hydrocarbons", *US 4 980 052*, 1990.
- ⁹ YALURIS, G., DOUGAN, T. J. "Additives achieve ultra-low FCCU emissions". In: *National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting*, AM-05-21, San Francisco, 2005.
- ¹⁰ W. R. GRACE & CO.– "FCC Additives DESOX Manual – Advanced FCC flue gas desulfurization technology"- version 2.3, Apostila de curso 1999.

¹¹ W. R. GRACE & CO.– “FCC Additives -NOx reduction technology update”-
www.grace.com.

¹² ENGELHARD CORPORATION – Publicação no site- www.engelhard.com.

¹³ ALFKE, G. et alii. “Best available techniques to reduce emissions from refineries”.
CONCAWE Air and water quality management groups. Doc 99/01, 1999.

¹⁴ NICCUM, P. K., GBORDZOE, E., LANG, S. “FCC flue gas emission control options”. In:
National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting, AM-02-27, 2002.

¹⁵ EVANS, M., BOLD, H. “The role of additives and catalyst addition technology in
enhancing fluid catalytic cracking operational flexibility and reducing SOx and NOx
emissions” Apresentação da INTERCAT, 2004.

¹⁶ BOC Group, Inc. MENON, R. K., RAMACHANDRAN, R. “Reduction of emissions from
FCC regenerators”. *US Pat 5 908 804*, 1999.

¹⁷ MOBIL OIL CORPORATION, SAPRE, A. V. “Reducing NOx emissions from FCC
regenerators by segregated cracking of feed” *US 4 985 133*, 1991.

¹⁸ YALURIS, G., PETERS, A. W. “Studying the chemistry of the FCCU regenerator in the
laboratory under realistic conditions”. In Reynolds, J. G., Khan, M. R. (eds) *Designing
transportation fuels for a cleaner environment*, Philadelphia, Taylor & Francis, pp. 151-164,
1999.

¹⁹ ILIOPOULOU, E. F., EFTHIMIADIS, E. A., VASALOS, I. A., BARTH, J. O., LERCHER,
J. A. “Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent
FCC catalyst”. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 47, pp. 165-175, 2004.

²⁰ MOBIL OIL CORPORATION, MARLER, D. O., SAPRE, A. V., SHIHABI, D. S., SOCHA,
R. F., STEVENSON, S. A. “Denitrification of flue gas from catalytic cracking”, *US Pat 5
173 278*, 1992.

²¹ MOBIL OIL CORPORATION AVIDAN, A. A., MATHIAS, M. F., MENON, R. K., SODOMIN, J. F., STEVENSON, S. A., TEITMAN, G. J. "FCC of nitrogen containing hydrocarbons and catalyst regeneration", *US 5 268 089*, 1993.

²² SHELL OIL COMPANY, JOHNSON, G. I., SAMISH, N. C., ALTRICHTER, D. M. "Process for the reduction of ammonia in regeneration zone off gas by select addition of NO_x to the regeneration zone or to the regeneration zone off gas", *US Pat 4 744 962*, 1988.

²³ CHEVRON RESEARCH COMPANY. BLANTON, W. A. "Adding fuel in catalyst regeneration", *US 4 309 309*, 1982.

²⁴ STANDARD OIL COMPANY, MEGUERIAN, G. H., LORNTSON, J. M., VASALOS, I. A. "Catalytic cracking with reduced emission of noxious gas", *US 4 300 997*, 1981.

²⁵ RONCOLATTO, R. E., MELLO, L., PIMENTA, R., GILBERT, W., LAM, Y. L., SCHMAL, M., "NO_x reduction under fluid catalytic cracking conditions". *In Book of Abstracts - 221st. ACS National Meeting*, San Diego-CA-USA, April 1-5, 2001.

²⁶ DOOLIN, P. K., HOFFMAN, J. F., MITCHELL, M. M. "Role of metal contaminants in the production of carbon dioxide during the regeneration of cracking catalysts". *Applied Catalysis* v. 71, pp. 233-246, 1991.

²⁷ CORMA, A., PALOMARES, A. E., REY, F. "Optimization of SO_x additives of FCC catalysts base on MgO-Al₂O₃ mixed oxides produced from hydrotalcites". *Applied Catalysis B: Environmental* v. 4, pp. 29-43, 1994.

²⁸ ZHAO, X., PETERS, A. W., WEATHERBEE, G. W., "Nitrogen chemistry and NO_x control in a fluid catalytic cracking regenerator" . *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 36, pp. 4535-4542, 1997.

²⁹ SHELL OIL COMPANY, ALTRICHTER, D. M., "Process for the reduction of NO_x in an FCC regeneration system by select control of CO oxidation promoter in the regeneration zone", *US 5 021 144*, 1991.

³⁰ MOBIL OIL CORPORATION, BUCHANAN, J. S., JOHNSON, D. L. "FCC regeneration process with low NO_x CO boiler", *US 5 372 706*, 1994.

³¹ MCADAMS, J. D., REED, S. D., ITSE, D. C. "Minimize NO_x emissions cost-effectively", *Hydrocarbon Processing* v. 80, n.6, pp. 51-58, 2001.

³² AHMAD, S., LINDENHOFF, P.I., SLAUGHTER, J. D. "Experience with design, installation and operation of a SCR unit after a FCCU". In: *National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting*, AM-05-23, San Francisco, CA , 2005.

³³ BRADFORD, M., GROVER, R., KURT, D., BOUZIDEN, G. "SCR for NO_x control on FCC: design issues and performance of two recently started up units". In: *National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting*, AM-05-63, San Francisco, CA, 2005.

³⁴ EFTHIMIADIS, E. A., LIONTA, G. D., CRHISTOFOROU, S. C., VASALOS, I. A. "The effect of CH₄, H₂O and SO₂ on the NO reduction with C₃H₆", *Catalysis Today* v. 40, pp.15-26, 1998.

³⁵ BARTH, J. O., JENTYS, A., ILIOPOULOU, E. F., VASALOS, I. A., LERCHER, J. A. "Novel derivatives of MCM-36 as catalysts for the reduction of nitrogen oxides from FCC regenerator flue gas streams". *Journal of Catalysis* v. 227, pp. 117-129, 2004.

³⁶ BRUHIN, T., McELHINEY, G., BOURDILLON, G., DIDDAMS, P. A. "Catalytic solutions for FCC unit emissions". In: *Proceedings of the World Petroleum Congress*, pp. 144-147, Sep. 2003.

³⁷ WANG, J. A., CHEN, L. F., LIMAS-BALLESTEROS, R., MONTOYA, A., DOMINGUEZ, J. M. "Evaluation of crystalline structure and SO₂ storage capacity of a series of composition-sensitive De-SO₂ catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 194, pp. 181-193, 2003.

-
- ³⁸ YOO, J. S., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWSKI, C. A. & KARCH, J. A., "Mixed spinels with cerium-SO_x emission control from fluid catalytic cracking (FCC) regenerator", In: *Proceedings 10th International Congress on. Catalysis*, pp. 1391-1403, Hungary, 1993.
- ³⁹ YOO, J. S., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWSKI, C. A. "De-SO_x catalyst: the role of iron in iron mixed solid solution spinels, MgO.MgAl_{2-x}Fe_xO₄", *Industrial Engineering Chemistry Research* v. 31, pp. 1252-1258, 1992.
- ⁴⁰ CHEVRON RESEARCH COMPANY. BLANTON, W. A., FLANDERS, R. L. "Process for removing sulfur from a gas", *US 4 115 249*, 1978.
- ⁴¹ CHEVRON RESEARCH COMPANY, BLANTON, W. A. "Sulfur oxides control in cracking catalyst", *US 4 243 556*, 1981.
- ⁴² MOBIL OIL CORPORATION, GREEN, G. J., YAN, T. Y "Catalyst for reduction of SO_x emissions from FCC units", *US 4 589 978*, 1986.
- ⁴³ UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA. MESTER, Z. C., AITKEN, E. J. "Process for reducing sulfur oxide emissions from catalytic cracking units", *US 4 642 177*, 1987.
- ⁴⁴ ANDERSSON, S., POMPE, R., VANNERBERG, N. G., "Thermogravimetric study of bastnaesite under simulated SO_x transfer conditions", *Applied Catalysis* v. 65, pp. 21-29, 1990.
- ⁴⁵ W. R. GRACE & CO. Rheaume, L. A., Ritter, R. E., "Cracking catalyst/sulfur oxide gettering agent compositons", *US 4 918 036*, 1990.
- ⁴⁶ WANG, J.-A., CHEN, L.-F., LI, C.-L. "Monolayer dispersion capacity of CeO₂ on the surface of the CeO₂/MgAl₂O₄ catalyst and its effect on the De-SO₂ activity", *Journal of Materials Science Letters* v. 17, pp. 533-535, 1998.
- ⁴⁷ KIM, G., JUSKELIS, M. V. "Catalytic reduction of SO₃ stored in SO_x transfer catalyst – A temperature-programmed reaction study", *Studies Surface Science and Catalysis* v. 101, pp. 137-142, 1996.

⁴⁸ CANTÚ, M., LÓPEZ-SALINAS, E., VALENTE, J. S., "SO_x removal by calcined MgAlFe hydrotalcite-like materials: effect of the chemical composition and the cerium incorporation method", *Environmental Science Tehcnology* v. 39, pp. 9715-9720, 2005.

⁴⁹ RONCOLATTO, R. E., CARDOSO, M. J. B., LAM, Y. L., SCHMAL, M. "Desativação de aditivos redutores de emissões de SO_x em FCC". In: *Anais Congresso Brasileiro de Catálise- Foz do Iguaçu- PR*, 2005.

⁵⁰ RONCOLATTO, R. E., CARDOSO, M. J. B., LAM, Y. L., SCHMAL, M. "FCC SO_x additives deactivation", *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 45, pp. 2646-2650, 2006.

⁵¹ FRAENKEL, D., MOSELLE, I. L. "CO oxidation promoter and use thereof for catalytic cracking", *US Pat 5,565,399*, 1996.

⁵² RHEAUME, L., RITTER, R. E., "New FCC catalysts cut energy and increase activity", *Oil Gas Journal* v. 74, pp. 103-110, 1976.

⁵³ SOCONY-VACUUM OIL COMPANY. PLANK, C. J., HANSFORD, R. C "Process for continuous hydrocarbon conversion with a silica-alumina-chromium oxide catalyst", *US Pat 2 647 860*, 1953.

⁵⁴ MOBIL OIL CORPORATION, WILSON, R. C., "Method of regenerating a hydrocarbon conversion catalyst to minimize carbon monoxide in regenerator effluent", *US Pat 3 808 121*, 1974.

⁵⁵ CHEVRON RESEARCH COMPANY. CSICSERY, S. M., "Hydrocarbon conversion with cracking catalyst having co-combustion promoters lanthanum and iron", *US 4 137 151*, 1979.

⁵⁶ MOBIL OIL CORPORATION. SCHWARTZ, A. B., "Catalytic cracking process", *US Pat 4 093 535*, 1978.

⁵⁷ MOBIL OIL CORPORATION, CHESTER, A. W., “Cracking Catalyst”, *US 4 235 754*, 1980.

⁵⁸ CARVALHO, M. C. N. A., MORGADO, E., CERQUEIRA, H. S., RESENDE, N. S., SCHMAL, M., “Behaviour of fresh and deactivated combustion promoter additives”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 43, pp. 3133-3136, 2004.

⁵⁹ TAYLOR, K. C., “Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems”, *Catalysis Review – Science Engineering* v. 35, n. 4, pp. 457-481, 1993.

⁶⁰ CHEVRON Research Company. CHESSMORE, D. O., RUDY, C. E., “NOx control in cracking catalyst regeneration”, *US 4 199 435*, 1980.

⁶¹ EXXON RESEARCH and ENGINEERING Co. LUCKENBACK, E. C., “Method of reducing oxides of nitrogen concentration in regeneration zone flue gas”, *US 4 235 704*, 1980.

⁶² CHEVRON RESEARCH COMPANY, BLANTON, W. A., “NOx control in platinum-promoted complete combustion cracking catalyst regeneration”, *US 4 290 878*, 1981.

⁶³ ENGELHARD CORPORATION, VAARKAMP, M., STOCKWELL, D. M., “CO oxidation promoters for use in FCC processes”, *US 2006/0204420 A1*, 2006.

⁶⁴ ILIOPOULOU, E. F., EFTHIMIADIS, E. A., LAPPAS, A. A., IATRIDIS, D. K., VASALOS, I. A., “Development and evaluation of Ir-based catalytic additives for the reduction of NO emissions from the regenerator of a fluid catalytic cracking unit”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 43, pp. 7476-7483, 2004.

⁶⁵ STANDARD OIL COMPANY. MEGUERIAN, G.H., LORNTSON, J. M., VASALOS, I. A., “Catalytic cracking with reduced emission of noxious gas”, *US 4 350 615*, 1982.

⁶⁶ GRACE W. R. & CO.-CONN. ALAN, P. W., RAKIEWICZ, E. F., WEATHERBEE, G. D., ZHAO, X., “Reduced NOx combustion promoter for use in FCC Processes”, *US Pat 6 165 933*, 2000.

⁶⁷ ILIOPOULOU, E. F., EFTHIMIADIS, LAPAS, A. A., E. A., VASALOS, I. A., “Effect of Ru-based catalytic additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 44, pp. 4922-4930, 2005.

⁶⁸ ILIOPOULOU, E. F., EFTHIMIADIS, E. A., VASALOS, I. A., “Ag-based catalytic additives for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of a FCC unit”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 43, pp. 1388-1394, 2004.

⁶⁹ PEKING UNIVERSITY. LIN, B., ZHANG, W., LIU, Y., LI, S., LI, N., “Cu-Al/Ce-Al complex oxide combustion catalysts, their preparation and use”, *US Pat 6 596 249*, 2003.

⁷⁰ PETERS, A.W., WEATHERBEE, G. D., ZHAO, X., “Origin of NO_x in the FCCU regenerator”, *Fuel Reformulation* v. 5, pp. 45-50, 1995.

⁷¹ DAVEY, S. W., “Environmental fluid catalytic cracking technology”, *Petroleum Technology Quarterly* v. 5(1), pp. 53-61, 2000.

⁷² RONCOLATTO, R. E., CARDOSO, M. C., CERQUEIRA, H. S., LAM, Y. L., SCHMAL, M., “XPS study of spent FCC catalyst regenerated under different conditions”, *Industrial Engineering Chemistry Research* v. 46, pp. 1148-1152, 2007.

⁷³ STEIN DOCTER, Catálogo Catalyst Courier – Innovation Technology – Issue 60, Summer 2005.

⁷⁴ ENGELHARD CORPORATION, KELKAR, C. P., STOCKWELL, D., TAUSTER, S., “NO_x reduction composition for use on FCC processes”, *US Pat 6 852 298*, 2005.

⁷⁵ W. R. GRACE & CO.-CONN., PETERS, A. W., RUDSILL, J. A., WEATHERBEE, G. D., RAKIEWICZ, E. F., BARBATO-GRAUSO, M. J. “NO_x reduction compositions for use in FCC processes”, *US 6 143 167, A.*, 2000.

⁷⁶ W. R. GRACE & CO.-CONN., PETERS, A. W., RUDSILL, J. A., WEATHERBEE, D., RAKIEWICZ, E. F., BARBATO-GRAUSO, M. J. A., “NO_x reduction compositions for use in FCC processes”, *US 6 379 536*, 2002.

⁷⁷ MOBIL OIL CORPORATION, CHIN, A. A., CHILD J. E., SCHIPPER, P. H., “Catalytic cracking process with isolated catalyst for conversion of NO_x in FCC regenerator”, *US 5 037 538*, 1991.

⁷⁸ MOBIL OIL CORPORATION, ABSIL, R. P. L. et al., “Catalytic cracking of hydrocarbons”, *US 5 085 762*, 1992.

⁷⁹ PETROBRAS- Petróleo Brasileiro S. A. RONCOLATTO, R. E., LAU, Y. L., GILBERT, W. R., GORNE, J., “Aditivos para a redução de emissões de NO_x de gases de combustão de unidades de FCC, processo para reduzir emissões de NO_x durante o craqueamento catalítico fluido, e processo de FCC”, *PI 0305957-0*, 2003.

⁸⁰ KUCHEROV, A. V., HUBBARD, C. P., KUCHEROVA, T. N., SHELEF, M., “Modification and stabilization of Cu-ZSM-5 by introduction of a second cation”, *Studies Surface Science Catalysis* v. 105, pp. 1469-1476, 1997.

⁸¹ YOKOMICHI, Y. et al., “Theoretical and experimental study on metal-loaded zeolite catalysts for direct NO_x decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 28, pp. 1-12, 2000.

⁸² ENGELHARD CORPORATION, KELKAR, C. P., STOCKWELL, D. M., TAUSTER, S. “NO_x reduction composition for use in FCC processes”, *WO 2005/072864 ou US 2005/0163691*, 2005.

⁸³ MOBIL OIL CORPORATION. CHIN, A. A. “Reducing NO_x emissions with zinc catalyst”, *US 5 002 654*, 1991.

⁸⁴ W. R. GRACE & CO.-CONN., ZIEBARTH, M., KRISHNAMOORTHY, M., LUSSIER, R., “Compositions and processes for reducing NO_x emissions during fluid catalytic cracking”, *WO 2006/115665 A1*, 2006.

⁸⁵ MOBIL OIL CORPORATION, CHIN, A. A., “Reducing NO_x emissions with group IIIB compounds”, *US 5 021 146*, 1991.

⁸⁶ MOBIL OIL CORPORATION, GREEN, G. J., HUH, B. K., YAN, T. Y., "Catalytic cracking of hydrocarbons", *US 4 828 680*, 1989.

⁸⁷ MOBIL OIL CORPORATION, CHIN, A. A., "Catalytic conversion of NO_x over carbonaceous particles", *US 5 015 362*, 1991.

⁸⁸ MOBIL OIL CORPORATION, HANSEN, A. R., JOHNSON, D. L., STEVENSON, S. A., SCHIPPER, P. H., HARANDI, M. N., "Conversion of NO_x in FCC bubbling bed regenerator", *US 5 382 352*, 1995.

⁸⁹ MOBIL OIL CORPORATION, CHIN, A. A., "Reducing NO_x emissions with antimony additive", *US Pat 4 988 432*, 1991.

⁹⁰ CHEVRON RES. TECH COMPANY DIECKMANN, G. H., LAVRADOR, E. Q. "Perovskite-spinel FCC NO_x reduction additive", *US Pat 5 364 517*, 1994.

⁹¹ W. R. GRACE & CO.-CONN., YALURIS, G., ZIEBARTH, M. S., ZHAO, X., "Ferrierite compositions for reducing NO_x emissions during fluid catalytic cracking", *WO 2005/047429 A1*, 2005.

⁹² W. R. GRACE & CO.-CONN., YALURIS, G., ZIEBARTH, M. S., "Compositions and processes for reducing NO_x emissions during fluid catalytic cracking", *WO 2005/099898 A1*, 2005.

⁹³ ENGELHARD CORPORATION. XU, M., "Catalyst additives for the removal of NH₃ and HCN from a gas flue of a regeneration zone in a catalytic cracking process", *WO 2004/111160 A1*, 2004.

⁹⁴ W. R. GRACE and Co., YALURIS, G., RUDESILL, J. A., "Reduction of gas phase reduced nitrogen species in partial burn FCC processes", *US 2004/0074809 A1*, 2004.

⁹⁵ W. R. GRACE and Co., YALURIS, G., RUDESILL, J. A., SUAREZ, W., "NO_x reduction composition for use in FCC processes", *WO 2004/037419 A1*, 2004.

⁹⁶ W. R. GRACE and Co., YALURIS, G., RUDESILL, J. A., "NO_x reduction compositions for use in FCC processes", *EP 1558388*, 2003.

⁹⁷ W. R. GRACE and Co., YALURIS, G., RUDESILL, J. A., "NO_x reduction compositions for use in FCC processes", *US 6 660 683*, 2003.

⁹⁸ W. R. GRACE and Co., YALURIS, G., RUDESILL, J. A., "NO_x reduction composition for use in FCC processes", *WO 2004/037420 A1*, 2004.

⁹⁹ W. R. GRACE & CO-CONN., YALURIS, G., LUSSIER, R. J., RUDESILI, J. A., ZIEBARTH, M., KRISHNAMOORTHY, M. S., "NO_x reduction compositions for use in partial burn FCC processes", *WO 2006/118700 A1*, 2006.

¹⁰⁰ KOBYLINSKI, T. P. e TAYLOR, B. W., "The catalytic chemistry of nitric oxide. II – Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts", *Journal of Catalysis* v. 33, pp. 376-384, 1974.

¹⁰¹ MURAKI, H., SHINJOH, H., FUJITANI, Y., "Reduction of NO by CO over alumina-supported palladium catalyst", *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development* v. 25, pp. 419-424, 1986.

¹⁰² LEONTIOU, A. A., LADAVOS, A. K., ARMATAS, G. S., TRIKALITIS, P. N., POMONIS, P. J., "Kinetics investigation of NO + CO reaction on La-Sr-Mn-O perovskite-type mixed oxides", *Applied Catalysts A: General* v. 263 (2), pp. 227- 239, 2004.

¹⁰³ LOOF, P., KASEMO, B., BJORNKVIST, L, ANDERSSON, S., FRESTAD, A., "TPD and XPS studies of CO and NO on highly dispersed Pt+Rh automotive exhaust catalysts: evidence for noble metal-ceria interaction". *Studies Surface Science Catalysis* v. 71, pp. 253-274, 1991.

¹⁰⁴ GRANGER, P., DATHY, C., LECOMTE, J. J., LECLERCQ, L., PRIGENT, M., MABILON, G., LECLERCQ, G. "Kinetics of the NO and CO reaction over platinum catalysts. I – Influence of the support", *Journal of Catalysis* v. 173, pp. 304-314, 1998.

-
- ¹⁰⁵ HOLLES, J. H., SWITZER, M. A., DAVIS, R. J., "Influence of ceria and lanthana promoters on the kinetics of NO and N₂O reduction by CO over alumina-supported palladium and rhodium". *Journal of Catalysis* v. 190, pp. 247-260, 2000.
- ¹⁰⁶ HOLLES, J. H., DAVIS, R. J., MURRAY, T. M., HOWE, J. M., "Effect of Pd particle size and ceria loading on NO reduction with CO", *Journal of Catalysis* v. 195, pp. 193-206, 2000.
- ¹⁰⁷ CHEN, J. C., WEY, M. Y., YEH, C. L., LIANG, Y. S., "Simultaneous treatment of organic compounds, CO, and NO_x in the incineration flue gas by three-way catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 48, pp. 25-35, 2004.
- ¹⁰⁸ CHEVRON RESEARCH COMPANY. FLANDERS, R. L. BLANTON, W. A., "Method for removing pollutants from catalyst regenerator flue gas", *US 4 115 250*, 1978.
- ¹⁰⁹ CHEVRON RESEARCH COMPANY, KLAASSEN, A. W., BEZMAN, R. D., "Promoter for the oxidation of SO₂ in an FCC process", *US 4 544 545*, 1985.
- ¹¹⁰ CORMA, A., PALOMARES, A. E., REY, F., MÁRQUEZ, F., "Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units", *Journal of Catalysis* v. 17, pp. 140-149, 1997.
- ¹¹¹ PALOMARES, A. E., LÓPEZ-NIETO, J. M., LÁZARO, F. J., LÓPEZ, A., CORMA, A., "Reactivity in the removal of SO₂ and NO_x on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 20, pp. 257-266, 1999.
- ¹¹² KATHLEEN, C. T., SCHLATTER, J. C., "Selective reduction of nitric oxide over noble metals", *Journal of Catalysis* v. 63, pp. 53-71, 1980.
- ¹¹³ ATLANTIC RICHFIELD COMPANY BROWN, S. M., BYRNE, J. W., JACOBS, H. E., "Catalytic cracking with reduced emissions of sulfur oxides", *US 4 839 026*, 1989.

¹¹⁴ BHATTACHARYYA, A. A., WOLTERMANN, G. M., YOO, J. S., KARCH, J. A., CORMIER, W. E., "Catalytic SO_x abatement: The role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas", *Industrial Engineering Chemistry Research* v. 27, pp. 1356-1360, 1988.

¹¹⁵ BHATTACHARYYA, A., YOO, J. S., "Additives for the catalytic removal of fluid catalytic cracking unit flue gas pollutants", *Studies Surface Science Catalysis* v. 76, pp. 531-562, 1993.

¹¹⁶ WEN, B., HE, M., SCHRUM, E., LI, C., "NO reduction and CO oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalyst in FCC operation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 180, pp. 187-192, 2002.

¹¹⁷ KOMVOKIS, V. G., ILIOPOULOU, E. F., VASALOS, I. A., TRIANTAFYLIDIS, K. S., MARSHALL, C. L., "Novel metal-modified ZSM-5 formulations as catalysts for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of an FCC unit", In: *ACS National Meeting Book of Abstracts* 231, pp. 1, 2006.

¹¹⁸ AMOCO CORPORATION, BHATTACHARYYA, A. , FORAL, M. J., REAGAN, W. J., "Process for removing sulfur oxides or nitrogen oxides from a gaseous mixture in an FCC process", *US 5 750 020*, 1998.

¹¹⁹ BEIJING SJ ENVIRONMENTAL PROTECTION AND NEW MATERIAL CO., LTD, LIU, Z., LI, X., CHEN, I., LIU, Y., "Trifunctional catalyst for sulphur transfer, denitrogenation and combustion promoting and a method for preparing the same", *US 2006/0100096 A1*, 2006.

¹²⁰ EFTHIMIADIS, E. A., ILIOPOULOU, E. F., LAPPAS, A. A., IATRIDIS, D. K., VASALOS, I. A., "NO reduction studies in the FCC process. Evaluation of NO reduction for FCCU in bench and pilot plant-scale reactors", *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 41, pp 5401-5409, 2002.

¹²¹ CHEN, Y. Z., LIAW, C. W., LEE, L. I., "Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium supported on calcined Mg/Al hydrotalcite", *Applied Catalysis A: General* v. 177, pp. 1-8, 1999.

¹²² PRINETTO, F., MANZOLI, M., GHIOTTI, G., ORTIZ, M. J. M., TICHIT, D., COQ, B., "Pd/Mg(Al)O catalysts obtained from hydrotalcites: investigation of acid-base properties and nature of Pd phases", *Journal of Catalysis* v. 222, pp. 238-249, 2004.

¹²³ MONTANARI, B., VACCARI, A., GAZZANO, M., KABNER, P., PAPP, H., PASEL, J., DZIEMBAJ, R., MAKOWSKI, W., LOJEWSKI, T., "Characterization and activity of novel copper-containing catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 13, pp. 205-217, 1997.

¹²⁴ JIRÁTOVÁ, K., CUBA, P., KOVANDA, F., HILAIRE, L., PITCHON, V., "Preparation and characterisation of activated Ni(Mn)/Mg/Al hydrotalcites for combustion catalysis", *Catalysis Today* v. 76, pp. 43-53, 2002.

¹²⁵ ORAN, U., UNER, D., "Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO₂ and Pt/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 54, pp. 183-191, 2004.

¹²⁶ TIERNAN, M. J., FINLAYSON, O. E., "Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 19, pp. 23-35, 1998.

¹²⁷ KOBAYASHI, T., YAMADA, T., KAYANO, K., "Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 30, pp. 287-292, 2001.

¹²⁸ JUEZ, A. I., ARIAS, A. M., HUNGRÍA, A. B., ANDERSON, J. A., CONESA, J. C., SORIA, J., GARCÍA, M. F., "Influence of the nature of the Ce-promoter on the behavior of Pd and Pd-Cr TWC systems", *Applied Catalysis A: General* v. 259, pp. 207-220, 2004.

¹²⁹ PERGHER, S. B. C., DALLAGO, R. M., VESES, R. C., GIGOLA, C. E., BAIBICH, I. M., "Pd/NaY-zeolite and Pd-W/NaY-zeolite catalysts: preparation, characterization and NO decomposition activity", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 209, pp. 107-115, 2004.

¹³⁰ OGURA, M., KAGE, S., HAYASHI, M., MATSUKATA, M., KIKUCHI, E., "Remarkable enhancement in durability of Pd/H-ZSM-5 zeolite catalysts for CH₄-SCR", *Applied Catalysis B: Environmental* v. 27, pp. 1213-1216, 2000.

¹³¹ CHIN, Y. H., PISANU, A., SERVENTI, L., ALVAREZ, W. E., RESASCO, D. E., "NO reduction by CH₄ in the presence of excess O₂ over Pd/sulfated zirconia catalysts", *Catalysis Today* v. 54, pp. 419-429, 1999.

¹³² PAPADAKIS, V. G., PLIANGOS, C. A., YENTEKAKIS, I. V., VERYKIOS, X. E., VAYENAS, C. G., "Development of high performance Pd-based three way catalysts", *Catalysis Today* v. 29, pp. 71-75, 1996.

¹³³ ROY, D. M., ROY, R., OSBORN, E. F. *American Journal of Science* v. 251, pp. 337, 1953.

¹³⁴ PAUSCH, I., LOHSE, H., SCHURMANN, K., ALLMANN, R. "Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds", *Clays and Clay Minerals* v. 34, pp. 507-510, 1986.

¹³⁵ MASCOLO, G., MARINO, O., "A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides", *Mineralogical Magazine* v. 43, pp. 619, 1980.

¹³⁶ AKZO NOBEL, STAMIREN, D., BRADY, M., JONES, W., KOOLI, F., "Process for producing an anionic clay-containing composition", *US 6 171 991*, 2001.

¹³⁷ INTERCAT, VIERHEILIG, A. A., "Compounds, compositions and methods to reduce SO_x emissions from FCC units", *US 6 929 736 B2*, 2005.

¹³⁸ KAYSER, J. C., "Versatile fluidized bed reactor", *US 6069012*, 2000.

¹³⁹ VELU, S. et al., "Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides", *Chemical Material* v. 11, pp. 2163-2172, 1999.

-
- ¹⁴⁰ PRINETTO, F. et al., "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Microporous and Mesoporous Materials* v. 39, pp. 229-247, 2000.
- ¹⁴¹ TICHIT, D., BENNANI, M. N., FIGUERAS, F., TESSIER, R., KERVENNAL, J. A. "Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerita type", *Applied Clay Science* v. 13, pp. 401-415, 1998.
- ¹⁴² DAS, J., DAS, D., PARIDA, K. M., "Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium", *Journal of Colloid and Interface Science* v. 301, pp. 569-574, 2006.
- ¹⁴³ BASILE, F. et al., "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals", *Applied Clay Science* v. 16, pp 185-200, 2000.
- ¹⁴⁴ WEN, B. et al., "Study on the thermal decomposition of a copper-containing hydrotalcite-like catalytic material", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* v. 16, n. 1, pp 58-62, 2000.
- ¹⁴⁵ KOVANDA, F. et al., "Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion", *Applied Clay Science* v. 18, pp. 71-80, 2001.
- ¹⁴⁶ XU, Z. P., ZENG, H. C. "Decomposition pathways of hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions", *Chemistry of Materials* v. 13, n. 12, pp. 4564-4572, 2001.
- ¹⁴⁷ JOHNSON, M. F. L., MOOI, J., "Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction", *Journal of Catalysis* v. 103, pp. 502-505, 1987.
- ¹⁴⁸ TANG, X. et al., "CuO/CeO₂ catalysts: redox features and catalytic behaviors", *Applied Catalysis A: General* v. 288, pp. 116-125, 2005.

-
- ¹⁴⁹ CORMA, A., GARCÍA, H., PRIMO, A., “Palladium and copper supported on mixed oxides derived from hydrotalcite as reusable solid catalysts for the Sonogashira coupling”, *Journal of Catalysis* v. 241, pp. 123-131, 2006.
- ¹⁵⁰ BATISTA, J. et al, “XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts”, *Applied Catalysis A: General* v. 206, pp. 113-124, 2001.
- ¹⁵¹ AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H., “Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 56, pp. 87-93, 2005.
- ¹⁵² AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., “Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 67, pp. 1-11, 2006.
- ¹⁵³ ARAMENDÍA, M. A. et al., “Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 29, pp. 319-328, 1999.
- ¹⁵⁴ DÍEZ, V. K., APESTEGUÍA, C. R., COSIMO, J. I., “Effect of chemical composition of the catalytic performance of MgyAlOx catalysts for alcohol elimination reactions”, *Journal of Catalysis* v. 215, pp. 220-233, 2003.
- ¹⁵⁵ BASILE, F. et al., “Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals”, *Applied Clay Science* v. 16, pp 185-200, 2000.
- ¹⁵⁶ BERGADÀ, O., VICENTE, I., SALAGRE, P. et al., “Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites” *Microporous and Mesoporous Materials* v. 101, pp. 363-373, 2007.
- ¹⁵⁷ ABELLÓ, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., “Stem activation of Mg-Al hydrotalcite. Influence on the properties of the derived mixed oxides”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 96, pp. 102-108, 2006.
- ¹⁵⁸ CRACIUN, R., DANIELL, W., KNOZINGER, H., “The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming.” *Applied Catalysis A: General* v. 230, pp. 153-168, 2002.

-
- ¹⁵⁹ CASENAVE, S., MARTINEZ, H., GUIMON, C. et al., "Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursors", *Thermochimica Acta* v. 379, pp. 85-93, 2001.
- ¹⁶⁰ DUSSAULT, L., DUPIN, J. C., DUMITRIU, E. et al., "Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of NiCuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors", *Thermochimica Acta* v. 434, pp. 93-99, 2005.
- ¹⁶¹ YAO, H. C., YAO, Y. F. Y., "Ceria in automotive exhaust catalysts I- Oxygen storage." *Journal of Catalysis* v. 86, pp. 254-265, 1984.
- ¹⁶² CHMIELARZ, L., KUSTROWSKI, P., RAFALSKA-LASOCHA, A., DZIEMBAJ, R. "Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems", *Thermochimica Acta* v. 395, pp. 225-236, 2003.
- ¹⁶³ ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C. et al., "Catalytic hydrogen transfer from 2 propanol to cyclohexanone over basic Mg-Al oxides", *Applied Catalysis A: General* v. 255, pp. 301-308, 2003.
- ¹⁶⁴ NARAYANAN, S., KRISHNA, K. " Hydrotalcite-supported palladium catalysts", *Applied Catalysis A: General* v. 198, pp. 13-21, 2000.
- ¹⁶⁵ NARAYANAN, S., KRISHNA, K. " Structure activity relationship in Pd/hydrotalcite: effect of calcination of hydrotalcite on palladium dispersion and phenol hydrogenation" *Catalysis Today* v. 49, 57-63, 1999.
- ¹⁶⁶ SANGEETHA, P., SEETHARAMULU, P., SHANTHI, K. et al. "Studies on Mg-Al oxide hydrotalcite supported Pd catalysts for vapor phase hydrogenation of nitrobenzene", *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical* v. 273, pp. 244-249, 2007.
- ¹⁶⁷ NIKOLOPOULOS, A. A., JANG, B. W. L., SPIVEY, J. J. " Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts", *Applied Catalysis A: General* v. 296, pp. 128-136, 2005.

¹⁶⁸ YAO, Y. F. Y., “The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts”, *Journal of Catalysis* v. 87, pp. 152-162, 1984.

¹⁶⁹ WANG, A., MA, L., CONG, Y., ZHANG, T., LIANG, D. “Unique properties of IrZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen”, *Applied Catalysis B: Environmental* v. 40, pp. 319-329, 2003.

¹⁷⁰ LI, Y. e ARMOR, J. N., “Temperature-programmed desorption of nitric oxide over Cu-ZSM-5”, *Applied Catalysis* v. 76, pp. L1-L8, 1991.

¹⁷¹ KELKAR, C. P., STOCKWELL, D., WINKLER, S., TAUSTER, S., “New additive technologies for reduced FCC emissions”. In *National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting*, AM-02-56, pp. 1-19, San Antonio, March 2002.

¹⁷² BARTH, J. O., JENTYS, A., LERCHER, J. A., “Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts”, *Industrial Engineering Chemistry Research* v. 43, pp. 3097-3104, 2004.

¹⁷³ EXXONMOBIL RES. ENG. CO. MCGREGOR, D. R., GUERRA, J. O., “Reduction of NO_x in low CO partial-burn operation using full burn regenerator additives”, *US 2004/0262197 A1*, 2004.

¹⁷⁴ SHANNON, I. J., REY, F., SANKAR, G. et al., “Hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper: Catalhysts for the removal of nitric oxide”. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* v. 92(21), pp. 4331-4336, 1996.

¹⁷⁵ OKTAR, N., MITOME, J., HOLMGREEN, E. M., OZKAN, U. S. “Catalytic reduction of N₂O and NO₂ with methane over sol-gel palladium-based catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 259, pp. 171-182, 2006.

¹⁷⁶ SILLETTI, B. A., ADAMS, R. T., SIGMON, S. M., NIKOLOPOULOS, A, SPIVEY, J. J., LAMB, H. H., “A novel Pd/MgAlO_x catalyst for NO_x storage-reduction”. *Catalysis Today* v. 114, pp. 64-71, 2006.

¹⁷⁷ WEN, B., HE, M., "FCC DeSO_x and DeNO_x additive technology". *Journal of Environmental Sciences* v. 12(3), pp. 310-318, 2000.

¹⁷⁸ PETERS, M. S., WU, J. L., "Catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide by rare earth oxides". *Atmospheric Environment* v. 11, pp. 459-463, 1977.

¹⁷⁹ TAYLOR, K. C., SCHLATTER, J. C., "Selective reduction of nitric oxide over noble metals". *Journal of Catalysis* v. 63, pp. 53-71, 1980.

¹⁸⁰ COLUSSI, S., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G. TROVARELLI, A., "The role of rare earth oxides as promoters and stabilizers in combustion catalysts". *Journal of Alloys and Compounds* v. 374, pp. 387-392, 2004.

¹⁸¹ WAQIF, M., SAUR, O., LAVALLEY, J. C., "Nature and mechanism of formation of sulfate species on copper/alumina sorbent-catalysts for SO₂ removal", *Journal of Physical Chemistry* v. 95, pp. 4051-4058, 1991.

¹⁸² WEAVER, E. H., BARRASSO, M. J., JARVIS, J. B. "An update of wet scrubbing control technology for FCCS-multiple pollutant control". In: *National Petrochemical & Refiners Association Annual Meeting*, AM-03-120, 2003.

¹⁸³ SUMMERS, J. C., "Reaction of sulfur oxides with alumina and platinum/alumina", *Environmental Science Technology* v. 13 (3), pp. 321-325, 1979.

ANEXO I – CURVAS DE CONVERSÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS DE CRAQUEAMENTO

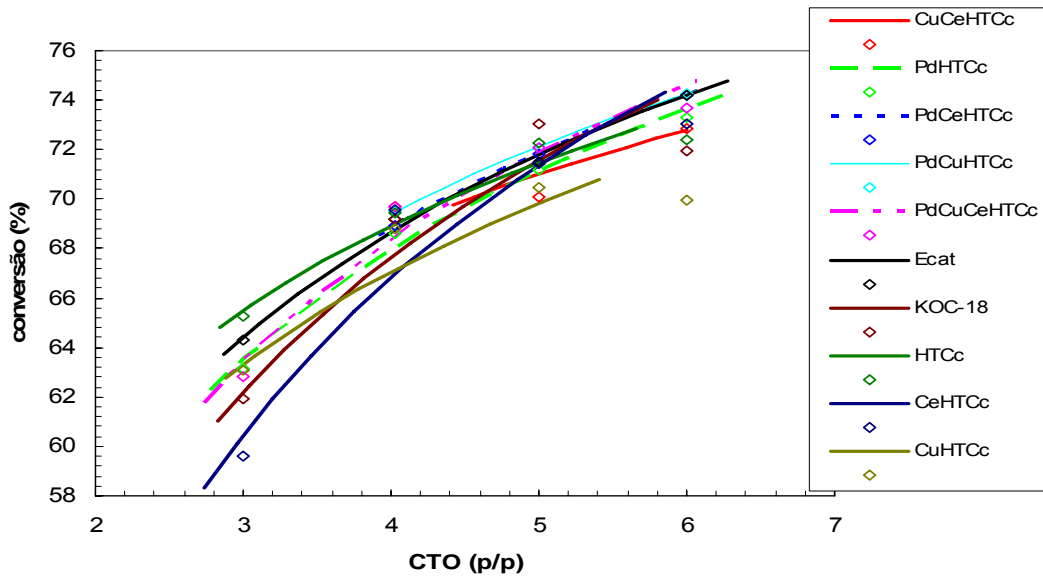


Figura 1 – Efeito dos aditivos na conversão

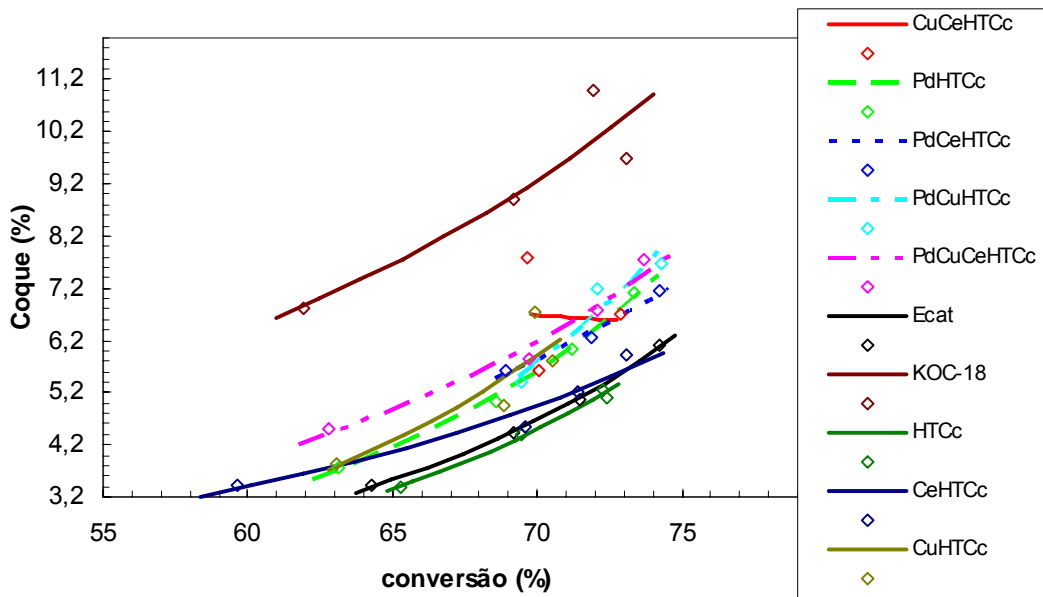


Figura 2 – Efeito dos aditivos no rendimento de coque

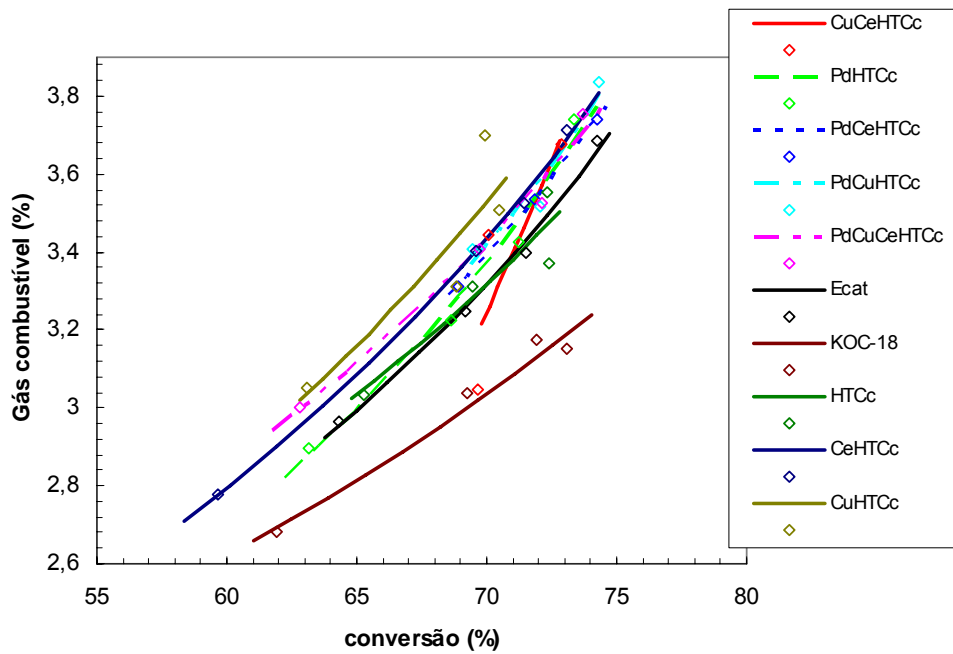


Figura 3 – Efeito dos aditivos no rendimento de gás combustível

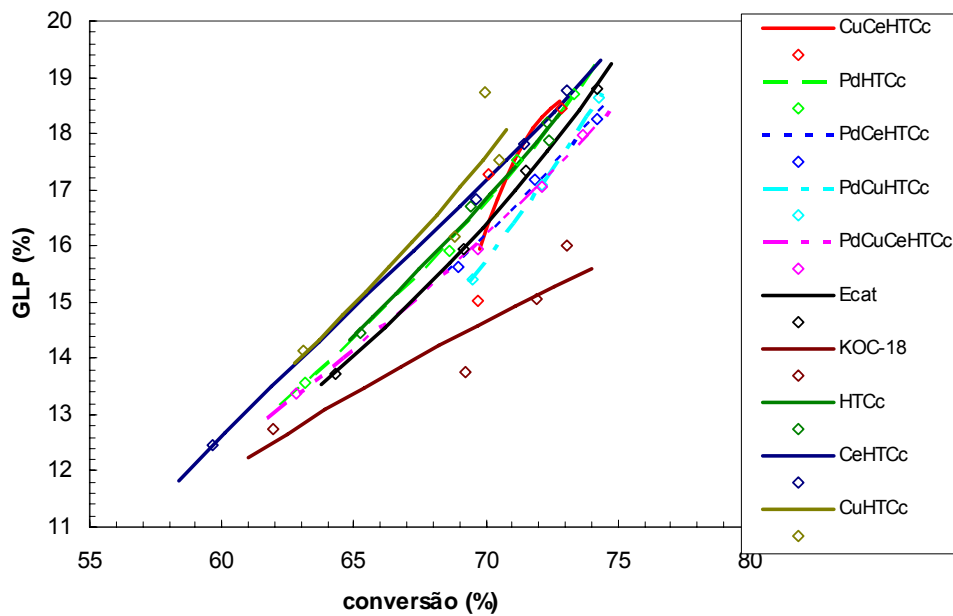


Figura 4 – Efeito dos aditivos no rendimento de GLP

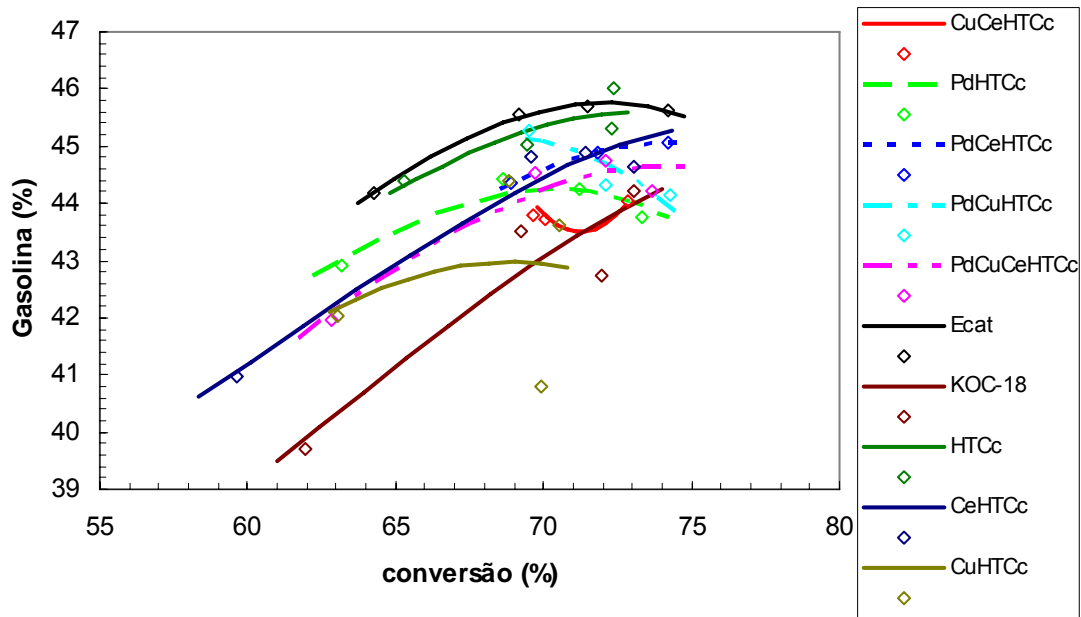


Figura 5 – Efeito dos aditivos no rendimento de gasolina

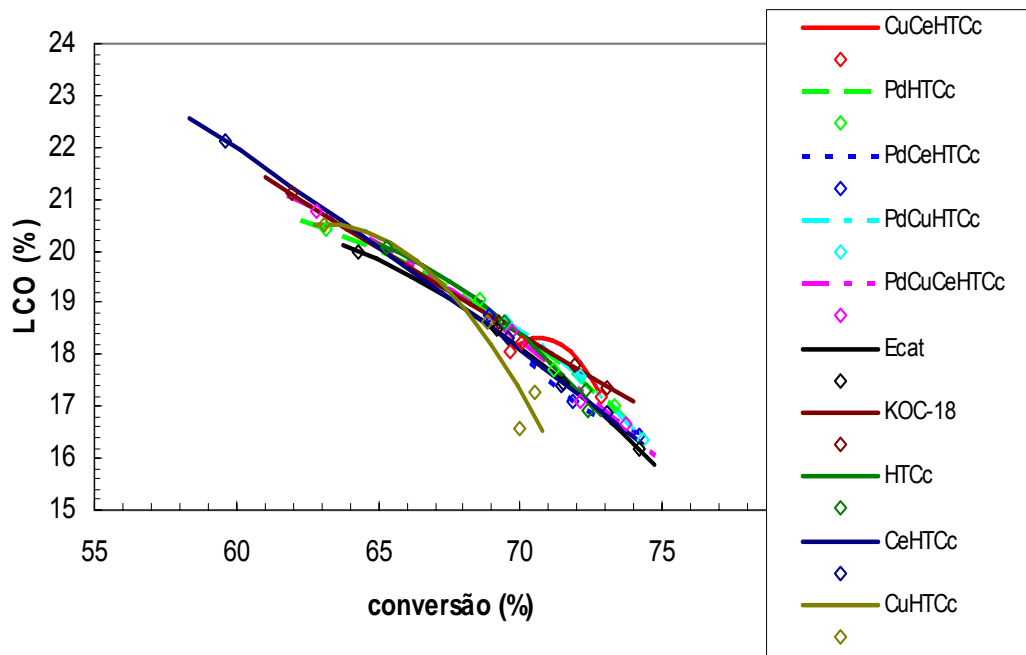


Figura 6 – Efeito dos aditivos no rendimento de LCO

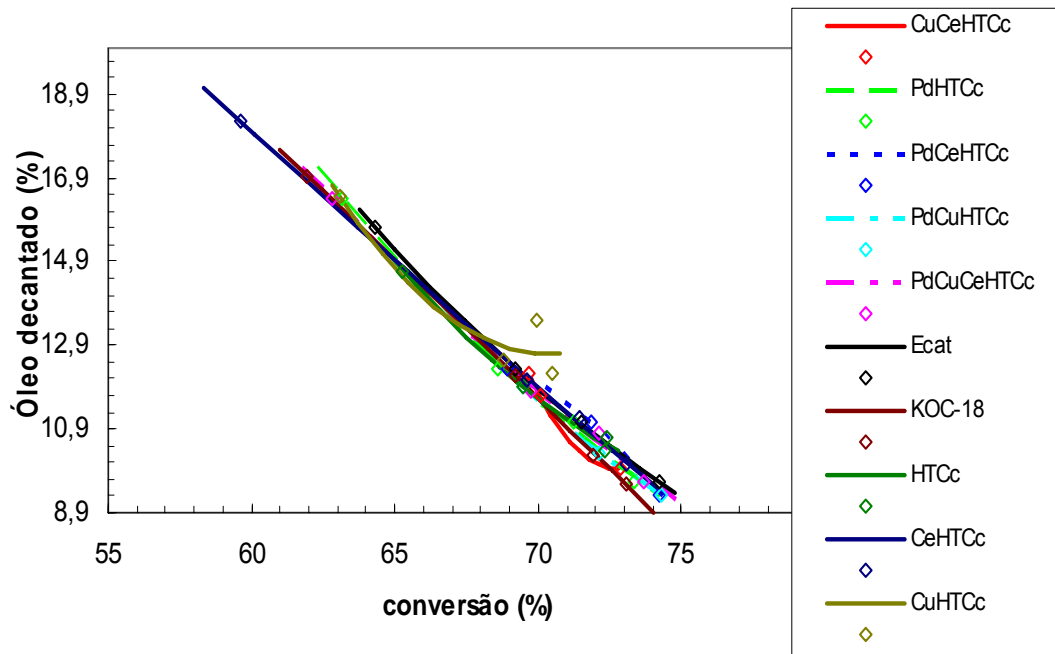
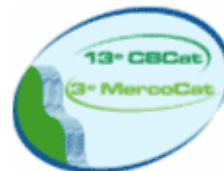


Figura 7 – Efeito dos aditivos no rendimento de óleo decantado



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



DESATIVAÇÃO DE ADITIVOS REDUTORES DE EMISSÕES DE SO_x EM FCC

Rodolfo Eugênio Roncolato^{1,2*}, Mauri J. B. Cardoso¹, Yiu Lau Lam¹, Martin Schmal²

¹ CENPES/PETROBRAS – Ilha do Fundão - Quadra 7 - Rio de Janeiro - RJ - 21.941-598

² PEQ/COPPE/UFRJ – Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ

* roncolato@petrobras.com.br

Resumo-Abstract

Os possíveis fatores que causam a desativação de um aditivo comercial de redução de emissão de SO_x usado em unidades de craqueamento catalítico, à base de óxidos mistos de Mg e Al e contendo pequenas quantidades de Ce e V, foram avaliados individualmente. A simulação da desativação em laboratório usada consistiu de um tratamento hidrotérmico estendido com ou sem a presença de fontes de possíveis venenos tais como Si, V e S. Observou-se que a redução de área específica, além da migração de V do catalisador usado junto com o aditivo, não afetou o desempenho catalítico do aditivo. No entanto, na condição de desativação simulada, a migração de Si de um catalisador virgem ou de sulfato de um catalisador impregnado eliminou a capacidade de adsorção dos aditivos. Como a migração de Si foi mais importante na presença de catalisador virgem que está presente no inventário da unidade em menor proporção, já que a maior quantidade já se trata de catalisador de equilíbrio, o fator principal que conduz à desativação dos aditivos pode ser atribuída à formação de sulfatos estáveis.

The possible factors leading to the deactivation of a commercial SO_x emission reduction additive used in the fluid cracking process, based on mixed oxides of Mg and Al and contained small amounts of Ce and V, were evaluated individually. The laboratory deactivation simulation used was extended hydrothermal treatment of the additive by steam with or without the presence of sources of possible poisons such as Si, V and S. It was observed that reduction of specific surface area and sintering, and the migration of V from the catalyst used together with the additive did not affect the performance of the additive. However, the migration of Si from a fresh catalyst or sulfate from an impregnated catalyst, in the simulate deactivation condition, reduced completely the SO_x adsorption capacity of the additives. As the migration of Si was mainly important with fresh catalyst which is present in the inventory of the unit in very small quantity, since the greatest amount is equilibrium catalyst, the main factor leading to deactivation of the additives can be attributed to the formation of stable sulfates.

Introdução

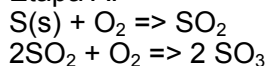
FCC é o principal processo de produção de gasolina e GLP de uma refinaria de petróleo. Em geral o catalisador utilizado é composto de zeólita Y em matriz de SiO_2 e Al_2O_3 e na forma de microesfera. Na unidade de FCC existe um conversor que é constituído por um reator e um regenerador. Gasóleo, advindo das unidades de destilação, é injetado no reator onde é misturado com o catalisador de FCC e craqueado. Em paralelo o catalisador é desativado por coque e metais do gasóleo. Após ser retificado com vapor, o catalisador coqueado é dirigido para o regenerador. Lá, o coque do catalisador é queimado e enxofre e nitrogênio do coque, originados de compostos de enxofre e nitrogênio da carga, são transformados em SO_x e NO_x . O catalisador regenerado é transferido de volta para o reator, para iniciar novo ciclo de reação-retificação e depois ser novamente regenerado, passando por este ciclo centenas de vezes. Neste estado, o catalisador regenerado recebe a denominação de catalisador de equilíbrio tendo a sigla Ecat.

O gás de SO_x lançado na atmosfera traz uma série de malefícios ao meio ambiente e ao homem. Como a unidade de FCC, numa refinaria de petróleo, é a maior fonte individual de SO_x (1), três estados do Brasil já têm legislação aplicada a este processo. Minas Gerais pela deliberação normativa do COPAM 001/1992, Rio de Janeiro pela DZ da FEEMA e Paraná pela SEMA 41 estabeleceram limite de emissão dos FCC de 1800 mg/Nm^3 . Vale-se lembrar que a contribuição relativa das refinarias, frente ao total emitido de SO_x na atmosfera por todas as fontes, é relativamente pequena, na faixa de 6 a 10%, mas que em áreas já saturadas ou em complexos industriais pode vir a ser bastante significativa (2).

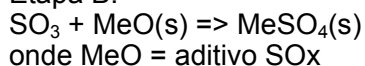
A redução da emissão de SO_x em unidades de FCC pode ser conseguida usando-se carga com menor teor de S, aditivo ao catalisador para redução de SO_x ou com lavador de gases. O uso de aditivos ao catalisador de FCC é a forma de maior eficiência econômica para reduzir emissão de SO_x . O mecanismo, geralmente aceito, de atuação dos aditivos SO_x é composto de três etapas: (A) oxidação do SO_2 a SO_3 no regenerador, (B) captura do SO_3 no aditivo e (C) redução dos sulfatos para liberar S como H_2S no reator. Assim, os aditivos convertem SO_x em H_2S , que sai do reator junto com os produtos craqueados leves, e por sua vez é transformado em enxofre sólido nas unidades de recuperação de enxofre, passando a se tornar um produto não tóxico e valioso. No quadro a seguir são mostradas as reações envolvidas:

Captura de Enxofre (regenerador)

Etapa A:

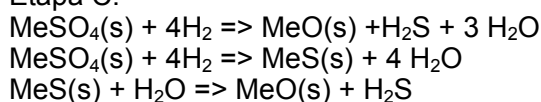


Etapa B:



Liberação do Enxofre (reator)

Etapa C:



Sugere-se que a reação de redução do sulfato (C) seja a etapa determinante da velocidade de reação (3,4).

A maioria dos aditivos comerciais são constituídos de compostos à base de MgO, Al₂O₃ e terras raras, em especial o Ce (1-4). O MgO com a função de adsorver o SO₃, a Al₂O₃ com a função de dispersar adequadamente o MgO e o Ce com a função de favorecer as reações de oxidação e redução dos compostos de S.

As possíveis causas apontadas como responsáveis pela desativação dos aditivos SO_x são: (a) redução da área de adsorção e sinterização que podem reduzir a atividade de oxidação (5,6), (b) migração de Si do catalisador para aditivo eliminando sítios de adsorção (4-8), (c) migração de V do catalisador para aditivo eliminando sítios superficiais de adsorção, principalmente para aditivos que não contenham V (5) e (d) formação de sulfato estável no aditivo eliminando sítios de adsorção (4,9-11).

Independente das causas de desativação de aditivos SO_x, o fato é que ela se dá paulatinamente com o tempo de circulação na unidade e a repetição dos ciclos de adsorção e dessorção de S. Industrialmente tem-se tempos no regenerador da ordem de 15 minutos e no reator de cerca de 2 minutos, assim é que ao longo de 1 dia ocorrem cerca de 85 ciclos completos. Para se avaliar as causas da desativação, um aditivo SO_x foi submetido a uma condição drástica que simula as condições do regenerador de tal forma a se obter uma possível desativação acelerada numa única etapa. Os aditivos

foram então caracterizados e testados para se avaliar os possíveis efeitos da desativação acelerada nas propriedades físico-químicas e de desempenho catalítico.

Experimental

Foi testado um aditivo comercial da Grace Davison constituído principalmente por óxidos mistos de Mg e Al contendo Ce e V. Avaliaram-se as causas da desativação de acordo com os seguintes procedimentos:

(1) Sinterização - o aditivo foi pré-tratado sozinho a 788 °C por 5 h com 100% de vapor de água, condição esta que simula as condições do regenerador de tal forma a se obter uma desativação acelerada numa única etapa.

(2) Migração de Si - o aditivo foi pré-tratado simulando o ambiente do regenerador como no procedimento (1) na presença de um catalisador virgem de FCC típico na proporção mássica de 1 parte de aditivo para 9 partes do catalisador. Nessa mistura o aditivo tem tamanho de partícula menor que 325 mesh e o catalisador maior que 270 mesh.

(3) Migração de V - procedimento similar ao descrito para o efeito da migração de Si, sendo que o aditivo foi misturado a um catalisador de equilíbrio (Ecat) típico contendo 4442 ppm de V.

(4) Migração de S - procedimento similar ao descrito para o efeito da migração de Si, sendo que o aditivo foi misturado a um catalisador contendo 3,2% de SO_4^{2-} impregnado com sais de amônia.

Após os tratamentos os aditivos foram separados por peneiramento, quando necessário, e caracterizados por difração de raios X (DRX) usando difratômetro da Phillips modelo PW-1730 com anodo de Cu e radiação $K\alpha$ do Cu, medidas texturais com equipamento da Micromeritics Gemini 2140 usando-se N_2 à temperatura do N_2 líquido (-196°C) e análise de superfície por espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS) para determinar a composição superficial nas últimas camadas atômicas (~ 50 Å). A espectroscopia XPS (12) é uma técnica particularmente útil para a caracterização do aditivo, pois possui capacidade de identificar e quantificar diretamente tanto os elementos presentes, como o Si, Al, Mg, S, V, Ce, O e C, quanto determinar o estado químico de cada uma destas espécies, presentes na superfície do aditivo do catalisador de FCC. Os aditivos foram analisados como recebidos, sem nenhum pré-tratamento, preservando-se suas características originais, aderidos em fita dupla face sobre porta amostras do

espectrômetro. As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Escalab Mk II. A aquisição de dados foi efetuada excitando-se as amostras com fótons de energia igual a 1486,6 eV da transição $K\alpha$ de um anodo de Al operado a 10 kV e 10 mA. A energia de passagem do analisador hemisférico foi mantida em 50 eV. Foram obtidos um espectro geral e espectros de alta resolução na região de interesse de cada elemento estudado. Foram analisados os elementos Si, Al, Mg, S, V, Ce, O e C através de suas linhas Si2p, Al2p, Mg2p, S2s, V2p, Ce3d, O1s e C1s. A partir dos espectros de alta resolução (13), foram determinadas as áreas normalizadas de cada um dos picos de fotoelétrons, sua largura de linha e sua energia de ligação. As energias de ligação foram corrigidas através da linha Al2p, cujo valor de energia de ligação foi fixado em 74,5 eV. A análise quantitativa foi efetuada após subtração da linha base, utilizando-se o método de Shirley e normalização das áreas das linhas estudadas através da correção do livre caminho médio dos fotoelétrons ($KE^{1/2}$), da função transmissão do espectrômetro ($KE^{-1/2}$) e da seção de choque dos elétrons calculada por Scofield. Foram determinadas a composição superficial atômica e calculadas as razões atômicas entre os elementos.

A avaliação da capacidade de adsorção de SO_x foi feita em reator de leito fixo usando-se 0,2 g da mistura contendo 97% de catalisador de equilíbrio e 3% do aditivo, submetido previamente a diferentes tratamentos. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 530 °C a uma taxa de 10°C /min em fluxo de 50 ml/min de He. Então, as condições do reator foram simuladas pelo fluxo de 50 ml/min de corrente com 10%v de H₂ diluído em He com a amostra a 530 °C. A temperatura foi então aumentada em cerca de 20 min até 720 °C com fluxo de He. A 720 °C, o He foi substituído pelo fluxo de 250 ml/min de corrente com 655 ppmv de SO₂ e 1,3%v de O₂ em He simulando o ambiente do regenerador. Os produtos foram quantificados em um analisador de gases de combustão da marca Testo modelo 360 que utiliza analisadores eletroquímicos para dosar O₂, CO, SO₂ e NO.

Resultados e Discussão

Caracterização

A análise por fluorescência de raios X (FRX) semiquantitativa indicou que o aditivo comercial (da Grace Davison) é constituído de 65%p de Al₂O₃, 24%p de MgO, 8%p de CeO₂ e 3%p de V₂O₅, ou seja, apresenta uma razão atômica Mg para Al de 0,5. As análises de difração de raios X (DRX) do aditivo virgem e após procedimento para avaliar efeito de sinterização são mostradas nas figuras 1 e 2.

Como se podem observar, os compostos cristalinos mais aparentes são o CeO_2 [■] ($2\theta = 28, 33, 47$ e 56°) e a forma espinélio MgAl_2O_4 [▲] ($2\theta = 37,45$ e 65°). Existem também picos característicos ($2\theta = 11$ e 23°) de hidrotalcita [●] $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}$ (HTC), significando que pode haver uma mistura de fases.

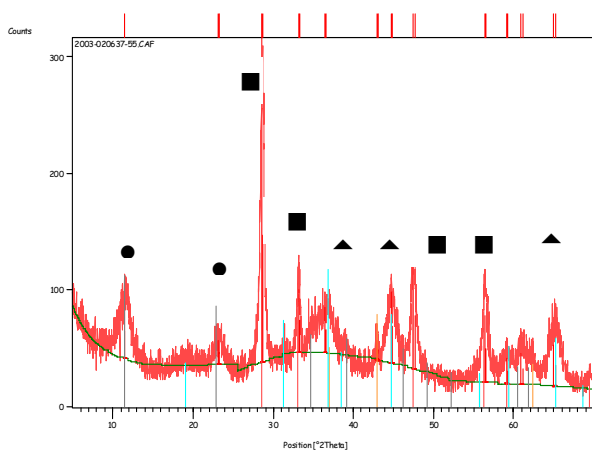


Figura 1. Difratoograma do aditivo SOx virgem contendo CeO_2 [■], espinélio MgAl_2O_4 [▲] e hidrotalcita [●]

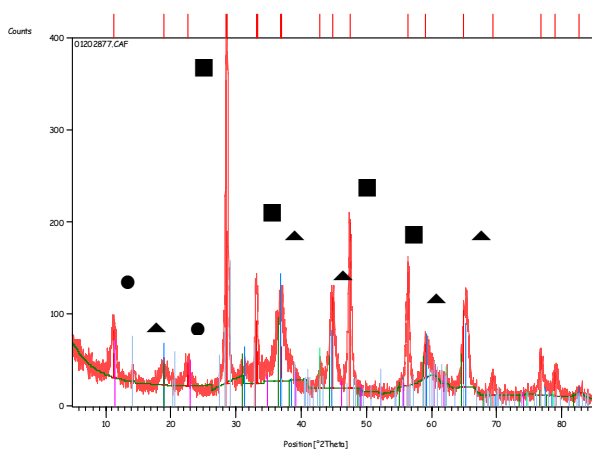


Figura 2. Difratoograma do aditivo SOx pré-tratado sozinho contendo CeO_2 [■], espinélio MgAl_2O_4 [▲] e hidrotalcita [●]

Após o severo tratamento hidrotérmico ocorreu pequena redução dos picos da HTC, aumento da intensidade dos picos de CeO₂ e de espinélio já existentes. A medida da largura à meia altura do pico do CeO₂ localizado em 2θ igual a 28,6° apresentou ligeiro estreitamento, passando de 0,549 Å para 0,417 Å, o que significa que um aumento do tamanho do cristalito de CeO₂ ocorreu.

Na tabela 1 são mostrados os valores de área específica assim como da composição superficial medida por XPS do aditivo virgem e após ser pré-tratado, a 788 °C por 5 h com pressão de vapor de água de 100%, sozinho e na presença de catalisador de FCC no estado virgem, de catalisador de equilíbrio contendo V e catalisador com SO₄²⁻ impregnado.

Como se pode notar, o tratamento do aditivo a alta temperatura e pressão de vapor de água causa uma redução bastante acentuada de sua área específica, embora os difratogramas de raios X mostrem pequena diferença.

As análises da superfície por XPS mostram que o Mg se concentra na superfície do aditivo, uma vez que a razão global Al/Mg é cerca de 2. Ce e V estão praticamente ausentes na superfície da amostra inicial (virgem). Praticamente não existe diferença de concentração superficial com relação ao aditivo virgem, quando o mesmo é pré-tratado sozinho.

Tabela 1. Propriedades do aditivo virgem e submetido a diferentes pré-tratamentos.

Aditivo	Virgem	Trat. sozinho	Trat. c/ Cat. virgem	Trat. c/ Cat com V	Trat. c/ Cat Impr SO₄²⁻
Área específica m ² /g	180	67	59	69	37
XPS Razão Atômica					
O/Mg	2,8	2,4	2,4	1,9	2,4
Al/Mg	0,64	0,74	0,45	0,21	0,32
Si/Mg	0,10	0,20	0,76	0,40	0,40
S/Mg	0	0	0,021	0	0,25
V/Mg	0	0,027	0,013	0,036	0,021
Ce/Mg	0	0,019	0	0	0

Quando o pré tratamento se dá na presença de catalisador de FCC ocorre, em alguns casos, transferência de espécies de Si, V e S presentes no catalisador para o aditivo.

Observou-se, por exemplo, que após pré-tratamento com os três catalisadores, ocorre transferência de Si do catalisador para o aditivo, uma vez que a razão superficial Si/Mg aumenta. Embora, Si(OH)_4 não seja volátil a baixas temperaturas e polimerize rapidamente quando aquecida, a elevadas temperatura e pressão na presença de água tem sua solubilidade aumentada e pode existir em equilíbrio com a fase gasosa no vapor de água (14). Segundo Blanton (7) a sílica que migra é amorfa e não provém da estrutura cristalina das zeólitas presentes no catalisador de FCC. A reação a seguir ilustra o caso onde o aditivo contém MgO levando à formação da fosterita:



A transferência é mais pronunciada a partir do catalisador virgem, já que as espécies estão mais reativas, uma vez que o mesmo ainda não foi submetido a altas temperaturas.

Também ocorreu migração de V a partir do catalisador de equilíbrio. A alta temperatura e pressão de vapor de água, os compostos de vanádio são transformados em ácido vanádico, que tendem a se combinar com compostos alcalinos. No caso de MgO no aditivo a reação seria:



que forma o vanadato de magnésio com alta estabilidade. Neste caso a transferência de V estaria ocorrendo, mesmo já existindo V na composição do aditivo.

Do catalisador contendo SO_4^{2-} impregnado, também ocorreu migração de S, que tende a formar sulfitos e sulfatos na superfície e interior do aditivo contendo Mg (11), conforme a reação:



Em todos os casos de transferência, Si, V ou S parecem estar ocupando posições do Al na superfície do aditivo, ou cobrindo esse Al na superfície, uma vez que a razão Al/Mg sempre cai.

Em resumo, as caracterizações comprovam que os pré-tratamentos realizados modificam o aditivo na forma planejada: seja na sinterização ou na deposição de possíveis venenos químicos.

Testes Catalíticos

Na figura 3 são mostrados os comportamentos do catalisador de equilíbrio (Ecat) sem e com aditivo pré-tratado de diferentes maneiras que mostraram atividade.

É mostrada a concentração de SO₂ na etapa que simula o regenerador com fluxo de SO₂ e O₂. No tempo menor que zero é mostrada a concentração de SO₂ na entrada do reator. A partir do tempo zero é mostrada a concentração na saída do reator.

Observa-se que os aditivos inicialmente absorvem o SO₂ mas que logo ficam saturados e a concentração volta para o valor inicial. Este é um comportamento típico destes aditivos uma vez que, como mostrado, têm a função de capturar SO_x no ambiente do regenerador e liberar no ambiente do reator, voltando aí a ficar ativos.

Resultados da avaliação catalítica mostrando a conversão inicial e o tempo para saturação é apresentado na tabela 2. Três amostras (Ecat com aditivo fresco, Ecat com aditivo tratado com catalisador virgem e Ecat com aditivo tratado com catalisador com SO₄²⁻ impregnado) foram testadas em duplicada. Resultados bastante semelhantes foram obtidos.

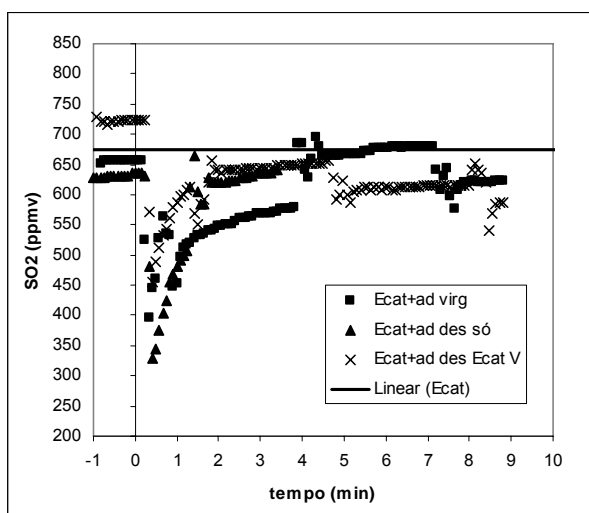


Figura 3. Desempenho dos sistemas catalíticos testados.

Tabela 2. Desempenho catalítico do aditivo virgem e submetido a diferentes pré-tratamentos

Aditivo	Virgem	Trat. sozinho	Trat. c/ Cat. virgem	Trat. c/ Cat com V	Trat. c/ Cat Impr SO₄²⁻
Conv. inicial (%)	38	49	0	36	0
Tempo saturação (min)	4	3	-	3	-

Como se observa pela tabela 2, o aditivo não adsorveu SOx após pré-tratamento com catalisador virgem ou com catalisador contendo alto teor de S impregnado. Assim, o Si e o S que migram do catalisador para o aditivo, fazendo a razão atômica Si/Mg aumentar de 0,2 para 0,76 ou S/Mg de zero para 0,25, desativaram os sítios de Mg, responsáveis pela adsorção de SOx. Provavelmente, sulfatos estáveis com Mg, contido nos aditivos SOx, não redutíveis no ambiente do reator, seja devido ao baixo tempo de contato ou temperatura, são a causa principal de desativação dos aditivos SOx durante seu uso nas unidades de craqueamento catalítico. Já o pré-tratamento do aditivo sozinho ou com catalisador de equilíbrio (Ecat) contendo alto teor de V não afetou a atividade do aditivo. Ou seja, a redução de área e aumento do tamanho do cristalito de CeO₂ e a migração de V, fazendo a razão atômica V/Mg subir de 0,027 para 0,036, não desativaram o aditivo, mostrando atividades similares ao aditivo virgem.

Conclusões

A estabilidade de um aditivo comercial de redução de SOx usado no processo de FCC, à base de óxidos mistos de Mg e Al e contendo Ce e V, foi avaliada com relação aos efeitos de redução de área e sinterização, migração de Si e do V do catalisador usado com o aditivo e formação de sulfatos estáveis. Só se observou a perda de desempenho do aditivo devido à migração de Si e à formação de sulfatos absorvidos estáveis. A migração de Si do catalisador ocorre quando o aditivo é submetido às condições do

regenerador principalmente na presença de catalisador virgem, onde as espécies de Si presentes estão mais reativas. No entanto, como no inventário a maior quantidade de catalisador já se trata de catalisador de equilíbrio, a desativação por migração de Si, no caso real, deve ser menos pronunciada. Desta forma, se atribui a formação de sulfatos estáveis como a causa principal de desativação dos aditivos SO_x durante seu uso nas unidades de FCC.

Agradecimentos

Agradecimento à Maria Auxiliadora S. Baldanza pela orientação no uso da unidade de teste catalítico, Eliane Bernadete Castro Mattos pelos tratamentos nos catalisadores e aditivos e Denise Diniz Leite pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. K.L Dishman; P.K. Doolin; L.D. Tullock, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 4631.
2. B. Wen; M. He; C. Costello., *Energy & Fuels*, **2002**, 16, 1048.
3. J. S. Yoo; A. A. Bhattacharyya; C. A. Radlowski; J. A. Karch, *Ind. Eng. Chemistry Research*, **1992**, 31, 1252.
4. J. S. Yoo; A. A. Bhattacharyya; C. A. Radlowski; J. A. Karch, In Proc. 10th Int. Cong. Cat.-Hungary, 1993, 1391.
5. W. C. Cheng; G. Kim; W. Peters; X. Zhao; K. Rajagopalan, *Catalysis Rev. – Science Engineering*, **1998**, 40, 39.
6. I. Rheaume; R. E. Ritter, *ACS Symposium Series* **1988**, 375, 146.
7. J. Blanton; A. William, U.S. Patent 4 243 556, **1981**.
8. J. A. Sigán; P. A. Kelly; W. S. Lane; W. S. Letsch; J. W. Powell *AIChE* **1990**.
9. J. A. Wang; L. F. Chen; R. Limas-Ballesteros; A. Montoya; J. M. Dominguez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 194, 181.
10. Y. Wang; C. Li, *Applied Surface Science* **2000**, 161, 406.
11. M. Waqif; O. Saur; J. C. Lavalley; Y. Wang; B. A. Morrow, *Applied Catalysis* **1991**, 71, 319.
12. D. Briggs; M.P. Seah in *Practical Surface Analysis*; Ed. John Wiley & Sons, New York, **1996**; Vol. 1, 2a. ed.
13. M. J. B. Cardoso in *Caracterização de Catalisadores por XPS*; 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, SP; **1999**

Apostila Cytel/CNPq/UFSCar; Eds. D. Cardoso; M. H. Jordão; F. Machado; **2001**, p. 170-200.

14. R. K. Iler in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons Ed., **1979**; p. 12.

FCC SO_x ADDITIVES DEACTIVATION

Rodolfo Eugênio Roncolatto^{1,2}, Mauri J. B. Cardoso¹, Yiu Lau Lam¹, Martin Schmal^{2*}

¹ CENPES/PETROBRAS – Ilha do Fundão - Quadra 7 - Rio de Janeiro - RJ - 21.949-900

² PEQ/COPPE/UFRJ – Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro – RJ

* *schmal@peq.coppe.ufrj.br*

The relative importance of possible factors leading to the deactivation of a commercial SO_x emission reduction additive used in the fluid cracking process was evaluated. This additive was based on mixed oxides of Mg and Al and contained small amounts of Ce and V. The laboratory deactivation simulation was an extended hydrothermal treatment of the additive by steam with or without the presence of sources of possible poisons such as Si, V and S. It was observed that reduction of area and sintering, and the migration of V from the catalyst to the additive did not affect the performance of the additive. However, the migration of Si from a fresh catalyst or sulfate from an impregnated catalyst reduced drastically the SO_x adsorption capacity of the additives. As the migration of Si was mainly important with fresh catalyst, which is present in the inventory of the unit in very small quantity, in comparison to the great amount of equilibrium catalyst, the main factor leading to deactivation of the SO_x additives in the industrial operation can be attributed to the formation of stable sulfates.

1. Introduction

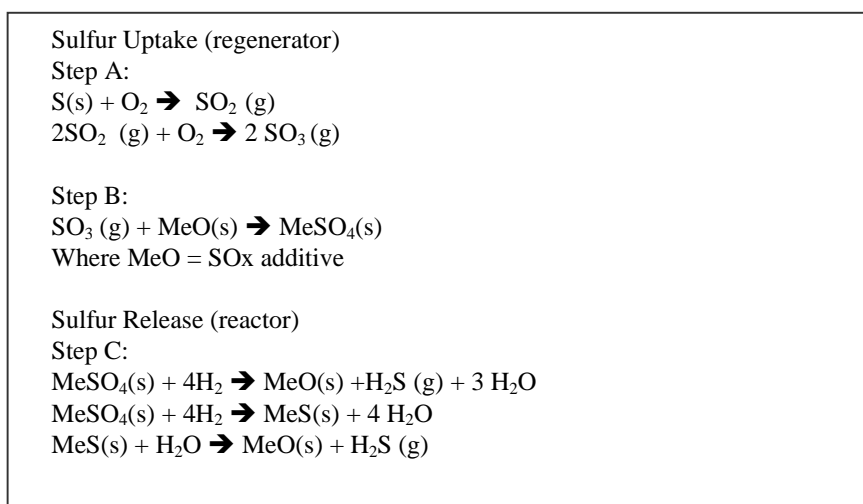
FCC is the main process for the production of gasoline and LPG in an oil refinery. In general the catalyst, in the form of micro spheres, contains Y zeolite in a matrix of SiO₂ and Al₂O₃. The FCC unit is a converter constituted by a riser reactor and a regenerator. Gas oil, from the distillation units, is injected in the riser where it is mixed with the FCC catalyst and cracked. Simultaneously the catalyst is deactivated by coke and metals from the gas oil. After stripping with steam, the coked catalyst is directed to the regenerator. There, catalyst coke is burned and sulfur and nitrogen present, originated from the sulfur and nitrogen compounds in feed, are partially transformed in SO_x and NO_x. Regenerated

catalyst is transferred again to the reactor, to initiate new reaction-stripping-regeneration, passing by this cycle hundreds of times. This way, the regenerated catalyst receives the name of equilibrium catalyst having the designation of E-cat.

SOx emission in the atmosphere brings a series of bad consequences to the ambient and human being. As FCC unit, in an oil refinery, is the biggest individual SOx source ¹, there exist specific legislation applicable to this process. It is worthwhile to mention that the relative contribution of the refineries, in comparison with the total amount of SOx emitted to atmosphere by all kind of sources, is relatively small, in the range of 6 to 10%, but that in areas already saturated or in industrial complexes can become very significant ².

Reduction of SOx emission in FCC units can be obtained by using lower S feed, using SOx reduction additives or with gas scrubber. The use of additives to the FCC catalyst is the most practical and economic way to reduce SOx emission. The generally accepted mechanism of the way SOx additives act consists of three steps: (A) oxidation of SO₂ to SO₃ in the regenerator, (B) SO₃ uptake by the additive as sulfates in the regenerator and (C) sulfates reduction to liberate S as H₂S in the reactor. This way, additives convert SOx to H₂S, that leaves the reactor together with the light cracked products and finally is transformed into solid sulfur in the sulfur recovering unit, as a non toxic and valuable product. In scheme 1 this mechanism of SOx additives is being illustrated.

Scheme 1 – Action mechanism of SOx additives



It is suggested that the sulfate reduction (step C) is the determining step of the reaction rate ^{3,4}.

Most of the commercial additives are constituted by compounds based on MgO, Al₂O₃ and rare earth, in particular Ce¹⁻⁴. MgO and Al₂O₃ have the function of taking up SO₃, Al₂O₃ has the function of dispersing and equilibrating the alkalinity of MgO and Ce the function of promoting oxidation and reduction reactions of S compounds.

Possible causes pointed as responsible for SO_x additives deactivation include: (a) reduction of the uptake area and sintering that can reduce the oxidation activity^{5,6}, (b) Si migration from the catalyst to the additive reducing the uptake sites⁴⁻⁸, (c) V migration from the catalyst to the additive eliminating adsorption surface sites, mainly for V non-containing additives⁵ and (d) formation of stable sulfate on the additive eliminating adsorption^{4,9-11}.

Independent on the cause, additives deactivation occurs progressively with circulation time in the unit and the repetition of the cycles of sulfur adsorption and desorption. Industrially, catalyst remains in the regenerator are in the range of 15 minutes and in the reactor around 2 minutes. Hence during one day about 85 complete cycles occur. To evaluate the relative importance of the causes of deactivation, a typical SO_x additive was submitted to a drastic condition so that a possible accelerated deactivation can be obtained in just one step. Treated additives were then characterized and tested such that possible effects of the accelerated deactivation into the physicochemical properties and performance were evaluated.

2. Experimental

A commercial SO_x additive constituted mainly of mixed oxides of Mg and Al containing Ce and V was tested. Separate deactivation causes were simulated according to the following procedures:

(1) Sintering – additive was pre-treated alone at 788 °C for 5 h with 100% steam pressure, such that an accelerated hydrothermal deactivation could be obtained in only one step.

(2) Si migration – additive was pre-treated as in the procedure (1) in the presence of a typical virgin FCC catalyst in the proportion of 1 part of additive to 9 parts of catalyst. In the mixture the additive had particle size lower than 45 μm (325 mesh) and the catalyst greater than 53 μm (270 mesh).

(3) V migration – similar procedure described for the effect of Si migration, but the additive was mixed to a typical equilibrium catalyst (E-cat) containing 4442 ppm of V, instead of the fresh catalyst.

(4) S migration - similar procedure described for the effect of Si migration, but the additive was mixed to a fresh catalyst containing 3.2wt% of SO_4^{2-} impregnated (measured by combustion method with a LECO 244 equipment). Such catalyst is a special one containing zeolite, kaolin and silica binder, but without alumina to minimize the possible amount of irreversible adsorbed SO_2 .

After treatments the additives were separated by sieving, when necessary, and characterized by X-ray diffraction (XRD) using a diffractometer from Phillips model PW-1730 with Cu anode and $\text{K}\alpha$ of the Cu radiation, textural measurements with Micromeritics Gemini 2140 equipment using N_2 at temperature of the liquid N_2 (-196°C) and surface analysis by X-ray photo electronic spectroscopy (XPS) to determine surface composition in the last atomic layers ($\sim 50 \text{ \AA}$). XPS spectroscopy¹² is a technique particularly useful for the characterization of the additive, once it possess capacity of identifying and quantifying directly elements present, such as Si, Al, Mg, S, V, Ce, O and C, and determine the chemical state of each one of these species, present in the surface of the additive. Additives were analyzed as received, without any further pre-treatment, preserving their original characteristics, fixed in double face band on the sample holder of the spectrometer. XPS analysis was made in a spectrometer Escalab Mk II. Data acquisition was done exciting samples with photons of energy of 1486.6 eV of the transition $\text{K}\alpha$ of an anode of Al operated at 10 kV and 10 mA. Pass energy of the hemispheric analyzer was maintained at 50 eV. A general spectrum and high resolution spectrums in the interested region of each studied element were obtained. The elements Si, Al, Mg, S, V, Ce, O and C were analyzed through the lines $\text{Si}2p$, $\text{Al}2p$, $\text{Mg}2p$, $\text{S}2s$, $\text{V}2p$, $\text{Ce}3d$, $\text{O}1s$ and $\text{C}1s$. From the high resolution spectrums¹³, normalized areas of each one of the photoelectrons peaks were determined, their line width and their binding energy. Binding energies were corrected through the line $\text{Al}2p$, whose value of the binding energy was fixed in 74.5 eV. Quantitative analysis was done after subtraction of the base line, using Shirley method and normalization of the areas of the studied lines through correction of the free medium path of the photoelectrons ($\text{KE}^{1/2}$), of the transmission function of the spectrometer ($\text{KE}^{-1/2}$) and through the cross section of the electrons calculated by Scofield. The atomic surface compositions were determined and atomic ratios between the elements calculated.

The evaluation of the SO_x adsorption capacity was determined in a fixed bed reactor using 0.2g of a mixture containing 97% FCC equilibrium catalyst and 3% of the additive, which was previously submitted to different treatments. Samples were heated from room

temperature to 550°C in a heating rate of 10°C/min with a flow of 50 ml/min of He. Then, FCC reactor conditions were simulated by flowing 50 ml/min of a stream with 10% H₂ diluted in He with the sample at 530°C. Temperature was then increased in about 20 min to 720°C with flow of He of 50 ml/min. At 720°C, He was substituted by the flow of 250 ml/min of a stream containing around 655 vppm of SO₂ and 1.3 v% of O₂ in He, simulating the regenerator condition. Products were quantified in a combustion gas analyzer from Testo, model 360, that functions with electrochemical cells to dose O₂, CO, SO₂ and NO.

3. Results and Discussion

3.1 – Characterization

Effect of sintering and steam treatment

Semi quantitative X-ray fluorescence (XRF) analysis indicated that the commercial SO_x additive is constituted of 65wt% of Al₂O₃, 24wt% of MgO, 8wt% of CeO₂ and 3wt% of V₂O₅, that is, presents an atomic ratio of Mg to Al around 0.5. X-ray diffraction (XRD) analysis of the fresh additive and after the procedure to evaluate the effect of sintering are shown in figures 1 and 2.

As can be observed, the more prominent crystalline products are CeO₂ [1] (2θ = 28, 33, 47 and 56°) and the spinel MgAl₂O₄ [2] (2θ = 37, 45 and 65°). There are also characteristics peaks of hydrotalcite (HTC) Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆ [3] (2θ = 11 and 23°).

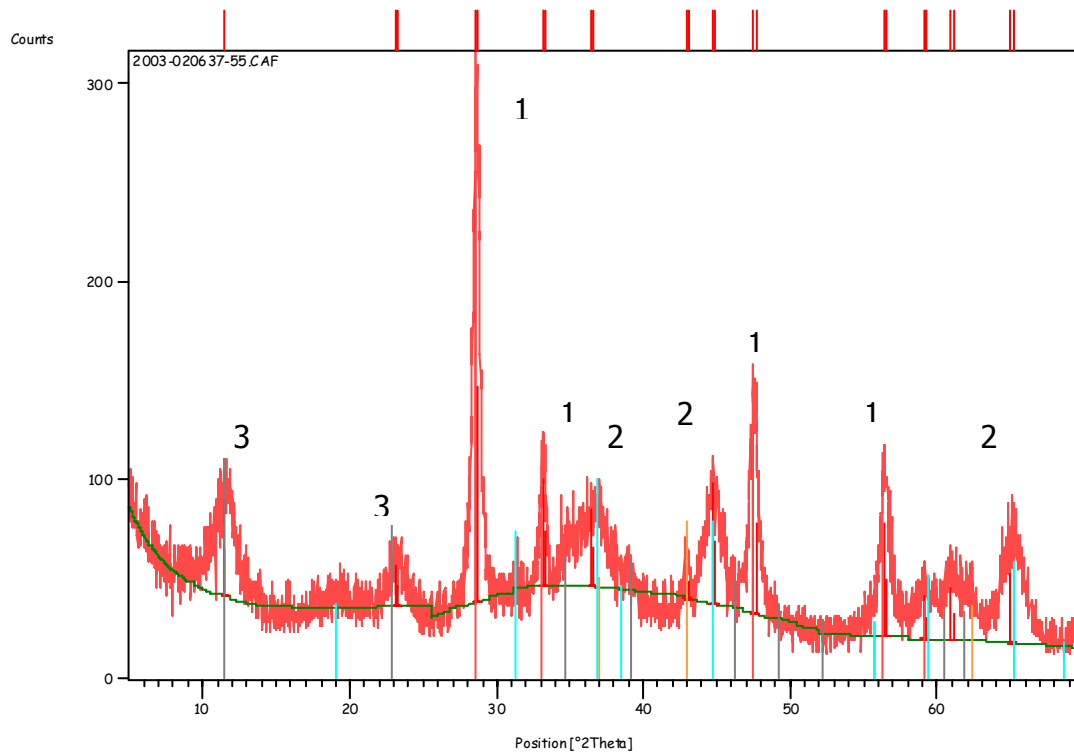


Figure 1. Diffractogram of the fresh SO_x additive containing CeO₂ [1], spinel MgAl₂O₄ [2] and hydrotalcite [3] phases

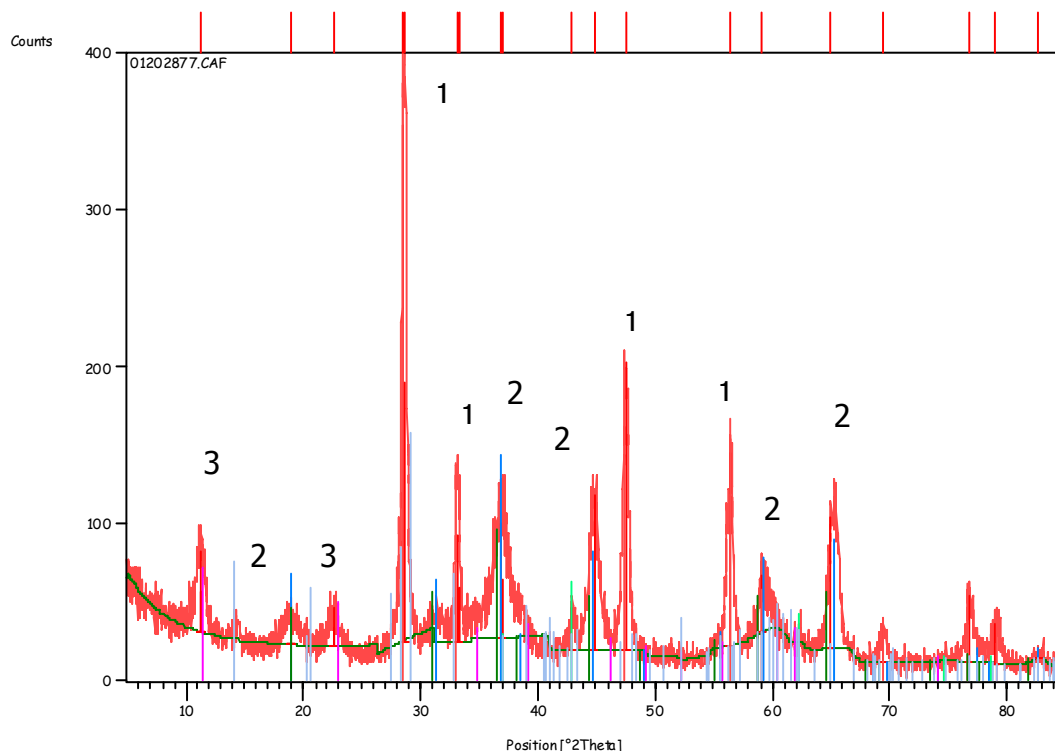


Figure 2. Diffractogram of SO_x additive treated alone showing CeO₂ [1], spinel MgAl₂O₄ [2] and hydrotalcite [3] phases

After the severe hydrothermal treatment small reduction of the HTC peaks occurred and increase of the intensity of the peaks of CeO₂ and the spinel, already present. Half width of the peak of CeO₂ localized in 2θ equal to 28,6° presented a slight narrowing, from 0.549 Å to 0.417 Å, indicating a small increase of the crystallite size.

In table I are shown the specific surface area and the surface composition measured by XPS of the fresh additive and those after being pre-treated at 788 °C for 5 h with 100% steam, under various deactivation conditions.

As can be noted, the additive treatment at high temperature and steam pressure causes a profound reduction in the specific surface area, although the X-ray diffractograms show only small differences.

Surface analysis of additives and evidence of poison migration

XPS surface analysis show that Mg is concentrated on the surface of the additive, once bulk ratio Al/Mg is around 2. The promoters of oxidation and reduction, Ce and V, are not detected on the surface of the fresh additive, probably due to the employed preparation conditions. In the other hand, some Si, due probably to impurities present in raw materials of the additive, was also detected. When the additive was pre-treated alone there was some increase of Si, V and Ce on the surface.

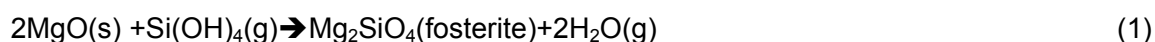
Table 1. Properties of fresh additive and submitted to different pre-treatments.

Additive	Fresh	Treated alone	Treated with fresh Cat.	Treated with cat with V	Treated with cat Impr SO ₄ ²⁻
Specific Area (m ² /g)	180	67	59	69	37
XPS Atomic Ratio					
O/Mg	2.8	2.4	2.4	1.9	2.4
Al/Mg	0.64	0.74	0.45	0.21	0.32
Si/Mg	0.10	0.20	0.76	0.40	0.40
S/Mg	0	0	0.021	0	0.25
V/Mg	0	0.027	0.013	0.036	0.021
Ce/Mg	0	0.019	0	0	0

When the pre-treatment happens in the presence of the FCC catalyst it occurs, in some cases, Si, V and/or S transference from catalyst to the additive.

Silica migration

It was observed that after the pre-treatment with the three catalysts, occurs Si transference from the catalyst to the additive, once that the surface ratio Si/Mg increases. Although Si(OH)_4 is not a volatile compound at low temperatures and polymerizes rapidly when heated, at high temperature and in the presence of water, it can exist in equilibrium in the gaseous phase in the steam ¹⁴. According to Blanton ⁷ the silica that migrates is amorphous and does not come from the zeolite present in the catalyst. The reaction that follows illustrates the case where the additive contains MgO causing fosterite formation:



ransference is more pronounced from fresh catalyst, once silica species are more reactive, considering that the catalyst has not being submitted to high temperatures previously.

Vanadium Migration

There was additional V on the surface of the additive treated together with the equilibrium catalyst (E-cat). At high temperature and water pressure, vanadium compounds are transformed into vanadic acid, which tends to combine with alkaline compounds. In the case of MgO in the additive the reaction would be:



that forms magnesium vanadate with high stability. In this case the transference of V would be occurring, in spite of that V already exists in the additive.

Sulfur migration

From the catalyst containing impregnated SO_4^{2-} , there is also S migration, which tends to form sulfite and sulfate on the surface and interior of the additive containing Mg ¹¹, according to the reaction:



In all the cases of transferences, Si, V or S, there is Al/Mg ratio reduction on the surface of the additives.

In summary, the characterizations proved that the pre-treatments modified the additive according to what was planned, in the sintering and in the deposition of possible chemical poisons.

3.2 – Evaluation of adsorption capacity

Evaluation results showing initial conversion and saturation time are presented in table 2. Three samples were tested in duplicate. Very similar results were obtained (not shown).

Table 2. Performance of fresh additive and those submitted to different pre-treatments

Additive	Fresh*	Treated alone	Treated with fresh cat*	Treated with cat with V	Treated with Cat* impr SO ₄ ²⁻
Initial Conv. (%)	38	49	0	36	0
Saturation Time (min)	4	3	-	3	-

* Tested in duplicate

As can be seen, the pre-treatment of the additive alone or with an equilibrium catalyst (E-cat), containing high amount of V, did not affect significantly the additive activity. This means that specific surface area reduction and CeO₂ crystallite size increase did not deactivate the additive, and the catalytic performance observed was similar to the fresh additive. Literature presents different results related to the hydrothermal deactivation of SO_x additives. This is not surprising once different additives and steam procedures were used. Byrne et al ¹⁵ showed a reduction of SO_x adsorption of 40% for the additive X-

2094, after steaming for 24 h at 766°C with 1 atmosphere steam in a fluidized bed. Yoo et al.⁴ observed that the steamed solid solution spinel $\text{MgO} \cdot \text{MgAl}_2\text{O}_4$ exhibited higher SOx activity than those of the corresponding calcined counterparts. They suggested that the enhanced SOx activity may be due to finely dispersed MgO exsolved on the surface during the steaming process. However, observed that when the atomic ratio Mg/Al is higher than 1, the simple calcination produced two phases, the stoichiometric spinel, MgAl_2O_4 , and MgO, and the steaming showed a significant deactivation in the De-SOx activity. This way, as in our case the atomic ratio Mg/Al is around 0.5, a reduction of the additive activity was not expected due to steaming.

The same way it was observed that steaming with V migration did not affected significantly the additive performance. Rheaume and Ritter⁶ observed the same for the additive R, marketed by W. R. Grace and Company, mainly for not so high level of metals. In the study they impregnated Ni (33%) and V (67%) to 5 000 and 10 000 ppm in a mixture of an FCC catalyst and 10% Additive R, then promoter combustion (0,37%) was also added and the blend steam deactivated at 766°C for 8 h with 100% steam at 15 psig. They showed that till 5 000 ppm Ni + V there was no effect on the SOx activity and for higher metal level of 10 000 ppm Ni + V only 9% of the SOx reduction capability was decreased.

In figure 3 are shown the performances of the equilibrium catalyst (E-cat) without or with the additive pre-treated in different ways that presented activity. It is shown SO_2 concentration in the step that simulates the regenerator with flow of SO_2 and O_2 . In times lower than zero it is shown the concentration of SO_2 in the entrance of the reactor. From time zero on it is shown the SO_2 concentration in the exit of the reactor.

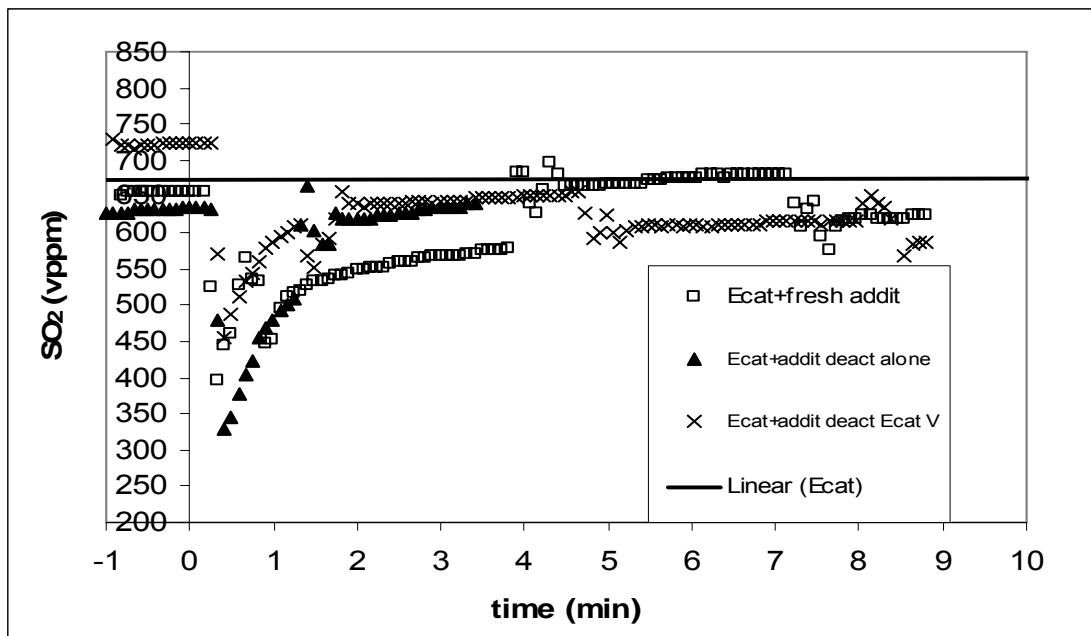


Figure 3. SO₂ concentration before reactor (time lower than zero) and after reactor (time higher than zero)

It can be observed that the E-cat (linear base line) without additive has no SO_x activity, once SO₂ concentration remains constant after passing through the reactor. The initial SO_x concentration calculated is about 655 ppm but the analysis can vary between 630 and 720 ppm. It is also observed that initially additives adsorb SO₂ and its concentration at the exit of the reactor reduces but soon got saturated and the concentration of SO₂ returns to base level. This is a typical behavior of this kind of additive. The capturing of S compounds is in the ambient of the regenerator, but the releasing is only in the ambient of the reactor, where the additive becomes active again.

As it can be observed in table 2, the additive did not adsorb SO_x after pre-treatment with fresh catalyst or with the catalyst containing high amount of impregnated S. That is, Si and S, that migrates from the catalyst to the additive, as evidenced by the increase of the atomic ratio Si/Mg from 0.2 to 0.76 or S/Mg from zero to 0.25, deactivated the Mg sites, the main responsible by SO_x adsorption. Probably, the formation of stable sulfates of Mg, not reduced in the reactor atmosphere due to low contact time or temperature, is the main cause of additives deactivation during their use in the FCC units. According to literature, current results are consistent, still more considering the low amount of sample of FCC catalyst and additive used in the tests but any way, results depend on the type of the additive and the silica transported. Byrne et al ¹⁵ observed that the additive X-2094 lost

90% relative sulfur absorption comparing the fresh additive and the additive deactivated in the presence of an FCC catalyst. Sigani et al.⁸ showed in a laboratory test that the additive DESOx, at time marketed by Katalistiks, deactivated both with and without a silica source present. The test was done at same temperature, O₂ and base SOx concentration and pressure. After a thermal deactivation of 5 days they observed that the additive with cracking catalyst (silica source) reduced the SOx capture activity around 90% and the additive without catalyst reduced 60%. Rheume and Ritter⁶ tested a SOx additive R, marketed by W. R. Grace and Company. The poisoning of Additive R by silica during the steam deactivation (738°C/8h/100% steam) was seen by comparing the case of the blend components steamed separately with the case of the blend components steamed together. In the evaluation SOx additive with an FCC catalyst and a combustion promoter undergoes multiple gas oil cracking-stripping-regeneration cycles at conditions similar to those seen in commercial FCCU's. The isolated effect of silica poisoning caused a 45% loss in SOx activity.

4. CONCLUSIONS

The causes of deactivation of a commercial SOx reduction additive used in the FCC process, based on mixed oxides of Mg and Al and containing Ce and V, were evaluated. These include the effects of surface area reduction and sintering, Si and V migration from the catalyst and formation of stable sulfates. The loss of performance of the additive was only observed due to Si migration and formation of stable sulfates. However, Si migration from the catalyst occurs when the additive is submitted to the regenerator conditions mainly in the presence of a fresh catalyst, where the Si species present are more reactive. Yet, as the greatest catalyst fraction of the industrial inventory is constituted by equilibrium catalyst (E-cat), deactivation by Si migration, in practice, must be less significant. In this way, it is proposed that stable sulfates formation is the main cause of SOx additives deactivation during their use in the FCC units.

References

1. Dishman, K.L.; Doolin, P.K.; Tullock, L.D., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 4631.
2. Wen, B.; He, M.; Costello, C., *Energy & Fuels*, 2002, 16, 1048.

3. Yoo, J. S.; Bhattacharyya, A. A. ; Radlowski, C. A. ; Karch, J. A., *Ind. Eng. Chemistry Research* 1992, 31, 1252.
4. Yoo, J. S.; Bhattacharyya, A. A.; Radlowski, C. A.; Karch, J. A., *In Proc. 10th Int. Cong. Cat.-Hungary*, 1993, 1391.
5. Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, W.; Zhao, X.; Rajagopalan, K., *Catalysis Rev. – Science Engineering*, 1998, 40, 39.
6. Rheume, I.; Ritter, R. E., *ACS Symposium Series* 1988, 375, 146.
7. Blanton, J.; William, A., *U.S. Patent 4 243 556*, 1981.
8. Sigan, J. A.; Kelly, P. A.; Lane, W. S. ; Letzsch, W. S.; Powell, J. W. ; *AIChE* 1990.
9. Wang, J. A.; Chen, L. F.; Limas-Ballesteros, R.; Montoya, A.; Dominguez, J. M, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003, 194, 181.
10. Wang, Y.; Li, C., *Applied Surface Science* 2000, 161, 406.
11. Waqif, M.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Wang; Y., Morrow, B. A., *Applied Catalysis* 1991, 71, 319.
12. Briggs, D.; Seah, M.P. in *Practical Surface Analysis*; Ed. John Wiley & Sons, New York, 1996; Vol. 1, 2a. ed.
13. Cardoso, M. J. B. in *Caracterização de Catalisadores por XPS; 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, SP; Apostila Cytel/CNPq/UFSCar*; Eds. Cardoso, D., Jordão, M.H., Machado, F.; 2001, p. 170-200.
14. Iler, R. K in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons Ed., 1979; p. 12.
15. Byrne, J.W.; Speronello, B. K.; Leuenberger, E. L., *Oil & Gas Journal* 1984, Oct 15, 101.

XPS study of spent FCC catalyst regenerated under different conditions

Rodolfo E. Roncolatto^{1,2}, Mauri J. B. Cardoso¹, Henrique S. Cerqueira¹, Y. L. Lam¹ and M. Schmal^{2*}

¹ *Petrobras Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES)
Av. Jequitibá, 950, 21941-598 Rio de Janeiro, RJ, Brazil*

² *Federal University of Rio de Janeiro, PEQ/NUCAT/COPPE/UFRJ, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro*

The evolution of carbon (C) and nitrogen (N) in a spent (coked) FCC catalyst was investigated during regeneration. A commercial spent FCC catalyst from one refinery was submitted to calcination procedures with air and samples were collected at different temperatures and times. These were analyzed by XPS before and after milling to follow the variation of C and N contents in the surface. It was observed that both C and N are preferably located on the external FCC catalyst surface. For a total C amount of 1.3wt%, the C content on the surface is about 18.3wt%. The surface N present in coke is 1.4wt%, so that the calculated amount of N in the spent catalyst is 176 ppmw. During thermal treatments a simultaneous removal of C and N from the spent catalyst was observed. However, N evolution was slightly slower and completed at a higher temperature than C.

Keywords: FCC catalyst, regeneration, XPS, coke, carbon, nitrogen, NO_x.

1. Introduction

During fluid catalytic cracking (FCC) reactions, heavy molecules of gas oil are converted into smaller molecules in the range of LPG and gasoline, and coke is also formed. This coke is responsible for a temporary catalyst deactivation. In the regeneration step, the coke molecules are burnt in the presence of air, such that the catalyst becomes active again for the cracking reactions. During regeneration, besides carbon, sulfur and nitrogen compounds are also oxidized. Nitrogen compounds are partially transformed into N₂ and partially emitted in the form of toxic nitrogen oxides (NO_x), responsible for acid rain and O₃ formation in the atmosphere¹. The reduction of NO_x emission is desirable from the environmental point of view and the knowledge about C and N oxidation kinetics of commercial FCC spent catalyst is important.

* To whom correspondence should be addressed.

Previous studies of gaseous emissions from FCC units involved the classical temperature programmed oxidation (TPO) technique applied to spent FCC catalyst²⁻⁵; but also more sophisticated units that simulate the regenerator atmosphere⁶. In general, the analysis of gaseous products is made by gas chromatography, mass spectroscopy or combustion gas analyzers equipped with infrared, chemiluminescence or electrochemical sensors^{6,7}. Based on these studies, it was proposed that organic compounds containing nitrogen would be cracked and, through reaction with H₂O, would form HCN and NH₃. These reduced forms could then be further reduced to N₂ or oxidized to NO, which, in turn could be reduced to N₂ depending on the conditions. So, in units that operate in total combustion (excess of O₂ of 4-6 vol.%) and/or use a combustion promoter⁸, there is greater NO emission from the regenerator due to the ease of oxidation of NO precursors and due to the low amount of CO or C available as reducing agents. It is estimated that 70 to 90% of the total amount of nitrogen in coke is reduced to N₂ and 10 to 30 % is oxidized to NO, then to NO₂, in the atmosphere.^{9,10}

Another method to study the removal of different compounds contained in coke, is by following the variation of the chemical composition of the spent catalyst itself.^{1,5-7} Analysis of C amount, normally in the range of 1 wt%, is straightforward. In most of the cases it is measured with a C analyzer, based on total combustion. S and N analysis, due to very low concentration values (in the range of 50 to 500 ppm), are more complex. However in certain C-N-S analyzers, sample are burned in pure O₂ atmosphere, and N is detected by a thermal conductivity cell⁵ that can detect 50 ppm of N or above. Cheng *et al.*,¹ Zhao *et al.*⁵ and Barth *et al.*^{3,11} observed that during regeneration, the C amount decreased and the N content of the remaining coke increased and concluded that C and N species are oxidized sequentially. Dishman *et al.*⁶ however, observed that during the combustion, C and N are depleted from the catalyst surface at approximately the same rate.

Qian *et al.*¹² showed that through XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) technique one can quantify and characterize surface C and N species present on spent FCC catalyst. XPS showed itself to be a particularly interesting technique since in typical elemental analysis (CHN) the detection limit of N is 3000 ppm, which is much higher than the usual N concentration present in spent FCC catalyst (50-500 ppm). Previous studies using the XPS technique^{13,14}, observed similar results with chemical analysis for the total N

present in coke after solubilization and also characterized the N species present in the catalyst.

In the present work, catalyst regeneration (coke removal) was simulated by using different temperatures and time intervals. The monitoring of the regeneration of the spent catalyst was done using a detailed XPS study. The objective was to follow the relative evolution of C and N species as coke is being removed. A better knowledge of the reactions that led to or that accompanied NO_x formation in FCC units can contribute to the development of catalysts and additives that can minimize their emission to the atmosphere.

2. Experimental

The spent catalyst was sampled in one of PETROBRAS' resid FCC units, between the reaction and regeneration stages, after the stripper vessel. Its properties are given in table I. The coke nature of similar samples was characterized in detail elsewhere.¹⁵ When the catalyst was sampled, the unit was processing a resid from the crude distillation tower with 16.5 °API, containing 1800 ppm of basic N and 3000 ppm of total N. TPO (temperature programmed oxidation) was performed in a micromeritics auto chem 2910 equipment connected to a mass spectrometer Balzers Thermo Star 422 by a heated tube. About 300 mg of the samples were heated with a flow of 100 ml/min of 5% O₂ in He at a constant rate of 10 °C/min to 900 °C.

The spent FCC catalyst was submitted to a calcination process in porcelain crucibles in a muffle furnace in air. To study the temperature effect, spent catalyst samples in different crucibles were heated from room temperature at 10°C/min. As soon as the temperature reached 350, 450, 500, 550, 600, 650 and 700°C, or after 5 min at 700°C, a selected crucible was sampled. To study the calcination time effect, a certain number of samples were pre-heated at 10°C/min from room temperature to 200°C and transferred to the muffle furnace pre-stabilized at 700°C; samples were taken after 0, 3, 6, 9, 12, 15 and 18 minutes. The time of 0 minutes was taken as when the muffle re-stabilized to 700°C.

Table I

Physical properties and chemical composition of the spent FCC catalyst.

Aparent density	0.86 g/ml
Average particle size	73.7 μm
Specific area	110 m^2/g
Mesopores area	35 m^2/g
Micropore volume	0.035 ml/g
Relative crystallinity	18.9 %
Chemical composition (wt)	
Na_2O	0.68 %
RE_2O_3	2.87 %
Al_2O_3	37.8 %
SiO_2	56.5 %
Fe_2O_3	0.72 %
V	4442 ppm
Ni	4464 ppm
C	1.30 %
S	370 ppm

RE: rare earth.

Elemental analyses to determine the total amount of C of the coke in the catalyst samples were done by the combustion method using a LECO 244 analyzer. XPS analyses were done in a Escalab Mk II spectrometer to determine the composition of the catalyst in the last surface layers (about 50 Å deep, on a no flat and rough surface particles). Data acquisition was done on photons exiting the samples with energy equal to 1486.6 eV from the $K\alpha$ transition of the Al anode operated at 10 kV and 10 mA. The passage energy of the hemispheric analyzer was maintained at 50 eV. A general *spectrum* was obtained and high resolution *spectra* in the region of each element studied. The elements O, C, Al, Si and N were analyzed using the lines O 1s, C 1s, Al 2p, Si 2s and N 1s. From the high

resolution *spectra* were determined: peak area, line width and binding energy of each one of the photoelectron peaks. Binding energies were corrected by the line Al 2p, with binding energy fixed at 74.5 eV. Quantitative analyses were done after subtraction of the base line using the Shirley method and area normalization of the studied lines through correction of the mean free path of the photoelectrons ($KE^{1/2}$), the transmission function of the spectrometer ($KE^{-1/2}$) and the cross section calculated by Scofield. Superficial atomic composition (at%) were determined and the results converted to weight percentage (wt%) and mass ratios between the elements.^{12, 16}

C and N species were frequently observed by XPS as present on the surface of the catalysts, even after complete regeneration and also in fresh samples. These adventitious C and residual N species could be attributed to impurities adsorbed from the atmosphere or internal chamber of the equipment or irreversibly adsorbed carbon. Due to this, the XPS results were presented considering that the actual concentrations for C and N correspond to the differences of C and N concentrations between a specific calcination temperature (or time) and that at final condition (700°C for 5 min when varying temperature and 700°C for 18 min when varying time interval).

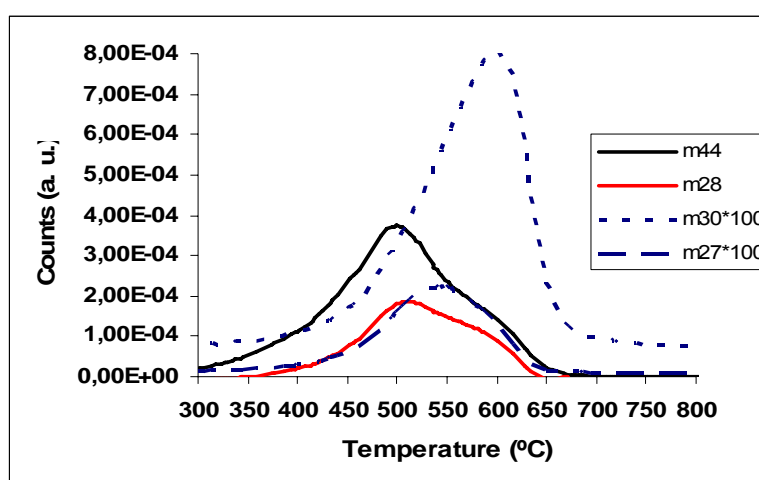
The catalysts were analyzed in two forms: i) as such, in the micro sphere format (average particle size of 80 μm), without any pre-treatment, preserving their original characteristics; and ii) after milling in mixer-mill (average particle size of 22 μm).

3. Results and Discussion

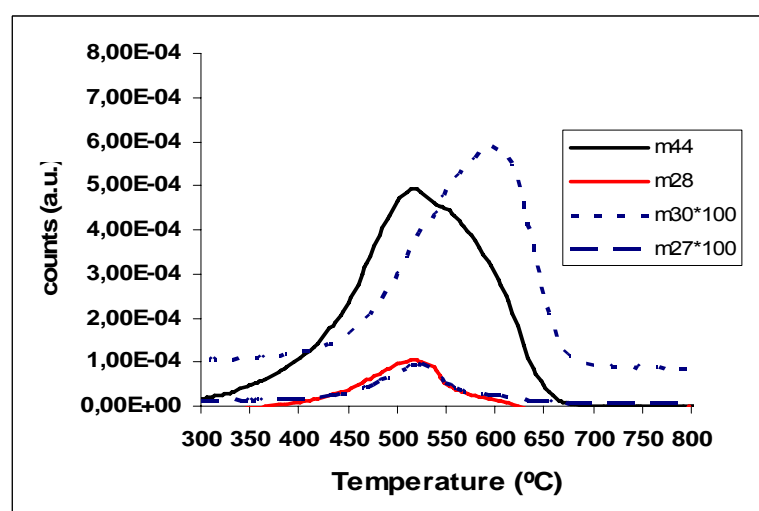
Preliminary results were obtained by submitting the commercial spent FCC catalyst sample to the classical TPO method. The experiment was done with the sample “as such” and after physical mixture with 3wt% of a platinum based combustion promoter (figure 1). Although it was not possible to quantify separately all the nitrogen oxide species, since the mass 28 corresponds to both N_2 and CO, and the mass 44 corresponds to both N_2O and CO_2 , it can be clearly observed that in the presence of combustion promoter, there is a shift of the NO peak to the lower temperature range. This could be attributed to the inhibition of the reaction $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$ when the combustion promoter was added. Furthermore, the ratio between the signals corresponding to masses 28 and 44 drops from 0.52 to 0.17 with the addition of the promoter.

Figure 2 illustrates the complete XPS *spectrum* of the original spent catalyst, where the elements are identified with their respective binding energies. Figure 3 shows the N1s *spectra* of the original sample and that after being treated at 700° C.

In order to have partially regenerated samples for the XPS study, the spent catalyst was submitted to different thermal treatments. Its structural and textural properties remained similar or presented small differences (table II). Therefore, it is possible to assume that the surface concentration variations are mainly due to coke removal.



(A)



(B)

Figure 1. TPO results of the (A) original sample and (B) with 3wt% combustion promoter.

Table III shows the characteristics of the catalyst after different treatments varying the regeneration temperature. Some catalysts were also analyzed after have being milled, to help in identifying the relative position of C and N species in the catalyst. To complete the balance of the surface composition to 100%, oxygen was also counted.

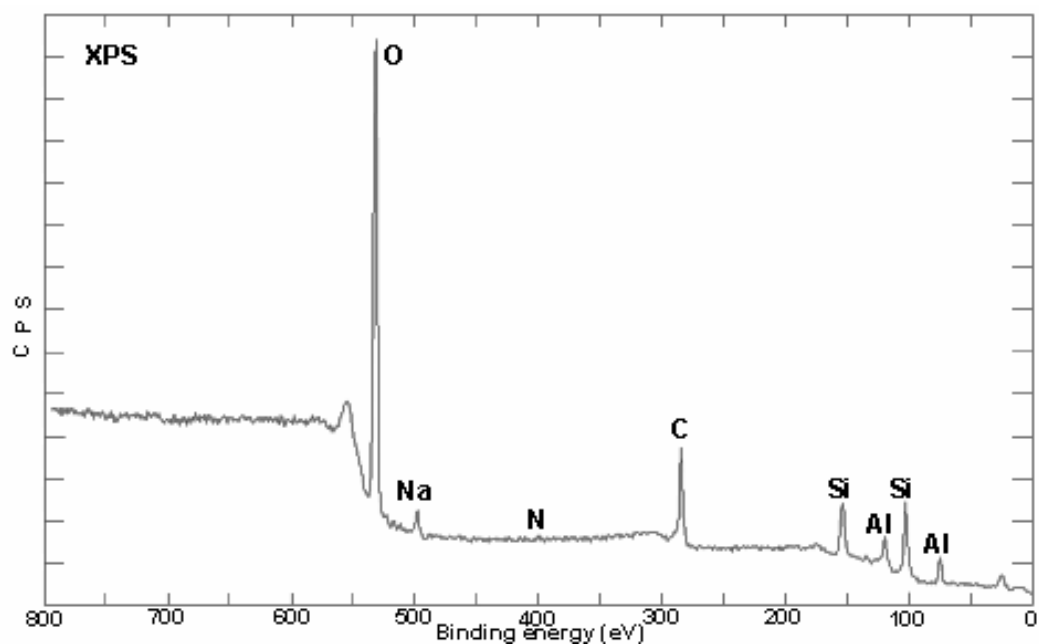


Figure 2. Complete XPS *spectrum* of the original spent catalyst

Table II

Structural and textural properties of initial spent catalyst and after the most severe treatments.

Properties of samples	Initial spent catalyst	Cat. treated 700°C/5min Temperature variation	Cat. treated 700°C/18min Time variation
Crystallinity (%Y)	23	20	24
Unit cell size (Å)	24,27	24,23	24,29
Surface area (m ² /g)	111	128	124
Micropore vol (ml/min)	0,042	0,047	0,045
Meso pore area (m ² /g)	21	27	26

Table III

Bulk and surface chemical composition (wt%) before and after thermal treatment at different temperatures in the form of micro sphere and after milling.

Form	Temp (°C)	C total	C surface	Al surface	Si surface	N surface
Micro sphere	Initial	1.26	18.3	6.6	19.0	0.26
Micro sphere	350	1.24	13.4	7.8	21.8	0.30
Micro sphere	450	1.20	11.3	10.0	24.1	0.18
Micro sphere	500	0.81	3.7	12.0	25.6	0.19
Micro sphere	550	0.57	0.4	12.9	30.3	0.04
Micro sphere	600	0.22	1.3	8.6	24.4	0.08
Micro sphere	650	0.04	1.5	7.1	24.0	0.04
Micro sphere	700	0.02	0.4	7.5	21.6	0.04
Micro sphere	700/5 [#]	0.02	0	9.8	27.0	0
Milled	Initial	1.26	2.1	7.9	21.3	0.07
Milled	350	1.24	2.4	8.3	21.3	0.13
Milled	550	0.57	0.6	7.6	20.2	0.02
Milled	700/5 [#]	0.02	0	7.1	21.5	0

[#] Sample obtained after 5 min at 700°C.

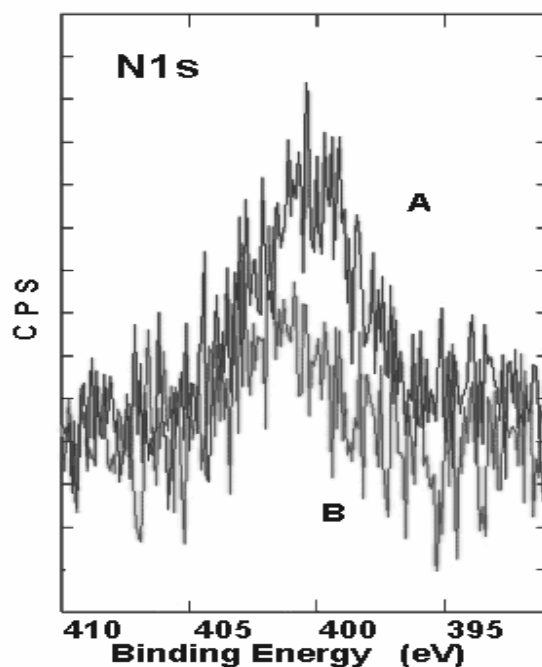


Figure 3. XPS spectra of N1s of the (A) original sample and (B) after being treated at 700°C.

Carbon is concentrated preferentially on the surface of the catalyst in the form of micro sphere. This can be deduced by comparing the amount of total C of the initial sample (1.26%) to that from the surface (18.3%). The same conclusion was obtained by the milling of the catalyst particles. C surface concentrations of the micro spheres of the original and sample calcined to 350°C are about 13-18% but fall to 2-3% for milled samples. Surface C concentration is reduced with milling because the inner surface of the particle (poorer in C) gets exposed, however, the C surface concentration is still higher than the bulk C amount of the catalyst. So it is suggested that with the catalyst milling occurs fissures preferentially in the places where macro pore exist and exposition of internal faces together with non milled external faces so that the new exposed surface continues richer in C than the particle as a whole. For samples calcined at 550 and 700 °C, when practically no C remains, surface C is similar in both cases.

Nitrogen is also concentrated on the surface; with milling, its concentration on the surface tends to reduce, for the initial sample and catalyst sample treated at 350°C, from about 0.26 or 0.30% to around 0.07 or 0.13%, respectively, for milled samples. For samples obtained after calcinations at 550 and 700°C, when practically no C or N remains, the difference in surface N is less pronounced.

As the N to C ratio, for the original ($N/C = 0.014$) and catalyst sampled at 350°C ($N/C = 0.022$), are respectively increased to $N/C=0.033$ and to $N/C=0.054$ after milling, it is suggested that N is located in more internal positions in the particle than is C. This observation seems to agree with Yaluris *et al.*⁴ who speculated that N compounds are located under C species, being covered by carbonaceous deposits.

Taking into account the surface ratio of $N/C = 0.014$ which is that of the spent original catalyst, it was obtained that the amount of N in coke is about 1.4%. As the total amount of C in the original spent catalyst is 1.26%, it can be calculated that the total N in the catalyst is 176 ppm. Considering that the total N in feed was 3000 ppm, and that in the FCC unit, the catalyst to oil ratio is 7 and noting that the regenerated catalyst practically do not possess N, it is estimated that a maximum of 430 ppm of N could go on to the coke. It can be concluded, in this case, that approximately 41% of N present in feed goes to coke¹³. This value is a little lower but of the same order of magnitude as the percentage of basic N in relation to total N in feed (60%). That N would be preferentially adsorbed in the catalyst in the form of coke¹⁷.

The increase in the calcination temperature resulted in a simultaneous removal of C and N from the catalyst (figure 4). However, complete elimination of N from the surface was only recorded at a higher temperature as compared to C removal. When about half of total C was still present ($C_{\text{total}} = 0.57\%$ at 550°C), surface C concentration is practically null. This suggests that species present on the external surface of the catalyst microspheres were first removed. Yet some C was also located in the interior of the microsphere, and not detected by the XPS technique.

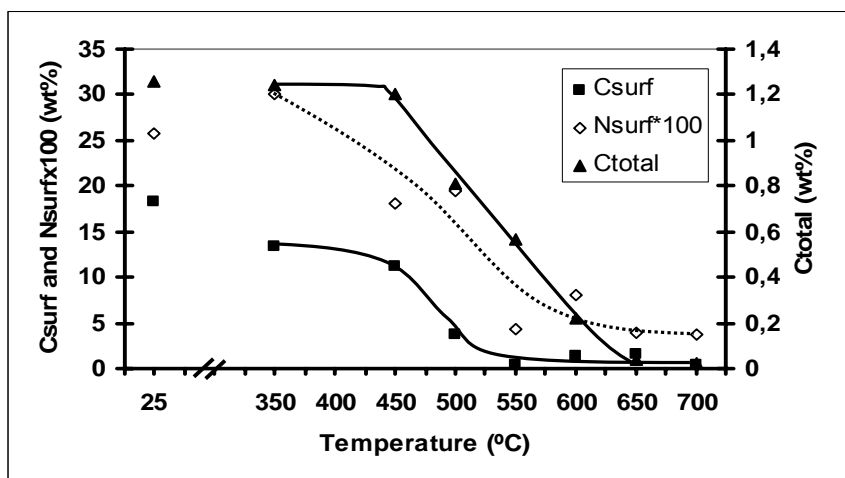


Figure 4. Variation of concentrations of total C and surface C and N of the catalyst with temperature.

A new set of samples was prepared, varying the regeneration time. In this procedure, crucibles containing the spent catalyst were maintained in the muffle furnace at 700°C , for different time intervals. Table IV shows the characteristics of the spent catalyst, in the original state and after the thermal treatment. Catalyst sampled with 0, 9 and 18 minutes was also analyzed after having been milled.

Table IV

Bulk and surface chemical composition (wt%) of catalysts after thermal treatment at 700 °C for different time intervals in the form of micro sphere and after milling

Form	Time (min)	C total	C surface	Al surface	Si surface	N surface
Micro sphere	0	0.99	8.0	9.5	32.2	0.16
Micro sphere	3	0.68	9.4	6.8	22.2	0.14
Micro sphere	6	0.65	7.2	9.6	26.4	0.11
Micro sphere	9	0.43	8.8	10.2	25.4	0.09
Micro sphere	12	0.23	4.7	6.8	23.7	0.02
Micro sphere	15	0.19	4.3	9.7	26.8	0.02
Micro sphere	18	0.02	0	11.8	28.6	0
Milled	0	0.99	2.4	6.9	20.9	0.08
Milled	9	0.43	1.4	7.7	21.6	0.06
Milled	18	0.02	0	8.0	22.1	0

Another confirmation that coke is preferentially located on the surface comes from the fact that surface C and N concentrations show some reduction with milling. The surface N to C ratio is increased from 0.020 (original spent catalyst) and 0.010 (after 9 minutes treatment) to 0.033 and 0.043, respectively with milling, suggesting once more that N compounds are located more in the interior of the particle than C.

Similar to what was observed in the temperature effect, with increasing regeneration time (figure 5) simultaneous removal of C and N from the catalyst also occurs. Furthermore, N content seems to stabilize after a longer time interval than C. It was also observed that with the increase of calcination time surface concentrations seems to stabilize first than the total C, suggesting that surface species are removed first.

In both type of tests above, it was clear that C and N from a spent FCC catalyst are removed simultaneously during regeneration in a muffle furnace. Figure 6 shows the surface C and N concentrations in relation to the degree of advancement of total C removal for all the data collected. Similar results were obtained by Dishman *et al.*,⁶ that followed the catalyst composition during its regeneration at 700 °C.

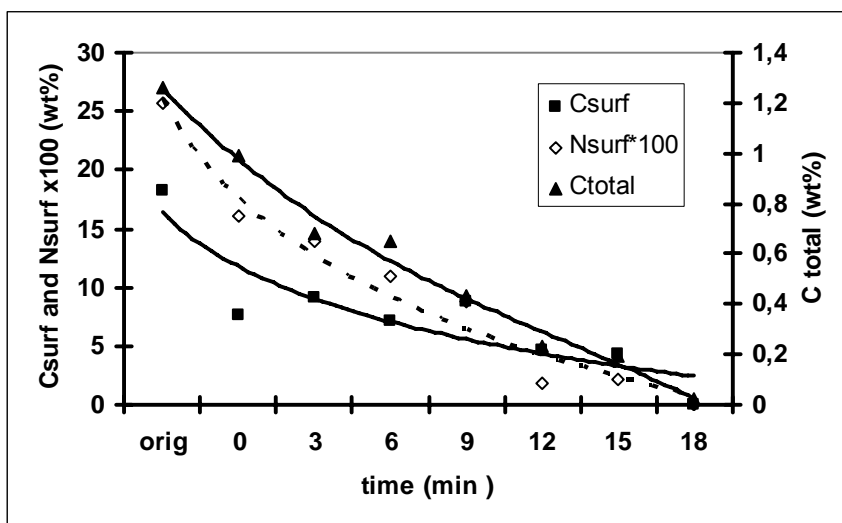


Figure 5. Variation of concentrations of total C and surface C and N of the catalyst with time.

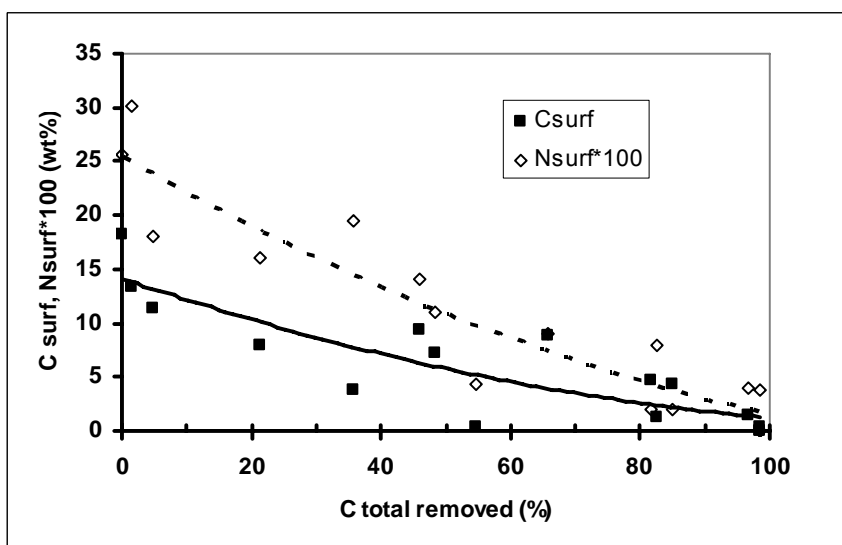


Figure 6. C and N surface concentrations as a function of total C removal.

However, other authors who followed the spent catalyst composition^{1,7} or the gases liberated with combustion^{3,4} proposed that C and N species were oxidized sequentially from the catalyst. Cheng *et al.*¹ and Barth *et al.*³ observed that during regeneration, C amount decreased and the N content of the remaining coke increased. Using TPO coupled with an infrared gas analyzer or mass spectrometer, Barth *et al.*³ and Yaluris and Petersin⁴

started to observe C species at about 450°C and N species at about 550°C. Evolution of compounds of both C and N finished at 800°C. N was detected mainly in the form of HCN, in the absence of a combustion promoter, and mainly as NO, in the presence of a combustion promoter. As the maximum of N species concentration was detected at a higher temperature (~ 70°C higher) than the oxidized C compounds, they suggested that N compounds of coke are covered by carbonaceous deposits and that these are liberated to the gas phase when the covering C layer is removed by oxidation.

The results presented in this work, obtained from a spent FCC catalyst sampled from a commercial resid FCC unit, indicate that the best manner to describe this process during regeneration of the FCC catalyst is that C and N are removed simultaneously and not in series, with N being removed in a slightly slower rate than C. Hence, N is either completely removed at a higher temperature or it takes more time to be liberated than C.

These results further suggest that the N removed after finishing surface C, has more chance to be emitted in the form of NO_x, once there would not be appreciable amounts of surface C, classic reducing agent, for transformation of NO_x to N₂. In this way, an increase of the N burning rate would contribute for a lower NO_x emission in FCC units. A possible method was demonstrated by Zhao *et al.*¹⁸ who impregnated Na, Ca and Fe in a model char containing 88.1% C, 4.1% H and 7.6% N. They showed that during char combustion the elements Na and Fe, in spite of increasing the amount of NO_x formed, reduced the NO_x evolution temperature, therefore having more chances to be reduced by C or CO.

4. CONCLUSIONS

Surface analysis by XPS showed that carbon (C) and nitrogen (N) on spent catalyst were located preferentially on the surface of the micro spheres of the catalyst. For a total C amount of 1.26 wt%, the C on the surface is about 18.3 wt%. The calculated amount of N in the catalyst is 176 ppm.

During thermal treatments in the presence of air it was observed that C and N were removed from the surface of spent catalyst simultaneously, with N removal finished at higher temperature or after a higher time interval than C. It is suggested that an increase

of the N burning rate in relation to the C would contribute for a lower NO_x emission in FCC units.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Vicente Fornés Seguí from Instituto de Tecnología Química UPV/CSIC for the TPO analysis and discussions.

References

- (1) Cheng, W.-C.; Kim, G.; Peters, A.; Zhao, X.; Rajagopalan, K.; Ziebarth, M.S.; Pereira, C.J., Environmental fluid catalytic cracking technology *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40*, 39.
- (2) Davey, S.W., Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology in *European Ref. Tech. Conference, Petroleum Technology Quarterly* 1-12.
- (3) Barth, J.-O.; Jentys, A.; Lercher, J.A. Towards understanding the genesis and removal of NO_x in FCC regenerators. Proceedings 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 2003; Institute of Petroleum, London, Vol. 3, p. 445.
- (4) Yaluris, G.; Petersin, A. in J.G. Reynolds and M.R. Klan (eds), *Designing transportation fuels for cleaners environment*, Philadelphia, Taylor & Francis, **1999**, p.151-164.
- (5) Zhao, X.; Peters, A.W.; Weatherbee, G.D., Nitrogen chemistry and NO_x control in a FCC regenerator, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4535.
- (6) K.L Dishman, P.K. Doolin and L.D. Tullock, Emissions in fluid catalytic cracking regeneration, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4631.
- (7) Efthimiadis, E. A.; Iliopoulou, E. F.; Lappas, A. A.; Iatridis, D. K.; Vasalos, I. A., NO Reduction studies in the FCC process. Evaluation of NO reduction additives for FCCU in bench- and pilot plant-scale reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5401.
- (8) Carvalho, M.C.N.A.; Morgado, E.C., Jr.; Cerqueira, H.S.; Resende, N.S.; Schmal, M. Behavior of fresh and deactivated combustion promoter additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3133.

- (9) Peters, A.W.; Weatherbee, G.D.; Zhao, X., Origin of NO_x in the FCCU regenerator, *Fuel Reformulation* **1995**, 5, 45.
- (10) Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F., Márquez, F. (1997), Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units. *Journal of Catalysis* **1997**, 170, 140-149.
- (11) Barth, J.-O.; Jentys, A.; Lercher, J.A. Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3097.
- (12) Qian, K., Tomczak, C.D.; Rakiewicz, E.F.; Harding, R.H.; Yaluris, G., Cheng, W.-C., Zhao, X.; Peters, A.W., Coke formation in the fluid catalytic cracking process by combined analytical techniques, *Energy & Fuels* **1997**, 11, 596.
- (13) Cardoso, M. J. B., Cerqueira, H. S., Roncolatto, R. E. in *Proceedings 12^o Congr. Bras. Catalise*, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil, **2003**.
- (14) Roncolatto, R. E., Matos, E. B., Cardoso, M. J. B., Cerqueira, H. S., Acompanhamento da Remoção de Carbono e Nitrogênio durante Regeneração de Catalisador de FCC in *Proceedings XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ 2004*; Curitiba, Paraná, Brasil; 26 - 29 de September **2004**.
- (15) Cerqueira, H.S.; Sievers, C; Joly, G.; Magnoux, P; Lercher, J.A. Multitechnique characterization of coke produced during commercial resid FCC operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2069.
- (16) Briggs, D.; Seah, M.P., "*Practical Surface Analysis*"; 2a. ed., Vol. 1, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- (17) Fu, C-M.; Schaffer, A. M., Effect of nitrogen compounds on cracking catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* **1985**, 24, 68.
- (18) Zhao, Z.; Li, W.; Qiu, J.; Li, B., Effect of Na, Ca and Fe on the evolution of nitrogen species during pyrolysis and combustion of model chars, *Fuel* **2003**, 82, 1839.

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](#)