



**COPPE/UFRJ**

REMOÇÃO DE  $SO_x$  E  $NO_x$  NAS UNIDADES DE FCC: USO DE ADITIVOS A  
BASE DE ESPINÉLIOS DE COBRE E MANGANÊS.

Ivone Sampaio Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro

Maio de 2009

REMOÇÃO DE SO<sub>x</sub> E NO<sub>x</sub> NAS UNIDADES DE FCC: USO DE ADITIVOS A  
BASE DE ESPINÉLIOS DE COBRE E MANGANÊS

Ivone Sampaio Pereira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Cristiane Assumpção Henriques., D. Sc.

---

Dr. Fabio Bellot Noronha D. Sc.

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Pereira, Ivone Sampaio

Remoção de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  nas unidades de FCC: uso de aditivos a base de espinelos de cobre e manganês/ Ivone Sampaio Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XV, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 89-93.

1. Aditivos para a Remoção de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  2. Hidrotalcitas 3. Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus avós que me proporcionaram os alicerces necessários ao prosseguimento desta jornada, sem os quais seria impossível continuar.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível, pela riqueza de discussões que sempre resultaram em novas idéias e perspectivas na pesquisa.

À minha orientadora Cristiane Assumpção Henriques, por me mostrar o caminho para a elaboração deste trabalho, pela excelente orientação, conselhos e apoio.

À Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, pelas discussões que ajudaram em muito o desenvolvimento deste trabalho, pela preciosa ajuda na realização dos experimentos e pelo companheirismo e amizade.

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

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

À minha mãe, pelo colo nos momentos difíceis.

Aos meus avós, Antonio Wilberto Sampaio e Ivone Sampaio, em memória, pelo carinho, educação e caráter que contribuíram na minha formação. “Combati o bom combate, completei a carreira, guardei a fé” (II Tm 4:7).

Aos meus amigos Aline Melissa, Carolina Araújo, Daniele Pereira, Kelly Cristina, e Marcos Farinha por disponibilizarem seu tempo, sua alegria, sua paciência, seus conselhos, sua compreensão e seu afeto.

Aos novos amigos: Adit Miranda, Bianca Lira, Leandro Sousa, Priscila Mululo e Rodrigo Costa pela força nos momentos de tensão.

Ao meu namorado, Riccardo, que entrou em minha vida quando eu menos esperava e mais precisava. Por todo amor, atenção e carinho nos momentos difíceis e por toda felicidade que vivemos juntos e que ainda viveremos mais, muito mais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Deus por ter concluído mais uma etapa.

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

## REMOÇÃO DE SO<sub>x</sub> E NO<sub>x</sub> NAS UNIDADES DE FCC: USO DE ADITIVOS A BASE DE ESPINÉLIOS DE COBRE E MANGANÊS

Ivone Sampaio Pereira

Maio/2009

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

As refinarias de petróleo são responsáveis por cerca de 17% do SO<sub>x</sub> e de 22% do NO<sub>x</sub> emitidos na atmosfera. Estudos anteriores mostraram que compostos do tipo hidrotalcitas (HTLCs) são efetivos na remoção de SO<sub>x</sub> e do NO<sub>x</sub>. Neste trabalho diferentes óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita parcialmente substituídos por cobre e/ou manganês foram avaliados na remoção de SO<sub>x</sub> sendo que a amostra contendo cobre e manganês, CuMn/HTLC, apresentou o melhor desempenho em DeSO<sub>x</sub>. Resultados de DRX indicaram que após a etapa de adsorção oxidativa houve um decréscimo da fase MgO-periclásio e a formação de MgSO<sub>4</sub>, sugerindo que o SO<sub>x</sub> é preferencialmente adsorvido na fase MgO-periclásio. Estes mesmos materiais também foram avaliados na remoção de NO<sub>x</sub>, dentre estes destacaram-se aqueles contendo Cu e Mn na sua composição. Os difratogramas após a simulação do regenerador indicam que os sítios ativos para esta remoção podem estar relacionados ao cobre. Apesar da CuMn/HTLC ter apresentado a melhor performance em ambas as avaliações, o aditivo contendo cobre foi o único capaz de preservar suas propriedades DeNO<sub>x</sub> e DeSO<sub>x</sub>, se mostrando efetivo para a remoção simultânea.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

REMOVAL OF SO<sub>x</sub> AND NO<sub>x</sub> FROM FCC: EVALUATION OF MAGNESIUM  
ALUMINATE SPINEL CONTAINING COPPER AND MANGANESE

Ivone Sampaio Pereira

May/2009

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva  
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

Oil refineries account for about 17% SO<sub>x</sub> and 22% NO<sub>x</sub> emitted into the atmosphere. Previous studies showed that hydrotalcite like-compounds (HTLCs) are effective for the SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> removal. In this study, several mixed oxides derived from HTLCs and partially replaced by copper and / or manganese were evaluated for SO<sub>x</sub> removal. The sample containing copper and manganese presented the best performance. XRD analyses of all samples after reaction showed the decrease of periclase phase and formation of MgSO<sub>4</sub>, suggesting that SO<sub>2</sub> is preferentially adsorbed on the MgO phase. These same materials were also evaluated in the removal of NO<sub>x</sub>, where the sample containing copper and manganese in their composition was highlighted. The diffraction patterns after the simulation indicate that the active sites in this removal may be related to copper. Despite the fact that CuMn/HTLC has presented the best performance in both evaluations, the sample containing copper was the only one capable of preserving their properties (DeNO<sub>x</sub> and DeSO<sub>x</sub>) for simultaneous removal.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	01
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
2.1.	O Processo de Craqueamento .....	05
2.2.	Descrição Geral do Processo .....	06
2.3.	Catalisadores de FCC .....	08
2.3.1.	As Faujasitas ou Zeólitas Y .....	09
2.3.2.	A Matriz .....	11
2.4.	Controle das Emissões dos Óxidos de Enxofre .....	11
2.4.1.	Reações Envolvidas na Transferência dos Óxidos de Enxofre .....	12
2.4.2.	Desenvolvimento dos Aditivos DeSO <sub>x</sub> .....	14
2.5.	Controle das Emissões dos Óxidos de Nitrogênio .....	30
2.5.1.	Mecanismo de Formação dos Óxidos de Nitrogênio .....	31
2.5.2.	Desenvolvimento dos Aditivos DeNO <sub>x</sub> .....	31
2.6.	Controle Simultâneo das Emissões dos Óxidos de Enxofre e Nitrogênio ..	34
2.7.	Compostos do Tipo Hidrotalcita .....	40
2.7.1.	Métodos de Preparação de Compostos do Tipo Hidrotalcita .....	44
2.7.2.	Decomposição Térmica .....	46
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	48
3.1.	Preparação dos Catalisadores .....	48
3.1.1.	Síntese dos Compostos do Tipo Hidrotalcita (HTLCs) .....	48
3.1.2.	Obtenção dos Óxidos Mistos .....	49
3.2.	Caracterização Química, Físico-química e Textural .....	49
3.2.1.	Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	49
3.2.2.	Difração de Raios-X (DRX) .....	49

3.2.3. Análise Textural .....	50
3.2.4. Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) ....	50
3.2.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (UV-vis DRS) .....	51
3.2.6. Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	51
3.3. Testes de Avaliação do Desempenho Catalítico .....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
4.1. Caracterização Físico-química dos Compostos Tipo Hidrotalcita Precursores .....	55
4.1.1. Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	55
4.1.2. Difratomia de Raios-X (DRX) .....	56
4.1.3. Análise Termogravimétrica .....	57
4.1.4. Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	62
4.1.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) .....	64
4.2. Caracterização Físico-química dos Compostos Tipo Hidrotalcita Após o Tratamento Térmico .....	65
4.2.1. Difratomia de Raios-X (DRX) .....	65
4.2.2. Análise Textural .....	67
4.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) .....	68
4.3. Testes de Avaliação do Desempenho Catalítico .....	69
4.3.1. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	70
4.3.2. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo NO e CO .....	74
4.3.3. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO e CO .....	77
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	87

6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
----	----------------------------------	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema básico do modelo PAC <sup>RC</sup> de um conversor de uma unidade de craqueamento catalítico desenvolvido e patentado pela PETROBRAS (PATRÍCIO JUNIOR, 2004) .....	06
Figura 2.2: Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico .....	08
Figura 2.3: Composição média dos materiais constituintes de um catalisador de FCC (PEREIRA, 2007) .....	09
Figura 2.4 : Estrutura da zeólita Y (GUINET & RIBEIRO, 2004) .....	09
Figura 2.5: Faixas de temperatura para a redução dos sulfatos sob atmosfera de hidrogênio (A) e para a decomposição sob vácuo (B) (WAQIF <i>et al.</i> , 1991) .....	17
Figura 2.6: Esquema reacional proposto por WANG <i>et al.</i> (1999), onde: (□) vacância de oxigênio; (M) íon Al <sup>3+</sup> ou Mg <sup>2+</sup> ; (⊙) oxigênio adsorvido .....	23
Figura 2.7: Mecanismo de adsorção oxidativa de SO <sub>2</sub> e redução do sulfato no catalisador MgAl <sub>2-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>4</sub> (WANG <i>et al.</i> , 1999) .....	24
Figura 2.8: Capacidade de adsorção de SO <sub>2</sub> , área superficial e basicidade em função da fração molar de alumina (WANG <i>et al.</i> , 2003) .....	27
Figura 2.9: Isoterma de adsorção de SO <sub>2</sub> para as amostras de cobre, magnésio e alumínio (PERATHONER & CENTI, 2007) .....	28
Figura 2.10: Esquema dos possíveis mecanismos envolvidos na remoção de SO <sub>2</sub> segundo PERATHONER & CENTI (2007) .....	28
Figura 2.11: Atividade das amostra Co-AlHT (Co/Al=2,2) e Co-ZSM-5 em função da temperatura (ARMOR <i>et al.</i> , 1996) .....	32
Figura 2.12: Evolução dinâmica da conversão de NO <sub>x</sub> durante os setes ciclos a 100° C da amostra 1% V-Co/Mg/Al-HT (PALOMARES <i>et al.</i> , 2008) .....	34
Figura 2.13: Perfil das reações de decomposição de NO (■) e da remoção de SO <sub>2</sub> (●) a 750° C (CORMA <i>et al.</i> , 1997) .....	35
Figura 2.14: Conversão de NO utilizando 300-400 ppm de NO a 750° C (PALOMARES <i>et al.</i> , 1999) .....	36
Figura 2.15: Conversão de SO <sub>x</sub> empregando corrente contendo 1400 ppm de SO <sub>2</sub> , 3% O <sub>2</sub> a 750° C (PALOMARES <i>et al.</i> , 1999) .....	37
Figura 2.16: Conversão de NO em função da temperatura (WEN <i>et al.</i> , 2002a) ...	38

Figura 2.17: Isoterma de adsorção de SO <sub>x</sub> a 720° C (WEN <i>et al.</i> , 2002a) .....	39
Figura 2.18: Representação esquemática da unidade octaédrica (GOH <i>et al.</i> , 2008) .....	42
Figura 2.19: Representação esquemática da estrutura do LDH (GOH <i>et al.</i> , 2008) .....	42
Figura 2.20: Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI & VALIM, 1998) .....	43
Figura 3.1: Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica .....	52
Figura 3.2: Representação esquemática de todas as etapas envolvidas nos testes de desempenho catalítico .....	53
Figura 4.1: Difractogramas de raios-X das amostras HTLC, Cu/HTLC, Mn/HTLC, CuMn/HTLC, onde os símbolos (#) e (*) correspondem à fase hidrotalcita e bayerita, respectivamente .....	56
Figura 4.2: Termograma relativo à análise da amostra HTLC (A) e Perfil de DTG da HTLC (B) .....	58
Figura 4.3: Termograma relativo à análise da amostra bayerita (Al(OH) <sub>3</sub> ) (A) e Perfil de DTG da fase bayerita (B) .....	58
Figura 4.4: Termograma relativo à análise da amostra Cu/HTLC (A) e Perfil de DTG da Cu/HTLC (B) .....	59
Figura 4.5: Termograma relativo à análise da amostra Mn/HTLC (A) e Perfil de DTG da Mn/HTLC (B) .....	60
Figura 4.6: Termograma relativo à análise da amostra CuMn/HTLC (A) e Perfil de DTG da CuMn/HTLC (B) .....	61
Figura 4.7: Perfis de TPR dos precursores HTLC, Cu/HTLC, Mn/HTLC e CuMn/HTLC .....	63
Figura 4.8: Espectro na região do UV-visível das amostras precursoras .....	65
Figura 4.9: Difractograma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750°C. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (+) espinélio de Mg e Al; (*) espinélio de Mg, Mn e Al .....	66
Figura 4.10: Espectro na região do UV-visível das amostras após tratamento sob fluxo de ar a 750° C .....	68
Figura 4.11: Espectro na região do UV-visível da amostra Cu/HTLC antes e após o tratamento térmico a 750° C .....	69
Figura 4.12: (A) Difractogramas de raios-X das amostras após tratamento térmico	

sob fluxo de ar seco a 750 °C e (B) Difratoformas de raios-X das amostras após a etapa de adsorção oxidativa sob fluxo de 1630 ppm de SO <sub>2</sub> e 1,6% O <sub>2</sub> em He. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (+) espinélio de Mg e Al; (*) espinélio de Mg, Mn e Al; (§) MgSO <sub>4</sub> ; (■) Mg(Cu,Mn,Al)O-periclásio .....	72
Figura 4.13: Perfil de conversão de NO para a amostra Cu/HTLC .....	74
Figura 4.14: Perfil da conversão de NO para a amostra Mn/HTLC .....	75
Figura 4.15: Perfil de conversão de NO para a amostra CuMn/HTLC .....	75
Figura 4.16: (A) Difratoforma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750 °C e (B) Difratoforma de raios-X das amostras após a etapa representativa do regenerador sob fluxo de 2630 ppm de NO e 5% CO em He. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (+) espinélio de Mg e Al; (*) espinélio de Mg, Mn e Al; (●) espinélio de Cu e Al .....	77
Figura 4.17: Perfil de conversão de NO e seletividade aos produtos formados para a amostra Cu/HTLC .....	78
Figura 4.18: Perfil de conversão de NO e seletividade aos produtos formados para a amostra Mn/HTLC .....	79
Figura 4.19: Perfil de conversão e seletividade aos produtos formados para a amostra CuMn/HTLC .....	79
Figura 4.20: (A) Difratoforma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750 °C e (B) Difratoforma da amostra CuMn/HTLC após a etapa representativa do regenerador sob fluxo de 2630 ppm de NO, 5% CO, 1630 ppm de SO <sub>2</sub> e 1,6% O <sub>2</sub> em He. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (+) espinélio de Mg e Al; (*) espinélio de Mg, Mn e Al; (●) espinélio de Cu e Al; (□) CuSO <sub>4</sub> ; (§) MgSO <sub>4</sub> .....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Limites estabelecidos por lei no Brasil para emissão de SO <sub>x</sub> e NO <sub>x</sub> em unidades de FCC .....	02
Tabela 2.1: Resultados da adsorção e liberação de enxofre nos ciclos de reação-regeneração da amostra CeO <sub>2</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Bhattacharyya <i>et al.</i> , 1988) .....	16
Tabela 2.2: Análise Termogravimétrica (YOO <i>et al.</i> , 1992a) .....	18
Tabela 2.3: Capacidade de adsorção de SO <sub>x</sub> dos diversos catalisadores com diferentes teores de cobre (CORMA <i>et al.</i> , 1994) .....	20
Tabela 2.4: Propriedades dos catalisadores, desempenho dos catalisadores nos testes de TPR e ATG (KIM & JUSKELIS, 1996) .....	21
Tabela 2.5: Atividades De-SO <sub>2</sub> dos 10 ciclos de adsorção e redução das espécies de enxofre formadas nos diferentes espinélios de magnésio e alumínio (WANG <i>et al.</i> , 2003) .....	25
Tabela 2.6: Dados da adsorção oxidativa e redução das espécies de enxofre formada nos diferentes catalisadores obtidos, utilizando análise termogravimétrica (WANG <i>et al.</i> , 2003) .....	26
Tabela 2.7: Efeito da razão Co/Al na decomposição utilizando um catalisador de Co em hidrotalcita calcinado a 500° C (ARMOR <i>et al.</i> 1996) .....	32
Tabela 2.8: Conversão de CO e NO sob diferentes condições reacionais (WEN <i>et al.</i> , 2002b) .....	33
Tabela 2.9: Combinações de cátions divalentes com cátions trivalentes que produzem HDLs (CREPALDI & VALIM, 1997) .....	41
Tabela 2.10: Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados (CREPALDI & VALIM, 1998) ...	43
Tabela 4.1: Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita precursores .....	55
Tabela 4.2: Tamanho do cristalito das amostras precursoras.....	57
Tabela 4.3: Análise termogravimétrica das amostras hidrotalcitas precursoras.....	62
Tabela 4.4: Grau de redução das amostras precursoras .....	64
Tabela 4.5: Tamanho do cristalito das amostras após tratamento térmico a 750° C	67
Tabela 4.6: Análise textural dos compostos hidrotalcita .....	67
Tabela 4.7: Quantidade de SO <sub>2</sub> removido por g de catalisador em 10 min de	

reação .....	71
Tabela 4.8: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa representativa do regenerador após a reação a 720° C com carga contendo SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> nas diferentes condições adotadas na simulação do riser .....	73
Tabela 4.9: Consumo de NO e formação de N <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O em μmol/gcat .....	76
Tabela 4.10: Consumo de NO e SO <sub>2</sub> e formação de N <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O (μmol/g <sub>cat</sub> ) durante a etapa representativa do regenerador com corrente de entrada contendo CO, NO, SO <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .....	80
Tabela 4.11: Quantidade de SO <sub>2</sub> removido por g de catalisador em 10 min de reação .....	80
Tabela 4.12: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa representativa do regenerador após a reação a 720° C com carga contendo SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO e CO nas diferentes condições adotadas na simulação do riser .....	86

# 1. INTRODUÇÃO

As crescentes inovações tecnológicas induziram o uso cada vez mais intenso de recursos materiais e energia de tal forma que a atividade antrópica intensificou o lançamento de grandes quantidades de substâncias poluentes, comprometendo os mecanismos auto-regulatórios da atmosfera.

A introdução de qualquer matéria ou energia que conduza à alterações das propriedades da atmosfera, afetando o bem-estar das espécies animais ou vegetais que dependem e têm contato com a mesma e provocando modificações físico-químicas nestas, caracteriza a poluição atmosférica.

Os óxidos de enxofre e nitrogênio provêm de fontes naturais, tais como a atividade vulcânica, a queima da biomassa e a atividade bacteriana. No entanto, estes óxidos também resultam de processos industriais de combustão. Embora a contribuição relativa às refinarias frente ao total emitido seja pequena, cerca de 6-10 %, em áreas saturadas ou complexos industriais, este é um fato que não pode ser desprezado.

A emissão de gases tóxicos no meio ambiente é um agravante aos danos causados à atmosfera pelo homem. A recente e intensa mudança climática global é, em grande parte, decorrente do expressivo aumento da poluição do ar. Os principais fenômenos atualmente observados decorrentes do aumento dos níveis de contaminantes atmosféricos são o efeito estufa, a chuva ácida e o “smog” fotoquímico que aumentarão, a médio e longo prazos, o nível dos oceanos, provocando o alagamento de ilhas e cidades litorâneas. Com isso, muitas espécies animais poderão ser extintas e tufões e maremotos poderão ocorrer com maior frequência.

As fontes de contaminantes atmosféricos são inúmeras, bem como as formas de impedir ou aliviar a poluição. A legislação ambiental brasileira é rica em detalhes que abrangem dois grandes ramos: o controle das emissões e a qualidade do ar, ambos regulamentados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Assim, têm-se feito muitos esforços no sentido de redução das emissões gasosas, devido aos efeitos causados e à legislação em vigor. No Brasil, três estados possuem uma regulamentação específica para o  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  (Tabela 1.1) provenientes de unidades de FCC.

**Tabela 1.1: Limites estabelecidos por lei no Brasil para emissão de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> em unidades de FCC.**

Estado	Resolução	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>
MG	Deliberação normativa	1800 mg/Nm <sup>3</sup> ou 630	600 mg/Nm <sup>3</sup> ou 292
	COPAM 001/1992	ppmv SO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>	ppmv SO <sub>2</sub> a 8% de O <sub>2</sub>
RJ	DZ-FEEMA	1800 mg/Nm <sup>3</sup> ou 630 ppmv SO <sub>2</sub>	-
PR	SEMA 41	1700 mg/Nm <sup>3</sup> ou 595 ppmv SO <sub>2</sub>	700 mg/Nm <sup>3</sup> ou 341 ppmv SO <sub>2</sub>

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo do refino que consiste essencialmente em dois processos reacionais: o craqueamento das frações pesadas de hidrocarbonetos (520-530°C), que ocorre no reator de leito de arraste denominado *riser*, e a regeneração contínua do catalisador coqueificado, no reator de leito fluidizado denominado *regenerador*, através da queima do coque com ar a temperaturas elevadas (680-730°C). A unidade de FCC (UFCC) é a maior fonte individual de emissão de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> numa refinaria de petróleo. Levantamento feito na PETROBRAS mostrou que cerca de 17% do SO<sub>x</sub> e 22% do NO<sub>x</sub> emitidos numa refinaria são oriundos do processo de FCC (GILBERT & RONCOLATTO, 2005).

Com relação às emissões gasosas nas refinarias, o limite de emissão para o SO<sub>2</sub> e o NO<sub>2</sub> em fontes estacionárias, estabelecido pela Resolução CONAMA 382 de 26/12/2006, é de 420 e 290 ppm, respectivamente, na saída do regenerador, em unidades que operam com combustão total, ou a jusante da caldeira de CO, nas unidades em regime de combustão parcial. Embora, atualmente, a PETROBRAS esteja dentro dos limites de emissão, a prospecção dentro de um futuro próximo é que a legislação se torne mais restritiva; visto que, alguns estados americanos possuem limites para as unidades de craqueamento catalítico (FCC) de 30 ppm para o SO<sub>x</sub> e 20 ppm para o NO<sub>x</sub>. 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 enxofre e nitrogênio.

A maior consciência com relação às questões ambientais, que se traduz sob a forma de regulamentações cada vez mais rigorosas, tem direcionado muitas pesquisas para a redução das emissões de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e de nitrogênio (NO<sub>x</sub>),

acompanhado da redução na emissão de CO na corrente de efluentes gasosos da unidade de FCC.

Atualmente, verifica-se a existência de uma série de estudos envolvendo diferentes tipos de aditivos para serem incorporados ao catalisador de FCC e as mais diversificadas técnicas de avaliação do desempenho catalítico dos mesmos. De forma geral, os materiais derivados de compostos do tipo hidrotalcitas são os mais aceitos como promissores na captura de SO<sub>x</sub> e na promoção da redução do NO<sub>x</sub>. Porém, a comparação entre os vários trabalhos existentes na literatura é dificultada pelas grandes diferenças nos procedimentos experimentais adotados em cada um. Outro aspecto importante é o reduzido conhecimento sobre o papel desempenhado pelos diferentes metais de transição incorporados aos óxidos mistos de magnésio e alumínio na remoção simultânea destes poluentes.

Os resultados obtidos por POLATO (2005) mostraram que os aditivos à base de óxidos mistos/espínélios derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo apenas Mg e Al na sua composição foram muito pouco ativos, sendo fundamental a presença de um terceiro metal com características redox para garantir uma performance adequada, o que foi conseguido pela impregnação com CeO<sub>2</sub> ou pela incorporação de um metal de transição durante a etapa de síntese. Com relação ao efeito da relação  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ , a melhor performance foi apresentada para o aditivo com  $Al^{3+}/(Mg^{2+} + Al^{3+}) = 0,50$ , no qual coexistem as fases Mg(Al)O-periclásio e o espínélio de Mg e Al. No caso da introdução do metal com propriedades redox na etapa de síntese das hidrotalcitas (precursores dos catalisadores), a incorporação do cobre ou do manganês levou a formulações com bons desempenhos para a remoção do SO<sub>2</sub>. Quando avaliado o efeito da presença de outros poluentes (como o CO e o NO), os resultados mostram que, o aditivo contendo cobre perdeu sua atividade DeSO<sub>x</sub>, mas mostrou alta eficiência para remoção do NO, enquanto que aquele contendo manganês, preservou sua atividade DeSO<sub>x</sub>, mas foi pouco ativo para a remoção dos outros poluentes.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a atividade de óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita na remoção simultânea dos óxidos de nitrogênio e enxofre, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, respectivamente e, desta forma verificar o seu potencial como aditivos de catalisadores de FCC. Nos compostos utilizados e com razão  $Al/(Al+Mg+M)=0,5$ , o Mg foi parcialmente substituído por Cu e/ou Mn.

A etapa representativa da reação que ocorre no regenerador foi conduzida a 720° C por 10 minutos. Em seguida, a etapa associada à redução dos sulfatos formados que acontece no *riser* foi simulada. Neste estágio foram empregados dois conjuntos de condições experimentais de modo a compreender o efeito da temperatura sobre a redução dos sulfatos previamente formados. A primeira, a 650° C durante 5 minutos, visava reproduzir a temperatura da base do *riser*. Na outra condição o aditivo era exposto a uma temperatura de 530° C, usualmente praticada no topo do *riser*, durante 30 minutos. Particularmente, o aditivo contendo cobre destacou-se pelo melhor desempenho na remoção simultânea de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>.

Finalmente, buscou-se correlacionar as propriedades físico-químicas destes compostos com suas atividades catalíticas a fim de compreender melhor o papel do metal de transição empregado; visto que os óxidos mistos de magnésio e alumínio são pouco ativos neste tipo de sistema reacional (POLATO, 2005), sendo fundamental a presença de um terceiro metal com características redox para garantir uma performance adequada. Desta forma, foram realizadas caracterizações específicas nas diferentes etapas do processo, que se mostraram de fundamental importância no entendimento de como o metal de transição atua nesta reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda a revisão bibliográfica do tema estudado. Desta forma, serão apresentadas as características e propriedades dos compostos do tipo hidrotalcita e sua utilização como aditivo ao catalisador empregado na remoção do  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  na corrente de efluentes do conversor das unidades de craqueamento catalítico.

### 2.1. O Processo de Craqueamento

O refino do petróleo consiste no processamento dos óleos crus de forma que estes se tornem produtos comercializáveis de elevado valor agregado. A princípio, o refino envolvia somente a separação por destilação, que compreende as operações unitárias de escoamento de fluidos, transferência de calor e destilação. Entretanto, a necessidade de estudar os aspectos correlatos ao processamento do petróleo estimulou o desenvolvimento dessa área.

Assim, estas separações puramente físicas foram sendo substituídas pelas conversões químicas no refino dos produtos do petróleo. O grande estímulo ao emprego das modificações químicas na fabricação dos produtos petrolíferos veio do crescente consumo de gasolina, que superou a oferta proveniente da destilação separativa. Esta situação, que se desenvolveu após 1912, tornou obrigatória a pirólise dos produtos de petróleo. Por este processo, conhecido industrialmente como craqueamento, as moléculas longas são quebradas em mais curtas.

O craqueamento pode ser de dois tipos: térmico e catalítico. O primeiro utiliza temperatura e pressões elevadas, cerca de  $482\text{-}593^\circ\text{C}$  e  $41\text{-}68\text{ atm}$ , respectivamente. Por outro lado, o craqueamento catalítico ocorre a pressão baixa, envolvendo um custo comparativamente menor que o térmico. O craqueamento catalítico tem as seguintes vantagens sobre o térmico (SHREVE, 1980):

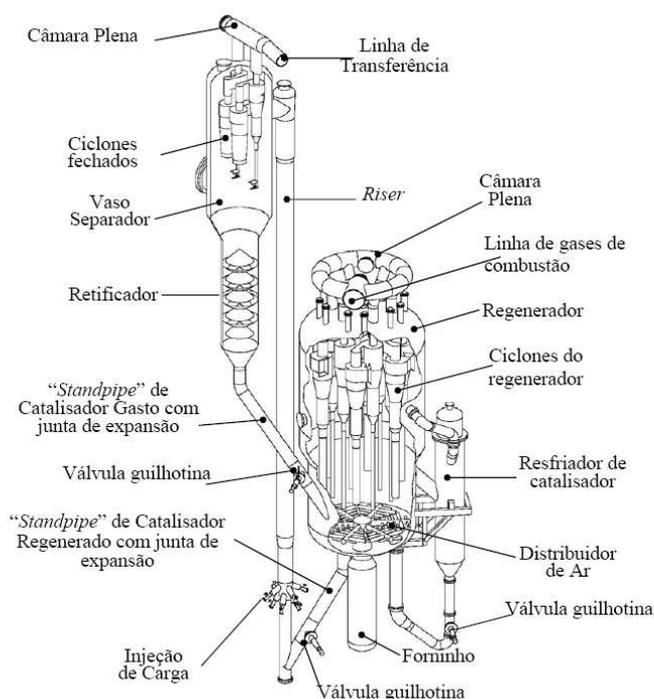
- a) Craqueamento mais seletivo;
- b) Maior isomerização de olefinas, não só das ligações duplas, mas também da cadeia carbônica;
- c) Maior controle da saturação das duplas ligações;
- d) Maior produção de aromáticos;
- e) Menor produção de diolefinas;

f) Maior tolerância a cargas com maior teor de enxofre.

O processo de craqueamento catalítico emprega como catalisador uma zeólita Y, ou faujasita, dispersa em uma matriz óxida inorgânica. Este possibilita a ruptura das moléculas pesadas, presentes nos gasóleos e resíduos, com elevada seletividade à formação de moléculas leves, contendo principalmente compostos com 3 a 12 átomos de carbono, faixa que inclui o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina. Entretanto, são também formadas nestas reações, em menor escala, gases leves com 1 ou 2 átomos de carbonos e gasóleos leve e pesado.

## 2.2. Descrição Geral do Processo

Apesar de existirem diversas configurações de unidades de craqueamento catalítico, pois, em geral, cada empresa tem sua própria patente, o princípio de funcionamento de todas é bem semelhante. Na Figura 2.1, é mostrado um exemplo de um conversor desenvolvido e patentado pela PETROBRAS.



**Figura 2.1: Esquema básico do modelo PAC<sup>RC</sup> de um conversor de uma unidade de craqueamento catalítico desenvolvido e patentado pela PETROBRAS (PATRÍCIO JUNIOR, 2004).**

O gasóleo ou os resíduos provenientes da destilação a vácuo ou atmosférica são aquecidos previamente e entram no conversor pela base do riser. Neste ponto, o

catalisador quente proveniente do regenerador é misturado à carga e ambos seguem pelo riser, onde efetivamente ocorrem as reações de craqueamento. O tempo de reação no riser é de cerca de 1 a 3 segundos sendo a temperatura média na base de aproximadamente 650° C e, como a reação de craqueamento catalítico é endotérmica, a temperatura dos gases no topo do riser situa-se entre 510 e 570° C (ABADIE, 1999).

Em seguida, os produtos partem em direção ao vaso separador, onde são separados do catalisador. O catalisador coqueificado depositado no fundo do vaso separador ainda possui vapores de hidrocarbonetos adsorvidos em seus poros ou nos espaços entre as suas partículas e com a finalidade de recuperar estes produtos, é transferido por gravidade para o retificador (*stripper*). O vapor d'água que faz a operação de retificação se junta aos gases gerados no craqueamento no vaso de separação, evitando a queima destes no regenerador.

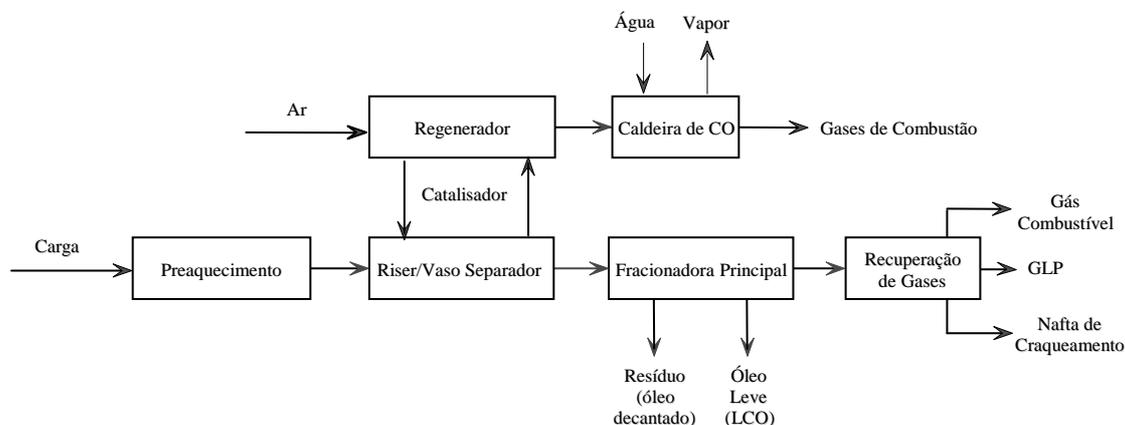
O catalisador coqueificado é transferido para o retificador por meio de um duto de grande porte, denominado *stand-pipe*, seguindo, posteriormente, para o regenerador, onde, por intermédio de uma injeção de ar e elevadas temperaturas, ocorre a queima do coque. Assim, com sua atividade restabelecida, o catalisador é novamente enviado à base do riser. O conjunto riser-vaso separador-regenerador é denominado conversor.

Os gases de combustão, que na saída do regenerador estão a aproximadamente 710° C, resultantes da combustão parcial do coque são direcionados para a caldeira de CO, onde o monóxido de carbono contido nesta corrente é queimado, sendo os gases resultantes resfriados com água, gerando vapor d'água a elevadas pressões.

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

A finalidade da seção de recuperação de gases é, através de operações de compressão, absorção, retificação e destilação, processar a corrente separando-a em

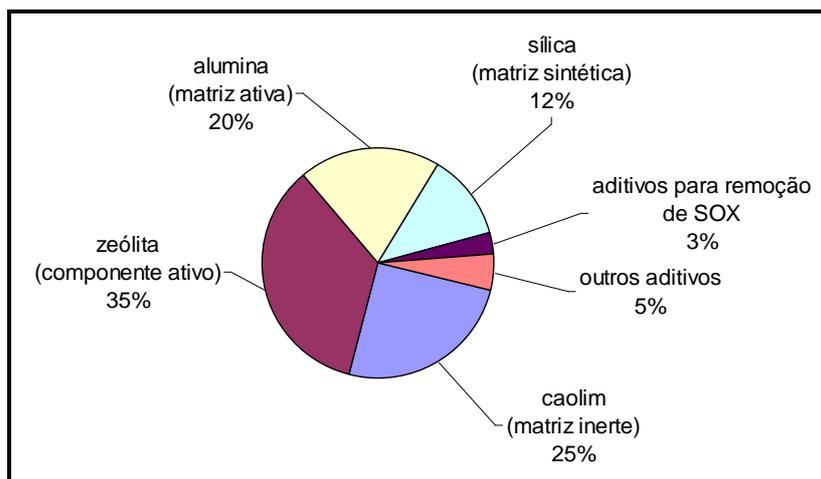
três frações distintas: o gás combustível (C1 e C2), o gás liquefeito de petróleo (GLP – C3 e C4) e a nafta de craqueamento (C5 – C12). A Figura 2.2 mostra, de forma resumida, todas as interligações das várias seções de uma unidade de craqueamento típica.



**Figura 2.2: Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico.**

### 2.3. Catalisadores de FCC

Os catalisadores utilizados no processo de craqueamento catalítico apresentam-se sob a forma de microsferas de 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro sendo constituídos por uma zeólita Y misturada a uma matriz formada por uma fração não zeolítica, um diluente e um ligante que mantêm a coesão dos diferentes elementos. Outrossim, uma série de aditivos com diferentes finalidades são acrescentados ao catalisador de forma a conferir propriedades interessantes ao processo, tais como: aumentar o índice de octano na gasolina e a formação de olefinas leves, craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos, Ni e V, presentes nas cargas, obter uma combustão total do coque e reduzir as emissões de  $\text{SO}_x$  (GUISNET & RIBEIRO, 2004). O desenvolvimento deste último tipo de aditivo é um dos focos deste trabalho, bem como sua utilização na redução das emissões de  $\text{NO}_x$ . A Figura 2.3 mostra a composição média dos catalisadores utilizados pela PETROBRAS (PEREIRA, 2007).

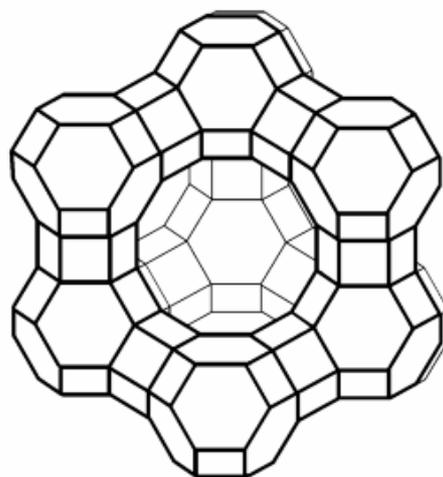


**Figura 2.3: Composição média dos materiais constituintes de um catalisador de FCC (PEREIRA, 2007).**

### 2.3.1. As faujasitas ou zeólitas Y

A forma ácida das zeólitas Y empregadas no craqueamento catalítico é obtida pelo tratamento da forma sódica,  $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}\cdot 240\text{H}_2\text{O}$ , por troca iônica dos cátions de sódio por cátions de terras raras,  $\text{RE}^{3+}$ , por  $\text{NH}_4^+$ , ou por ambos, acompanhada de tratamento hidrotérmico (*steaming*) no qual alguns átomos de alumínio são extraídos da rede, tornando o material mais estável química e termicamente.

A estrutura das faujasitas pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de 6 membros, D6R, e octaedros truncados, cavidade  $\beta$ , dispostos de forma tetraédrica conforme apresentado na Figura 2.4.



**Figura 2.4 : Estrutura da zeólita Y (GUISNET & RIBEIRO, 2004).**

A disposição espacial dos poros da faujasita é formada por dois sistemas de canais tridimensionais. O primeiro consiste de cavidades  $\alpha$  ou supercavidades de 13 Å de diâmetro que se ligam a quatro outras supercavidades por janelas circulares de cerca de 7,4 Å de diâmetro. O segundo é composto por cavidades  $\beta$  (sodalita) e  $\alpha$  alternadas, separadas por aberturas de 2,2 Å. Este sistema de canais possui orifícios estreitos, não permitindo o acesso das moléculas de interesse usual. Isto faz com que a grande maioria das reações sejam realizadas sobre os centros ácidos das supercavidades; visto que a superfície externa dos cristais da zeólita é desprezível (menor que 2%) em relação à superfície dos poros.

A natureza ácida da faujasita está relacionada à razão Si/Al na estrutura, pois o número total de centros ácidos protônicos, que são considerados os sítios ativos, é igual ao número de átomos de alumínio da estrutura zeolítica. Assim, quanto maior for a razão Si/Al, menor será a densidade dos sítios ácidos. Contudo, a força ácida aumenta com o aumento da relação Si/Al, alcançando seu máximo quando os sítios protônicos estão isolados. As zeólitas Y que realizaram troca iônica com terras raras também apresentam sítios protônicos. Estes sítios, responsáveis pela sua atividade no craqueamento, resultam da hidrólise parcial dos cátions trivalentes de terras raras, cuja carga não é perfeitamente neutralizada:



A razão Si/Al da estrutura e a presença de terras raras têm uma influência determinante sobre o rendimento em gasolina e seu índice de octanagem. Quanto maior for a razão Si/Al, menor será o rendimento a gasolina, havendo o favorecimento ao craqueamento com a formação de olefinas leves; entretanto, o índice de octanagem será maior e a formação de coque menor. O aumento do teor em terras raras tem efeito inverso sobre o rendimento na produção de gasolina e sobre seu índice de octanagem. Por conseguinte, algumas refinarias que se propõem a produzir gasolina com melhor octanagem substituíram em seu processo o uso de zeólitas com terras raras por zeólitas desaluminizadas (GUISNET & RIBEIRO, 2004).

Conforme abordado anteriormente, a regeneração é realizada em temperaturas elevadas e a combustão do coque libera vapor d'água. Estas condições drásticas

favorecem a eliminação de alumínio estrutural e formação de espécies de alumínio extra-rede sendo estes efeitos tão mais pronunciados quanto maior for a temperatura e a concentração de vapor d'água. Os dois tipos de zeólitas citadas anteriormente possuem uma boa estabilidade hidrotérmica, resistindo bem ao tratamento severo que lhes é imposto na regeneração.

### **2.3.2. A Matriz**

A matriz pode desempenhar um papel catalítico importante. Para tal, esta deve primeiramente cumprir vários requisitos físicos:

- a) Conferir resistência ao atrito;
- b) Permitir a diluição das partículas da zeólita no interior de partículas de tamanho e forma convenientes para a fluidização;
- c) Agir como transportador de calor entre o regenerador e o reator;
- d) Permitir ou impedir a difusão das moléculas de reagente para os poros da zeólita.

A fração cataliticamente ativa da matriz é constituída, geralmente por uma alumina ou sílico-alumina mesoporosa ( $d_p > 10$  nm) com baixa acidez. Estes mesoporos permitem a circulação das moléculas asfálticas mais pesadas e o seu craqueamento nos sítios ácidos. O teor dos componentes ativos deve ser cuidadosamente escolhido, visto que um teor muito elevado pode induzir ao aumento da produção de coque e gás.

A quantidade de coque depositado sobre o catalisador, bem como o teor de enxofre e nitrogênio presente na carga influenciam diretamente a formação dos óxidos destes elementos no final da etapa de regeneração. Assim, faz-se necessário acrescentar aditivos ao catalisador de FCC de forma a minimizar a emissão de tais poluentes na atmosfera.

## **2.4. Controle das Emissões dos Óxidos de Enxofre**

Os óxidos de enxofre são os principais poluentes atmosféricos e precursores da chuva ácida. Nos EUA, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) possui regulamentação para o controle destes óxidos em plantas industriais e de geração de energia desde 1984. Essa regulamentação limita a emissão de  $SO_x$ , em uma unidade de

craqueamento catalítico (FCC), a 9,8 kg por tonelada de coque queimado ou, aproximadamente, 30 ppm em volume (CHENG *et al.*, 1998). Não existe ainda, no Brasil, uma regulamentação específica para este tipo de emissão.

Vários processos foram desenvolvidos para diminuir as emissões dos óxidos de enxofre provenientes de estações geradoras de energia. Contudo, esses processos não são adequados às unidades de craqueamento catalítico devido, principalmente, às elevadas temperaturas operacionais. No FCC, cerca de 45 a 55% do enxofre presente na alimentação, principalmente em compostos não-tiofênicos, é convertido em H<sub>2</sub>S e este é posteriormente tratado em uma planta Claus. Geralmente, de 35 a 45% do enxofre presente na carga permanece sob a forma de compostos de enxofre. Apenas uma pequena fração do enxofre presente na carga, aproximadamente 5%, fica retido no catalisador como parte do coque e a sua queima no regenerador resulta em 90% de SO<sub>2</sub> e 10% de SO<sub>3</sub> (CORMA *et al.*, 1997). A quantidade de SO<sub>x</sub> emitido na unidade de craqueamento catalítico depende do teor de enxofre presente na carga, da conversão e da quantidade de coque depositado no catalisador (BHATTACHARYYA, 1988). Quanto maior for a quantidade de enxofre tiofênico na alimentação, maior a porcentagem de enxofre presente no coque (CHENG *et al.*, 1998).

As opções para o controle da emissão dos óxidos de enxofre na FCC incluem: (a) tratamento para reduzir o enxofre depositado sobre o catalisador, isto é, a hidrodessulfurização da carga; (b) tratamento ao final do processo, tal como a lavagem da corrente gasosa ou (c) a introdução de aditivos ao catalisador de FCC que promovam a transferência do enxofre presente nos SO<sub>x</sub> para a forma de H<sub>2</sub>S no riser. A primeira opção requer uma hidrodessulfurização prévia da carga. As opções (a) e (b) exigem um investimento significativo. A última opção quase não requer capital, exceto pelo custo do sistema e pela viabilidade de uma planta Claus.

#### **2.4.1. Reações Envolvidas na Transferência dos Óxidos de Enxofre**

O aditivo utilizado na transferência dos óxidos de enxofre deve possuir diversas características que permitam a captura do SO<sub>x</sub> gerado no regenerador pela queima do coque e, o transformem, posteriormente, em H<sub>2</sub>S no riser da unidade FCC. Um dos grandes desafios para este material é se adequar à condição operacional do sistema visto que, as circunstâncias em que ocorrem as reações de craqueamento catalítico, a queima do coque e a regeneração do catalisador são pré-estabelecidas, não sendo

possível ajustá-las de forma a obter um melhor desempenho na redução das emissões do SO<sub>x</sub>. Além disso, os choques térmicos a que as partículas são submetidas geram um grande estresse mecânico. Assim, os aditivos adicionados devem apresentar propriedades físicas compatíveis com a dos catalisadores de craqueamento de forma a resistir a esses choques, isto é, possuir índice de atrito semelhante (BHATTACHARYYA, 1988).

Para que seu uso seja justificado, o aditivo deve ser capaz de promover:

(i) Oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>: Após a queima do coque no regenerador ocorre a liberação do SO<sub>2</sub> em ambiente levemente oxidante a uma temperatura entre 700 e 730°C sendo que nas condições do regenerador o SO<sub>2</sub> é favorecido em relação ao SO<sub>3</sub>. Como a remoção do SO<sub>3</sub> é mais fácil do que a do SO<sub>2</sub>, o aditivo deve promover a reação:



(ii) Liberação do enxofre por redução dos sulfatos a H<sub>2</sub>S.



onde M é um metal, na forma óxida, presente no aditivo.

(iii) Quimissorção e estocagem do SO<sub>3</sub> na forma de sulfato: Ainda no regenerador, o aditivo deve conter óxidos metálicos que possuam uma grande capacidade de adsorção do SO<sub>3</sub> para formar sulfatos metálicos moderadamente estáveis.



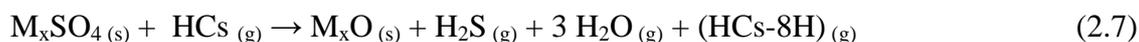
Esta reação pode, em alguns casos, formar sulfetos metálicos, conforme a reação a seguir:



No entanto, este sulfeto metálico formado pode reagir com o vapor d'água presente no retificador, regenerando o óxido metálico original:



Anteriormente, acreditava-se que apenas o hidrogênio molecular era responsável pela redução dos óxidos metálicos no ambiente redutor do riser. Entretanto, mais recentemente (CHENG *et al.*, 1998) foi proposto que os hidrocarbonetos presentes no riser também são capazes de fornecer hidrogênio de acordo com a seguinte reação:



As três reações ocorrem em paralelo e, portanto, o desempenho da transferência do SO<sub>x</sub> pode ser limitado por qualquer uma delas. As reações envolvidas em cada uma das etapas da remoção dos SO<sub>x</sub> são termodinamicamente favorecidas ( $\Delta G < 0$ ), porém o catalisador garante uma melhor transferência destes óxidos (KIM & JUSKELIS, 1996). A performance da redução dos óxidos de enxofre depende das condições de operação. A eficiência melhora com o aumento da taxa de circulação do catalisador, com o aumento da pressão parcial de oxigênio, com uma melhor homogeneização do catalisador e em elevadas concentrações de SO<sub>2</sub>.

#### **2.4.2. Desenvolvimento dos Aditivos DeSO<sub>x</sub>**

Dois grandes desafios estão relacionados ao desenvolvimento de aditivos que possibilitem o controle da emissão de óxidos de enxofre. O primeiro relaciona-se ao fato de que a maioria dos metais utilizados nas reações de oxidação ou redução são venenos para o processo de craqueamento catalítico. O outro aspecto é proveniente dos choques térmicos a que são submetidas as partículas na unidade de FCC, ocasionando um grande estresse mecânico.

Materiais que promovessem a remoção do SO<sub>x</sub> vinham sendo estudados desde o início da década de 80. Entretanto, antes de 1985, a tecnologia de controle da emissão de óxidos de enxofre estava diretamente ligada à adsorção oxidativa do SO<sub>2</sub>. Acreditava-se que os sulfatos poderiam se decompor termicamente, regenerando o aditivo. Segundo CHENG (1998) entre 1977 e 1986, houve considerável número de patentes e publicações provenientes da indústria petrolífera que avaliaram diversos materiais como aditivos. Os aditivos mais importantes eram à base de MgO e óxidos de terras raras suportados em alumina. Os aditivos baseados em espinélio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e espinélio com excesso de MgO também foram considerados eficazes na oxidação do SO<sub>2</sub>. De forma geral, os metais do grupo da platina, os óxidos de terras raras e quase

todos os óxidos de metais de transição possuíam características adequadas e necessárias ao papel de promotores da oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>.

Em 1986, foi lançado o catalisador comercial DESOX<sup>TM</sup> KD-310, capaz de promover a transferência dos óxidos de enxofre e possuía em sua composição um espinélio não-estequiométrico, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com um excesso molar de MgO e vanádio. O pentóxido de vanádio é um excelente catalisador de oxidação e é especialmente útil para a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Contudo, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não pode ser usado na unidade de craqueamento catalítico porque pode reagir com a zeólita presente no catalisador (BHATTACHARYYA, 1988), formando um ácido capaz de destruir a estrutura da mesma.

BHATTACHARYYA *et al.* (1988) avaliaram o desempenho do espinélio de magnésio e alumínio na remoção do SO<sub>x</sub>. Para tal, a atmosfera presente no regenerador foi simulada através de uma corrente contendo 0,32% SO<sub>2</sub> e 2,00% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> a 700° C durante 35 minutos. As condições do riser foram reproduzidas sob fluxo de H<sub>2</sub> por 20 minutos. A quantidade de enxofre capturado e liberado foi determinada por análise termogravimétrica. Um dos catalisadores testados por estes autores foi a  $\gamma$ -alumina impregnada pelo dióxido de cério com a justificativa de que o CeO<sub>2</sub> promoveria a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, sendo rapidamente recuperado em presença de oxigênio, segundo:



Entretanto, essa amostra foi pouco efetiva na captura do SO<sub>3</sub> e, além disto, o sulfato de alumínio formado é termicamente instável nas condições operacionais. Assim, foi estudada a substituição da alumina por um óxido com propriedades básicas, o MgO sendo que a amostra CeO<sub>2</sub>/MgO apresentou uma elevada capacidade de adsorção, mas o sulfato formado é estável em temperaturas inferiores a 780° C.

Os autores perceberam que se fazia necessário empregar óxidos metálicos com grande capacidade de adsorção e que formassem sulfatos moderadamente estáveis. Desta forma, o espinélio não-estequiométrico, MgAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi utilizado de forma a conjugar as propriedades da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do MgO, revelando um bom potencial na remoção do SO<sub>x</sub>, pois apresentou capacidade de adsorção similar ao do MgO. Além

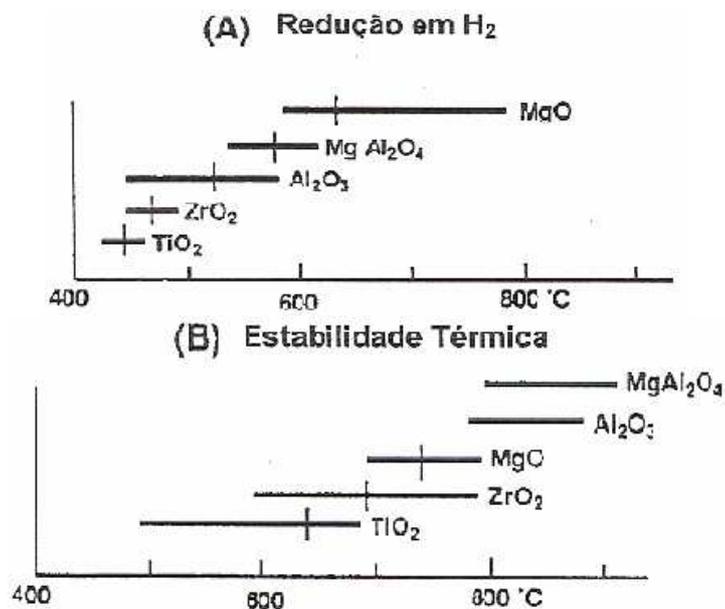
disso, o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_5$  agrupa em sua estrutura dois materiais com características opostas, pois a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é um material que resiste muito bem ao atrito e o  $\text{MgO}$  se quebra facilmente em pequenas partículas em um curto intervalo de tempo, o que o torna ideal para utilização no FCC. Observou-se que qualquer um dos sulfatos formados conseguia ser decomposto mediante as condições presentes no regenerador, isto porque o fragmento estrutural do  $\text{MgO}$  no espinélio é mais favorecido termodinamicamente do que o próprio óxido de magnésio.

A amostra  $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_5$  foi avaliada quanto aos vários ciclos de reação-regeneração, onde foi observado que sua desativação foi muito pequena, apresentando regeneração total, como é possível notar na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Resultados da adsorção e liberação de enxofre nos ciclos de reação-regeneração da amostra  $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_5$  (Bhattacharyya *et al.*, 1988).**

N <sup>o</sup> do ciclo	S removido (mg)	S liberado (mg)
1	44	45
2	42	44
3	39	39
4	37	37
5	38	40
6	37	-

WAQIF *et al.* (1991) estudaram as espécies  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  por espectroscopia de infravermelho e análise gravimétrica usando microbalança. Desta forma, os autores concluíram que o espinélio é um catalisador de transferência superior, pois possui uma elevada capacidade de adsorção devido à captura do enxofre sob a forma de sulfato mássico. Embora espécies de sulfato mássico possam ser encontradas no  $\text{MgO}$ , são mais facilmente redutíveis no espinélio do que neste óxido, conforme é possível notar na Figura 2.5. É interessante notar que apesar da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possuir estabilidade térmica comparável à do espinélio e de que seu sulfato pode ser reduzido em temperatura levemente menor, sua capacidade de adsorção é inferior à do espinélio, pois o sulfato de alumínio formado é muito instável termicamente nas condições usuais do regenerador. O espinélio, depois de sulfatado, é facilmente regenerado pelo  $\text{H}_2$  a temperaturas moderadamente baixas e, por isso, pode ser considerado como o catalisador mais adequado dentre os demais óxidos estudados.



**Figura 2.5:** Faixas de temperatura para a redução dos sulfatos sob atmosfera de hidrogênio (A) e para a decomposição sob vácuo (B) (WAQIF *et al.*, 1991).

YOO e colaboradores (1992a, 1992b) estudaram soluções sólidas do tipo espinélio nas quais o ferro substituiu parcialmente os átomos de alumínio da estrutura, impregnadas ou não com cério e vanádio, na oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> e a posterior redução do sulfato. Para tal, foram realizados testes de desempenho catalítico simulando-se a etapa de adsorção oxidativa com uma corrente contendo 1,5% SO<sub>2</sub> e 5,9% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> durante 15 minutos; enquanto que, a redução foi realizada com H<sub>2</sub> puro durante 5 min, sendo ambas as etapas realizadas a 732° C.

YOO *et al.* (1992b) observaram que as amostras onde o alumínio foi parcialmente substituído pelo ferro apresentaram melhor atividade na remoção de SO<sub>x</sub> quando comparadas ao espinélio não estequiométrico correspondente. A partir destes resultados, os autores resolveram estudar o efeito do teor de ferro sobre a eficiência de remoção de SO<sub>x</sub> e verificaram que a atividade aumentava com o acréscimo da fração de ferro na amostra MgAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub>•MgO, para valores de x até 0,4. Desta forma, é necessário considerar que teores elevados de ferro possuem efeito adverso sobre a reação de craqueamento devido à formação de coque e que por isso, sua aplicação comercial deve ser limitada a valores de x situados entre 0,03 e 0,4. Por outro lado, a incorporação de ferro melhora as propriedades mecânicas do catalisador.

Em continuidade ao trabalho anteriormente descrito, os mesmos autores (YOO *et al.*, 1992a) realizaram análises termogravimétricas após a captura de SO<sub>x</sub> e

observaram que o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  é instável nas condições do regenerador da unidade de FCC. A análise de difração de raios-X também foi empregada não tendo sido detectada a presença da fase  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . Segundo este trabalho, a incorporação de ferro ou vanádio é benéfica, pois aumenta a taxa na qual o sulfato pode ser reduzido, conforme indicado na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2: Análise Termogravimétrica (YOO *et al.*, 1992a).**

<b>Amostra</b>	<b>S inicial (%)</b>	<b>T inicial (° C)</b>	<b>Taxa máxima de perda de massa (mg/min)</b>
Ce/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,0	652	3,8
Ce/MgO•MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,8	677	3,0
Ce/V/MgO•MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,0	665	9,2
Ce/MgO•MgAl <sub>1,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> O <sub>4</sub>	5,2	635	4,2
Ce (10%)/MgO (impregnado)	5,0	661	6,5

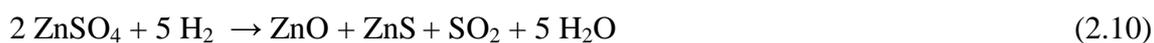
**Condições da etapa de adsorção oxidativa de SO<sub>2</sub>: 1,5% SO<sub>2</sub>, 5,9% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> por 15 minutos a 732° C, onde T<sub>inicial</sub> é a temperatura onde começa a redução do sulfato formado.**

A redução sob atmosfera de hidrogênio revelou que os espinélios que continham ferro em sua composição apresentaram temperatura inicial de redução do sulfato bem menor do que aquela encontrada para o espinélio de magnésio e alumínio impregnado com cério. Decréscimo similar foi observado para a amostra impregnada com vanádio, porém menos significativo.

CORMA *et al.* (1994) sintetizaram uma série de hidrotalcitas com diferentes razões Al/(Al + Mg). Os experimentos ocorreram em duas etapas. Na adsorção oxidativa foi utilizada uma corrente, com vazão igual a 700 mL/min, contendo 1400 ppm de SO<sub>2</sub> e 3% O<sub>2</sub> em balanço de N<sub>2</sub> a 750° C. Esta etapa só era interrompida quando a quantidade a jusante continha 50% da concentração a montante. Em seguida, o reator era resfriado sob atmosfera de N<sub>2</sub> até 530° C. Nesta temperatura, a amostra era regenerada por 2 h a uma vazão de 800 mL/min de H<sub>2</sub> puro. Os autores não observaram relação entre a área específica e a capacidade de adsorção dos compostos estudados. Todavia, a quantidade de SO<sub>2</sub> adsorvido é incrementada com o acréscimo do conteúdo de magnésio, pois a captura é favorecida pela basicidade da amostra. Entretanto, a regeneração é facilitada pelo aumento do teor de alumínio. Este fato foi explicado pela instabilidade térmica do sulfato de alumínio e pela estabilidade térmica do sulfato de magnésio, o que foi elucidado pelas análises de DRX (antes e após a

reação), onde foi possível observar somente a formação do segundo composto anteriormente mencionado. Através da mesma técnica notou-se que a fase relativa ao óxido de cério permaneceu praticamente inalterada, indicando que os sítios ativos para a remoção de SO<sub>x</sub> devem-se apenas à fase MgO.

O espinélio não estequiométrico impregnado com 1% p/p de diversos óxidos de metais de transição, tais como Co, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, V ou Ti, foi avaliado nesse mesmo trabalho. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção decresce discretamente para os catalisadores impregnados com V, Co, Ni, Zn, Cr, Cu e Ti, enquanto que com o ferro se mantém praticamente constante. Embora, Ni, Zn, Co e Cr apresentem excelentes características de oxirredução, não foram efetivos, pois formam sulfetos nas condições presentes no regenerador, conforme as reações a seguir:



No caso do cobre, vanádio e ferro, os sulfatos correspondentes não foram observados, pois se decompõem em temperaturas inferiores a 700° C. Assim, a princípio, qualquer um dos três metais poderia ser utilizado como co-catalisador para a redução dos sulfatos. Contudo, V e Fe podem causar problemas quando empregados como aditivos aos catalisadores de FCC. Por isto e pelo fato de que o cobre pode catalisar a decomposição e redução de NO<sub>x</sub>, este foi aplicado nesse estudo. Desta forma, amostras, nas quais o Mg foi parcialmente substituído por Cu foram sintetizadas com diferentes razões Al/(Al + Mg + Cu). Os resultados mostraram que o aumento do teor de cobre fez com que a capacidade de adsorção de SO<sub>x</sub> diminuísse enquanto que a capacidade de regeneração aumentou. A análise do difratograma de raios-X após a reação indicou uma diminuição da fase periclase, sendo que as fases espinélio e CuO permanecem inalteradas, sugerindo que o SO<sub>x</sub> é adsorvido preferencialmente pelo MgO.

Os resultados apresentados na Tabela 2.3 mostram que a capacidade inicial de captura de SO<sub>x</sub> é maior para a amostra que não contém cobre. Entretanto, já no

primeiro ciclo de regeneração, as amostras contendo cobre são capazes de capturar maiores quantidades de SO<sub>x</sub>. Além disso, um aumento no teor de cobre não altera de forma significativa a capacidade de adsorção de SO<sub>x</sub> após o primeiro ciclo de regeneração.

**Tabela 2.3: Capacidade de adsorção de SO<sub>x</sub> dos diversos catalisadores com diferentes teores de cobre (CORMA *et al.*, 1994).**

Catalisador	SO <sub>x</sub> adsorvido (g SO <sub>2</sub> /g cat)			
	Inicial	Após uma regeneração	Após duas regenerações	Após três regenerações
Mg/Al/Cu =75/25/0	41	10	4,8	-
Mg/Al/Cu =70/20/10	21	17,6	17,7	17,7
Mg/Al/Cu =75/20/5	32	17	18	15

Os autores observaram que a temperatura de regeneração possui um impacto importante sobre a adsorção de SO<sub>x</sub>. Quando esta teve seu valor aumentado de 530 para 620° C, a quantidade de SO<sub>2</sub> removido ficou próxima do valor obtido no primeiro ciclo de reação-regeneração. Isto foi atribuído pelos mesmos à redução incompleta do sulfato formado em temperaturas mais baixas.

KIM & JUSKELIS (1996) realizaram um estudo no qual a técnica de reação à temperatura programada foi empregada (TPRe). Uma corrente contendo 9,5% O<sub>2</sub> e 0,6% SO<sub>2</sub> em balanço de N<sub>2</sub> com vazão igual a 126 mL/min a 704° C foi empregada para simular as condições presentes no regenerador. A redução realizada no riser da unidade de craqueamento catalítico foi reproduzida mediante três condições diferentes: a primeira continha propano puro a uma vazão de 14,2 mL/min; a segunda utilizava uma corrente contendo metano puro (14 mL/min); e, finalmente, na última condição 5% H<sub>2</sub>/Ar (50 mL/min) ou H<sub>2</sub> puro era empregado. Em todas as condições anteriormente descritas, foram feitos experimentos de TPRe a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Foram testados aditivos à base de um material constituído por 37,4% de MgO, 18,9% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 42,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual foi submetido à impregnação úmida dos metais V, Cr, Fe e Ce. Baseando-se apenas na temperatura em que se iniciou a liberação de H<sub>2</sub>S, a seguinte ordem de eficiência foi encontrada: V > Ce > Fe > Cr. Entretanto, a

eficiência na remoção de SO<sub>2</sub>, medida por análise termogravimétrica, apresentou outra ordem, que foi: Ce > Cr > V > Fe. Estes resultados podem ser examinados na tabela a seguir:

**Tabela 2.4: Propriedades dos catalisadores, desempenho dos catalisadores nos testes de TPR e ATG (KIM & JUSKELIS, 1996).**

Óxido metálico	Teor (%)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	T inicial (°C)	Quantidade de H <sub>2</sub> S liberado (μmol)	Ganho de massa (%)
Nenhum	0	151	600	118	3,0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,49	167	460	235	5,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	193	580	212	9,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,13	186	520	171	4,5
CeO <sub>2</sub>	4,22	186	500	229	11,3

Nesse mesmo trabalho foram realizados alguns testes com o catalisador comercial DESO<sub>x</sub><sup>TM</sup> o qual é constituído por óxidos de Ce e V suportados em (MgO)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A temperatura na qual ocorreu o início da liberação de H<sub>2</sub>S foi de aproximadamente 450° C nos testes com propano. No entanto, quando o propano foi substituído por H<sub>2</sub> ou metano, a produção do ácido sulfídrico começou a 580° C. Esses dados sugerem que o propano proporciona a geração de hidrogênio ativo *in situ*, o que aumenta a redução do sulfato formado, isto é, eleva a taxa de liberação do H<sub>2</sub>S. A formação desta espécie na presença de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> envolve, em uma primeira etapa, a redução de S<sup>+6</sup> a S<sup>+4</sup> e, em outro estágio, de S<sup>+4</sup> a S<sup>-2</sup>, onde esta última seria relativamente mais lenta.

WANG e colaboradores (1999) empregaram a amostra MgAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,2) como aditivo ao catalisador de FCC. Uma mistura contendo 90 mg do aditivo e 3 g do catalisador foi aquecida até 700° C sob fluxo de N<sub>2</sub> por 20 minutos e, em seguida, uma corrente contendo 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> foi admitida ao reator por 5 minutos. Posteriormente, uma mistura gasosa composta por 1,5% SO<sub>2</sub> e 5% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> foi alimentada ao reator. Na etapa de redução, foi utilizada uma mistura de 30% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a 500° C.

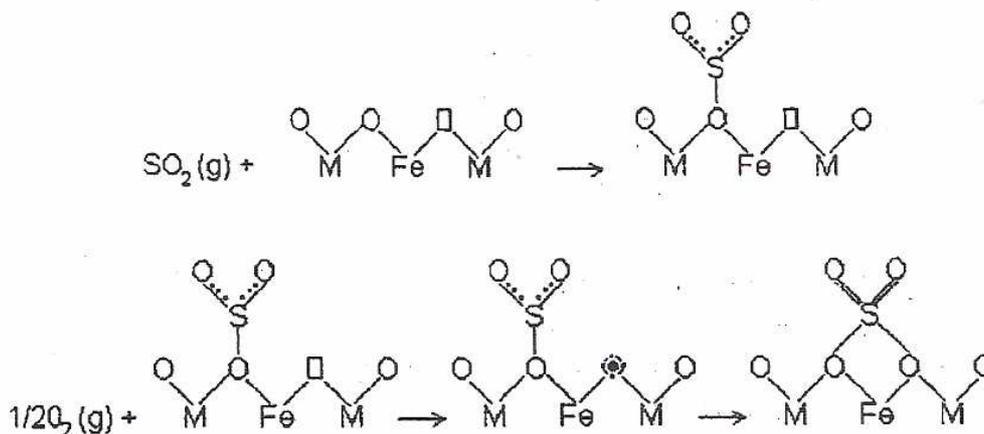
Durante as etapas de adsorção e de regeneração foram realizadas medidas de condutividade elétrica do aditivo. Os resultados mostraram um aumento da condutividade elétrica com a elevação da pressão parcial de SO<sub>2</sub>, devido à ocorrência da reação:



De acordo com a equação acima, o oxigênio da rede do catalisador adsorve a molécula de  $\text{SO}_2$ . O aumento da pressão parcial de  $\text{SO}_2$  conduz a um deslocamento do equilíbrio aumentando os elétrons de condução disponíveis e, dessa forma, proporcionando a elevação da condutividade elétrica. Assim, os autores propuseram que os sítios de adsorção de  $\text{SO}_2$  seriam as vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  presentes na estrutura do  $\text{MgAl}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ . As equações a seguir descrevem este fenômeno, onde  $\text{V}_\text{O}''$  e  $\text{V}_\text{O}'$  representam, respectivamente, as vacâncias de oxigênio com um e com dois elétrons.



Para identificar as espécies presentes na superfície durante a adsorção de  $\text{SO}_2$ , oxidativa ou não, foi empregada como técnica de caracterização, a espectrometria na região do infravermelho *in situ*. No caso da adsorção, 500 Torr de  $\text{SO}_2$  foram admitidos no sistema; enquanto que, no caso da adsorção oxidativa, utilizou-se uma mistura de 500 Torr de  $\text{SO}_2$  e 100 Torr de  $\text{O}_2$ . As medidas foram tomadas a diferentes temperaturas, de 50 a 550° C. No espectro de adsorção na ausência de  $\text{O}_2$  foram observadas três bandas localizadas, respectivamente, a 850, 910 e 1340  $\text{cm}^{-1}$ , que foram atribuídas ao  $\text{SO}_2$  fracamente adsorvido e a espécies superficiais do tipo sulfito. A adsorção oxidativa apresentou quatro bandas, a 910, 1070, 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  sendo que as duas últimas foram correlacionadas às frequências de estiramento assimétrico e simétrico do íon sulfato, respectivamente. Os autores sugeriram que as bandas encontradas fossem características de complexos resultantes da forte quimissorção ou reação do  $\text{SO}_2$  com os sítios ativos tendo proposto na Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Esquema reacional proposto por WANG *et al.* (1999), onde: (□) vacância de oxigênio; (M) íon  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ; (⊗) oxigênio adsorvido.

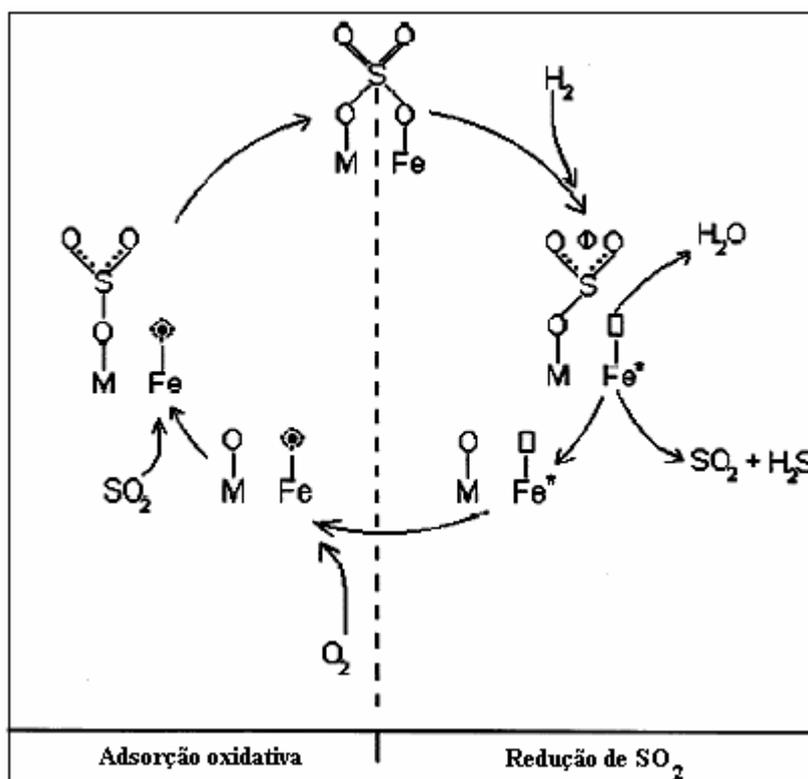
Na decomposição do sulfato, durante os primeiros 5 minutos de redução a  $500^\circ\text{C}$ , uma grande quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  e uma pequena quantidade de  $\text{SO}_2$  foram produzidas. Quando a temperatura de sulfatação foi aumentada de  $500$  para  $700^\circ\text{C}$ , sendo a amostra posteriormente reduzida a  $500^\circ\text{C}$ , a concentração de  $\text{SO}_2$  nos produtos de redução caiu de 6 para 1%.

Durante o processo de redução, o  $\text{H}_2$  atacaria, provavelmente, a ligação S-O-Fe, capturando o íon oxigênio, resultando na ruptura da ligação entre os íons Fe e S, formando uma vacância de oxigênio e reduzindo as espécies de ferro. Em seguida, a densidade eletrônica ao redor do enxofre seria redistribuída tornando a ligação entre S e O instável de tal modo que a continuação da redução com  $\text{H}_2$  uma grande quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  seria produzida.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para analisar as valências químicas e os ambientes de coordenação durante os processos de oxidação e redução. A amostra foi tratada com uma mistura de  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  durante 20 min, sendo posteriormente reduzida com  $\text{H}_2$  durante um mesmo intervalo de tempo a  $500^\circ\text{C}$ . Foi possível observar a presença de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios de coordenação tetraédrica (espinélio  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  também identificado por DRX),  $\text{Fe}^{2,5+}$  que é consequência da existência do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}^0$ .

Quando a amostra foi reduzida pelo  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min sem adsorção prévia de  $\text{SO}_2$ , foram encontradas as bandas relativas aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  octaédricos,  $\text{Fe}^{2+}$  em sítios tetraédricos e  $\alpha\text{-Fe}^0$ . Entretanto, a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não foi encontrada. Como discutido previamente, as vacâncias de oxigênio são os sítios de adsorção, onde os íons

de oxigênio adsorvidos reagem com as espécies do tipo sulfito adsorvidas formando sulfato. Portanto, a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aparenta ser a espécie ativa durante a adsorção oxidativa de  $\text{SO}_2$  na amostra sulfatada e reduzida. Com base nestes resultados, os autores propuseram o seguinte mecanismo:



**Figura 2.7: Mecanismo de adsorção oxidativa de  $\text{SO}_2$  e redução do sulfato no catalisador  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  (WANG *et al.*, 1999).**

Em um outro estudo, WANG *et al.* (2003) avaliaram uma série de materiais formados por óxidos de magnésio e alumínio variando-se a composição dos mesmos. As amostras foram submetidas a dez ciclos de reação-regeneração e monitoradas com o auxílio de uma microbalança. Este material era composto por 1g do catalisador de FCC e 3% em peso do aditivo  $\text{DeSO}_x$ . Foi aplicada uma relação de  $X_{\text{Al}}$  que está relacionada à estrutura e composição da amostra  $\text{Mg}_x\text{Al}_{(8-2x)/3}\text{O}_4$ , como sendo a fração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde  $X_{\text{Al}} = (8-2x)/(8+4x)$ . Na etapa de adsorção, 100 mL/min de uma mistura contendo 1,5%  $\text{SO}_2$ , 5%  $\text{O}_2$  em  $\text{N}_2$  foi utilizada por 30 min a  $700^\circ\text{C}$ . A redução foi realizada a  $500^\circ\text{C}$ , empregando-se uma corrente de 50 mL/min com 30%  $\text{H}_2$  em balanço de  $\text{N}_2$ . Os resultados dos ciclos para as amostras com relações  $X_{\text{Al}}$  de 0,33, 0,5 e 0,8 são apresentadas na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5: Atividades De-SO<sub>2</sub> dos 10 ciclos de adsorção e redução das espécies de enxofre formadas nos diferentes espinélios de magnésio e alumínio (WANG *et al.*, 2003).**

Número do ciclo de redução-oxidação	SO <sub>2</sub> capturado (%)		
	X <sub>Al</sub> = 0,33	X <sub>Al</sub> = 0,5	X <sub>Al</sub> = 0,8
1	74,3	71,7	61,3
2	70,8	68,2	57,4
3	70,2	68,7	60,2
4	69,3	69,1	56,3
5	70,8	67,4	55,9
6	68,8	66,0	57,6
7	68,4	68,2	58,0
8	70,5	65,1	56,4
9	70,4	63,1	56,1
10	71,5	62,9	55,8

No teste com ciclos de reação-regeneração observou-se que a amostra X<sub>Al</sub>=0,33 obteve os melhores resultados. As espécies mais ricas em alumínio apresentam, em geral, pior desempenho na remoção de SO<sub>2</sub> o que está associado ao fato da estabilidade do sulfato de alumínio ser baixa nas condições da adsorção oxidativa. De forma geral, todas as amostras exibiram elevadas atividades iniciais. Entretanto, após o primeiro ciclo, as atividades das amostras diminuíam, possivelmente, devido a sulfatos não reduzidos.

Os testes de desempenho contendo apenas um ciclo de reação-regeneração mostraram que os aditivos com X<sub>Al</sub> = 0,33 tiveram os melhores desempenhos nas etapas de adsorção e redução do aditivo, conforme mostra a Tabela 2.6.

**Tabela 2.6: Dados da adsorção oxidativa e redução das espécies de enxofre formada nos diferentes catalisadores obtidos, utilizando análise termogravimétrica (WANG *et al.*, 2003).**

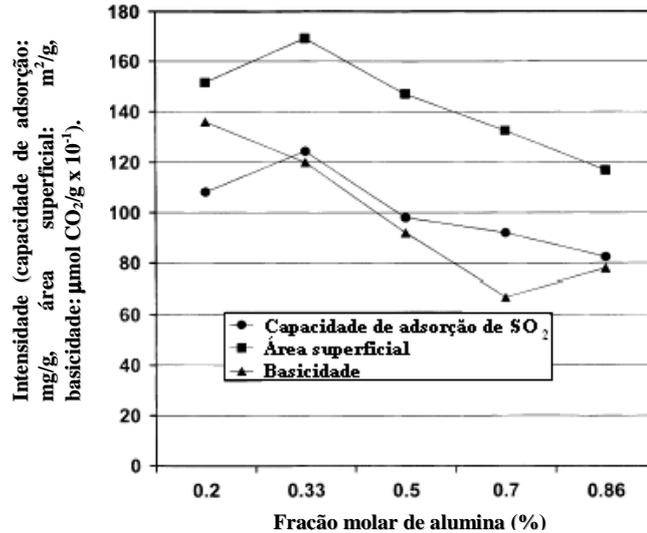
$X_{Al}$	$W_i$ (mg)	$W_a$ (mg)	$W_r$ (mg)	$W_r/W_i$	$\Delta W/W_i$ (mg/g)
0,86	11,44	12,38	11,25	0,983	82,5
0,70	10,11	11,04	9,87	0,976	92,0
0,50	17,80	16,25	14,34	0,969	98,0
0,33	10,05	11,30	9,97	0,992	124,4
0,20	12,39	13,73	12,94	0,958	108,2

onde:  $W_i$ : massa inicial da amostra antes das etapas de adsorção e redução;  $W_a$ : massa da amostra sulfatada a 700 °C;  $W_r$ : massa da amostra reduzida a 500 °C;  $W_r/W_i$ : fator de redução;  $\Delta W/W_i$ : capacidade de captura de SO<sub>2</sub>.

Verificou-se que em todas as amostras, o SO<sub>2</sub> é adsorvido em maior quantidade do que se houvesse ocorrido a formação de apenas uma monocamada. Observou-se que a concentração dos sulfatos se distribui de forma decrescente da superfície para o interior do material. Assim, a maior parte dos sulfatos tende a se formar na superfície do aditivo e apresenta a possibilidade de se reduzir a temperaturas em torno de 500° C. Entretanto, os sulfatos localizados no interior da amostra oferecem resistência à redução com H<sub>2</sub>, fazendo com que esta só ocorra em temperaturas superiores a 600° C.

A adsorção do SO<sub>2</sub> nos aditivos à base de compostos precursores do tipo hidrotalcita possui algumas particularidades que são de fundamental importância na compreensão deste mecanismo. A formação de multicamadas torna a caracterização da superfície deste material essencial, pois sem esta não é possível saber se a concentração dos sulfatos se reduz em direção ao bulk, ou se a redução destas espécies é influenciada por diferentes íons sulfato formados, ou ainda, por efeitos difusionais que dificultam a permeabilidade do gás hidrogênio.

Os autores avaliaram os diversos materiais sintetizados mediante a caracterização de suas propriedades, tais como basicidade, área específica e capacidade de adsorção de SO<sub>2</sub>, conforme pode ser observado na Figura 2.8. Através desse gráfico, puderam notar que a basicidade segue uma tendência diferente da fração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $X_{Al}$ , indicando que a adsorção oxidativa não é apenas uma reação ácido-base. Esses resultados mostram que a capacidade de captura de SO<sub>2</sub> não é estritamente relacionada à composição, como também com a área superficial.

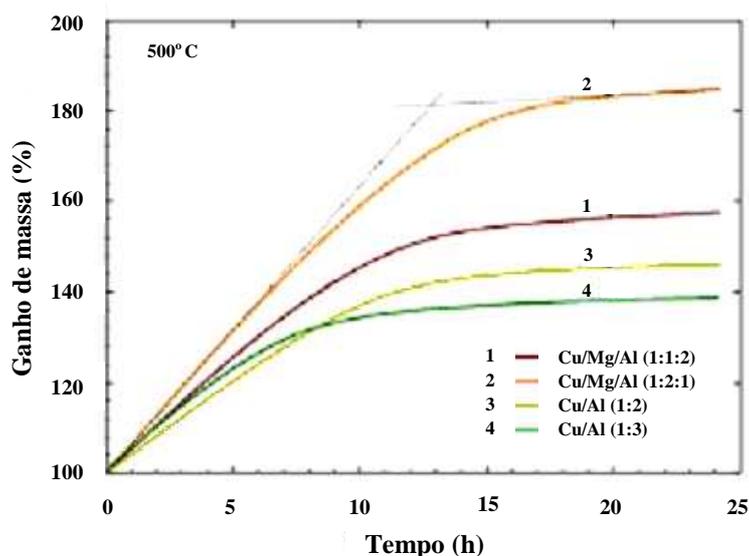


**Figura 2.8: Capacidade de adsorção de SO<sub>2</sub>, área superficial e basicidade em função da fração molar de alumina (WANG *et al.*, 2003).**

RONCOLATTO *et al.* (2006) estudaram as principais causas da desativação dos aditivos de FCC constituídos por óxidos mistos de Mg e Al, com razão atômica igual a 0,5, contendo Ce e V. As amostras eram compostas por 0,2g de uma mistura de 3% do aditivo e 97% do catalisador de FCC. A adsorção oxidativa foi simulada por uma corrente com fluxo de 250 mL/min constituída por 655 ppm de SO<sub>2</sub> e 1,3% O<sub>2</sub> em He. Observou-se que o desempenho do aditivo foi prejudicado apenas pela migração de silício do catalisador para o aditivo e pela formação de sulfatos estáveis. A migração de Si ocorre quando o aditivo está sujeito às condições presentes no regenerador, onde estas espécies são mais reativas. A reação do Si(OH)<sub>4</sub> com o aditivo contendo MgO, produzindo fosforita é apresentada a seguir (reação 2.16). Todavia, o silício não compõe a maior parte do catalisador e, por isso, este tipo de desativação não é significativa. Desta forma, os autores atribuem a formação de sulfatos estáveis como sendo a principal causa da desativação dos catalisadores de FCC.

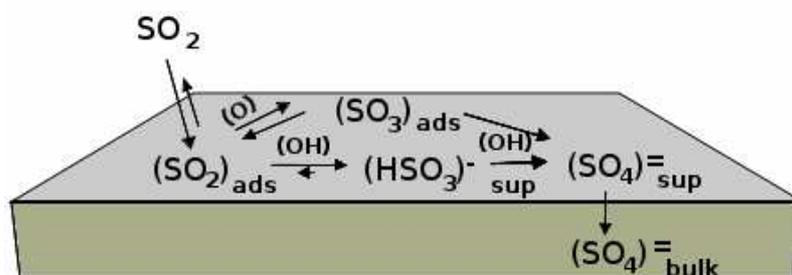


PERATHONER e CENTI (2007) prepararam compostos do tipo hidrotalcita parcialmente substituídos por cobre. As amostras foram avaliadas quanto ao seu desempenho por análise termogravimétrica. Nos testes foi empregada uma corrente com vazão de 30 L/h, cuja composição era de 20 ppm de SO<sub>2</sub>, 11 % CO<sub>2</sub> e 5% O<sub>2</sub> em balanço de N<sub>2</sub>. A Figura 2.9 apresenta os resultados obtidos no estudo cinético da adsorção de SO<sub>2</sub> a 500<sup>o</sup> C.



**Figura 2.9: Isoterma de adsorção de SO<sub>2</sub> para as amostras de cobre, magnésio e alumínio (PERATHONER & CENTI, 2007).**

Enquanto que a primeira região linear está relacionada à adsorção de SO<sub>2</sub>, a segunda está relacionada à difusão para o interior da partícula pelas espécies SO<sub>x</sub>. Os autores concluíram que um incremento no teor de magnésio melhora o desempenho e a resistência à desativação hidrotérmica. Segundo os mesmos, isto ocorre porque o mecanismo envolvido na remoção do SO<sub>x</sub> é muito complexo e é formado, basicamente, por duas rotas diferentes e que ocorrem simultaneamente. A primeira envolve a quimissorção reversível e oxidação a SO<sub>3</sub>, seguido da reação com os sítios superficiais de Brønsted, formando espécies sulfato. A outra inclui a reação direta do SO<sub>2</sub> com os sítios superficiais de sulfito e sulfato, fazendo com que o enxofre presente na superfície seja progressivamente difundido para o bulk. O esquema a seguir mostra as duas rotas reacionais concorrentes.



**Figura 2.10: Esquema dos possíveis mecanismos envolvidos na remoção de SO<sub>2</sub> segundo PERATHONER & CENTI (2007).**

POLATO (2005) estudou óxidos mistos de magnésio e alumínio derivados de compostos do tipo hidrotalcita, com razões  $Al/(Al+Mg) = 0,25, 0,50$  e  $0,75$ , impregnados com cério (17% p/p). Nos testes de desempenho, a etapa de adsorção oxidativa foi simulada a  $720^{\circ}C$  com composição de entrada contendo 1630 ppm de  $SO_2 + 1,6\% O_2$  em balanço de He. Na etapa de redução do sulfato formado foi utilizada uma mistura de 30%  $H_2$  em He a  $530^{\circ}C$ . Durante a etapa de regeneração foram realizados testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo de  $10^{\circ}C/min$ , de  $530$  a  $800^{\circ}C$ . O catalisador com razão igual a  $0,50$ , constituído pelas fases  $Mg(Al)O$  (periclásio) e  $MgAl_2O_4$  (espinélio) antes da sulfatação, apresentou o melhor desempenho na captura de  $SO_x$  e regeneração. Os resultados de Redução a Temperatura Programada (TPR/MS) e Difração de Raios-X (DRX) indicaram a existência de diferentes espécies nas amostras sulfatadas. A redução dessas espécies resultou na liberação de  $SO_2$  ou  $H_2S$  e  $Mg(Al)O$  como produto sólido em alguns casos.

POLATO *et al.* (2005) estudaram as diferentes espécies de sulfato formadas em condições similares às adotadas no regenerador da UFCC e sua posterior redução e concluíram que os sulfatos resultantes do espinélio são mais facilmente redutíveis do que aqueles provenientes da fase periclásio. Os autores também observaram que o tamanho dos poros dos óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita se modificaram durante a simulação das diferentes condições usualmente empregadas no conversor da UFCC. Os pequenos mesoporos do óxido misto são destruídos durante o crescimento do sulfato e após a regeneração, quando o sulfato é consumido, grandes mesoporos são formados. Além disso, os autores observaram que a redução de  $S^{6+}$  a  $S^{2-}$  não é uma reação consecutiva.

PEREIRA (2007) estudou óxidos mistos de Mg e Al contendo Cu e/ou Mn, impregnados com 17% p/p  $CeO_2$ , com razão molar  $Al/(Al+Mg+M)$  igual a  $0,5$ . Nesse trabalho foram realizados 21 ciclos de reação-regeneração, onde a reação era simulada por uma corrente composta por 1700 ppm de  $SO_2$  e 1,5%  $O_2$  em He com vazão total de  $175 mL/min$  a  $720^{\circ}C$ . Em seguida, a etapa de regeneração era efetuada pela passagem de 30%  $H_2$  em He a  $650^{\circ}C$  ( $130 mL/min$ ). O teste de TPR/GC foi realizado com taxa de aquecimento de  $6^{\circ}C/min$  de  $650$  até  $800^{\circ}C$ , tendo o autor verificado que a incorporação de  $CeO_2$  não conduziu a melhoria significativa na performance dos aditivos. Além disso, os resultados mostraram que a presença de cobre é importante para aumentar a eficiência na redução do sulfato. Entretanto, não foram observados

efeitos sinérgicos entre o cobre e o manganês, pois as amostras apresentaram desempenhos similares.

POLATO *et al.* (2008) estudaram compostos do tipo hidrotalcita de Mg e Al com razão molar igual a 0,25, onde o magnésio ou alumínio foi parcialmente substituído por Cu, Co, Cr ou Fe. Estes foram avaliados na remoção de SO<sub>x</sub> em condições similares às encontradas no regenerador da unidade de craqueamento catalítico. A seguinte ordem de atividade catalítica foi observada: Cu > Co > Fe > Cr. Esse resultado mostra que tanto a estabilidade térmica quanto a redutibilidade dos sulfatos são afetadas de forma significativa pelas propriedades redox do metal presente no aditivo.

## **2.5. Controle das Emissões dos Óxidos de Nitrogênio**

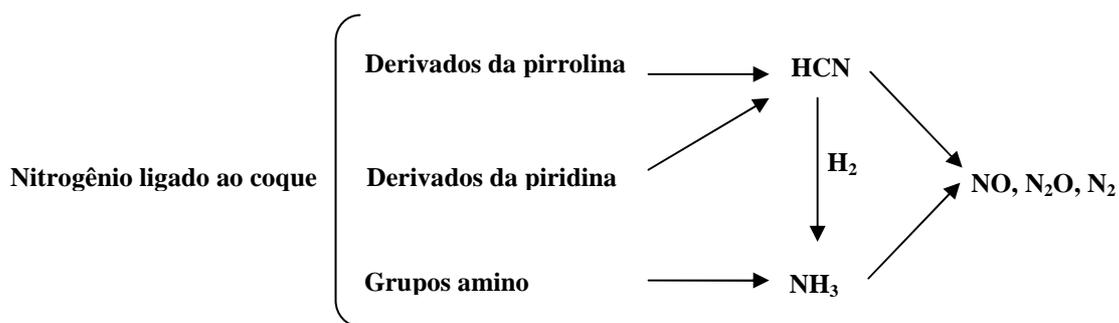
O NO<sub>x</sub> destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, atacando construções, aumentando a acidez dos solos e dos cursos d'água, além de provocar também a fumaça urbana e ainda favorecer o efeito estufa. Desta forma, com o aumento da regulamentação da emissão de NO<sub>x</sub>, as refinarias precisarão de uma quantidade maior de tecnologias que permitam o controle destes óxidos que podem estar associadas à otimização das condições de operação ou à utilização de aditivos no catalisador de FCC. Dentre aquelas vinculadas ao processo estão inclusas as seguintes opções: hidrodesnitrogenação da carga de alimentação, introdução de agentes redutores tal como a amônia na carga de alimentação e a utilização de qualquer uma das alternativas anteriores no final da unidade de craqueamento catalítico. Entretanto, todas estas possuem custo elevado.

Os níveis de nitrogênio presentes na alimentação da unidade de craqueamento catalítico variam de 0,05 a 0,5% em peso. No final deste mesmo processo, cerca de 50% do nitrogênio, no estado gasoso ou líquido, presente na alimentação é transformado em produtos sob a forma líquida; ao mesmo tempo em que menos de 10% é convertido em amônia e o restante é adsorvido nos sítios ácidos do catalisador de FCC, podendo ficar adsorvido no coque.

### 2.5.1. Mecanismo de Formação dos Óxidos de Nitrogênio

As emissões de  $\text{NO}_x$  provenientes do regenerador podem ser formados por três mecanismos: reação do nitrogênio com oxigênio presentes no ar ( $\text{NO}_x$  térmico), oxidação de compostos combustíveis contendo em sua composição nitrogênio ( $\text{NO}_x$  combustível) e reação entre radicais na chama de combustão ( $\text{NO}_x$  pronto). No equilíbrio, as condições típicas do regenerador não favorecem, de forma significativa, a formação de  $\text{NO}_x$  pronto e térmico (menos de 10 ppm de NO).

O mecanismo pelo qual o nitrogênio ligado ao coque é convertido em nitrogênio e óxidos de nitrogênio ainda não é bem compreendido. Durante a combustão, o nitrogênio presente no combustível é transformado em HCN e  $\text{NH}_3$  de forma intermediária que, posteriormente, são convertidos em  $\text{NO}_x$ , de acordo com o esquema abaixo (CHENG *et al.*, 1998).



### 2.5.2. Desenvolvimento dos Aditivos DeNO<sub>x</sub>

ARMOR e colaboradores (1996) sintetizaram uma série de hidrotalcitas à base de cobalto com razão  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Co})$  igual a 0,25. A decomposição de  $\text{N}_2\text{O}$  foi investigada fazendo-se o uso de uma corrente contendo 985 ppm de  $\text{N}_2\text{O}$  e balanço em He com vazão total igual a 100 mL/min. Entretanto, o efluente gasoso admitido na UFCC também contém  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , que podem inibir a decomposição do  $\text{N}_2\text{O}$ , já que a remoção dos óxidos de nitrogênio ocorre em atmosfera redutora. Assim, a estabilidade hidrotérmica dos catalisadores foi avaliada em atmosfera oxidante, adicionando-se 2,5%  $\text{O}_2$  e/ou 2%  $\text{H}_2\text{O}$ . Os resultados mostraram que a conversão do  $\text{N}_2\text{O}$  aumenta com o acréscimo da temperatura reacional e da razão  $\text{Co}/\text{Al}$ , de acordo com a Tabela 2.7.

**Tabela 2.7: Efeito da razão Co/Al na decomposição utilizando um catalisador de Co em hidrotalcita calcinado a 500° C<sup>a</sup> (ARMOR *et al.* 1996).**

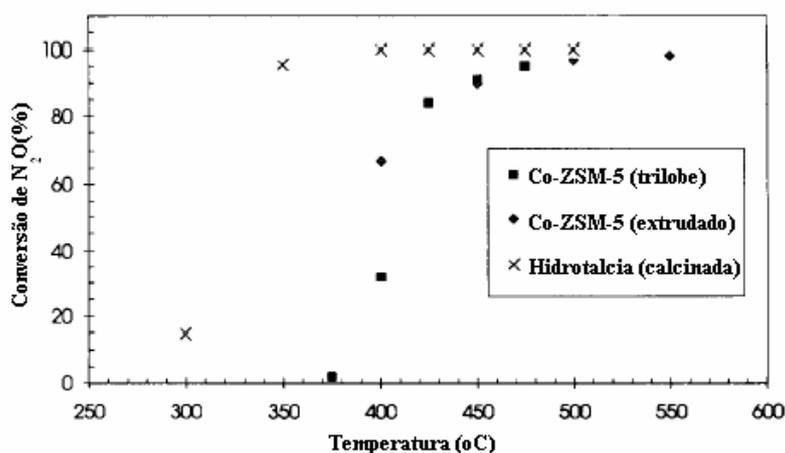
Razão Co/Al	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Conversão de N <sub>2</sub> O (%)				
		300° C	350° C	400° C	450° C	500° C
1,1	164	8	12	22	45	79
2,0		9	17	36	68	93
2,55		16	27	49	81 (61 <sup>b</sup> , 17 <sup>c</sup> )	-
3,0	100	13	24	53	84 (67 <sup>b</sup> , 25 <sup>c</sup> )	-
3,55		10	18	49	82 (61 <sup>b</sup> , 14 <sup>c</sup> )	-

<sup>a</sup> Condição reacional: 985 ppm de N<sub>2</sub>O em He; 0,1 g de amostra; vazão total = 100 mL/min

<sup>b</sup> Com 2,5% O<sub>2</sub>

<sup>c</sup> Com 2,5% O<sub>2</sub> e 2% H<sub>2</sub>O

A Figura 2.11 ilustra a conversão de N<sub>2</sub>O em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em função da temperatura para o catalisador de cobalto parcialmente substituído em hidrotalcita e para a zeólita ZSM-5 nas formas extrudada e “trilobe” que realizaram troca iônica com uma solução de cobalto. Os experimentos foram conduzidos utilizando uma corrente de alimentação com 10% N<sub>2</sub>O, 2% H<sub>2</sub>O e 2% O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, tendo sido possível observar que a hidrotalcita apresentou um melhor desempenho do que a ZSM-5.



**Figura 2.11: Atividade das amostra Co-AIHT (Co/Al=2,2) e Co-ZSM-5 em função da temperatura (ARMOR *et al.*, 1996).**

WEN *et al.* (2002b) estudaram um sistema contendo cobre, promovido ou não com cério, em catalisadores preparados a partir de óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas. As condições presentes na fase densa do regenerador foram simuladas

com vazão total de 400 mL/min sendo os resultados da conversão de NO e CO apresentados na Tabela 2.8. Os autores observaram que a amostra contendo Cu e Ce obteve uma elevada atividade quando comparada aos demais catalisadores e seu desempenho não foi afetado pela presença de H<sub>2</sub>O na corrente de entrada.

**Tabela 2.8: Conversão de CO e NO sob diferentes condições reacionais (WEN *et al.*, 2002b).**

Catalisador	Conversão de NO (%) <sup>a</sup>								
	250° C		300° C		550° C		720° C		
	1	2	1	2	1	2	1	2	3
<b>Cu-cat</b>	11,3	0	49,0	1,6	97,8	98,5	98,7	100	31,4
<b>Ce-cat</b>	0	0	0	0	51,6	52,1	100	100	16,2
<b>CuCe-cat</b>	50,8	100	86,9	100	100	100	100	100	100

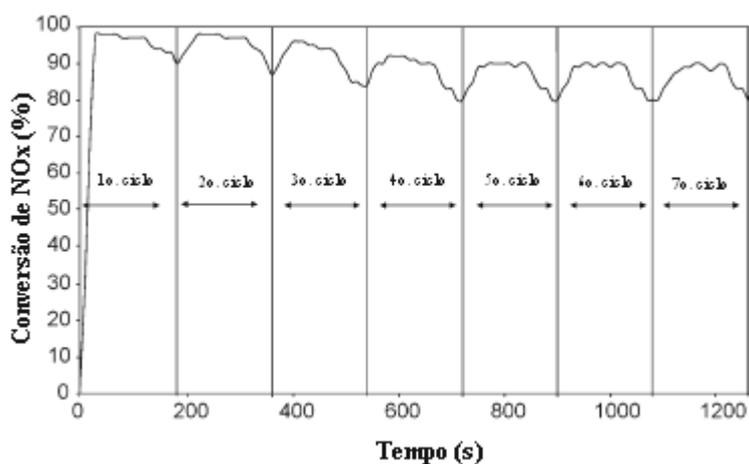
Catalisador	Conversão de CO (%) <sup>a</sup>						
	250° C		550° C			720° C	
	1	2	1	2	1	2	3
<b>Cu-cat</b>	60,9	30,8	75,7	93,7	75,7	95,3	74,4
<b>Ce-cat</b>	12,0	0	73,6	76,2	75,6	86,8	46,1
<b>CuCe-cat</b>	73,5	85,6	75,7	95,1	75,7	95,8	96,1

<sup>a</sup>1: 600 ppm de NO + 1,4%CO + 0,5% O<sub>2</sub>; 2: 600 ppm de NO + 1,4%CO + 0,5% O<sub>2</sub> + 1% H<sub>2</sub>O; 3: 600 ppm de NO + 1,4%CO + 0,5% O<sub>2</sub> + 1% H<sub>2</sub>O + 500 ppm de SO<sub>2</sub>. 1 e 2: após alcançarem o estado estacionário; 3: após 40 min de reação.

A adsorção conjunta de NO e CO foi investigada por espectroscopia de infravermelho a fim de identificar o efeito de cada espécie nesta reação. Assim, notou-se que uma grande quantidade de íons Cu<sup>+</sup>, ativos para a adsorção de CO, são formados durante a calcinação do CuCe-cat como resultado do forte efeito sinérgico entre os íons cobre e cério. A presença de O<sub>2</sub> faz com que alguns íons Cu<sup>+</sup> se oxidem para a forma Cu<sup>2+</sup> que são ativos apenas para a adsorção de NO.

Baseando-se nos trabalhos anteriormente citados (ARMOR *et al.*, 1996 e WEN *et al.*, 2002), PALOMARES e colaboradores (2008) realizaram experimentos nos quais foram reproduzidas as condições das emissões gasosas em fontes móveis, onde sete ciclos alternaram uma atmosfera rica (120 segundos: 13% O<sub>2</sub>, 530 ppm de NO<sub>x</sub> e 50 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> em N<sub>2</sub>) e pobre em O<sub>2</sub> (60 segundos: 8% O<sub>2</sub>, 530 ppm de NO<sub>x</sub> e 700 ppm de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> em balanço de N<sub>2</sub>). Para tal, hidrotalcitas parcialmente substituídas por

cobalto ou cobre e impregnadas com 1% de Pt, Pd, Ru ou V foram preparadas. Os resultados mostraram que a amostra 1% V-Co/Mg/Al-HT foi efetiva na redução e oxidação simultâneas de  $\text{NO}_x$  e CO, respectivamente. A partir da Figura 2.12, os autores concluíram que este catalisador é muito estável e apresenta uma maior atividade durante os ciclos redutores do que nos oxidantes, se tornando praticamente constante após três ciclos.

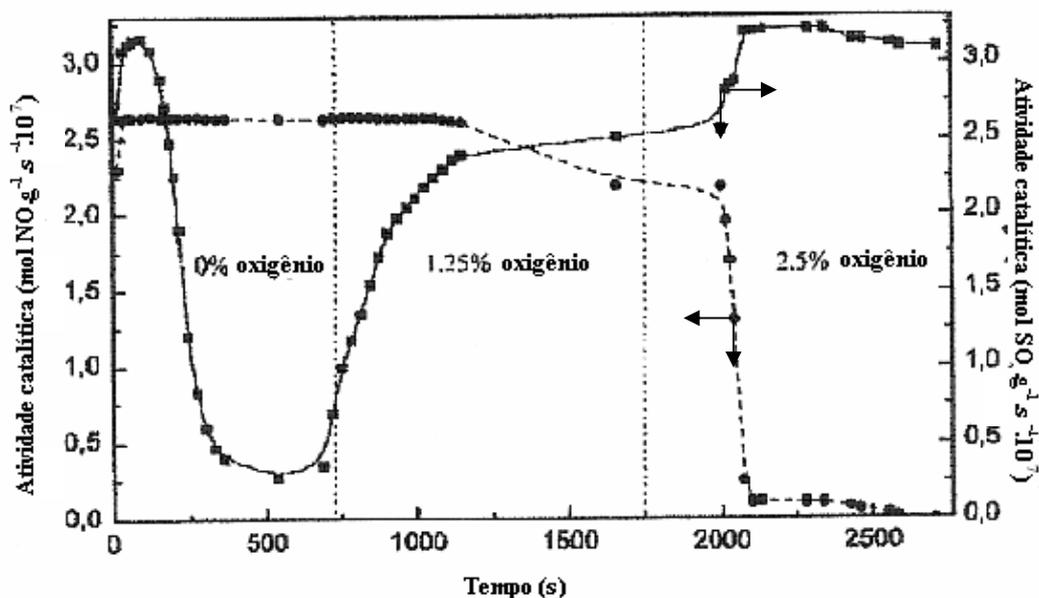


**Figura 2.12: Evolução dinâmica da conversão de  $\text{NO}_x$  durante os setes ciclos a  $100^\circ\text{C}$  da amostra 1%V-Co/Mg/Al-HT (PALOMARES *et al.*, 2008).**

## 2.6. Simultâneo das Emissões dos Óxidos de Enxofre e Nitrogênio

A remoção simultânea dos óxidos de enxofre e de nitrogênio é um grande desafio. Nesta, a presença de  $\text{O}_2$  é de fundamental importância, pois a oxidação de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  e sua posterior adsorção sob a forma de sulfato no aditivo só ocorre em atmosfera oxidante. Entretanto, em excesso de  $\text{O}_2$ , a decomposição e redução de  $\text{NO}_x$  é inibida. Desta forma, faz-se necessário determinar a faixa de concentração de oxigênio na qual a remoção de ambos os contaminantes acontece.

CORMA *et al.* (1997) avaliaram o desempenho de hidrotalcitas de Cu, Mg e Al preparadas por coprecipitação, com razão  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Cu})$  igual a 0,25, na remoção simultânea de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ . Para tal, os autores utilizaram uma mistura contendo 450 ppm de NO e 540 ppm de  $\text{SO}_2$  em  $\text{N}_2$  a  $750^\circ\text{C}$  com vazão total igual a 1600 mL/min. Foram adicionadas diferentes quantidades de  $\text{O}_2$  de forma a determinar a concentração suficiente capaz de promover tais reações. A Figura 2.13 mostra o perfil das reações de decomposição do NO e de remoção do  $\text{SO}_2$ .



**Figura 2.13:** Perfil das reações de decomposição de NO (■) e da remoção de SO<sub>2</sub> (●) a 750°C (CORMA *et al.*, 1997).

O NO foi decomposto completamente na ausência de oxigênio. Nessa condição, assumindo que todo o oxigênio produzido pela decomposição de NO fosse consumido na oxidação do SO<sub>2</sub>, a conversão máxima esperada seria de 83%. No entanto, a conversão máxima foi alcançada nos primeiros segundos, indicando que ocorre outro processo além da oxidação simples. Os autores atribuem este fato à eliminação do SO<sub>2</sub> através de um processo de oxirredução, conforme a reação abaixo:

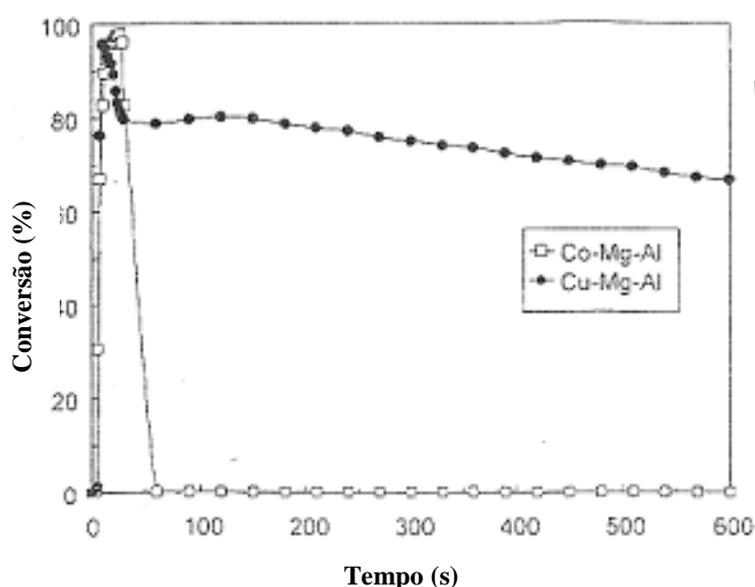


A atividade das espécies de cobre e enxofre na decomposição foi demonstrada através de um experimento onde a amostra foi pré-sulfetada através de um fluxo de H<sub>2</sub>S antes do início da reação de decomposição de NO. Nesse caso, foi observado que as espécies de enxofre formadas são ativas na remoção de NO, alcançando conversões similares às obtidas no estudo da performance catalítica dos aditivos não sulfetados na presença de SO<sub>2</sub> nas mesmas condições. Isto indica que as espécies de cobre e enxofre formadas são ativas para a decomposição de NO devido, provavelmente, à adequada estabilização do estado de oxidação das espécies Cu<sup>+</sup>.

Na presença de 1,25% O<sub>2</sub>, o aditivo recupera a sua capacidade de remoção do SO<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo, a atividade para a decomposição do NO começa a diminuir, mas sob estas condições reacionais ainda há uma quantidade considerável de NO para

ser decomposto. Um novo acréscimo do teor de oxigênio resulta na completa desativação do catalisador para a decomposição do NO. Entretanto, a remoção máxima de SO<sub>x</sub> é obtida. Nota-se que a presença de SO<sub>2</sub> na corrente de entrada aumenta a resistência do aditivo ao envenenamento por O<sub>2</sub>.

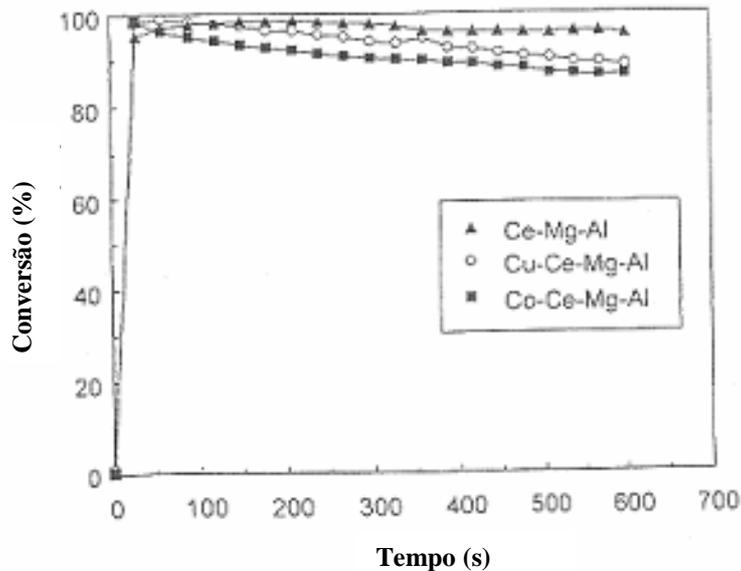
PALOMARES e colaboradores (1999) prepararam hidrotalcitas substituídas parcialmente por Cu ou Co com razão molar Al/(Al+Mg+M) igual a 0,25. A decomposição de NO foi simulada por 10 minutos utilizando uma vazão de 1700 mL/min de uma corrente contendo 300-400 ppm de NO a 750° C. A Figura 2.14 mostra a variação da conversão em função do tempo de corrida.



**Figura 2.14: Conversão de NO utilizando 300-400 ppm de NO a 750° C (PALOMARES *et al.*, 1999).**

A amostra Cu-HT apresentou uma atividade constante e próxima a 80%. Entretanto, um decaimento abrupto pode ser observado para o catalisador de Co-HT que, após cerca de 75 s, se tornou inativo para a decomposição de NO.

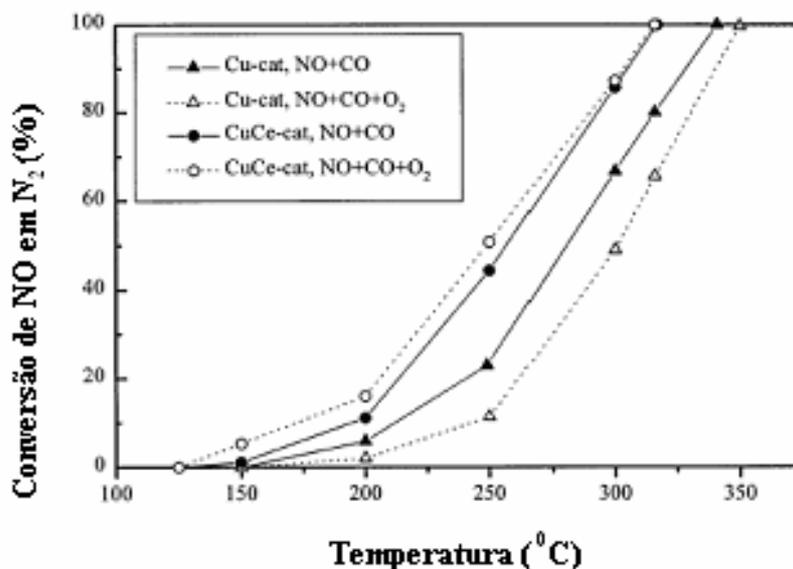
No estudo da remoção de SO<sub>2</sub> foi introduzida uma carga no sistema reacional a 750° C com 1400 ppm de SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub> em balanço de N<sub>2</sub> (700 mL/min). Na Figura 2.15 estão dispostos os dados da conversão de SO<sub>x</sub> obtidos.



**Figura 2.15: Conversão de SO<sub>x</sub> empregando corrente contendo 1400 ppm de SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub> a 750° C (PALOMARES *et al.*, 1999).**

Os três catalisadores apresentaram atividade e estabilidade elevadas na remoção de SO<sub>x</sub>. No entanto, a hidrotalcita à base de Mg e Al, contendo Ce, exibiu a melhor atividade catalítica. Como o catalisador Ce-Ht se mostrou inativo na reação de remoção de NO<sub>x</sub>, os autores afirmaram que a presença de cobre ou cobalto é indispensável à remoção conjunta de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>. Embora este trabalho tenha visado estudar a remoção simultânea destes poluentes, nenhum teste combinando ambas as cargas foi realizado.

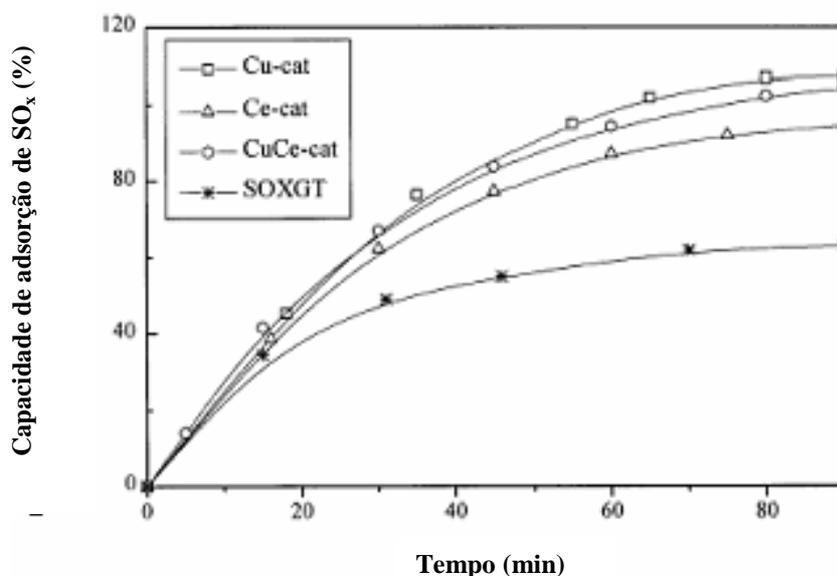
WEN *et al.* (2002a) estudaram hidrotalcitas de magnésio e alumínio contendo cobre e / ou cério. Os testes catalíticos foram realizados em duas condições diferentes. Na primeira, introduziu-se uma corrente composta por 600 ppm de NO, 1,4% CO e 0,5% O<sub>2</sub>. A Figura 2.16 mostra o perfil de conversão de NO em função da temperatura.



**Figura 2.16: Conversão de NO em função da temperatura (WEN *et al.*, 2002a).**

A representação gráfica da conversão de NO mostra que a amostra CuCe-cat apresenta atividade superior àquela preparada apenas com cobre (Cu-cat) e esta diferença se torna mais pronunciada com o aumento da temperatura. Outra informação importante a ser destacada é que enquanto a presença de oxigênio aumenta a atividade da amostra CuCe-cat o inverso ocorre para a Cu-cat. A presença de O<sub>2</sub> promove a oxidação dos íons Cu<sup>+</sup>, fazendo com que estes sejam transformados em Cu<sup>2+</sup> que são ativos para a adsorção de NO.

Nesse mesmo trabalho os autores também estudaram a captura de SO<sub>x</sub> comparando as diversas amostras sintetizadas com o aditivo comercial, SOXGT (55,0% MgO, 21,1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,2% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18,9% CeO<sub>2</sub>), por análise termogravimétrica através de uma mistura com 0,5% SO<sub>2</sub>, 5% O<sub>2</sub> e balanço em Ar a 720° C (200 mL/min). Obtiveram a isoterma de adsorção de SO<sub>x</sub> a 720° C (Figura 2.17).



**Figura 2.17: Isoterma de adsorção de SO<sub>x</sub> a 720° C (WEN *et al.* , 2002a).**

As amostras preparadas apresentaram desempenho superior à do SOXGT pois, provavelmente, o cobre e / ou cério promovem a formação do sulfato de magnésio já que é fato estabelecido que o desempenho dos catalisadores na remoção de SO<sub>x</sub> depende da sua capacidade de adsorção. Desta forma, a amostra contendo cobre e cério simultaneamente foi imputada de ser o melhor aditivo para a remoção de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO já que exibiu uma excelente performance nas condições reacionais empregadas.

POLATO (2005) testou hidrotalcitas parcialmente substituídas por diferentes metais de transição (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) com razão  $Al^{3+}/(Mg^{2+} + Al^{3+})=0,5$  na remoção do SO<sub>2</sub> na presença de outros poluentes, tais como o CO<sub>2</sub> e o NO. Os resultados mostraram que hidrotalcitas a base de cobre ou de manganês são ativas na remoção do SO<sub>2</sub>. Contudo, na avaliação do desempenho empregando corrente de entrada contendo SO<sub>2</sub>, NO e CO, o aditivo contendo cobre perdeu sua atividade DeSO<sub>x</sub>, mas mostrou alta eficiência para remoção do NO, enquanto que aquele contendo manganês, preservou sua atividade DeSO<sub>x</sub>, mas foi pouco ativo para a remoção dos outros poluentes. E, portanto, compostos do tipo hidrotalcitas contendo cobre e manganês em sua composição seriam aditivos DeSO<sub>x</sub> e DeNO<sub>x</sub> promissores.

Nos trabalhos anteriormente citados, foram estudados somente os efeitos e condições necessárias à remoção conjunta de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>. Entretanto, esta não foi realizada simultaneamente. Um outro aspecto que sobressai a tudo o que foi apresentado é a utilização de óxidos mistos do tipo hidrotalcita como aditivo. Assim, é de fundamental importância compreender a estrutura destes materiais.

## 2.7. Compostos do Tipo Hidrotalcita

As argilas aniônicas minerais são relativamente raras e estão associadas a formações metamórficas e têm sido relatadas desde o início do século passado por diversos mineralogistas. Esse tipo de argila foi, também, encontrado em depósitos salinos, demonstrando que condições mais severas de pressão e temperatura não são imprescindíveis à sua formação.

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais que contenham espécies aniônicas na região interlamelar. Esta designação deve-se a um paralelo com o termo “argilas catiônicas” que é utilizado para materiais que são constituídos de camadas negativamente carregadas de aluminossilicatos que possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas.

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. Estes foram primeiramente sintetizados por FEITKNECHT (1938) que reagiu soluções diluídas de sais metálicos com bases.

Alguns hidróxidos duplos lamelares são precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas, PLS (do inglês: “pillared layered structures”). As PLS apresentam nanoestruturas constituídas pela ligação química de moléculas de colóides em um hospedeiro lamelar.

A hidrotalcita é uma argila aniônica natural que contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Assim, materiais derivados deste tipo de estrutura são comumente denominados de compostos do tipo hidrotalcita, HTLC (do inglês: hydrotalcite-like compounds). Os HTLCs podem ser representados pela fórmula geral  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m H_2O$ , onde  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são os cátions divalentes e trivalentes, respectivamente; o valor de x é igual à razão molar  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  e A é o ânion de compensação de valência n. Existem diversos materiais isoestruturais com propriedades físico-químicas variadas que podem ser utilizadas como espécies  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  e  $A^{n-}$ . A Tabela 2.9 exemplifica as diferentes combinações entre os cátions divalentes e trivalentes mais comumente reportados na literatura.

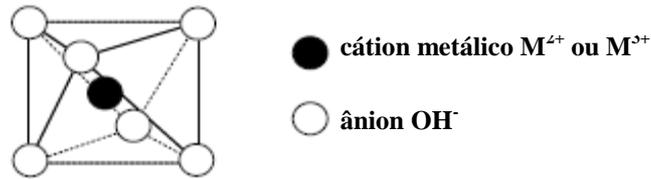
**Tabela 2.9: Combinações de cátions divalentes com cátions trivalentes que produzem HDLs (CREPALDI & VALIM, 1997).**

divalente	Cátions trivalente								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	x	x	x				x		
Ni	x	x	x	x		x			
Zn	x		x						
Cu	x		x						
Co	x			x					x
Mn	x				x			x	
Fe	x	x							
Ca	x								
Li**	x								

\* tetravalente, \*\*monovalente

A região interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares é ocupada essencialmente por moléculas de água e ânions. Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos podem ocupar esta região. Diversos íons foram estudados como ânions de compensação sendo os mais comumente utilizados os haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), os oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) e os ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ). Estudos de difração de raios-X em monocristal e no pó, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (EXAFS) (VAYSSE, 2002) mostraram que esta região apresenta uma natureza desordenada, o que pode ser confirmado pelas características físicas dos HTLCs, tais como as propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas. Estas propriedades levam alguns autores a considerar a região interlamelar como um estado quase líquido.

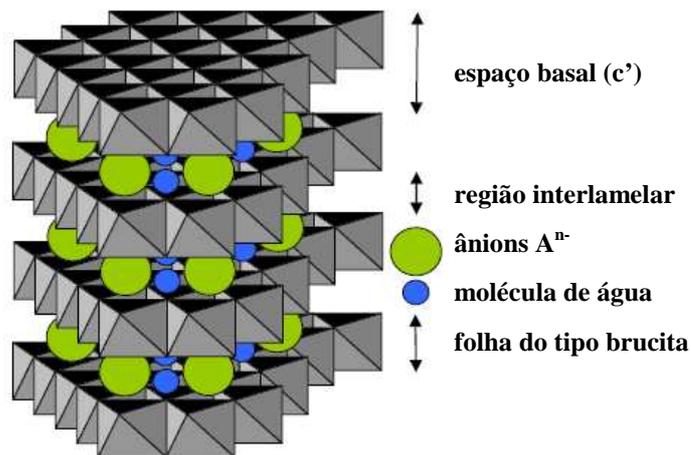
Os compostos do tipo hidrotalcita possuem camadas com estrutura do tipo brucita ( $Mg(OH)_2$ ). As lamelas da brucita são neutras, com cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas formando uma estrutura como a apresentada na Figura 2.18. Através da substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas necessitam da presença de ânions interlamelares.



**Figura 2.18: Representação esquemática da unidade octaédrica (GOH *et al.*, 2008).**

A razão entre os cátions divalentes e trivalentes determina a densidade de carga na lamela do HTLC, influenciando as propriedades do material. Esta razão pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de  $x$ , na fórmula geral, de  $0,5 > x > 0,14$ . Entretanto, há muitos indícios de que as fases puras são formadas apenas no intervalo  $0,20 < x < 0,34$  (VACCARI, 1998). BRINDLEY e KIKKAWA (1979) estudaram um sistema contendo Mg/Al e relataram que para valores mais elevados de  $x$ , o número de Al vizinhos na unidade octaédrica aumenta, levando à formação do  $Al(OH)_3$ . De forma análoga, valores baixos de  $x$  conduzem à uma elevada densidade do Mg contido nas folhas do tipo brucita, com segregação do  $Mg(OH)_2$ .

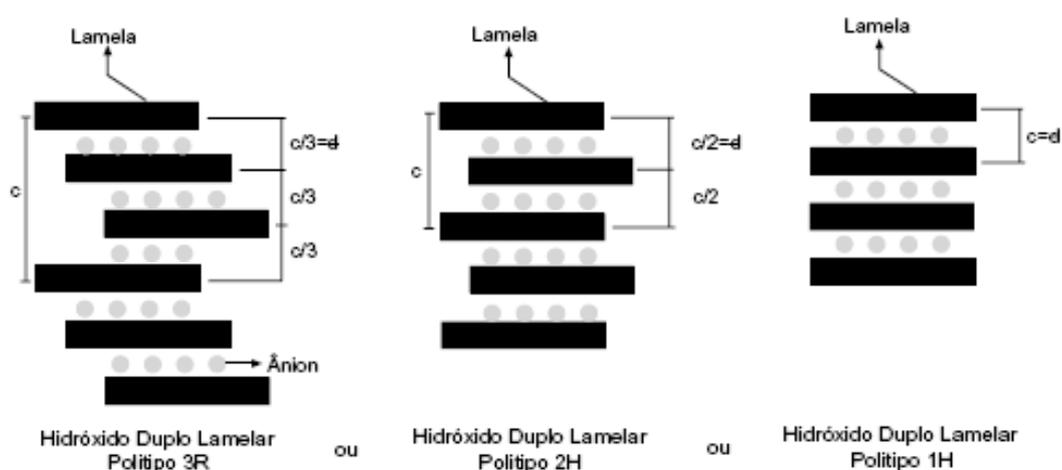
A estrutura formada pelo empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região interlamelar é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares, LDH (do inglês: “layered double hydroxide”). Uma visão esquemática desta estrutura é mostrada na Figura 2.19.



**Figura 2.19: Representação esquemática da estrutura do LDH (GOH *et al.*, 2008).**

A seqüência de empilhamento das lamelas faz com que os compostos do tipo hidrotalcita sejam classificados em dois tipos de sistemas cristalinos: um sistema romboédrico, com o parâmetro  $c$  da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial  $R3m$ , e um sistema hexagonal com

c igual a duas vezes o espaçamento basal, pertencendo ao grupo espacial  $P6_3mmc$ . Por analogia com o  $CdI_2$  utiliza-se a notação 3R e 2H, respectivamente para estes dois tipos (CREPALDI & VALIM, 1998). Uma terceira seqüência de empilhamento, pertencente ao sistema hexagonal, foi descrita na literatura (MALKI *et al.*, 1993) e designada como 1H, relacionando-se de forma direta com uma variedade de HTLC altamente hidratado, contendo sulfato. A Figura 2.20 ilustra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H. Na Tabela 2.10 estão listadas algumas argilas aniônicas naturais, com as respectivas composições e o nome dado ao mineral de acordo com cada tipo de simetria encontrada.



**Figura 2.20:** Esquema representando os possíveis polítipos para os hidróxidos duplos lamelares (CREPALDI & VALIM, 1998).

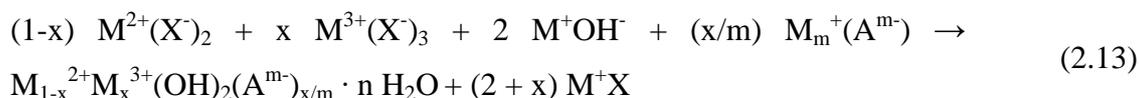
**Tabela 2.10:** Algumas argilas aniônicas naturais, com sistema cristalino e o grupo espacial a que pertencem especificados (CREPALDI & VALIM, 1998).

Composição			Nome do mineral	
$M^{II}$	$M^{III}$	$A^{m-}$	Romboédrico 3R, R3m	Hexagonal (2H), $P6_3mmc$
Mg	Al	$CO_3^{2-}$	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	$CO_3^{2-}$	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	$CO_3^{2-}$	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	$OH^-$	-	Hidrocalumita
Ni	Al	$CO_3^{2-}$	-	Tacovita
Ni	Fe	$CO_3^{2-}$	Reevesita	-
Ni	Fe	$SO_4^{2-}$	Honessita	-

### 2.7.1. Métodos de Preparação de Compostos do Tipo Hidrotalcita

Diversas técnicas são conhecidas na síntese das argilas aniônicas. Os compostos do tipo hidrotalcita podem ser obtidos por coprecipitação em pH constante ou variável, reações de deposição / precipitação, síntese hidrotérmica, troca iônica, reconstrução da estrutura, métodos eletroquímicos ou reações de hidrólise. A utilização de qualquer um desses métodos está diretamente correlacionada à composição do material a ser sintetizado.

O método mais empregado na preparação de grandes quantidades dos HTLCs é a coprecipitação ou método do sal-base. A coprecipitação pode ser conduzida a baixa ou elevada supersaturação. A supersaturação elevada fornece materiais menos cristalinos devido ao elevado número de núcleos de cristalização (VACCARI, 1998). Existem relatos na literatura de duas formas de preparo, a coprecipitação em pH constante e em pH variável. A reação química que ocorre quando se utiliza este método é descrita a seguir (CREPALDI & VALIM, 1998):



onde  $M^+$  é um cátion monovalente ( $Na^+$  ou  $K^+$ ) e  $X^-$  é um ânion ( $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Este método foi originalmente desenvolvido por FEITKNECHT (1938), que utilizou soluções diluídas para preparar um HDL do sistema  $[Mg-Cr-CO_3]$ . Na síntese por coprecipitação a pH constante são adicionadas ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação à coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o elevado custo do aparato a ser utilizado, e como vantagem a maior homogeneidade dos materiais obtidos.

As condições a serem controladas na síntese por coprecipitação são a concentração das soluções, a velocidade da adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura. A precipitação em temperaturas mais baixas é necessária para prevenir a formação de

outras fases. Assim, normalmente se opta por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para a cristalização do material.

Um outro método empregado na síntese dos compostos do tipo hidrotalcita é o método do sal-óxido. Este procedimento foi primeiramente descrito por BOEHM e colaboradores (1977) para a síntese de um HDL do sistema [Zn-Cr-Cl]. O método do sal-óxido consiste na reação entre uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Assim, o HDL é obtido através da adição de uma determinada alíquota da solução do metal trivalente sobre a suspensão do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição das alíquotas, até que o pH fique constante.

A literatura (CREPALDI & VALIM, 1998) relata a obtenção de ótimos resultados na preparação de HDLs por este método. Entretanto, é importante ressaltar os principais fatos que ocasionam a limitação da utilização do método sal-óxido. Primeiramente, deve ser possível obter o óxido do metal trivalente, mas este não deve reagir rapidamente com a água. Além disto, o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

Um método de síntese envolvendo etapas de nucleação e envelhecimento separadas foi proposta por ZHAO *et al.* (2002). Os pontos-chaves deste método são a mistura rápida e o processo de nucleação que ocorre no colóide. Quando comparado ao processo convencional de coprecipitação, esse método origina um sólido com grau de cristalinidade levemente menor, cristalitos pequenos e com uma distribuição estreita de tamanho.

Um grande número de estudos (COSTANTINO *et al.*, 1998; OH *et al.*, 2002) foi realizado sobre o método de hidrólise da uréia. A uréia possui algumas propriedades únicas, dentre elas sítios de Brønsted fracos, elevada solubilidade em água e taxa de hidrólise facilmente controlável, o que a torna em um agente capaz de precipitar vários íons metálicos como hidróxidos ou sais insolúveis na presença do ânion adequado. As condições ótimas de preparo dos HDLs envolvem a dissolução da uréia em uma solução de 0,5 M do cloreto metálico escolhido de forma a obter uma razão molar entre a uréia e o íon metálico igual a 3,3. Os compostos preparados por este método apresentam tamanho de cristalito homogêneo e partículas do tipo plaqueta com formas hexagonais bem definidas.

Os HDLs podem ainda ser preparados pelo método de troca iônica. Esse método é útil quando o método de coprecipitação não é aplicável, isto é, quando os cátions metálicos divalentes ou trivalentes são instáveis em solução alcalina ou quando a reação direta entre os íons metálicos e os ânions que irão lhes substituir é mais favorável.

Outro método comum de produção dos HDLs é a rehidratação / reconstrução utilizando o efeito memória estrutural. Esse método envolve a calcinação do HDL para remover a água interlamelar, ânions de compensação e grupos hidroxilas, resultando em uma mistura de óxidos. É interessante observar que os HDLs calcinados são capazes de regenerar sua estrutura em camadas quando expostos a água e ânions. Além disso, os ânions não precisam ser necessariamente os mesmos presentes originalmente na região interlamelar dos HDLs não calcinados (GOH *et al.*, 2008).

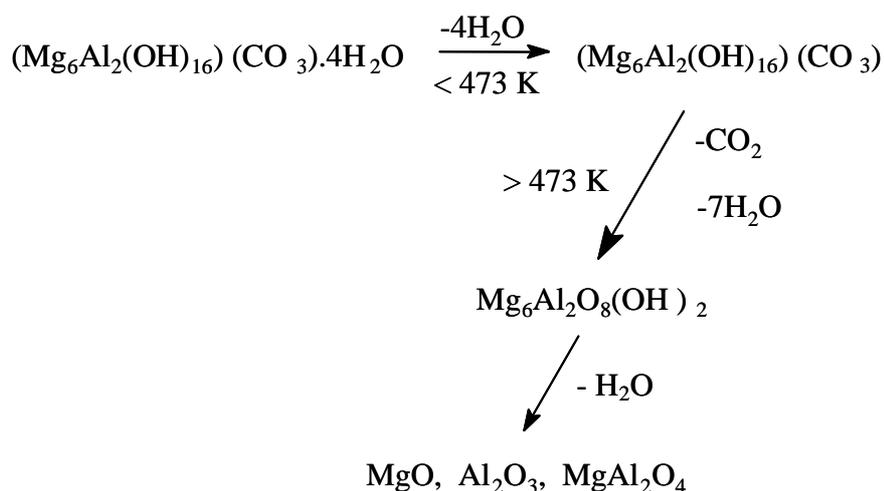
Dentre todos os métodos existentes, o hidrotérmico é geralmente empregado quando as espécies orgânicas apresentam baixa afinidade com os LDHs e quando os métodos de coprecipitação e troca iônica não são aplicáveis. Esse método é efetivo porque somente os ânions orgânicos podem ocupar o espaço interlamelar desde que sejam utilizados hidróxidos insolúveis de magnésio e alumínio e que outros ânions estejam ausentes. As etapas-chaves deste método são a homogeneização dos precursores organometálicos na mistura metanol-tolueno, a hidrólise, a gelificação, o tratamento térmico e a secagem supercrítica do solvente. Os LDHs resultantes apresentam elevada área e tamanho de partícula pequeno (CARNES *et al.*, 2002).

### **2.7.2. Decomposição Térmica**

Diversos catalisadores comerciais derivam de materiais do tipo hidrotalcita, como, por exemplo, os utilizados na oxidação parcial ou reforma de hidrocarbonetos, na síntese do metanol ou álcoois mais pesados e na síntese de Fischer-Tropsch. Outras aplicações incluem a reação de deslocamento gás-água, a produção de H<sub>2</sub>, a oxidação parcial do metano, a redução do enxofre na gasolina, a remoção do NO<sub>x</sub>, a utilização como aditivo em catalisadores de craqueamento e uma extensa variedade de usos em outras reações catalíticas (CENTI & PERATHONER, 2008).

A decomposição térmica das argilas aniônicas dá origem a uma mistura de óxidos e hidróxidos metálicos e é normalmente caracterizada por duas transições

endotérmicas. A primeira transição, entre 100 e 300° C, corresponde à perda de água interlamelare a segunda, que ocorre em temperaturas mais elevadas (entre 300 e 500° C) deve-se à perda dos grupos hidroxila das folhas do tipo brucita e à decomposição dos ânions. Um aquecimento posterior origina perdas de água adicionais e conduz à formação de um óxido duplo e/ou espinélios. A seguir é apresentado um esquema desta decomposição para a hidrotalcita (VACCARI, 1998, REICHLÉ, 1986):



Essas transições dependem qualitativamente e quantitativamente de muitos fatores tais como a natureza e a quantidade relativa dos cátions, tipo dos ânions, cristalinidade e atmosfera do aquecimento (VACCARI, 1998). As propriedades mais interessantes dos óxidos mistos formados são as seguintes:

- a) Elevada área específica (100 a 300 m<sup>2</sup>/g);
- b) Interdispersão homogênea dos elementos termicamente estáveis mesmo em condições redutoras, formando cristalitos muito pequenos e estáveis;
- c) Efeito sinérgico entre os elementos, devido à íntima interdispersão, favorecendo, por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas;
- d) Efeito memória, o qual permite a reconstrução da estrutura original pelo contato com soluções contendo vários ânions.

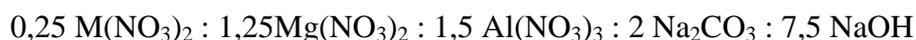
### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais e os equipamentos utilizados, incluindo, desta forma, os procedimentos de obtenção dos óxidos mistos e sua caracterização físico-química e a unidade utilizada na avaliação catalítica.

#### 3.1. Preparação dos catalisadores

##### 3.1.1. Síntese dos Compostos do Tipo Hidrotalcita (HTLCs)

As amostras dos compostos do tipo hidrotalcita (HTLCs), que foram utilizados como precursores dos óxidos mistos formados após a ativação, foram sintetizadas pelo método de co-precipitação a temperatura ambiente. Esta preparação foi realizada em condições de baixa saturação, de forma a possibilitar a formação de um material com elevada cristalinidade. A composição do gel de síntese foi estabelecida a partir da fórmula geral apresentada a seguir:



sendo a relação molar  $Al/(Al + Mg + M)$  igual a 0,5, o cátion M corresponde aos íons de Cu e/ou Mn que substituem parcialmente o Mg ou o Al. No caso da amostra contendo Cu e Mn, a relação entre estes foi 1 : 1.

Duas soluções A e B foram utilizadas no preparo das amostras. A solução A foi preparada a partir da dissolução dos nitratos de Mg, Al e demais metais eventualmente presentes no material em questão em água deionizada, de modo a se obter uma concentração total de  $(Al + Mg + M)$  igual a 1,5 M e a relação  $Al/(Al + Mg + M)$  desejada para o gel de síntese. A solução B contendo  $Na_2CO_3$  e NaOH foram dissolvidos em água destilada, sob resfriamento, de modo a obter uma concentração de carbonato igual a 1 M e quantidade de NaOH suficiente para manter o pH de envelhecimento em 13.

No procedimento de síntese empregado, a solução B foi colocada em um reator de teflon de 250 mL de capacidade e a solução A foi gradativamente adicionada a esta solução através de uma bureta a uma taxa de 60 mL/min, sob agitação vigorosa. Ao final da adição, o gel formado permaneceu sob vigorosa agitação por um período de 4h. O gel foi, então, envelhecido a pH constante por 18h a 60 °C e, posteriormente, filtrado e lavado com água destilada a quente, com temperatura entre 80 e 90 °C, até

que a água de lavagem apresentasse pH neutro. Os compostos do tipo hidrotalcita obtidos foram secos em estufa a 80 °C por 12h. Eles foram denominados pela sigla M-HT, onde M indica o metal que substitui parcialmente o Mg ou Al na estrutura do composto do tipo hidrotalcita.

### **3.1.2. Obtenção dos Óxidos Mistos**

A formação das espécies cataliticamente ativas foi obtida através de um tratamento térmico, visando à alteração da estrutura cristalina com mudança de fase. Assim, o material obtido segundo a metodologia descrita no item 3.1.1 foi aquecido sob fluxo de ar, com vazão de 100 mL/min, da temperatura ambiente até 750 °C a uma taxa de 10 °C/min por 2h.

## **3.2. Caracterização Química, Físico-química e Textural**

### **3.2.1. Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A espectroscopia de fluorescência de raios-X foi utilizada a fim de determinar a composição elementar quantitativa das amostras. As amostras foram empastilhadas com uma força de 4000 Kgf em uma prensa Carver Laboratory Press (modelo C). As medidas foram obtidas através de um espectrômetro Rigaku, modelo RIX 3100, equipado com tubo gerador de raios-X de Rh com voltagem de 4 KW. Um detector proporcional de fluxo foi usado na contagem dos pulsos.

### **3.2.2. Difração de raios-X (DRX)**

A análise de difração de raios-X (DRX) foi empregada com o objetivo de identificar a estrutura das fases sólidas presentes, bem como acompanhar a transformação das fases após o tratamento térmico. Além disto, esta técnica permitiu determinar o tamanho do cristalito. A determinação do diâmetro do cristalito foi feita através da equação de Scherrer:

$$d_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde  $d_c$  é o tamanho do cristalito;  $K$  é uma constante que depende da forma do cristal e do método de medida de largura do pico;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação

utilizada ( $\text{Cu}$ ,  $K_{\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ );  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus.

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X modelo Miniflex da marca Rigaku, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com 30 kV de voltagem e corrente igual a 15 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) crescentes, partindo-se de  $3^{\circ}$ , com passos de  $0,05^{\circ}$  até  $90^{\circ}$ , sendo o tempo de contagem fixo em 1s/passo.

### **3.2.3. Análise Textural**

A análise textural dos óxidos mistos foi realizada a partir das medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a temperatura de  $-196^{\circ} \text{C}$ , em uma aparelhagem volumétrica do tipo ASAP (Accelerated Surface and Porosity), modelo 2020, da Micromeritics. Para tal, a amostra era submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento, que consistia no aquecimento sob vácuo de cerca de 200 mg a  $250^{\circ} \text{C}$  por uma noite.

As áreas específicas foram obtidas empregando-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A área e o volume de microporos foram determinados pelo método t, usando a equação de Harkins e Jura. O método Barret-Joyner-Halenda (BJH) foi utilizado para determinar a área, o volume e a distribuição de mesoporos., empregando-se os dados do ramo de adsorção.

### **3.2.4. Análise Termodiferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG)**

As amostras de hidrotalcitas sintetizadas foram submetidas às análises termodiferencial e termogravimétrica com o objetivo de determinar a temperatura na qual ocorrem as perdas de massa, relativas às etapas de desidratação e de desidroxilação/descarbonatação, e quantificá-las.

As análises foram realizadas em uma termobalança Rigaku, modelo TG8120, em atmosfera oxidante contendo uma mistura de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , com vazão igual a 60 mL/min e 8 mL/min, respectivamente, a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $800^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível por Refletância Difusa (UV-vis DRS)**

As amostras foram analisadas por espectroscopia por refletância difusa na região do UV-visível para determinar a coordenação e a valência dos metais de transição inseridos na HT (Cu e/ou Mn). A função Schuster-Kubelka-Munk foi utilizada para expressar os resultados na forma de  $F(R)$ .

A análise foi realizada em espectrômetro VARIAN, modelo 5000, equipado com acessório de refletância difusa de geometria “Praying Mantis” (Harrick Sci) e câmara de pré-tratamento modelo HVC-DR2.

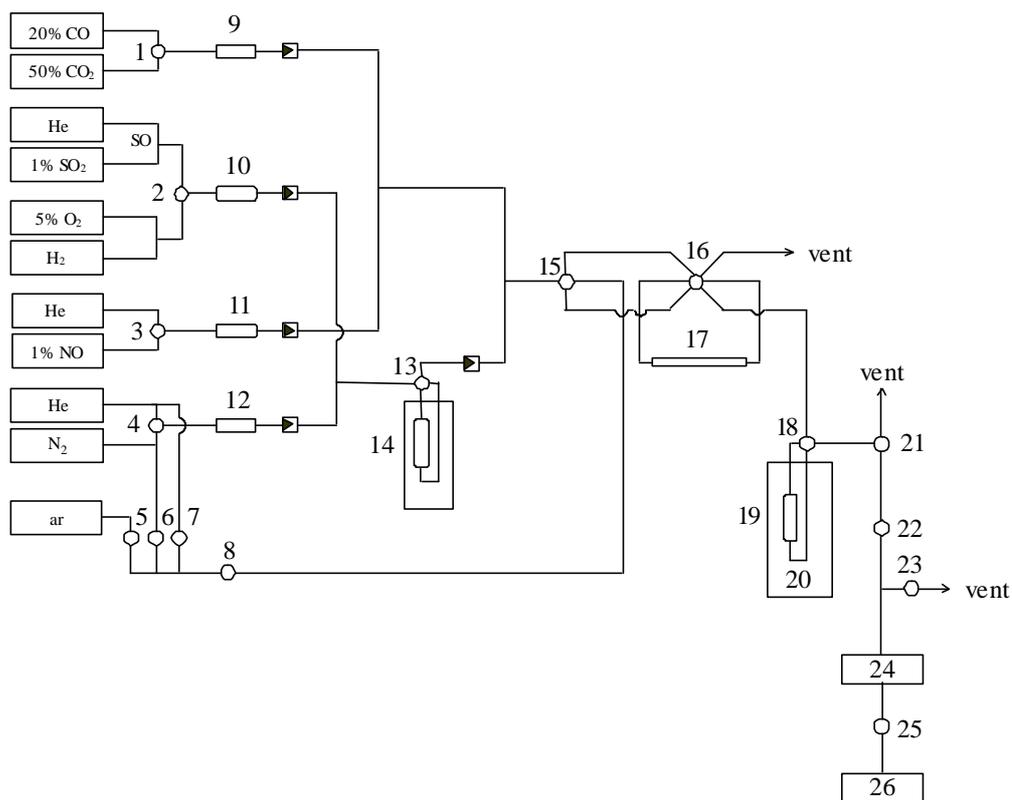
### **3.2.6. Redução à Temperatura Programada (TPR)**

As amostras previamente ativadas, isto é, na forma de uma mistura de óxidos foram avaliadas quanto ao grau de redutibilidade das espécies presentes, bem como o intervalo de temperatura no qual ocorre a redução das espécies.

Inicialmente, as amostras pesando cerca de 50 mg foram submetidas a um tratamento térmico a 250° C por 30 min, sob fluxo de 30 mL/min de Ar, com taxa de aquecimento de 10° C/min, a fim de eliminar a umidade e gases fisissorvidos presentes. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas sob fluxo de uma mistura contendo 1,59 % H<sub>2</sub>/Ar com vazão de 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10° C/min até 800° C. A variação da concentração de H<sub>2</sub> do gás efluente do reator foi acompanhada por um detector de condutividade térmica, cujo sinal era enviado para um sistema de aquisição de dados.

## **3.3. Testes de avaliação do desempenho catalítico**

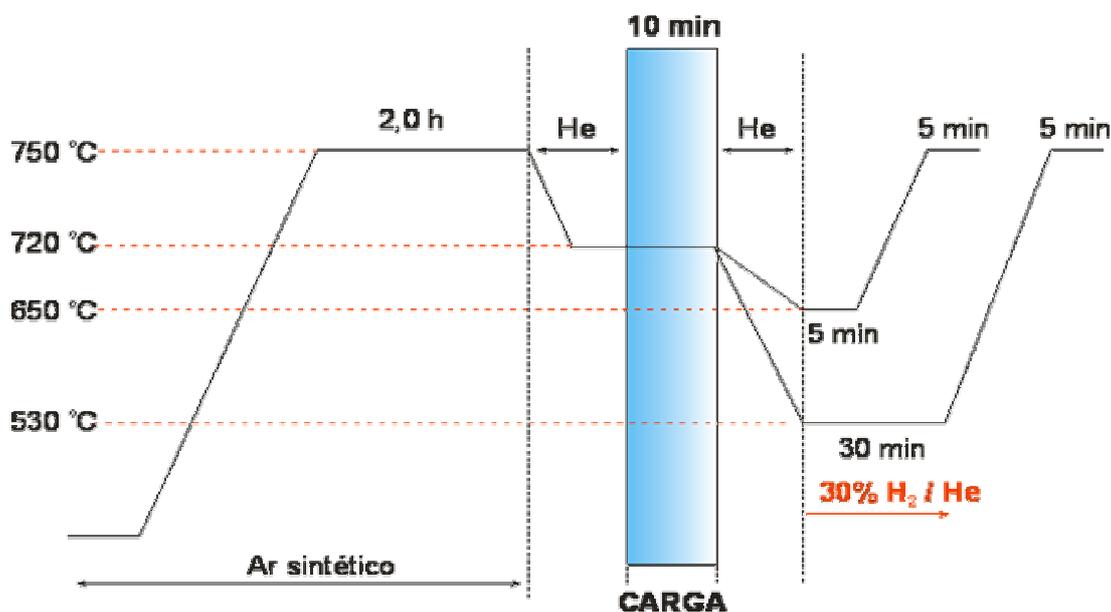
Os testes de avaliação do desempenho catalítico dos aditivos na remoção de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> foram realizados em uma unidade de testes que possui acoplado um cromatógrafo a gás e um analisador de gases Testo 350 para acompanhamento da composição da corrente de efluentes. O controle das vazões dos gases era realizado através de controladores de vazão mássica (mass flow meters). A reação foi conduzida em um micro-reator de quartzo sob pressão atmosférica. A representação esquemática da unidade é mostrada na Figura 3.1.



- 1, 2, 3, 4 - Válvula de três vias
- 5, 6, 7, 8 - Válvula de duas vias
- 9, 10, 11, 12 – Controlador de vazão (mass flow meter)
- 13 – Válvula de quatro vias
- 14 – Saturador
- 15 – Válvula de quatro vias
- 16 – Válvula de seis vias
- 17 – Loop para calibração
- 18 – válvula de quatro vias
- 19 – Micro-reator de quartzo
- 20 – Forno
- 21 – Válvula de três vias
- 22, 23 – Válvula de duas vias
- 24 – Micro GC
- 25 – válvula de três vias
- 26 – Testo 350

**Figura 3.1: Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica.**

Para a realização destes testes, cerca de 40 mg amostra era submetida a um tratamento térmico *in situ* de forma análoga à descrita no item 3.1.2. Na etapa representativa do regenerador, onde ocorre a adsorção oxidativa do SO<sub>2</sub> e a redução do NO<sub>x</sub>, a temperatura foi fixada em 720 °C e o tempo em 10 min. Para a etapa de redução do sulfato formado (regeneração), foram avaliadas duas condições distintas de temperatura: 530°C, temperatura usualmente praticada no *riser* das unidades de FCC, e 650°C, temperatura típica da base do *riser*. A etapa de regeneração foi realizada a 750 °C. A Figura 3.2 mostra a representação esquemática de todas as etapas envolvidas nos testes de desempenho catalítico.



**Figura 3.2: Representação esquemática de todas as etapas envolvidas nos testes de desempenho catalítico.**

As condições das correntes de entrada foram variadas de acordo com as etapas de estudo. Na primeira etapa, foram utilizadas três composições distintas de correntes de entrada: (1) 1630 ppm de SO<sub>2</sub> + 1,6 % O<sub>2</sub>; (2) 2630 ppm de NO + 5,0 % CO; (3) 1630 ppm de SO<sub>2</sub> + 1,6 % O<sub>2</sub> + 5,0 % CO + 2630 ppm de NO, com balanço em He, sendo a vazão total igual a 175 mL/min. Em seguida, era feito o resfriamento do reator sob fluxo de He. Iniciava-se, então, a etapa de redução do aditivo pela passagem de uma corrente gasosa contendo 30 % v/v de H<sub>2</sub> em He (130 mL/min). Em seguida, o sistema reacional era aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 750 °C. A regeneração era realizada por um período de 5 min.

Em todas as etapas envolvidas nos testes catalíticos, os produtos de reação foram analisados em linha sequencialmente por cromatografia em fase gasosa, para

determinação das quantidades de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S presentes na corrente de efluentes, e empregando-se o analisador de gases Testo 350, para determinação do SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO e NO. O cromatógrafo a gás utilizado foi o Micro-GC - VARIAN, modelo CP-4900, dotado de detector de condutividade térmica e colunas cromatográficas CP-Sil 5 CB de 25 m e Poraplot Q (PPQ) de 10 m. As condições empregadas nas análises cromatográficas foram:

- Temperatura da coluna = 70°C (isotérmico);
- Temperatura do detector = 40°C;
- Pressão na coluna = 15 psi.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados das caracterizações das amostras sintetizadas e seu desempenho nos testes de avaliação catalítica serão apresentados e discutidos. Os efeitos da substituição do magnésio pelo cobre e/ou manganês em óxidos mistos derivados de compostos do tipo hidrotalcita serão avaliados na remoção conjunta dos óxidos de enxofre e nitrogênio em condições que visam simular aquelas encontradas nas unidades de craqueamento catalítico.

### 4.1. Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita Precusores

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição elementar quantitativa das amostras foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). A Tabela 4.1 apresenta os resultados da caracterização química dos compostos tipo hidrotalcitas precusores.

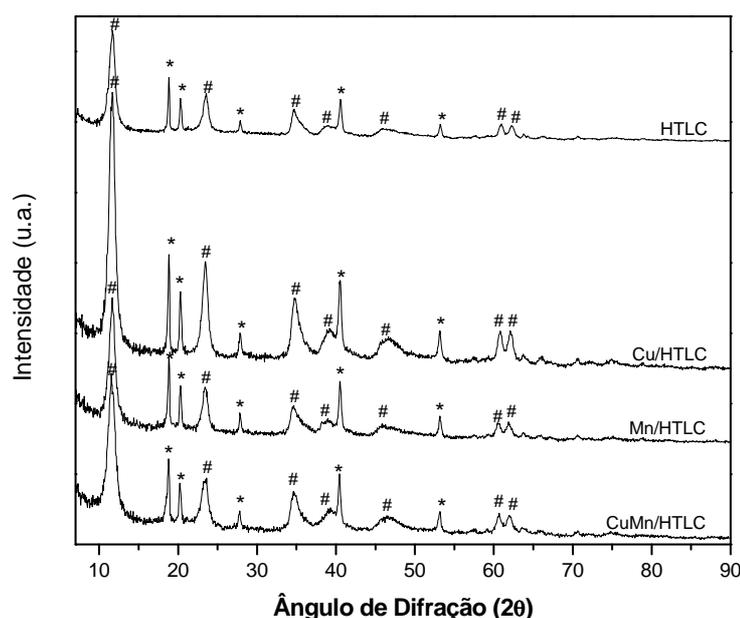
**Tabela 4.1: Caracterização físico-química dos compostos tipo hidrotalcita precusores.**

Amostra	Gel de síntese				Amostra Sintetizada			
	$\frac{Cu^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Mn^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Cu^{2+}}{Mn^{2+}}$	$\frac{Al^{3+}}{(M^{2+} + Al^{3+})}$	$\frac{Cu^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Mn^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Cu^{2+}}{Mn^{2+}}$	$\frac{Al^{3+}}{(M^{2+} + Al^{3+})}$
HTLC	-	-	-	0,50	-	-	-	0,48
Cu / HTLC	0,20	-	-	0,50	0,25	-	-	0,45
Mn / HTLC	-	0,20	-	0,50	-	0,26	-	0,46
CuMn / HTLC	0,10	0,10	1,00	0,50	0,13	0,16	0,81	0,46

Os resultados de FRX mostraram que as amostras sintetizadas possuíam composição consistente com a dos géis de síntese correspondentes. Os valores da relação  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  indicam que a incorporação do alumínio foi levemente inferior à desejada para todas as amostras preparadas e que a incorporação do manganês na estrutura foi ligeiramente superior à do cobre, no caso da amostra contendo os dois metais.

#### 4.1.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

A Figura 4.1 mostra os difratogramas dos compostos tipo hidrotalcita preparados, onde se pode observar a presença das difrações características da fase hidrotalcita na forma carbonato com estrutura lamelar (#) e outros picos referentes à difração de uma fase identificada como hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerita (\*). A justificativa para a presença desta fase baseia-se no fato que, na síntese de compostos tipo hidrotalcita com razão  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg})$  superior a 0,33, há um aumento no número de íons  $\text{Al}^{3+}$  vizinhos na camada de hidróxido. Isto faz com que a repulsão das cargas positivas, que determinaria seu afastamento, se torne maior, ocasionando o aparecimento da fase bayerita (VACCARI, 1998). Além disto, foi possível observar que não há segregação das fases de óxido de cobre ou de manganês, indicando que estes elementos foram incorporados à estrutura lamelar da hidrotalcita.



**Figura 4.1: Difractogramas de raios-X das amostras HTLC, Cu/HTLC, Mn/HTLC, CuMn/HTLC, onde os símbolos (#) e (\*) correspondem à fase hidrotalcita e bayerita, respectivamente.**

Segundo HAN *et al.* (1998) as forças eletrostáticas entre os ânions interlamelares e as folhas do tipo brucita, o raio iônico e a carga metálica dos íons que substituem o magnésio na estrutura do composto do tipo hidrotalcita influenciam o volume das vacâncias, fazendo com que o tamanho médio do cristalito se modifique.

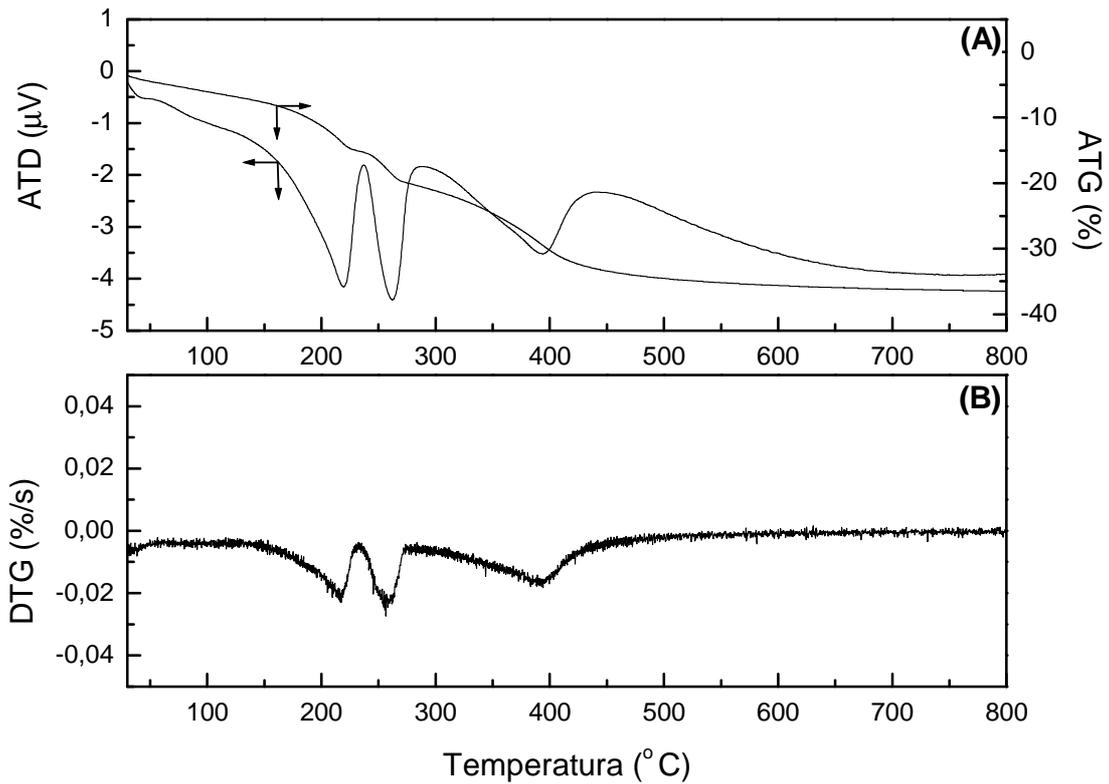
No caso das amostras estudadas no presente trabalho, o tamanho do cristalito foi estimado através da equação de Scherrer sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.2, onde é possível observar que o valor não se alterou de forma significativa para a maior parte das amostras, exceto para aquela contendo cobre e manganês.

**Tabela 4.2: Tamanho do cristalito das amostras precursoras.**

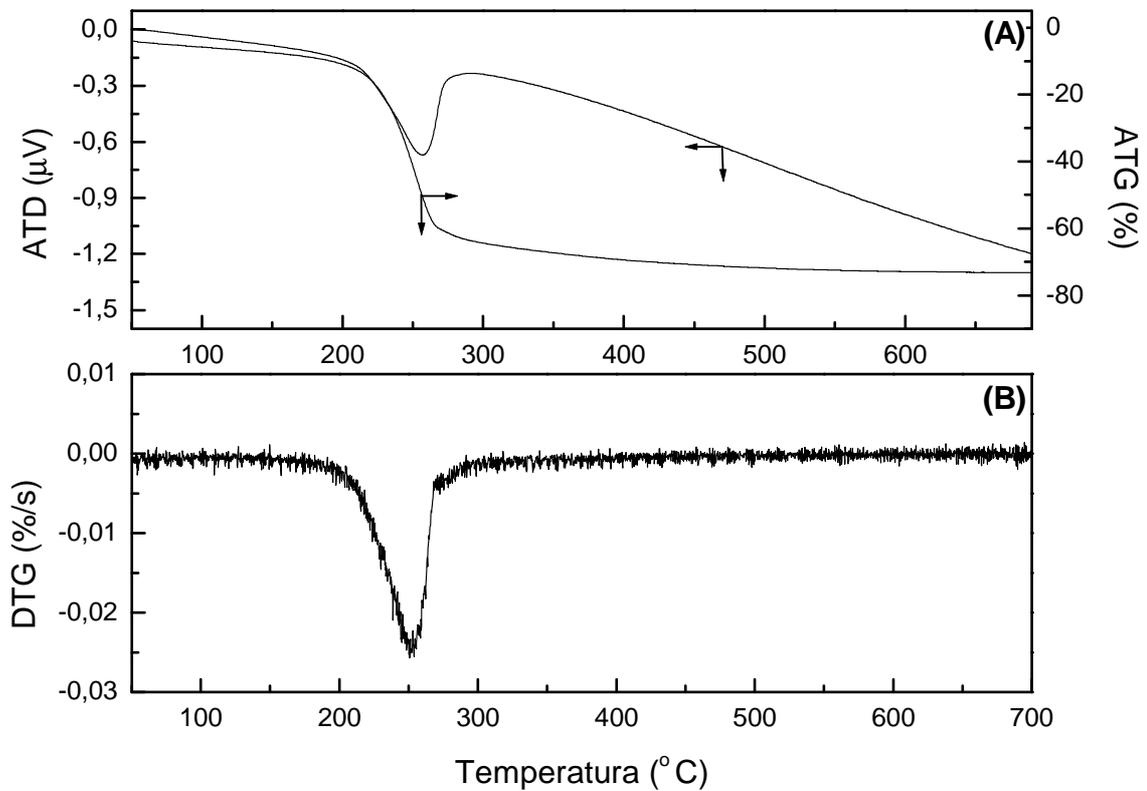
Amostras	Tamanho do cristalito (Å)
HTLC	$94 \pm 3$
Cu/HTLC	$92 \pm 2$
Mn/HTLC	$92 \pm 3$
CuMn/HTLC	$76 \pm 2$

#### 4.1.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica do hidróxido duplo lamelar, contendo em sua composição magnésio e alumínio (HTLC), revelou a presença de picos a 195, 262 e 394°C (Figura 4.2). De acordo com a literatura (FERNANDEZ *et al.* (1994), POLATO (2005)), a primeira perda de massa pode ser associada à remoção da água interlamelar e a terceira à desidroxilação e descarbonatação do composto tipo hidrotalcita. De modo a se investigar a razão da perda de massa com máximo a 262°C, foi realizada a análise termogravimétrica do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -bayerita, já que as amostras sintetizadas possuem relação  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{M}^{2+})$  igual a 0,50 e, por isso, apresentam segregação desta fase, como observado por DRX. Os perfis encontrados estão representados na Figura 4.3, onde se pode observar que a temperatura na qual ocorre o máximo da perda de massa para a decomposição da bayerita é idêntica à observada para as amostras sintetizadas.



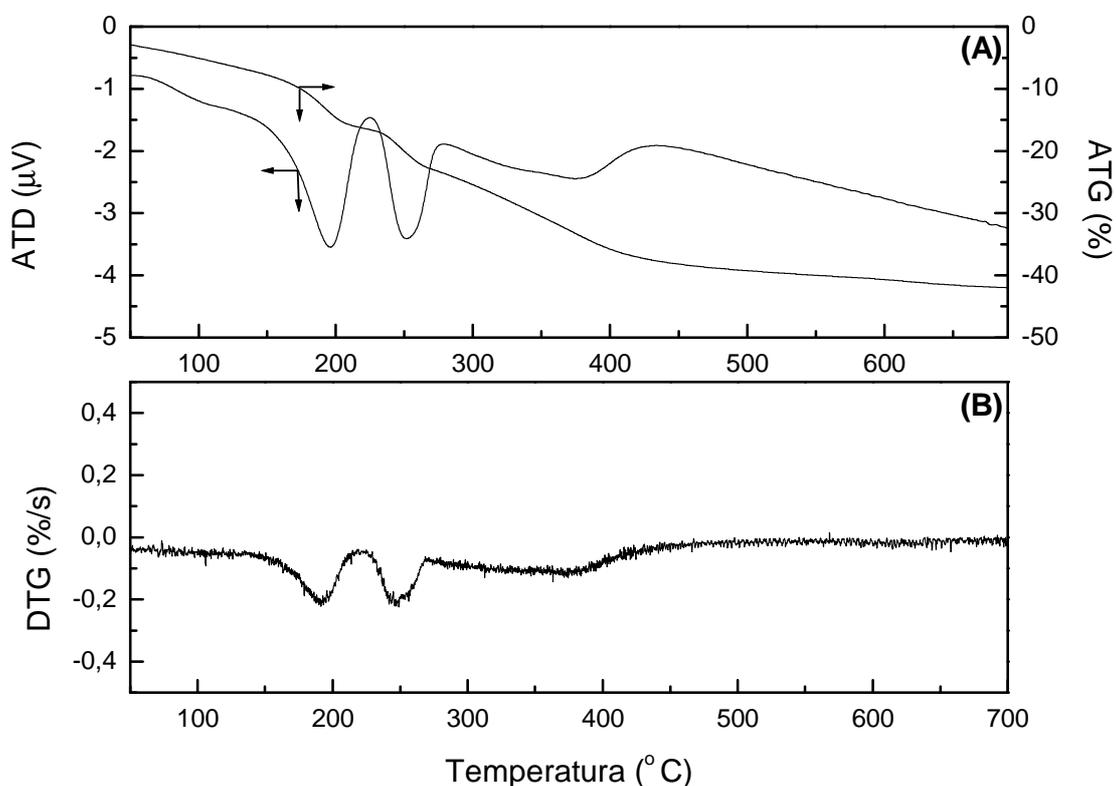
**Figura 4.2: Termograma relativo à análise da amostra HTLC (A) e Perfil de DTG da HTLC (B).**



**Figura 4.3: Termograma relativo à análise da amostra bayerita ( $\text{Al(OH)}_3$ ) (A) e Perfil de DTG da fase bayerita (B).**

Desta forma, o pico observado a 262° C na Figura 4.2 corresponde efetivamente à decomposição da fase bayerita, pois a perda de massa ocorre em um intervalo de temperatura equivalente à do Al(OH)<sub>3</sub>. A HTLC perde 6,19% de sua massa inicial devido à decomposição da fase bayerita. Este resultado indica que durante a síntese da amostra HTLC houve segregação de aproximadamente 14,3% em massa desta fase.

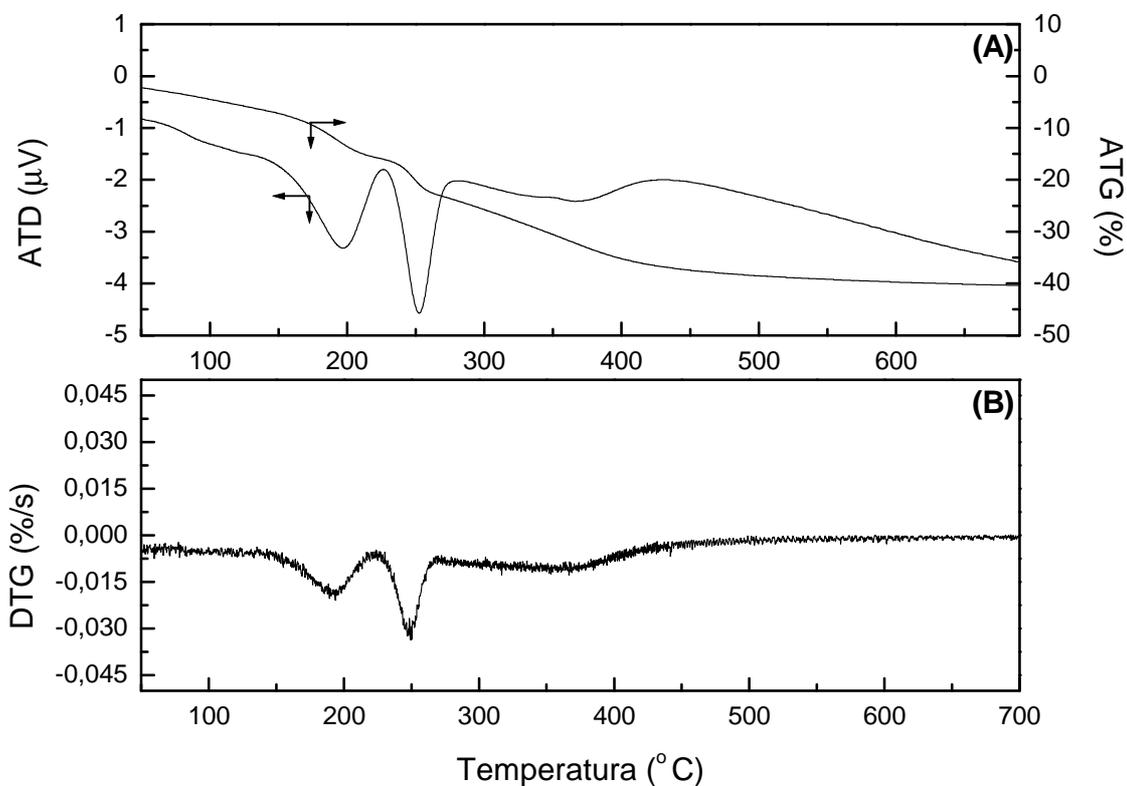
A Figura 4.4 mostra o perfil da análise termogravimétrica da hidrotalcita na qual o magnésio foi parcialmente substituído pelo cobre. A perda de água interlamelar desta amostra ocorre a 195° C, enquanto que a desidroxilação e descarbonatação ocorrem a 372° C. Novamente observa-se a presença de um máximo de perda de massa a 252° C relativo à decomposição da fase bayerita, cuja quantificação corresponde a uma segregação de 16%.



**Figura 4.4: Termograma relativo à análise da amostra Cu/HTLC (A) e Perfil de DTG da Cu/HTLC (B).**

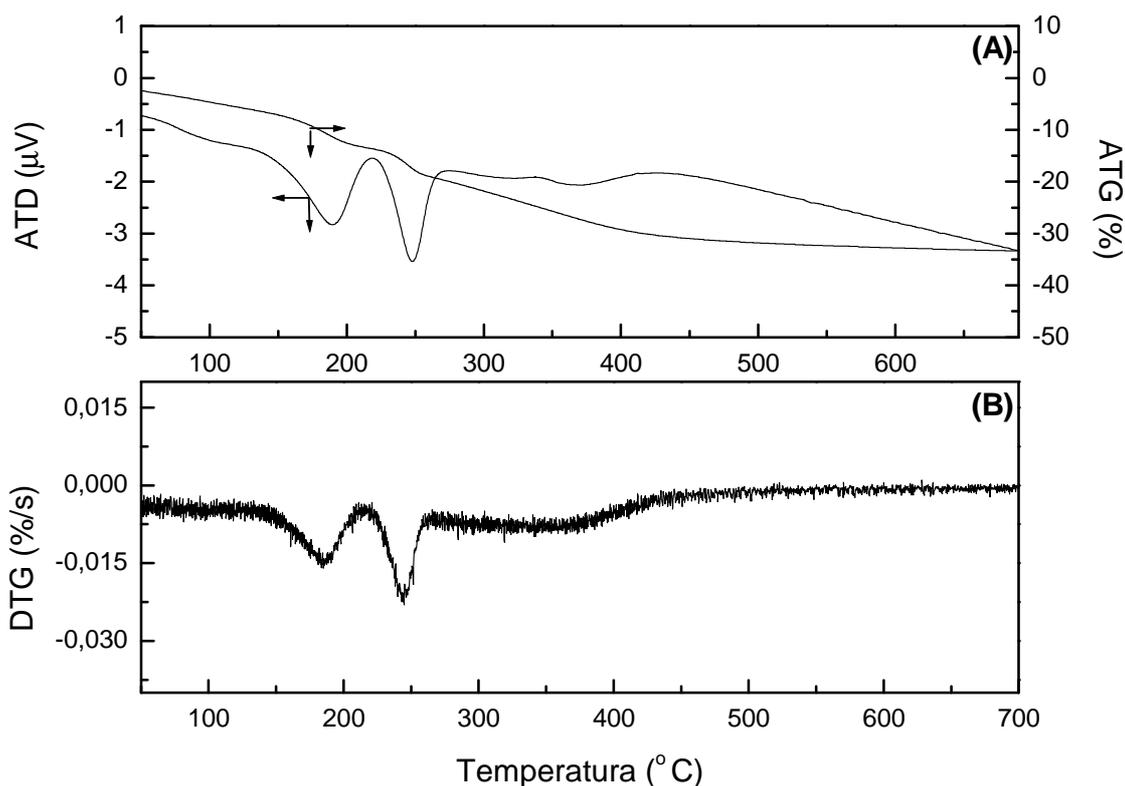
Na Figura 4.5 está apresentado o termograma do composto do tipo hidrotalcita contendo manganês, magnésio e alumínio. Também neste caso, um pico intenso e bem definido a 252° C relativo à decomposição da fase bayerita foi observado. Além deste, outros dois picos foram observados, um a 197° C e outro a 368° C que, como nos casos

anteriores correspondem às perdas de água interlamelar e à desidroxilação/descarbonatação, respectivamente.



**Figura 4.5: Termograma relativo à análise da amostra Mn/HTLC (A) e Perfil de DTG da Mn/HTLC (B).**

De forma similar aos outros termogramas mostrados anteriormente, na amostra parcialmente substituída por cobre e manganês também foram observados três picos, conforme pode ser observado na Figura 4.6. A CuMn/HTLC possui cerca de 18% em massa constituída pela fase bayerita. Os picos com os máximos em temperatura, 188 e 368° C, referem-se à perda de água interlamelar e à desidroxilação/descarbonatação da estrutura, respectivamente.



**Figura 4.6: Termograma relativo à análise da amostra CuMn/HTLC (A) e Perfil de DTG da CuMn/HTLC (B).**

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos a partir dos termogramas representados anteriormente. Estes resultados permitem concluir que as diferenças na composição química das diferentes amostras não tiveram efeito importante sobre a perda de massa das mesmas. Além disso, a substituição do magnésio por cobre e/ou manganês não influenciou a quantidade de bayerita formada, comprovando que a relação  $Al/(Al+Mg+M)$  encontrada através da técnica de fluorescência de raios-X se manteve praticamente constante em todas as amostras. A formação de uma fase de bayerita segregada se deve à relação molar utilizada na preparação das hidrotalcitas precursoras (0,50), já que a formação das fases puras se dá apenas no intervalo  $0,20 < x < 0,34$  (VACCARI, 1998). Com efeito, ao estudar a síntese de hidrotalcitas com relação  $Al/(Al + Mg) > 0,34$ , POLATO (2005) observou um máximo de perda de massa na região de 252°C, que foi atribuído à decomposição da fase bayerita.

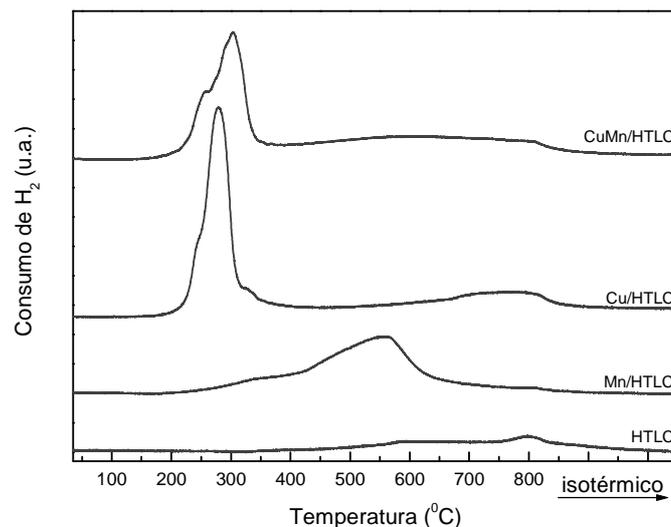
**Tabela 4.3: Análise termogravimétrica das amostras hidrotalcitas precursoras.**

Amostras	1ª perda de massa		2ª perda de massa		3ª perda de massa		Perda total (%)
	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	(%)	T (°C)	
HTLC	14,31	195	6,19	262	22,78	394	43,28
Cu/HTLC	13,91	195	6,74	252	22,12	372	42,77
Mn/HTLC	13,05	197	7,67	252	20,06	368	40,78
CuMn/HTLC	13,50	188	7,52	247	19,76	368	40,78
Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	32,00	258	-	-	32,00

#### 4.1.4. Redução à Temperatura Programada (TPR).

Os perfis de redução das hidrotalcitas precursoras, parcialmente substituídas ou não por cobre e/ou manganês, são apresentados na Figura 4.7, onde é possível observar que a hidrotalcita apresenta um pico de redução a aproximadamente 800° C. Tendo em vista que a redução dos óxidos de magnésio e alumínio ocorre em temperaturas superiores às empregadas, então pode-se supor que o pico observado não esteja associado a nenhum processo redutivo, mas, antes sim, à provável liberação de CO<sub>2</sub> ocluído na HTLC e que causou uma modificação deslocamento no sinal do detector de condutividade térmica levando ao surgimento de um suposto pico de redução.

A amostra Mn/HTLC apresenta um pico máximo de redução claramente definido e localizado em 558° C e um ombro em 348° C. Já a amostra contendo cobre possui máximo de redução em uma temperatura inferior à observada para a amostra Mn/HTLC, a 260° C. Entretanto, quando o manganês e o cobre foram simultaneamente introduzidos na estrutura da hidrotalcita notou-se a presença de um pico máximo de redução com máximo a 302° C, com um ombro a 254° C.



**Figura 4.7: Perfis de TPR dos precursores HTLC, Cu/HTLC, Mn/HTLC e CuMn/HTLC.**

FERRANDON *et al.*(1999) caracterizaram  $\text{MnO}_2$  e  $\text{CuO}$  utilizando análises de redução à temperatura programada, visando verificar qual o estado de oxidação destes metais de transição. Observaram que a redução da amostra contendo apenas  $\text{MnO}_2$  ocorre em duas etapas correspondendo às transformações  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$  em 190 e 424°C, respectivamente,. Por outro lado, a redução do  $\text{CuO}$  acontece em apenas um estágio, a 197° C, o que segundo os autores está associado à transformação  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ .

Assim, tomando-se como base o estudo realizado por FERRANDON *et al.* (1999), é possível atribuir o pico da amostra Cu/HTLC à redução do  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}$  metálico. Entretanto, o ombro observado a uma temperatura inferior deve-se, provavelmente, à redução do cobre em um estado de oxidação menor (+1). Todavia, a temperatura na qual esta transição ocorre é superior à descrita na literatura (FERRANDON *et al.*, 1999) e isto se deve, possivelmente, à maior dispersão das espécies de cobre na estrutura lamelar, resultando em partículas de menor tamanho e, portanto, com uma maior dificuldade de redução.

Na amostra Mn/HTLC foram observados dois picos e de acordo com a faixa de temperatura na qual ocorrem, o primeiro foi relacionado à transformação  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  e, o segundo, à transformação  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnO}$ . De forma similar à amostra Cu/HTLC, estas transformações aconteceram à temperaturas superiores às relatadas por FERRANDON *et al.*(1999), o que pode estar associado ao fato desses autores terem estudado a redução de óxidos de cobre e manganês mássicos e que,

portanto, por apresentarem um maior tamanho de partícula, apresentam menores temperaturas de redução. No que pesem as diferentes procedências dos óxidos de Cu e Mn estudados por FERRANDON *et al.* (1999) e os deste trabalho, em comum tem-se um maior grau de redução do óxido de cobre.

O perfil da amostra contendo cobre e manganês mostra um pico com um ombro em uma temperatura muito próxima da redução do  $\text{Cu}^{2+}$ . O pico pode ser correlacionado à redução do manganês que estaria ocorrendo a uma temperatura mais baixa, sendo, provavelmente, ocasionado pelo “spillover” de  $\text{H}_2$  no  $\text{CuO}$ .

A Tabela 4.4 mostra a quantidade molar de  $\text{H}_2$  consumida na redução das amostras, bem como o consumo teórico das mesmas. A partir da relação entre estes parâmetros foi possível estimar o grau de redução de cada uma das amostras, sendo que foram consideradas as seguintes transformações:



**Tabela 4.4: Grau de redução das amostras precursoras.**

Amostras	Consumo de $\text{H}_2$ teórico ( $\mu\text{mol}$ )		Consumo de $\text{H}_2$ observado ( $\mu\text{mol}$ )	Grau de redução (%)
	$\text{CuO}^{(1)}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3^{(2)} + \text{MnO}^{(3)}$		
HTLC	0	0	29 <sup>(*)</sup>	-
Cu/HTLC	120	0	37	30,1
Mn/HTLC	0	115	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ : 12 $\text{MnO}$ : 54	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ : 11 $\text{MnO}$ : 48
CuMn/HTLC	78	57	97	$\text{CuO}$ : 19 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ : 36

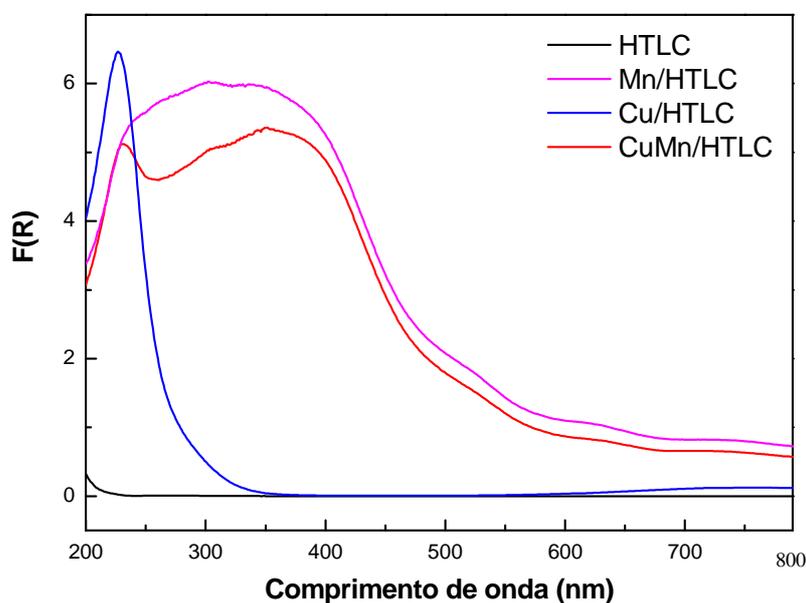
onde: (1), (2) e (3) se referem às reações (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente.

(\*) Provavelmente devido ao deslocamento do sinal de TCD devido à liberação de carbonato.

#### 4.1.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A Figura 4.8 apresenta os espectros de reflectância difusa na região do UV-visível das amostras precursoras. A absorção da radiação visível excita os elétrons da molécula, dando origem às transições eletrônicas de modo que os elétrons de valência são promovidos do estado fundamental para estados de mais alta energia. Assim, esta

técnica permite a identificação e a quantificação dos estados de oxidação dos íons de metais de transição (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).



**Figura 4.8: Espectro na região do UV-visível das amostras precursoras.**

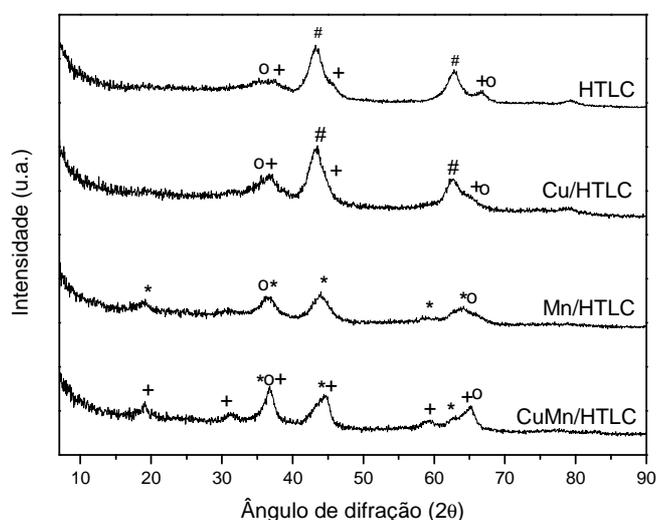
A amostra Cu/HTLC apresentou uma banda a 225 nm que pode ser atribuída a transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Cu^+$  (CARVALHO *et al.*, 2000), confirmando assim a hipótese de que o ombro observado por TPR a 250°C está relacionado a espécies  $Cu^+$ . Na amostra Mn/HTLC foi observada uma banda larga entre 250 e 400 nm, possivelmente relacionada às diferentes transições de carga da espécie  $Mn^{2+}$  (VELU *et al.*, 1999). Finalmente, a amostra contendo cobre e manganês apresentou duas bandas, uma a 230 nm e outra localizada no intervalo entre 250 e 400 nm, que podem ser atribuídas às espécies anteriormente analisadas ( $Cu^+$  e  $Mn^{2+}$ ).

## **4.2. Caracterização Físico-Química dos Compostos Tipo Hidrotalcita Após o Tratamento Térmico.**

### **4.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)**

Na Figura 4.9 estão apresentados os resultados de difratometria de raios-X referentes às amostras obtidas após tratamento térmico dos precursores a 750°C sob fluxo de ar, conforme foi descrito no item 3.1.2. O procedimento adotado na obtenção das fases ativas para a remoção dos óxidos de nitrogênio e enxofre a partir de

compostos do tipo hidrotalcita ocasionou a destruição da sua estrutura lamelar, levando à segregação de fases com baixa cristalinidade.



**Figura 4.9:** Difratograma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750°C. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (+) espinélio de Mg e Al; (\*) espinélio de Mg, Mn e Al.

Na amostra contendo apenas Mg e Al foram observadas duas fases: Mg(Al)O de baixa cristalinidade, com estrutura do tipo periclásio ( $2\theta = 35,70, 43,40$  e  $62,90^\circ$ ) (ICDD PDF-2, 1998) e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proveniente da decomposição térmica da bayerita. Já na decomposição da amostra Cu/HTLC foram obtidos o espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e um óxido misto de baixa cristalinidade (Mg(Cu,Al)O) com estrutura tipo MgO-periclásio, além da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. É importante notar que não foram observados picos relativos à segregação do óxido de cobre, sugerindo que este esteja bem disperso na matriz de óxidos mistos. O tratamento térmico da amostra Mn/HTLC resultou em duas fases que foram: a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o espinélio de Mn, Mg e Al com estrutura cúbica e baixa cristalinidade. Finalmente, a decomposição da amostra contendo cobre e manganês levou à segregação de três fases: a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o espinélio de Mg e Al (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), também identificado na amostra Cu/HTLC, e o espinélio de Mn, Mg e Al que foi encontrado, da mesma forma, na amostra Mn/HTLC.

A Tabela 4.5 apresenta o tamanho do cristalito das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar a 750°C. Observa-se que os valores desta grandeza são bastante similares para todas as amostras. Entretanto, quando comparados aos valores obtidos às mesmas amostras antes do tratamento térmico (Tabela 4.2), é possível notar uma redução significativa no valor do tamanho de cristalito.

**Tabela 4.5: Tamanho do cristalito das amostras após tratamento térmico a 750° C.**

Amostras	Tamanho do cristalito (Å)
HTLC	40 ± 2
Cu/HTLC	31 ± 2
Mn/HTLC	33 ± 3
CuMn/HTLC	31 ± 3

Estes resultados estão de acordo com a literatura. Com efeito, REICHLE (1986) estudou hidrotalcitas contendo Mg e Al e observou que estas apresentam baixa área específica, em torno de 50 a 80 m<sup>2</sup>/g. Contudo, após o tratamento térmico, a área específica dos materiais resultantes aumentou, para valores em torno de 200 m<sup>2</sup>/g, o que sugere que a geração de mesoporos devida a descarboxilação/descarbonatação das hidrotalcitas seja acompanhada de redução do tamanho do cristalito.

#### 4.2.2. Análise textural

A Tabela 4.6 apresenta as principais características texturais dos compostos obtidos após o tratamento térmico a 750° C por 2 h das hidrotalcitas precursoras mostrando que as amostras resultantes apresentam elevada área específica. Quando os resultados são comparados aos da amostra referência (HTLC), observa-se que a redução do teor de magnésio ocasiona a diminuição da área específica e do volume de mesoporos, sendo esse efeito mais significativo quando ocorreu a incorporação de cobre à amostra.

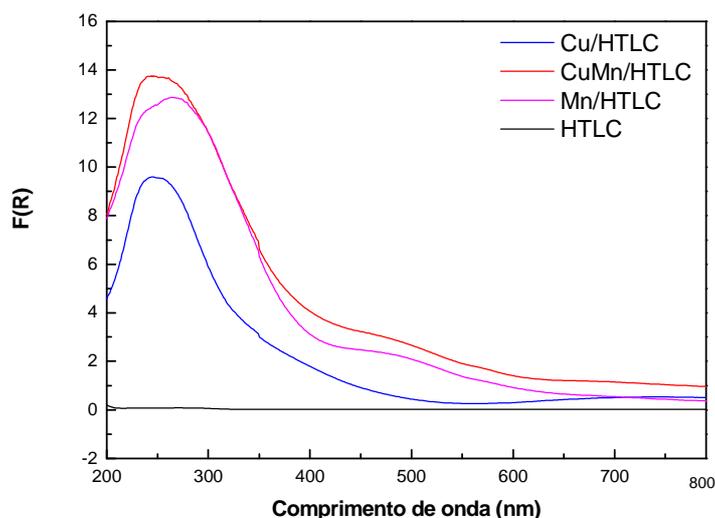
**Tabela 4.6: Análise textural dos compostos hidrotalcita.**

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Externa</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
HTLC	259	265	0,567
Cu/HTLC	167	179	0,500
Mn/HTLC	222	195	0,594
CuMn/HTLC	159	148	0,485

a: calculado pelo método t-plot

### 4.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A Figura 4.10 mostra os espectros obtidos para as amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar a 750° C. De forma geral, foi possível observar que ocorreu uma elevação da intensidade da função Schuster-Kubelka-Munk (F(R)), quando comparada às amostras precursoras, o que pode ser explicado pela maior interação dos átomos de oxigênio com o material o que foi proporcionado pela decomposição do hidroxicarbonato presente nas hidrotalcitas precursoras.

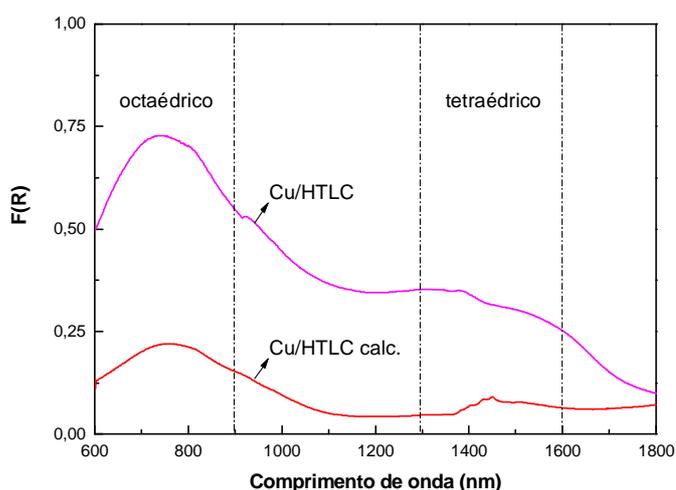


**Figura 4.10: Espectro na região do UV-visível das amostras após tratamento sob fluxo de ar a 750° C.**

Após a calcinação houve, para a amostra Cu/HTLC, um deslocamento da banda de transferência de carga para 240 nm fato que pode estar relacionado à oxidação do  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^{2+}$ , pois a mesma amostra apresentou uma banda a 690 nm que é relativa à presença de  $\text{Cu}^{2+}$ . A amostra Mn/HTLC apresentou duas bandas, uma a 255 nm que corresponde a transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ , referente à espécie  $\text{Mn}^{2+}$  e outra a 485 nm, concernente à transição  ${}^5\text{E}_g \rightarrow {}^5\text{T}_{2g}$  da espécie  $\text{Mn}^{3+}$ . A amostra contendo cobre e manganês apresentou espectro semelhante às amostras anteriormente citadas, onde foi possível observar três bandas com os seguintes comprimentos de onda máximos: 240, 255 e 485 nm. Portanto, é possível assumir que após o tratamento térmico desta, obtêm-se as espécies  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Nota-se que o tratamento térmico foi capaz de alterar o estado de oxidação dos íons presentes na amostra. O desempenho das amostras na remoção de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  se dá após este procedimento, por isto é importante conhecer os diversos aspectos da superfície dos catalisadores, tais como as transições

eletrônicas e a geometria dos ligantes ao redor do íon metálico como forma de se entender e correlacionar estas características com a atividade apresentada pelos materiais.

Assim, esta técnica também foi empregada a fim de determinar a coordenação dos ligantes. No caso das espécies  $\text{Cu}^{2+}$ , MENDES e SCHMAL (1997) utilizaram esta análise de forma a caracterizar as amostras por eles sintetizadas. Os autores relacionaram as bandas entre 600 e 900 nm à coordenação octaédrica e, as ocorridas no intervalo entre 1300 e 1600 nm, à coordenação tetraédrica. Comparando-se os espectros obtidos para a amostra Cu/HTLC precursora e calcinada, observou-se que ambas apresentaram, principalmente, distribuição de carga com geometria octaédrica, indicando que as alterações ocasionadas pelo tratamento térmico não modificaram a forma espacial com que os ligantes do  $\text{Cu}^{2+}$  estão organizados.



**Figura 4.11:** Espectro na região do UV-visível da amostra Cu/HTLC antes e após o tratamento térmico a 750° C.

### 4.3. Testes de Avaliação do Desempenho Catalítico.

A avaliação das amostras Cu/HTLC, Mn/HTLC e CuMn/HTLC foi realizada a fim de estudar a influência da presença simultânea de cobre e manganês sobre a remoção dos óxidos de enxofre e nitrogênio e do potencial de uso destes compostos como aditivos nos catalisadores de FCC. Assim, anteriormente à etapa de avaliação propriamente dita, os óxidos mistos/espínélios foram obtidos pelo tratamento térmico sob fluxo de ar sintético a 750° C *in situ* dos compostos tipo hidrotalcita precursores, sendo, em seguida, testados como catalisadores para remoção de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$

empregando-se três composições reacionais diferentes, visando a simular as condições presentes no regenerador, isto é, a etapa de adsorção oxidativa dos óxidos de enxofre e / ou a reação entre os óxidos de nitrogênio e o coque presentes no regenerador das UFCC. A reação foi conduzida a 720° C por 10 minutos e as diferentes correntes de entrada avaliadas foram:

- (1) 1630 ppm de SO<sub>2</sub> + 1,6% O<sub>2</sub> (balanço He);
- (2) 2630 ppm de NO + 5,0% CO (balanço He);
- (3) 1630 ppm de SO<sub>2</sub> + 2630 ppm de NO + 1,6% O<sub>2</sub> + 5,0% CO (balanço He).

Encerrada a etapa de reação a 720° C, simularam-se as reações que ocorrem no *riser*, empregando-se para isso, temperaturas e tempos distintos. Na simulação do topo do *riser* a temperatura foi mantida a 530° C durante 30 minutos, já para representar a base do *riser* a temperatura foi mantida a 650° C durante 5 minutos. Em ambos os casos o gás passando pelo reator foi uma mistura 30%(v/v) H<sub>2</sub>/He. Após manutenção do sistema na temperatura e tempo pré-fixados (30 min. a 530° C ou 5 min. a 650° C), o sistema era aquecido a uma taxa de 10° C/min até 750° C, aí permanecendo por um período de 5 min. quando era dado por encerrado.

#### **4.3.1. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**

Os resultados da avaliação da adsorção oxidativa de SO<sub>2</sub> mostraram que o desempenho das amostras Cu/HTLC e Mn/HTLC foi semelhante, já que os valores da quantidade de enxofre removido e da eficiência de remoção foram similares para essas amostras. Por outro lado, conforme mostra a Tabela 4.7, na amostra contendo cobre e manganês obteve-se um valor para a eficiência de remoção de enxofre ligeiramente inferior, indicando que a incorporação simultânea dos dois metais de transição na síntese da hidrotalcita não conduziu ao aparecimento de efeitos sinérgicos na reação de adsorção oxidativa.

Estes resultados indicam também que o metal de transição incorporado (Cu e/ou Mn) efetivamente participou do processo de captura do SO<sub>x</sub>, uma vez que, ao se empregarem óxidos mistos resultantes da decomposição da HTLC, não se observou redução dos teores de SO<sub>2</sub> presente na carga durante a adsorção oxidativa.

**Tabela 4.7: Quantidade de SO<sub>2</sub> removido por g de catalisador em 10 min de reação.**

Amostra	Quantidade de S removido (µmol SO <sub>2</sub> /gcat)	Eficiência de remoção (%) <sup>a</sup>
Cu/HTLC	936	30,2
Mn/HTLC	852	27,4
CuMn/HTLC	779	25,1

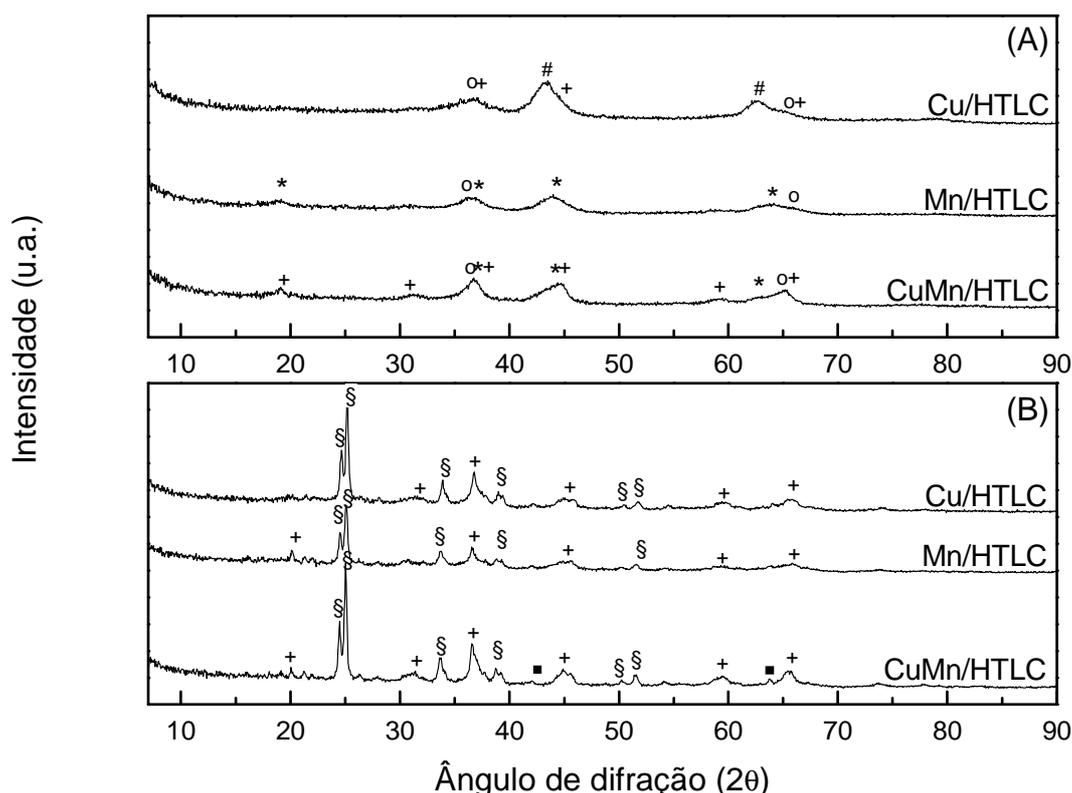
a: [(quantidade de SO<sub>2</sub> capturada pelo catalisador)/3104] x 100, onde o valor 3104 µmol/gcat se refere à quantidade total de SO<sub>2</sub> admitida no reator.

Após a etapa de adsorção oxidativa, as diferentes amostras tiveram a sua temperatura reduzida para a ambiente sob fluxo de He e, em seguida caracterizadas por DRX, de modo a se verificar se a etapa de reação conduziu a modificações da natureza das fases e, em caso positivo, a que mudanças.

Na Figura 4.12 são apresentados os difratogramas das diversas amostras após reação com a carga contendo SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> a 720° C / 10 minutos e, para fins de comparação, são incluídos os difratogramas das amostras dos óxidos mistos.

A comparação dos difratogramas das diversas amostras antes e após a reação a 720° C com a carga contendo 1630 ppm de SO<sub>2</sub> + 1,6% O<sub>2</sub> revela, de imediato, que em todos os casos houve uma alteração no padrão de difração, sendo evidente a formação de MgSO<sub>4</sub> e o desaparecimento da fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se também, para todas as amostras, que a etapa de reação parece não ter afetado as difrações do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, indicando assim que o sítio ativo para a remoção do enxofre está relacionado ao magnésio presente na fase periclásio, não havendo contribuição daquele associado ao aluminato. A análise do difratograma da amostra Mn/HTLC mostra que a adsorção oxidativa do SO<sub>2</sub> ocasionou o consumo do espinélio de Mg, Mn e Al, com a formação da fase MgSO<sub>4</sub> e a segregação de uma nova fase correspondente ao espinélio de Mg e Al.

Finalmente, a amostra CuMn/HTLC apresentou um comportamento similar ao das amostras nas quais o cobre ou o manganês foram introduzidos isoladamente na estrutura do composto do tipo hidrotalcita: também nesta amostra ocorreu o desaparecimento do espinélio de Mn, Mg e Al; ao mesmo tempo em que, a fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aparentemente não sofreu alteração. Por outro lado, observou-se a formação de MgSO<sub>4</sub> e a segregação de uma fase de óxido misto (Mg(Cu, Mn, Al)O) com estrutura do tipo periclásio.



**Figura 4.12:** (A) Difratoformas de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750 °C e (B) Difratoformas de raios-X das amostras após a etapa de adsorção oxidativa sob fluxo de 1630 ppm de SO<sub>2</sub> e 1,6% O<sub>2</sub> em He. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (+) espinélio de Mg e Al; (\*) espinélio de Mg, Mn e Al; (§) MgSO<sub>4</sub>; (■) Mg(Cu,Mn,Al)O-periclásio.

Imediatamente após a adsorção oxidativa, a temperatura do sistema era reduzida ou para 530 ou para 650 °C sob fluxo de hélio para, em seguida, se dar início à etapa de redução, conforme representado esquematicamente na Figura 3.2. Dependendo da temperatura empregada, o sistema aí permanecia por cinco (650 °C) ou trinta minutos (530 °C) para, em seguida, a temperatura ser elevada a 750 °C, a uma taxa de 10 °C/min, aí permanecendo por 5 min. A intervalos regulares, amostras do efluente do reator foram analisadas por cromatografia gasosa visando determinar a sua composição e, desta maneira, calcular os níveis de regeneração do catalisador e identificar e quantificar os produtos da redução do sulfato (SO<sub>2</sub>, ou H<sub>2</sub>S). Os resultados obtidos para cada um dos catalisadores em cada uma das temperaturas empregadas visando a simulação da base ou do topo do *riser* são apresentados na Tabela 4.8, onde são comparados os teores de SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S formados durante a etapa redutiva para cada um dos catalisadores em cada uma das condições empregadas. Para fins de comparação, os teores de enxofre “capturados” por cada uma das amostras durante a adsorção oxidativa são incluídos sendo representados pelas linhas hachuradas.

**Tabela 4.8: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa representativa do regenerador após a reação a 720° C com carga contendo SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nas diferentes condições adotadas na simulação do riser.**

Amostra	Cu/HTLC	Mn/HTLC	CuMn/HTLC
<b>T<sub>inicial</sub> = 530° C</b>			
Remoção de SO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (μmol/gcat)	936	852	779
Liberção de SO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (μmol/gcat)	164	719	119
Liberção de H <sub>2</sub> S <sup>b</sup> (μmol/gcat)	410	70	609
Regeneração (%)	61	93	94
<b>T<sub>inicial</sub> = 650° C</b>			
Remoção de SO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (μmol/gcat)	936	852	779
Liberção de SO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (μmol/gcat)	576	161	446
Liberção de H <sub>2</sub> S <sup>b</sup> (μmol/gcat)	350	84	333
Regeneração (%)	100	37	100

**a:** Durante a etapa representativa do regenerador a 720° C por 10 minutos.

**b:** Durante a etapa representativa do *riser*.

A análise dos resultados relativos à amostra Cu/HTLC revela que a elevação da temperatura de tratamento de 530° C para 650° C conduziu a um aumento da regeneração do catalisador, sendo que na temperatura mais alta todo o enxofre capturado sob a forma de sulfato foi removido. Entretanto nesta maior temperatura, cerca de 60% do enxofre originalmente capturado é liberado sob a forma de SO<sub>2</sub>, indicando que ocorreu apenas uma redução parcial do sulfato formado. Já a formação de H<sub>2</sub>S está associada à redução completa do sulfato, conforme proposto por WANG *et al.* (1999).

Por outro lado, nos experimentos conduzidos na menor temperatura, o sistema Cu/HTLC apresentou menor capacidade regenerativa, porém maior seletividade à formação de H<sub>2</sub>S via redução do sulfato. Entretanto, como no *riser* a ascensão do catalisador ocorre da maior (base) para a menor temperatura (topo) pode-se supor que a maior parte do enxofre capturado durante a regeneração do catalisador seria liberado, num maior percentual, sob a forma de SO<sub>2</sub>. Desta forma, a utilização do sistema Cu/HTLC como aditivo de DeSO<sub>x</sub> provavelmente não conduziria a uma diminuição acentuada das emissões de SO<sub>2</sub>.

Os resultados referentes à amostra Mn/HTLC mostram que em ambas as temperaturas o enxofre previamente capturado durante a etapa de adsorção oxidativa é liberado sob a forma de SO<sub>2</sub>, sugerindo uma baixa eficiência no uso deste catalisador como aditivo para remoção de SO<sub>x</sub>. Por outro lado, este composto poderia ser empregado como trapas para captura de SO<sub>x</sub> da corrente de gases de exaustão de

motores diesel ou a gasolina, com o objetivo de aumentar a vida útil dos catalisadores (PALOMARES *et al.*, 2008).

Apesar da amostra CuMn/HTLC ter apresentado a menor eficiência de quimissorção e estocagem de SO<sub>2</sub> durante a etapa representativa do regenerador, apresentou a maior seletividade à formação de H<sub>2</sub>S em ambas as temperaturas de redução. Além disso, a ascensão do catalisador no *riser* possibilitaria uma maior formação de H<sub>2</sub>S. Esses resultados sugerem que o composto tipo hidrotalcita parcialmente substituído por cobre e manganês é eficiente na remoção dos óxidos de enxofre na presença de oxigênio em excesso.

#### 4.3.2. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo NO e CO.

A reação entre os monóxidos de carbono e nitrogênio que se processa na fase densa do regenerador foi simulada através de uma corrente contendo 2630 ppm de NO e 5,0% CO em balanço de He. A amostra Cu/HTLC exibiu elevados valores de conversão de NO, próximos à conversão total, conforme apresentado na Figura 4.13, sendo possível obter a seletividade à formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> em determinados tempos de reação através da análise da corrente efluente por cromatografia gasosa aliada à detecção da composição da mesma pelo TESTO. A seletividade à formação destes gases se manteve praticamente constante ao longo do tempo.

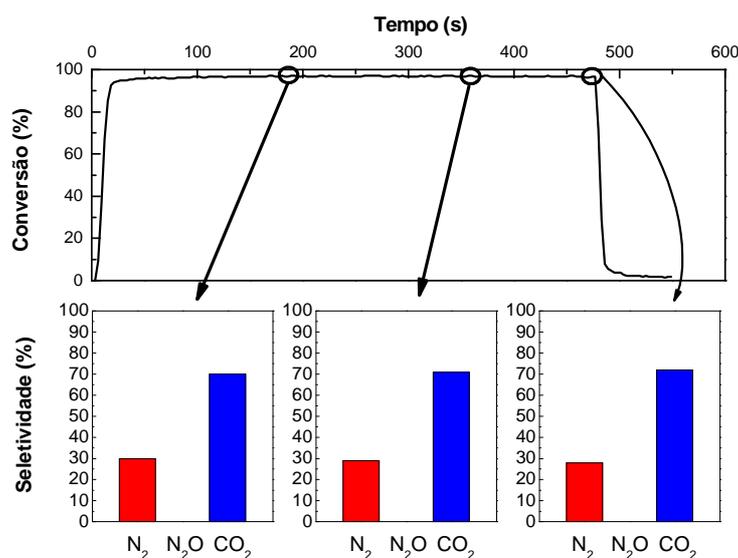
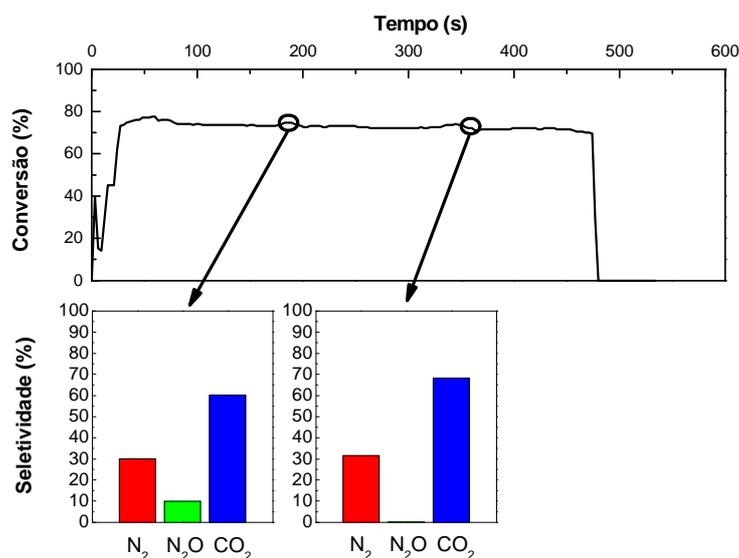


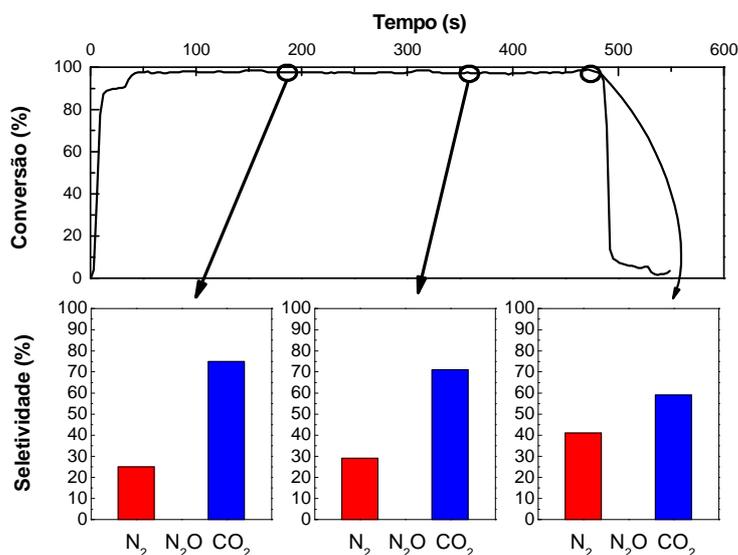
Figura 4.13: Perfil de conversão de NO para a amostra Cu/HTLC.

A Figura 4.14 mostra o perfil de conversão de NO em função do tempo para o catalisador contendo manganês. Esta amostra exibiu menores valores de conversão de NO do que a Cu/HTLC. Entretanto, estes valores ainda são bastante elevados. No início da reação observou-se a formação de N<sub>2</sub>O. Contudo, com o passar do tempo, este gás não é mais formado, observando-se apenas a formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> como produtos.



**Figura 4.14:** Perfil da conversão de NO para a amostra Mn/HTLC.

O composto contendo cobre e manganês apresentou perfil similar a Cu/HTLC com conversão próxima a 100% (Figura 4.15). Com este catalisador também foram obtidos como produtos somente N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Entretanto, a seletividade à formação de N<sub>2</sub> sofre um pequeno acréscimo ao longo do tempo reacional.



**Figura 4.15:** Perfil de conversão de NO para a amostra CuMn/HTLC.

Na avaliação do desempenho de todas as amostras não foi detectada a presença de NO<sub>2</sub>. A Tabela 4.9 apresenta a quantificação dos produtos formados e o consumo do reagente limitante nesta reação durante a avaliação do desempenho catalítico das amostras estudadas. Os resultados mostraram que todas as amostras são ativas na redução do NO, isto é, todos os aditivos promovem a seguinte reação:



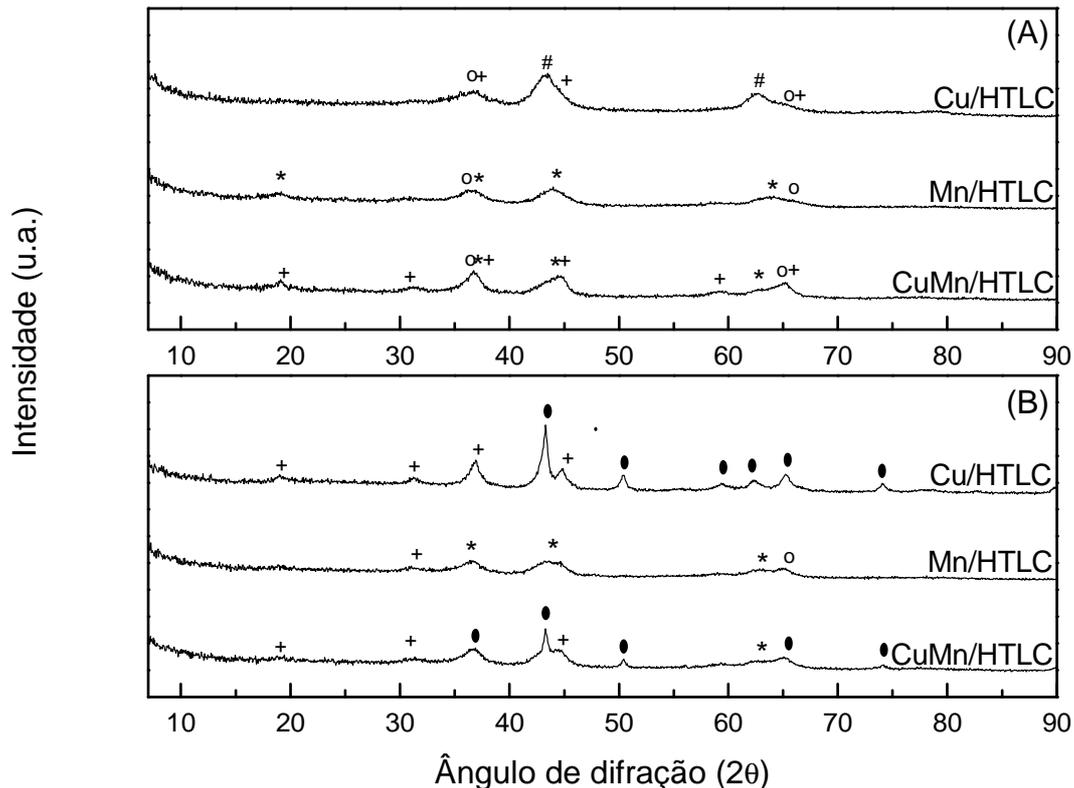
Entretanto, a Mn/HTLC foi a única amostra que possibilitou a formação, com menor seletividade, de N<sub>2</sub>O, conforme a reação 4.2. Na amostra contendo cobre foi verificada uma elevada conversão de NO. Entretanto, o aditivo que mostrou o melhor desempenho é o parcialmente substituído por cobre e manganês, indicando que a adição destes íons ocasiona um efeito sinérgico nesta reação, proporcionando uma maior conversão de NO aliado à formação de N<sub>2</sub> de modo seletivo.



**Tabela 4.9: Consumo de NO e formação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O em μmol/gcat.**

Amostra	Cu/HTLC	Mn/HTLC	CuMn/HTLC
Consumo de NO	2902	3063	3096
Formação de N <sub>2</sub>	1287	1084	1525
Formação de N <sub>2</sub> O	0	402	0

As transformações ocorridas durante esta etapa foram identificadas através da análise de difratometria de raios-X (Figura 4.16). Quando a amostra Cu/HTLC foi submetida a um fluxo contendo monóxido de carbono e de nitrogênio, observou-se o consumo da fase MgO-periclásio e da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, juntamente com o aparecimento de uma nova fase, o espinélio de Cu e Al. Ainda, na Mn/HTLC, não houve alteração na composição das fases presentes na mesma. Na amostra contendo cobre e manganês houve o aparecimento do espinélio de Cu e Al; no entanto, as fases anteriormente presentes na amostra se mantiveram inalteradas. Esses resultados indicam que a reação 4.1 ocorre com a formação do espinélio de Cu e Al e que, portanto, os sítios ativos podem estar relacionados ao cobre.



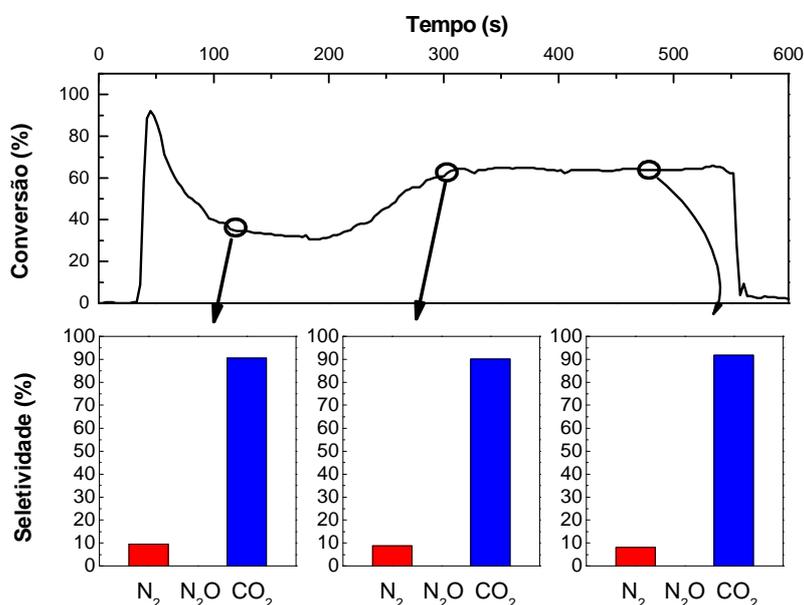
**Figura 4.16:** (A) Difratoograma de raios-X das amostras após tratamento térmico sob fluxo de ar seco a 750 °C e (B) Difratoograma de raios-X das amostras após a etapa representativa do regenerador sob fluxo de 2630 ppm de NO e 5% CO em He. (#) óxido misto com estrutura tipo MgO-periclásio; (o)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (+) espinélio de Mg e Al; (\*) espinélio de Mg, Mn e Al; (●) espinélio de Cu e Al.

Observou-se que para a condição reacional contendo NO e CO, todos os reagentes e produtos foram consumidos e produzidos durante a etapa representativa do regenerador, sendo, portanto, desprezível a quantidade verificada durante a etapa representativa do *riser*. Isto porque a reação entre o monóxido de carbono e de nitrogênio se dá de forma superficial sem nenhuma adsorção permanente destes gases nos óxidos mistos provenientes de compostos do tipo hidrotalcita. Fato este que pode ser comprovado pelo difratograma de raios-X obtido após a reação, pois as fases presentes nas amostras não apresentam nitrogênio ou carbono.

#### 4.3.3. Avaliação do Desempenho Simulando as Condições Presentes no Regenerador Empregando Corrente de Entrada Contendo SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO e CO.

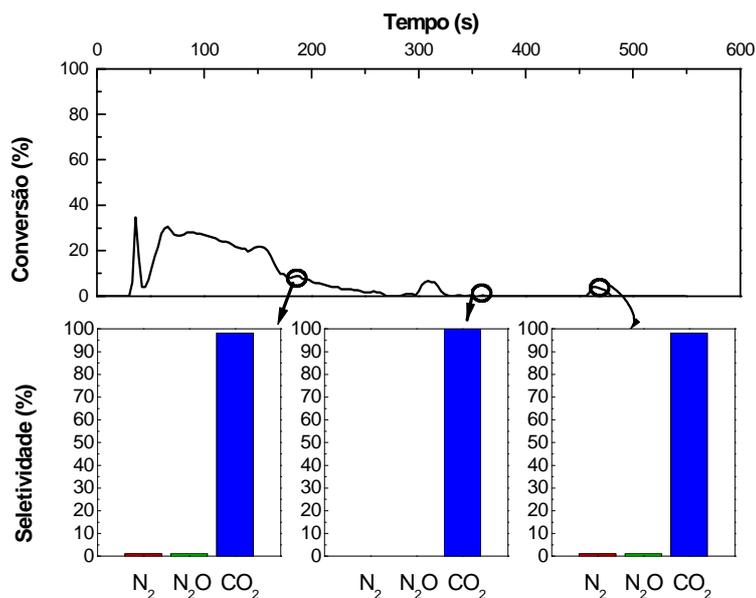
Nos testes de desempenho catalítico nos quais foi utilizada uma corrente contendo 1630 ppm de SO<sub>2</sub>, 2630 ppm de NO, 1,6% O<sub>2</sub> e 5,0% CO observou-se que a amostra Cu/HTLC apresentou um pior desempenho para remoção de NO quando comparado ao observado para a corrente contendo apenas NO e CO. A conversão de

NO apresentou o perfil da Figura 4.17, onde nota-se que os mesmos produtos continuaram a serem formados. Entretanto, a seletividade à formação de  $\text{CO}_2$  é muito superior à da reação entre o monóxido de carbono e o monóxido de nitrogênio.



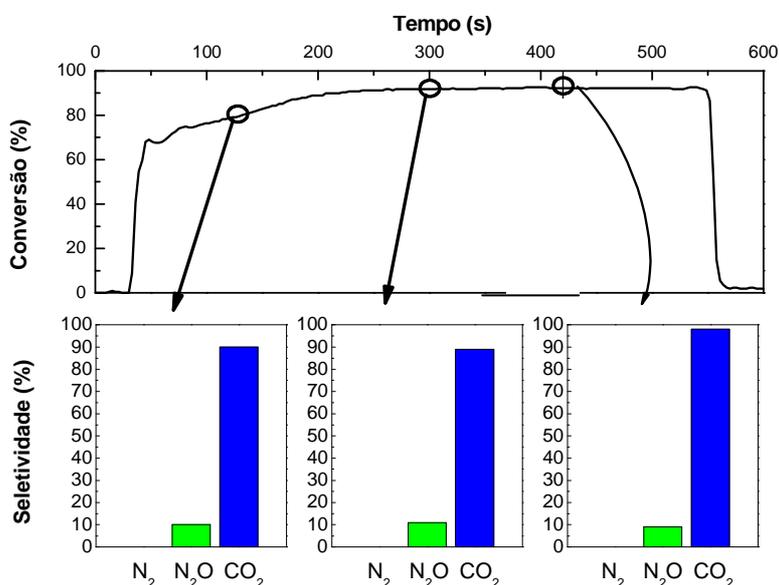
**Figura 4.17: Perfil de conversão de NO e seletividade aos produtos formados para a amostra Cu/HTLC.**

A amostra Mn/HTLC apresentou valores para a conversão de NO muito baixos, onde se verificou, praticamente apenas, a formação de  $\text{CO}_2$ . A Figura 4.18 apresenta o perfil de conversão de NO, onde é possível observar um decréscimo bastante acentuado na dos valores obtidos ao longo do tempo, alcançando conversão nula. Apesar desta amostra ter apresentado valores de conversão menores do que os observados para a amostra Cu/HTLC na remoção do NO com o CO, não foi observado perda da atividade catalítica ao longo da reação (Figura 4.18), contrariamente ao observado durante a realização do experimento empregando carga contendo  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , CO e NO.



**Figura 4.18:** Perfil de conversão de NO e seletividade aos produtos formados para a amostra Mn/HTLC.

O composto contendo cobre e manganês foi capaz de remover o NO com conversões elevadas, porém com seletividade apenas para a formação de N<sub>2</sub>O. A Figura 4.19 mostra que há uma formação acentuada de CO<sub>2</sub> não observado no caso da carga contendo apenas CO e NO, bem como a formação de N<sub>2</sub>O outrora não observado.



**Figura 4.19:** Perfil de conversão e seletividade aos produtos formados para a amostra CuMn/HTLC.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados do consumo de NO e SO<sub>2</sub> e a formação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O durante a reação a 720° C com carga contendo SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO e CO em balanço de He. Observou-se que a Cu/HTLC teve seu desempenho como aditivo De-

NO<sub>x</sub> prejudicado em relação ao teste cuja corrente de entrada continha apenas NO e CO. Apesar disso, ainda foi a amostra que apresentou o melhor desempenho como aditivo De-NO<sub>x</sub> em presença de SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, visto que no caso das amostras contendo manganês (Mn/HTLC e CuMnHTLC) a redução nos níveis de conversão de NO foram muito mais significativas, além das mesmas terem se tornado pouco seletivas à formação de N<sub>2</sub>. A amostra Mn/HTLC foi a que apresentou o pior desempenho para a conversão de NO.

**Tabela 4.10: Consumo de NO e SO<sub>2</sub> e formação de N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O (μmol/g<sub>cat</sub>) durante a etapa representativa do regenerador com corrente de entrada contendo CO, NO, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.**

Amostra	Cu/HTLC	Mn/HTLC	CuMn/HTLC
Consumo de NO	1650	132	630
Consumo de SO <sub>2</sub>	301	892	703
Formação de N <sub>2</sub>	267	2	0
Formação de N <sub>2</sub> O	184	2	70

A Tabela 4.11 apresenta os resultados da adsorção oxidativa do SO<sub>2</sub> ocorrida durante a reação. É possível observar que as amostras Mn/HTLC e CuMn/HTLC foram eficientes na captura do SO<sub>x</sub> tal qual na reação com carga contendo apenas SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, onde a amostra parcialmente substituída por cobre e manganês apresentou um valor ligeiramente menor. Entretanto, a amostra contendo cobre teve sua capacidade de quimissorção e estocagem de SO<sub>2</sub> reduzida em cerca de 70%, indicando que os sítios ativos nos quais ocorrem as reações De-SO<sub>x</sub> e De-NO<sub>x</sub> são os mesmos, já que, comparativamente às outras amostras, a Cu/HTLC apresentou o melhor desempenho na remoção do NO<sub>x</sub>.

**Tabela 4.11: Quantidade de SO<sub>2</sub> removido por g de catalisador em 10 min de reação.**

Amostra	Observado (μmol SO <sub>2</sub> /g <sub>cat</sub> )	Eficiência de remoção (%) <sup>a</sup>
Cu/HTLC	301	9,7
Mn/HTLC	892	28,7
CuMn/HTLC	703	22,6

**a:** [(quantidade de SO<sub>2</sub> capturada pelo catalisador)/3104] x 100, onde o valor 3104 se refere à quantidade total de SO<sub>2</sub> admitida no reator.

A comparação dos dados referentes ao consumo de SO<sub>2</sub> quando os catalisadores foram submetidos à corrente 1 (SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) levou à suposição inicial de que a amostra Cu/HTLC seria a mais eficiente no que diz respeito à captura de SO<sub>x</sub>.

Entretanto, quando a composição da corrente do regenerador tornou-se mais próxima da condição real, observa-se que a presença de CO e NO na corrente de sulfatação, altera de modo significativo a eficiência de remoção de SO<sub>x</sub> da amostra Cu/HTLC, que decresce abruptamente para a corrente de sulfatação composta de SO<sub>2</sub>, CO, NO, e O<sub>2</sub>, conforme mostrado na Tabela 4.11. Além disso, a eficiência para remoção do NO foi também diminuída, como sugerem os resultados da mesma Tabela. Ao simular as condições da fase densa do regenerador das unidades de FCC, onde a concentração de CO é muito maior do que a concentração de O<sub>2</sub>, observa-se que há uma competição entre as reações de oxidação do SO<sub>2</sub> (reação 4.3) e do CO (reação 4.4). Dada a quantidade insuficiente de oxigênio para a oxidação completa de ambos os reagentes, propõe-se que a oxidação do CO tenha ocorrido preferencialmente sobre o catalisador estudado, tendo em vista a elevada quantidade de CO<sub>2</sub> formada como produto da reação. Além disso, parte do CO<sub>2</sub> detectado como produto poderia estar associada à reação 4.5, como evidenciado pela presença de enxofre condensado na saída do reator.



No caso da presença simultânea de SO<sub>2</sub> e NO, estes competiriam pelos mesmos sítios ativos. Desta forma, poder-se-ia especular que, em presença de NO, a reação de oxidação do SO<sub>2</sub> tenha ocorrido em menor extensão pelo fato dos sítios ativos catalisarem preferencialmente as transformações do NO.

Assim, a amostra Cu/HTLC pareceu ser promissora para uso como aditivo DeNO<sub>x</sub> para promover a reação entre NO<sub>x</sub> e CO ou coque (reação 4.1) na fase densa de regenerador, sem contudo, ser muito ativa para a remoção de SO<sub>x</sub>. Estes resultados são semelhantes aos relatados anteriormente por POLATO (2005), investigando o mesmo sistema reacional. Por outro lado, eles diferem da recomendação feita por CORMA *et al* (1997) ao avaliarem óxidos mistos derivados de Cu-HTLCs. Segundo estes autores, as amostras contendo cobre seriam promissoras para a remoção combinada de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Entretanto, deve-se ressaltar que os autores (CORMA *et al*, 1997) não estudaram a remoção simultânea destes poluentes atmosféricos. Como visto no presente trabalho, a amostra Cu/HTLC poderia ter sido considerada o melhor aditivo para a remoção de

SO<sub>x</sub>, quando avaliada na presença de uma corrente composta apenas por SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Entretanto, estudos subsequentes, nos quais a corrente do regenerador se fez mais próxima daquela encontrada nas UFCC, indicaram que as considerações feitas por CORMA *et al* (1997) não estariam corretas, pois a eficiência de remoção de SO<sub>x</sub> da amostra contendo cobre é extremamente influenciada pela presença de CO e principalmente de NO<sub>x</sub>.

WEN *et al* (2002) também avaliaram óxidos mistos derivados de HTLCs nos quais o Mg foi substituído por Cu na remoção simultânea de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Embora os autores tenham empregado condições que simulam a fase densa dos regeneradores das UFCC (corrente composta por SO<sub>2</sub>, NO, CO e O<sub>2</sub>), as condições de reação e as técnicas empregadas para a avaliação do desempenho catalítico dos aditivos são diferentes daquelas usadas no presente trabalho, de modo que os resultados obtidos não podem ser diretamente comparados entre si.

Estudos termodinâmicos envolvendo as múltiplas reações associadas ao processo de remoção catalítica do SO<sub>x</sub> (PEREIRA, 2007) indicaram que a redução do CuO a Cu<sub>2</sub>O seria favorecida termodinamicamente mesmo em condições oxidantes. Neste caso, o CuO desempenharia papel ativo na etapa de oxidação do SO<sub>2</sub>, como sugerido a seguir:

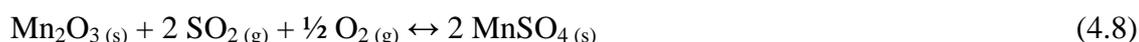


Desta forma, no caso da corrente composta por SO<sub>2</sub>, NO, CO e O<sub>2</sub>, existiria uma competição entre o SO<sub>2</sub> e o NO pelas espécies Cu<sup>2+</sup>, que seriam sítios ativos tanto para a oxidação do SO<sub>2</sub> quanto para a quimissorção do NO a ser reduzido pelo CO. Nas condições estudadas no presente trabalho, os resultados sugerem que a reação de redução do NO ocorre preferencialmente à de oxidação do SO<sub>2</sub>.

Para a amostra Mn/HTLC, as alterações na composição da corrente de sulfatação influenciaram de modo menos importante a remoção de SO<sub>2</sub>, como mostrado na Tabela 4.11. Por outro lado, a reação entre o CO e o NO foi severamente reprimida, como mostram os resultados da mesma Tabela. Tendo em vista a formação importante de CO<sub>2</sub> como produto da reação, pode ser sugerido que este catalisador seja ativo e altamente seletivo para reações de oxidação, como as do CO e do SO<sub>2</sub>, sendo, porém, muito pouco ativo para catalisar reações envolvendo o CO e o NO. Cabe ressaltar que a ocorrência da reação entre os CO e o SO<sub>2</sub> não pode ser descartada,

tendo em vista ter sido observada a formação de enxofre nas paredes próximas à saída do reator.

No caso do aditivo contendo manganês, o estudo termodinâmico realizado por PEREIRA *et al.* (2007) previu que, a 720°C e em presença de atmosfera oxidante, o MnO seria oxidado a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que, por sua vez, reagiria em grande extensão com o SO<sub>2</sub> formando o MnSO<sub>4</sub>:



Muito embora a formação de MnSO<sub>4</sub> não tenha sido observada por difração de raios-X no aditivo Mn/HTLC após a etapa de adsorção oxidativa, a formação desta fase, possivelmente sob a forma de partículas muito pequenas, não detectáveis por DRX, não pode ser descartada, uma vez que sua formação foi evidenciada por POLATO (2005) e por PEREIRA (2007) trabalhando sob condições similares.

A coexistência das espécies Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> na amostra Mn/HTLC foi também indicadas pelas análises por espectroscopia de reflectância difusa no UV-VIS (Figura 4.10) e por TPR (item 4.1.4). Deste modo, tendo o manganês um papel ativo na captura do sulfato (não apenas como promotor de oxidação, mas também como sítio de fixação do SO<sub>3</sub>), restariam poucos sítios disponíveis para promover a reação entre o CO e o NO.

No caso da amostra CuMn/HTLC a presença de CO e NO na corrente de sulfatação não influenciou de modo importante a remoção de SO<sub>2</sub>, como mostrado na Tabela 4. Por outro lado, a presença do SO<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub> prejudicaram de modo marcante a reação entre o CO e o NO. Muito embora este efeito tenha sido menos significativo que o observado para a amostra contendo apenas manganês (Mn/HTLC), a redução do NO levou à formação apenas do N<sub>2</sub>O, o que é indesejável do ponto de vista ambiental. Desta forma, conclui-se que o esperado o efeito sinérgico entre o cobre e o manganês para promover a remoção simultânea dos óxidos de enxofre e nitrogênio na amostra CuMn/HTLC não foi verificado.

Desta forma, não foi observado que o efeito sinérgico esperado na remoção simultânea dos óxidos de enxofre e nitrogênio na amostra CuMn/HTLC, já que sua capacidade de remoção do NO<sub>x</sub> foi prejudicada pela adsorção oxidativa do SO<sub>2</sub> que,

provavelmente, ocorrem nos mesmos sítios ativos. Entretanto, a amostra contendo cobre se mostrou um aditivo capaz de promover a redução do  $\text{NO}_x$  embora com baixos níveis de adsorção oxidativa do  $\text{SO}_2$ .

As amostras após a reação a  $720^\circ\text{C}$  foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) (Figura 4.20). Em todas as amostras observou-se o desaparecimento da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Na amostra contendo cobre também foi observado o desaparecimento do MgO-periclásio e do espinélio de Mg e Al. Entretanto, neste aditivo foram formadas as fases relativas ao  $\text{CuSO}_4$  e espinélio de Cu e Al. As condições empregadas nos testes ocasionaram a formação da fase  $\text{MgSO}_4$  e a segregação de uma nova fase correspondente a um espinélio de Mg e Al na Mn/HTLC. Todavia, este aditivo manteve a fase espinélio de Mn, Mg e Al presente anteriormente. Com o desaparecimento do espinélio de Mg, Mn e Al, houve a formação da fase  $\text{MgSO}_4$  na CuMn/HTLC. Estes resultados mostraram que os aditivos após a reação com NO, CO,  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  apresentaram características intermediárias às observadas na redução do NO e na adsorção oxidativa de  $\text{SO}_2$  e que, portanto, os sítios ativos na remoção de  $\text{SO}_2$  estão possivelmente relacionados ao cobre, pois a captura do  $\text{SO}_2$  é acompanhada da formação do espinélio de Cu e Al.



cada uma das temperaturas empregadas visando a simulação da base ou do topo do *riser* são apresentadas na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12: Comparação entre o desempenho dos aditivos estudados na etapa representativa do regenerador após a reação a 720° C com carga contendo SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO e CO nas diferentes condições adotadas na simulação do riser.**

Amostra	Cu/HTLC	Mn/HTLC	CuMn/HTLC
<b>T<sub>inicial</sub> = 530° C</b>			
Remoção de SO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (μmol/gcat)	301	892	703
Liberção de SO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (μmol/gcat)	65	0	0
Liberção de H <sub>2</sub> S <sup>b</sup> (μmol/gcat)	106	0	11
Regeneração (%)	57	0	2
<b>T<sub>inicial</sub> = 650° C</b>			
Remoção de SO <sub>2</sub> <sup>a</sup> (μmol/gcat)	301	892	703
Liberção de SO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (μmol/gcat)	0	285	0
Liberção de H <sub>2</sub> S <sup>b</sup> (μmol/gcat)	2	399	0
Regeneração (%)	1	77	0

**a: Durante a etapa representativa do regenerador a 720° C por 10 minutos.**

**b: Durante a etapa representativa do *riser*.**

A análise dos resultados mostra que a 530° C, temperatura na qual se encontra o topo do *riser*, a Cu/HTLC é a única amostra capaz de regenerar o enxofre capturado na etapa anterior, sendo favorecida a formação de H<sub>2</sub>S nestas condições. Os valores obtidos durante a regeneração do enxofre sob a forma de SO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S para a Cu/HTLC nas correntes 1 (SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>) e 3 (SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + NO + CO) são similares, isto é, não houve alteração no desempenho desta amostra na redução a 530° C.

A etapa de redução dos sulfatos iniciada a 650° C revelou que apenas a amostra contendo manganês obteve desempenho melhor do que a 530° C. Entretanto, a Mn/HTLC apresentou um maior teor de enxofre regenerado do que na etapa de redução desta mesma amostra após a adsorção oxidativa da carga contendo SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Além disso, foi observado que a redução após a admissão da carga contendo SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO e NO foi mais seletiva à formação de H<sub>2</sub>S do que na corrente 1 (SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>).

A partir de todos os resultados apresentados anteriormente, foi possível observar que a amostra CuMn/HTLC se mostrou ativa na remoção dos óxidos de enxofre e de nitrogênio separadamente. Entretanto, na remoção simultânea, isto não ocorreu. Todavia, a Cu/HTLC, apesar de apresentar a menor eficiência na remoção do SO<sub>x</sub>, foi o único aditivo que preservou as propriedades DeNO<sub>x</sub> e DeSO<sub>x</sub> na redução dos sulfatos formados na temperatura usualmente empregada no topo do *riser* das unidades de craqueamento catalítico.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram sintetizados compostos tipo de hidrotalcita de Mn/Mg/Al, Cu/Mg/Al e Cu/Mn/Mg/Al com razão molar  $Al/(Al + Mg + M) = 0,50$  e  $Mg/M = 5$  ( $M = Mn$  e/ou  $Cu$ ). Eles foram utilizados como precursores para obtenção de óxidos misto/espínélios, cuja atividade na remoção dos óxidos de nitrogênio e enxofre, isoladamente ou simultaneamente, foi avaliada de modo a verificar o seu potencial como aditivos a serem incorporados aos catalisadores de FCC.

A caracterização físico-química dos catalisadores estudados indicou serem os mesmos materiais mesoporosos. No caso dos catalisadores contendo manganês, as análises por TPR e por DRS indicaram a coexistência de espécies de Mn nos estados de oxidação +2 e +3, tanto no precursor com estrutura tipo hidrotalcita, como no espínélio formado após o tratamento térmico a 750°C. Nas amostras contendo cobre, foi identificado um predomínio das espécies  $Cu^{2+}$ , embora tenha havido indícios da presença de  $Cu^+$  (análises por DRS).

A comparação da quantidade de  $SO_x$  capturado pelos aditivos Cu/HTLC, Mn/HTLC e CuMn/HTLC quando submetidos à corrente composta apenas por  $SO_2 + O_2$  por 10 min, levou à suposição inicial de que a presença do cobre promoveria a captura de  $SO_x$  de modo mais eficiente que a presença do manganês ou dos dois elementos juntos. Além disso, foi observado que o metal de transição incorporado (Cu e/ou Mn) efetivamente participou do processo de captura do  $SO_x$ , uma vez que, ao se empregarem óxidos mistos resultantes da decomposição da Mg,Al-hidrotalcita, não se observou redução dos teores de  $SO_2$  presente na mistura reacional.

No caso da remoção do NO a partir da reação com CO, os resultados mostraram que todas as amostras são ativas para a reação. As amostras contendo cobre (Cu/HTLC e CuMn/HTLC) foram 100% seletivas à formação de  $N_2$  como produto da reação, mas, no caso da amostra Mn/HTLC, a presença de  $N_2O$  foi também detectada.

Ao simular-se as condições da fase densa do regenerador das unidades de FCC, (mistura reacional formada por  $SO_2$ ,  $O_2$ , CO e NO), observou-se que ocorreu uma redução no consumo de  $SO_2$  e uma elevada formação de  $CO_2$ , no caso da amostra Cu/HTLC. Os resultados sugerem a existência de competição entre as reações de oxidação do  $SO_2$  e do CO, sendo que, em função da quantidade insuficiente de oxigênio para a oxidação completa de ambos os reagentes, a oxidação do CO tenha

ocorrido preferencialmente sobre o catalisador estudado. Além disso, parte do consumo de CO e do SO<sub>2</sub> poderia estar associado à reação:  $2\text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{S}$ , como evidenciado pela presença de enxofre condensado na saída do reator. Considerando-se que o NO e o SO<sub>2</sub> competiriam pelos mesmos sítios ativos, Cu<sup>2+</sup>, em presença de NO, a reação de oxidação do SO<sub>2</sub> ocorreu em menor extensão pelo fato dos sítios ativos catalisarem preferencialmente as transformações do NO.

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

Embora os catalisadores estudados tenham apresentados características promissoras quanto à sua incorporação como aditivos aos catalisadores de FCC visando reduzir as emissões de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, é fundamental a sua avaliação em condições mais próximas às encontradas nos regeneradores das UFCC, particularmente no que diz respeito aos efeitos da presença de vapor d'água no meio reacional. Assim, visando dar continuidade às pesquisas no tema do presente trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões:

- avaliar o efeito do tratamento hidrotémico a 720° C sobre a performance dos aditivos mais promissores;
- avaliar o desempenho de uma mistura formada pelo catalisador de equilíbrio e o aditivo antes e após o tratamento hidrotérmico;
- avaliar o desempenho da mistura formada pelo catalisador de equilíbrio e o aditivo frente a sucessivos ciclos de reação – regeneração – reação;
- investigar o efeito da relação Mn/Cu no desempenho do catalisador e da substituição do Mn por de outro metal com características redox.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIE, E., “Apostila: Craqueamento Catalítico”, *Petrobras*, 1-65, 1999.
- ARMOR, J. N., BRAYMER, T.A., FARRIS, T. S., LI, Y., PETROCELLI, F. P., WEIST, E. L., KANNAN, S., SWAMY, C. S., “Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in simulated process streams”, *Applied Catalysis B: Environmental* v.7, pp. 397-406, 1996.
- BHATTACHARYYA, A. A., WOLTERMANN, G. M., YOO, J. S., KARCH, J. A., CORMIER, W. E., “Catalytic SO<sub>x</sub> Abatement: The Role of Magnesium Aluminate Spinel in the Removal of SO<sub>x</sub> from Fluid Catalytic Cracking (FCC) Flue Gas”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 27, pp. 1356-1360, 1988.
- BOEHM, H. P., STEINLE, J., VIEWEGWER, C., “[Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]2H<sub>2</sub>O, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling”, *Angewandte Chemie International Edition in English* v.16, n.4, pp. 265-266, 1977.
- BRINDLEY, G. W., KIKKAWA, S., “A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxycarbonates”, *American Mineralogist* v. 64, pp.836-843, 1979.
- CARNES, C. L., KAPOOR, P. N., KLABUNDE, K. J., BONEVICH, J., “Synthesis, characterization, and adsorption studies of nanocrystalline aluminum oxide and a bimetallic nanocrystalline aluminum oxide/magnesium oxide”, *Chemistry of Materials* v.14, n. 7, pp. 2922-2929.
- CARVALHO, M. C. N. A., PASSOS, F. B., SCHMAL, M., “The behavior of Cu/ZSM-5 in the oxide and reduced form in the presence of NO and methanol”, *Applied Catalysis A: General* v.193, pp. 265-276, 2000.
- CENTI, G., PERATHONER, S., “Catalysis by layered materials: A review”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 107, n. 1 & 2, pp. 3-15, 2008.
- CHENG, W.-C., KIM, G., PETERS, A. W., ZHAO, X., RAJAGOPALAN, K., “Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology” v. 40, n. 1 & 2, pp. 39-79, 1998.
- CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D., *Análise Instrumental*, Rio de Janeiro, Interciência, 2000.

- CORMA, A., PALOMARES, A. E., REY, F., “Optimization of SO<sub>x</sub> additives of FCC catalysts based on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides produced from hydrotalcites”, *Applied Catalysis B: Environmental* v.4, pp.29-43, 1994.
- CORMA, A., PALOMARES, A.E., REY, F., MÁRQUEZ, F., “Simultaneous Catalytic Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units”, *Journal of Catalysis* v.170, pp. 140-149, 1997.
- COSTANTINO, U., MARMOTTINI, F., NOCCHETTI, M., VIVANI, R., “New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds – characterization and properties of the obtained materials”, *European Journal of Inorganic Chemistry* v. 10, pp.1439-1446, 1998.
- CREPALDI, E. L., VALIM, J. B., “Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações”, *Química Nova* v.21, n.3, pp.300-311, 1998.
- EL MALKI, K., ROY, A. de, BESSE, J. P., “Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu-Cr-SO<sub>4</sub>] and [Zn-Al-SO<sub>4</sub>]”, *Nanostructured Materials* v. 2, n. 2, pp. 169-173, 1993.
- FEITKNECHT, W., “Über die  $\alpha$ -Form der hydroxyde zweiwertiger metalle“, *Helvetica Chimica Acta* v. 21, pp. 766-784, 1938.
- FERNANDEZ, J. M., BARRIGA, C., ULIBARRI, M.-A., LABAJOS, F. M., RIVES, V., “Preparation and Thermal Stability of Manganese-containing Hydrotalcite, [Mg<sub>0,75</sub>Mn<sub>0,04</sub><sup>II</sup>Mn<sub>0,21</sub><sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0,11</sub>·nH<sub>2</sub>O”, *Journal of material chemistry* v.4, n.7, pp. 1117-1121, 1994.
- FERRANDON, M., CARNÖ, J., JÄRÅS, S., BJÖRNBOM, E., “Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium I: Characterization”, *Applied Catalysis A: General* v.180, pp. 141-151, 1999.
- GOH, K.-H., LIM, T.-T., DONG, Z., “Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review”, *Water Research* v. 42, pp. 1343-1368, 2008.
- GUISET, M., RIBEIRO, F. R., “O Cracking Catalítico (FCC)”, *Zeólitos – Um nanomundo ao Serviço da Catálise*, capítulo 6, Lisboa, Fundação Calouste Gulbekian, 2004.

- HAN, S., HOU, W., ZHANG, C., SUN, D., HUANG, X., WANG, G., “Structured and the point of zero charge of magnesium aluminium hydroxide”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* v.94, n.7, pp. 915-918, 1998.
- ICDD PDF-2 Database (Release 1998) – International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA.
- KIM, G., JUSKELIS, M. V., “Catalytic Reduction of SO<sub>3</sub> Stored in SO<sub>x</sub> Transfer Catalysts – A Temperature Programmed Reaction Study”, *Studies in Surface Science and Catalysis* v.101, pp. 137-142, 1996.
- MENDES, F. M. T., SCHMAL, M., “The cyclohexanol dehydrogenation on Rh-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Part 1. Characterization of the catalyst”, *Applied Catalysis A: General* v.151, pp. 393-408, 1997.
- OH, J. M., HWANG, S. H., CHOY, J. H., “The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles”, *Solid State Ionics* v. 151, n. 1-4, pp. 285-291, 2002.
- PALOMARES, A. E., UZCÁTEGUI, A., CORMA, A., “NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites”, *Catalysis Today* v. 137, pp. 261-266, 2008.
- PATRÍCIO JÚNIOR, N., *Fadiga de ciclones de unidades de FCC sob ação fluido-dinâmica*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- PERATHONER, S., CENTI, S., “Behaviour of SO<sub>x</sub>-traps derived from ternary Cu/Mg/Al hydrotalcite materials”, *Catalysis Today* v.127, pp. 219-229, 2007.
- PEREIRA, H. B., *Avaliação de aditivos para remoção de SO<sub>x</sub> em unidades FCC*. Tese de M.Sc., IQ/UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- POLATO, C. M. S., 2005, *Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Compostos Tipo Hidrotalcita na Remoção Catalítica de SO<sub>x</sub>*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- POLATO, C. M. S., HENRIQUES, C. A., NETO, A. A., MONTEIRO, J. L. F., “ Synthesis, characterization and evaluation of CeO<sub>2</sub>/Mg,Al-mixed oxides as catalysts for SO<sub>x</sub> removal”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.241, pp. 184-193, 2005.

- POLATO, C. M. S., HENRIQUES, RODRIGUES, A. C. C., A. A., MONTEIRO, J. L. F., “De-SO<sub>x</sub> additives based on mixed oxides derived from Mg,Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr”, *Catalysis Today*, pp. 534-540, 2008.
- REICHLER, W. T., “Synthesis of anionic clay minerals”, *Solid States Ionics* v. 22, pp. 135-141, 1986.
- RONCOLATTO, R. E., CARDOSO, M. J. B., LAM, Y. L., SCHMAL, M., “FCC SO<sub>x</sub> Additives Deactivation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 45, pp. 2646-2650, 2006.
- SHREVE, R.N., BRINK Jr., J. A., “Indústria Petroquímica”, *Indústrias de Processos Químicos*, 4<sup>a</sup> ed., capítulo 38, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1980.
- VACCARI, A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays” v. 41, pp. 53-71, 1998.
- VAYSSE, C., DEMOURGUES, L.G., DEMOURGUES, A., DELMAS, C., “Thermal Behavior of Oxometalate (Mo, W) – Intercalated Layered Double Hydroxides: Study of the Grafting Phenomenon”, *Journal of Solid State Chemistry* v. 167, n. 1, pp.59-72, 2002.
- VELU, S., SHAH, N., JYOTHI, T. M., SIVASANKER, S., “Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides”, *Microporous and Mesoporous Materials* v.33, pp. 61-75, 1999.
- WANG, J. A., CHEN, L. F., BALLESTEROS, R. L., MONTOYA, A., DOMINGUEZ, J. M., “Evaluation of crystalline structure and SO<sub>2</sub> storage capacity of a series of composition-sensitive De-SO<sub>2</sub> catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.194, pp. 181-193, 2003.
- WANG, J. A., ZHU, Z. L., LI, C. L., “Pathway of the cycle between the oxidative adsorption of SO<sub>2</sub> and the reductive decomposition of sulfate on the MgAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> catalyst”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v. 139, pp. 31-41, 1999.
- WAQIF, M., SAUR, O., LAVALLEY, J. C., WANG, Y., MORROW, B. A., “Evaluation of magnesium aluminate spinel as a sulfur dioxide transfer catalyst”, *Applied Catalysis* v.71, pp. 319-331, 1991.

- WEN, B., HE, M., COSTELLO, C., “Simultaneous Catalytic Removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> and CO from FCC Regenerator”, *Energy & Fuels* v. 16, pp. 1048-1053, 2002.
- WEN, B., HE, M., SCHRUM, E., LI, C., “NO reduction and oxidation over Cu/Ce/Mg/Al mixed oxide catalyst in FCC operation”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* v.180, pp. 187-192, 2002.
- YOO, J. S., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWSKI, C. A., “De-SO<sub>x</sub> Catalyst: The Role of Iron in Iron Mixed Solid Solution Spinels MgO•MgAl<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub>”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 31, pp. 1252-1258, 1992.
- YOO, J. S., BHATTACHARYYA, A. A., RADLOWSKI, C. A., “Advanced De-SO<sub>x</sub> catalyst: Mixed solid solution spinels with cerium oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental* v.1, pp. 169-189, 1992.
- ZHAO, Y., LI, F., ZHANG, R., EVANS, D. G., DUAN, X., “Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps”, *Chemistry of Materials* v.14, n. 10, pp 4286-4291, 2002.