UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

TESE DE DOUTORADO

Aditivos Multifuncionais de Potássio e Vanádio Suportados em Alumina para Redução da Emissão de Enxofre na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido

Rafael Pereira dos Santos

Rio de Janeiro
2017

Aditivos Multifuncionais de Potássio e Vanádio Suportados em Alumina para Redução da Emissão de Enxofre na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido

Tese submetida ao Corpo Docente da Coordenação do Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:
Donato Alexandre Gomes Aranda, D. Sc.

Marcelo Maciel Pereira, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Setembro de 2017

CIP - Catalogação na Publicação

P237a

Pereira dos Santos, Rafael
Aditivos Multifuncionais de Potássio e Vanádio Suportados em Alumina para Redução da Emissão de Enxofre na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido / Rafael Pereira dos Santos. -- Rio de Janeiro, 2017.
147 f.

Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda.
Coorientador: Marcelo Maciel Pereira.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Emissões gasosas. 2. Chuva ácida. 3. Craqueamento catalítico fluido. 4. Vanádio. 5. Potássio. I. Alexandre Gomes Aranda, Donato, orient. II. Maciel Pereira, Marcelo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Rafael Pereira dos Santos

Aditivos Multifuncionais de Potássio e Vanádio Suportados em Alumina para Redução da Emissão de Enxofre na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

Aprovada em 28/09/2017

Donato Aranda

(Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda, EQ/UFRJ - Orientador)

(Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira, IQ/UFRJ - Coorientador)

Armando Cunha

(Prof. Dr. Armando Lucas Cherem da Cunha, EQ/UFRJ)

(Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro, IQ/UFRJ)

(Dr. Henrique Soares Cerqueira, QGEP)

(Prof. Dr. Nelson César Chaves Pinto Furtado, CBPF)

(Dr. Robson de Souza Monteiro, CBMM)

Aos meus queridos irmãos, sobrinhos, a toda minha família e meus amigos por tudo.
À minha linda esposa Márcia e aos meus brilhantes filhos, Gustavo e Pedro, por todo carinho, amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Marcelo Maciel Pereira e Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda por seus ensinamentos, pela confiança e, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Marcelo Hawrylak Herbst por toda contribuição na construção desse trabalho.

A Dra. Maria Luisa Aleixo pela contribuição nos testes DeSOx.

Aos amigos do LACES: Alessandra Vieira, Bianca Guatiguaba, Breno Ferreira, Camila Linhares, Cristiane Cardoso, Elisa Gomes, Guilherme Freire, Joana Filipa, Matheus Souza, Paula Almeida, Sérgio Pereira, Sérgio Gomes, Thiago Crispim, Ubirajara do Nascimento por toda ajuda na execução dos experimentos e pela amizade.

Aos Professores Dr. Robinson Manfro, Dr. Evandro Brum e ao Dr. Rodolfo Roncolatto pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao NUCAT/UFRJ, pelas análises de TPR e FRX. Ao LabMic/UFG, pelas análises de MET. Ao LABMEV/UERJ pelas análises de MEV.

Agradeço ao CNPq pelo financiamento desta tese.

RESUMO

Santos, Rafael Pereira dos. **Aditivos Multifuncionais de Potássio e Vanádio Suportados em Alumina para Redução da Emissão de Enxofre na Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O craqueamento catalítico fluido é um dos principais processos responsáveis pela emissão de enxofre em uma refinaria. O mecanismo de captura de enxofre ($DeSO_x$) compreende três etapas principais, isto é, a oxidação de SO_2 para SO_3 e captura na forma de sulfato, seguido por redução do sulfato em H_2S e H_2O. Neste trabalho, foi estudado o efeito da presença de vanádio na carga através da impregnação de 0,07 a 4,4 % em peso, em uma alumina previamente modificada com potássio, no processo $DeSO_x$. Todos os passos envolvidos no $DeSO_x$ foram melhorados com o aumento do teor de vanádio. Em particular, o aumento da velocidade de redução de sulfato provocado pelo vanádio fez com que o aditivo não sofresse desativação nos ciclos de oxidação-redução. Além de reduzir a temperatura de dessulfuração, o vanádio aumentou a proporção de SO_2 por H_2S liberados na etapa de redução.

Palavras-chave: enxofre, vanádio, potássio, emissões gasosas, $DeSO_x$.

ABSTRACT

Santos, Rafael Pereira dos. **Multifunctional Potassium and Vanadium Additives Supported on Alumina to Reduce the Emission of Sulfur in the Fluid Catalytic Cracking Unit.** Tesis (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The fluid catalytic cracking is one of the main processes responsible for Sulfur emission in a refinery. The sulfur mitigation ($DeSO_x$) comprises three main steps, i.e. SO_2 oxidation to SO_3 and sulfur trap as sulfate compounds followed by sulfate reduction to H_2S and H_2O. Herein the effect of vanadium on feed was studied by impregnaeting from 0.07 to 4.4 wt-% on alumina previously modified with potassium. All steps involved in $DeSO_x$ were improved with the increase of vanadium content. Particularly the rate of sulfate reduction increased one order of magnitude compared with alumina modified with only potassium and no deactivation was observed during the oxidazion-reduction cycles. In addition to reducing the initial reduction temperature, vanadium increased the ratio of SO_2 to released H_2S.

Keywords: sulfur, vanadium, potassium, emission, $DeSO_x$.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

BET: Método de análise textural (*Brunauer, Emmett and Teller, 1938*)

FCC: Craqueamento catalítico fluido (*Fluid Catalytic Cracking*)

DRX: Difração de raios-X

EDS: Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry)*

FRX: Espectroscopia por fluorescência de raios-X

GLP: Gás liquefeito de petróleo

HDL: Hidróxidos duplos lamelares

HRTEM: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electron microscopy)*

LCO: Óleo leve de reciclo (*Light Cycle Oil*)

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

Riser: Reator de uma unidade de craqueamento catalítico fluido

SOx: Mistura de óxidos SO_2 e SO_3

TPR: Redução com temperatura programada

UFCC: Unidade de craqueamento catalítico fluido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1. A UFCC 4
2.2. As emissões de óxidos de enxofre e suas consequências 8
2.3. Alumina, metais alcalinos e o uso de catalisadores de vanádio suportado 11
2.4. O uso de aditivos na remoção de SOx em unidades de FCC 17
3. OBJETIVOS 23
3.1. Geral 23
3.2. Específicos 23
4. JUSTIFICATIVA 24
5. MATERIAL E MÉTODOS 26
5.1. Preparo dos catalisadores 26
5.2. Caracterizações 28
5.2.1. Espectroscopia de FRX 28
5.2.2. Análise textural 28
5.2.3. Difração de raios-X 28
5.2.4. Redução à temperatura programada 28
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) 29
5.4. Testes DeSOx 30
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 34
6.1. Análise de composição química e análise textural 34
6.1. Difração de raios-X 37
6.1. TPR 40
6.2. Análises microscópicas 44
6.2.1. Análises por microscopia eletrônica de varredura 44
6.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão 56
6.3. Testes DeSOx 82
6.3.1. Simulando as temperaturas da UFCC 82
6.3.2. Testes DeSOx de ciclos 94

6.3.3. Teste de perda de peso sob aquecimento 102
6.4. Variações no modificador alcalino 113
7. CONCLUSÕES 116
8. SUGESTÕES 117

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema simplificado de uma UFCC.....5
Figura 2: Composição média do catalisador de FCC. 6
Figura 3: Esboço da estrutura cristalina da zeólita Y. 7
Figura 4: Sequência de transformação do hidróxido de alumínio durante a calcinação. 12
Figura 5: Esquema de obtenção de vanádio suportado a partir dos precursores: (a) Vanadato de amônio (NH_4VO_3) em água, (b) Propionato de vanadila ($VO(prop)_3$) em metanol.. 14
Figura 6: Representação das espécies de vanádio suportadas. 15
Figura 7: Análise por XPS dos catalisadores: (a) K-Al_2O_3 e (b) V/K-Al_2O_3. 17
Figura 8: Fluxograma simplificado de uma UFCC. 19
Figura 9: Esquema de atuação de uma trapa para SO_x. 21
Figura 10: Esquema de obtenção dos catalisadores.....27
Figura 11: Difratograma dos catalisadores: (a) Alumina Catapal (AlO(OH), JCPDS 00-049-0133), (b) Al (δ-Alumina, JCPDS 00-049-0133) e (c) AlV. 38
Figura 12: Difratograma dos catalisadores: (a) Al, (b) KAl (KCl, JCPDS 004-0587) e (c) KAlV6. 39
Figura 13: Difratograma dos catalisadores: (a) KAlV1, (b) KAlV2, (c) KAlV3, (d) KAlV4, (e) KAlV5, (f) KAlV6 e (g) KVAl. 40
Figura 14: Perfil das curvas de TPR dos catalisadores: (a) AlV, (b) KAlV1, (c) KAlV2, (d) KAlV3, (e) KAlV4, (f) KAlV5 e (g) KAlV6. 42
Figura 15: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador Al com aproximação de 500 vezes. 44
Figura 16: Mapeamento por MEV-EDS do Al: (a) micrografia x2700, (b) Oxigênio e (c) alumínio. 45
Figura 17: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador AlV. 46
Figura 18: Mapeamento por MEV-EDS do AlV: (a) micrografia, (b) oxigênio, (c) alumina e (d) Vanádio. 47
Figura 19: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAL com aproximação de 500 vezes. 48

Figura 20: Mapeamento por MEV-EDS do KAl: (a) micrografia x2700; (b) oxigênio; (c) alumínio e (d) potássio.....49
Figura 21: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAlV4.....50
Figura 22: Mapeamento por MEV-EDS do KAlV4: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) potássio, (e) vanádio e (f) cloro.....51
Figura 23: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAlV6.....52
Figura 24: Mapeamento por MEV-EDS do catalisador KAlV6: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (b) alumínio, (d) potássio, (e) vanádio e (f) cloro. 53
Figura 25: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KVAl.....54
Figura 26: Mapeamento por MEV-EDS do catalisador KVAl: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) potássio e (e) vanádio. 55
Figura 27: Imagens por MET do catalisadores: (a) Al; (b) AlV; (c) KAl; (d) KAlV4; (e) KAlV6; (f) KVAl. 56
Figura 28: Imagens por MET dos catalisadores: (a) Al; (b) AlV; (c) KAl; (d) KAlV4; (e) KAlV6; (f) KVAl. 58
Figura 29: Micrografias por MET do catalisador Al em diversas aproximações. 59
Figura 30: Imagens por HRTEM do catalisador Al. 60
Figura 31: Imagem e espectro MET-EDS do catalisador Al. As regiões circunscritas indicam as áreas analisadas por EDS, ao lado seus respectivos espectros. 61
Figura 32: Micrografias por MET e HRTEM do catalisador AlV em diferentes aproximações. 62
Figura 33: Imagem por MET do catalisador AlV e espectros EDS das áreas circunscritas 63
Figura 34: Imagem por MET do catalisador AlV e espectro EDS da área circunscrita..64
Figura 35: Micrografias por MET do catalisador KAl em diferentes aproximações. 65
Figura 36: Imagem por MET do catalisador KAl e espectros EDS das áreas circunscritas. 66
Figura 37: Imagem por MET do catalisador KAl e espectros EDS das áreas circunscritas. 67
Figura 38: Imagem por MET do catalisador KAl e espectro EDS da área circunscrita..68

Figura 39: Micrografias por MET do catalisador KAlV4 em diferentes aproximações. ...69
Figura 40: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas. 70
Figura 41: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas. 71
Figura 42: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas. 72
Figura 43: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas. 73
Figura 44: Micrografias por MET do catalisador KAlV6 em diferentes aproximações. ...74
Figura 45: Imagens por HRTEM do catalisador KAlV6 75
Figura 46: Imagem por MET do catalisador KAlV6 e espectros EDS das áreas circunscritas. 76
Figura 47: Imagem por MET do catalisador KAlV6 e espectro EDS da área circunscrita. 77
Figura 48: Imagem por MET do catalisador KAlV6 e espectros EDS das áreas circunscritas. 78
Figura 49: Micrografias por MET do catalisador KAlV6 em diferentes aproximações. ...79
Figura 50: Imagens por HRTEM do catalisador KVAl. 80
Figura 51: Imagem por MET do catalisador KVAl e espectros EDS das áreas circunscritas. 81
Figura 52: Imagem por MET do catalisador KVAl e espectros EDS das áreas circunscritas. 82
Figura 53: Efeito do teor de vanádio nas curvas termogravimétricas dos catalisadores: (a) KAl; (b) KAlV1; (c) KAlV2; (d) KAlV3; (e) KAlV4; (f) KAlV5 e (g) KAlV6. 83
Figura 54: Curva termogravimétrica do catalisador Al. 84
Figura 55: Curva termogravimétrica do catalisador AlV. 84
Figura 56: Curva termogravimétrica do catalisador KVAl. 85
Figura 57: Curva termogravimétrica do catalisador KAl. 85
Figura 58: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV1. 86

Figura 59: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV2. 87
Figura 60: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV3. 87
Figura 61: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV4. 88
Figura 62: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV5. 88
Figura 63: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV6. 89
Figura 64: TOF 94
Figura 65: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAl. 95
Figura 66: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV1. 96
Figura 67: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV2. 97
Figura 68: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV3. 98
Figura 69: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV4. 99
Figura 70: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV6. 100
Figura 71: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAl. ..102
Figura 72: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV1. 103
Figura 73: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV2. 103
Figura 74: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV3. 104
Figura 75: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV4. 104
Figura 76: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV5. 105
Figura 77: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV6. 105

Figura 78: Gráfico de perda de massa versus temperatura para os catalisadores: (a) KAl; (b) KAlV1; (c) KAlV2; (d) KAlV3; (e) KAlV4; (f) KAlV5 e (g) KAlV6.. 106
Figura 79: Perfil da curva TG e de massas para do KAl: A [1] cuva TG, [2] mz= 32, [3] m/z= 64 e [4] mz= 34; B [1] cuva TG e [2] mz= 18.....109
Figura 80: Perfil da curva TG e de massas para do KAlV1: A [1] cuva TG, [2] mz= 34, [3] m/z= 64 e [4] mz= 32; B [1] cuva TG e [2] mz= 18.....110
Figura 81: Perfil da curva TG e de massas para do KAlV3: A [1] cuva TG, [2] mz= 34, [3] m/z= 64 e [4] mz= 32; B [1] cuva TG, [2] mz= 18.....111
Figura 82: Perfil das curvas TG e de massas para do KAlV5: A [1] cuva TG, mz= 32 e B [1] curva TG e [2] mz=18. 112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Representação das estruturas dos principais contaminantes organossulfurados do petróleo. 9
Tabela 2: Teores de enxofre encontrados em petróleos produzidos no Brasil 10
Tabela 3: Algumas propriedades dos óxidos dos grupos 1 e 2. 13
Tabela 4: Parâmetros ácidos, *a*, para óxidos alcalinos, alcalinos terrosos, alumina e pentóxido de vanádio. 16
Tabela 5: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos utilizando temperaturas similares a unidade de FCC. 32
Tabela 6: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos dos testes em ciclos. 32
Tabela 7: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos de redução em aquecimento 33
Tabela 8: Composição química dos catalisadores por FRX. 34
Tabela 9: Propriedades texturais dos catalisadores 35
Tabela 10: Grau de redução para os catalisadores. 43
Tabela 11: Avaliação catalítica dos catalisadores $DeSO_x$ utilizando o TGA-MS. 90
Tabela 12: Resultados dos testes DeSOx em ciclos, normalizados em base seca. 101
Tabela 13: Composição e análise BET dos catalisadores. 114
Tabela 14: Resultados DeSOx para os catalisadores. 115

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é um dos principais processos de refino por ser capaz de converter frações de petróleo de baixo valor, como o gasóleo pesado proveniente da destilação a vácuo de petróleo, em produtos de maior valor no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo (GLP) (SOUZA, MARCELO JOSÉ BARROS DE, 2001).

O petróleo extraído no Brasil normalmente apresenta significativos teores de enxofre e nitrogênio, além de vanádio e níquel. Enxofre e nitrogênio são responsáveis pela geração de gases nocivos ao meio ambiente e material particulado. Vanádio e níquel, mesmo em quantidades discretas, destroem os sítios ácidos do catalisador de FCC diminuindo sua vida útil (ESCOBAR, ALYNE S.; PEREIRA; CERQUEIRA, 2008).

Sob a ótica ambiental, legislações cada vez mais rigorosas estão sendo implementadas quanto à emissão de gases poluentes. No Brasil, a Resolução CONAMA N° 436, de 22 de dezembro de 2011 estabelece que o limite de emissão de SO_x (como SO_2) na Unidade de Craqueamento catalítico fluido (UFCC) seja de 1.200 mg/Nm^3 a 3 % de O_2.

A refinaria de petróleo é uma das importantes fontes emissoras de SO_x (SO_2 + SO_3) e nela a UFCC é responsável por parte considerável dessas emissões (MA *et al.*, 2008). As alternativas para o controle das emissões de enxofre na UFCC atualmente existentes são: (a) hidrotratamento da carga que tem se destacado para redução de enxofre e nitrogênio em todo o sistema de refino; (b) tratamento dos gases ao final do processo, tal como lavagem da corrente gasosa e (c) introdução de aditivos ao catalisador de FCC. As duas primeiras opções são de custo elevado, já a terceira o capital investido é baixo o que a torna mais viável (YOO, JIN S.; BHATTACHARYYA; RADLOWSKI, 1991).

Os aditivos utilizados para o controle das emissões de SO_x, $DeSO_x$, são constituídos principalmente de óxidos de magnésio ou espinélios, $MgAl_2O_3$, e óxidos de terras raras suportados em alumina. A principal desvantagem no uso destes aditivos está

no seu custo elevado. Nesse intuito, há diversos estudos na literatura para o desenvolvimento de aditivos de melhor desempenho na redução das emissões, que não prejudiquem a conversão da carga e o perfil de rendimento dos produtos e que seja de custo atrativo para incentivar o seu uso (PALOMARES *et al.*, 1999)

O uso de aluminas modificadas com cátions dos grupos 1 e 2 como aditivos de captura de SO_x, é bastante promissor, devido a facilidade destas espécies de formar sulfatos, aliadas a alta área específica e atividade da alumina. O problema maior está na estabilidade dos sulfatos formados, que não se reduzem com facilidade nas condições de operação do *riser*. Assim, fica clara a necessidade de um sistema multifuncional, onde um sítio, com característica básica, realiza a absorção do enxofre (iii) e outro sítio atua na oxidação do SO_2 a SO_3 (ii) e, posteriormente, redução do sulfato (vi) (SANCHEZ-CANTU *et al.*, 2010).

Quanto à questão dos metais contaminantes no processo de FCC, o níquel deposita-se sobre a superfície do catalisador e promove reações de desidrogenação, aumentando desta forma a produção de coque e hidrogênio. O vanádio também favorece a formação de hidrogênio e coque, porém, as suas consequências são mais severas. Em alta temperatura e na presença de vapor de água, o vanádio contribui para a destruição permanente da estrutura zeolítica, além de interagir com os sítios ácidos, reduzindo a seletividade para gasolina e compostos na faixa do óleo diesel. Assim, a reposição de catalisador nessas unidades chega a dezenas de toneladas por dia, para manter o nível de atividade catalítica constante, causando um grande impacto nos custos da produção. Atualmente, terras raras são utilizadas como trapas para o vanádio no catalisador de FCC, estes óxidos interagem com o vanádio dificultando sua migração pela estrutura da zeólita (SANDOVAL-DÍAZ; MARTÍNEZ-GIL; TRUJILLO, 2012).

Espécies de vanádio suportadas em aluminas modificadas por metais dos grupos 1 e 2, reúnem as características redox do vanádio com a capacidade de adsorção destes suportes para um desempenho notável na remoção de enxofre e metais contaminantes do processo de FCC (CAERO *et al.*, 2005). Com isso, sendo o vanádio um metal contaminante na maior parte do petróleo, particularmente o brasileiro, e considerando

que na UFCC o vanádio se deposita no catalisador, o estudo de um aditivo multifuncional de vanádio e enxofre é bastante promissor (MOREIRA *et al.*, 2008).

Diante da relevância do tema, este trabalho objetiva o desenvolvimento de aditivos de diversos teores de vanádio suportados em alumina modificada por potássio, para o abatimento de enxofre em UFCCs. Em suma, o trabalho incluí o preparo, a caracterização e o estudo do processo de captura e liberação de enxofre utilizando a Termogravimetria (TG) para esses catalisadores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A UFCC

O processo de FCC é responsável pela conversão de resíduos de petróleo (frações intermediárias e pesadas), provenientes da destilação a vácuo, em produtos mais leves (gasolina, GLP e LCO) de maior valor agregado. Este processo consiste basicamente em três etapas: reação, separação e regeneração. Na primeira etapa ocorre o craqueamento da carga vaporizada sobre um catalisador ácido sólido, a uma temperatura de aproximadamente 510 - 550 °C. Este craqueamento é acompanhado pela deposição de coque que diminui a atividade do catalisador pelo bloqueio dos sítios ácidos. Na segunda etapa, o catalisador desativado é separado dos produtos e de parte do coque em ciclones. Na terceira etapa este catalisador é regenerado através da queima dos depósitos carbonáceos em torno de 650 – 720 °C na presença de ar, provocando a liberação de uma mistura gasosa composta por CO, CO_2, NO_x, SO_x, O_2, N_2, H_2O e material particulado.

A representação simplificada de uma UFCC está esquematizada na Figura 1. Basicamente, é composta pelo riser, reator onde ocorrem as reações de craqueamento da carga, gerando os produtos, e o vaso regenerador, onde o catalisador gasto é queimado para se eliminar coque e contaminantes metálicos depositados em sua superfície. Após a regeneração, o catalisador é reinjetado no riser para um novo ciclo de reações.

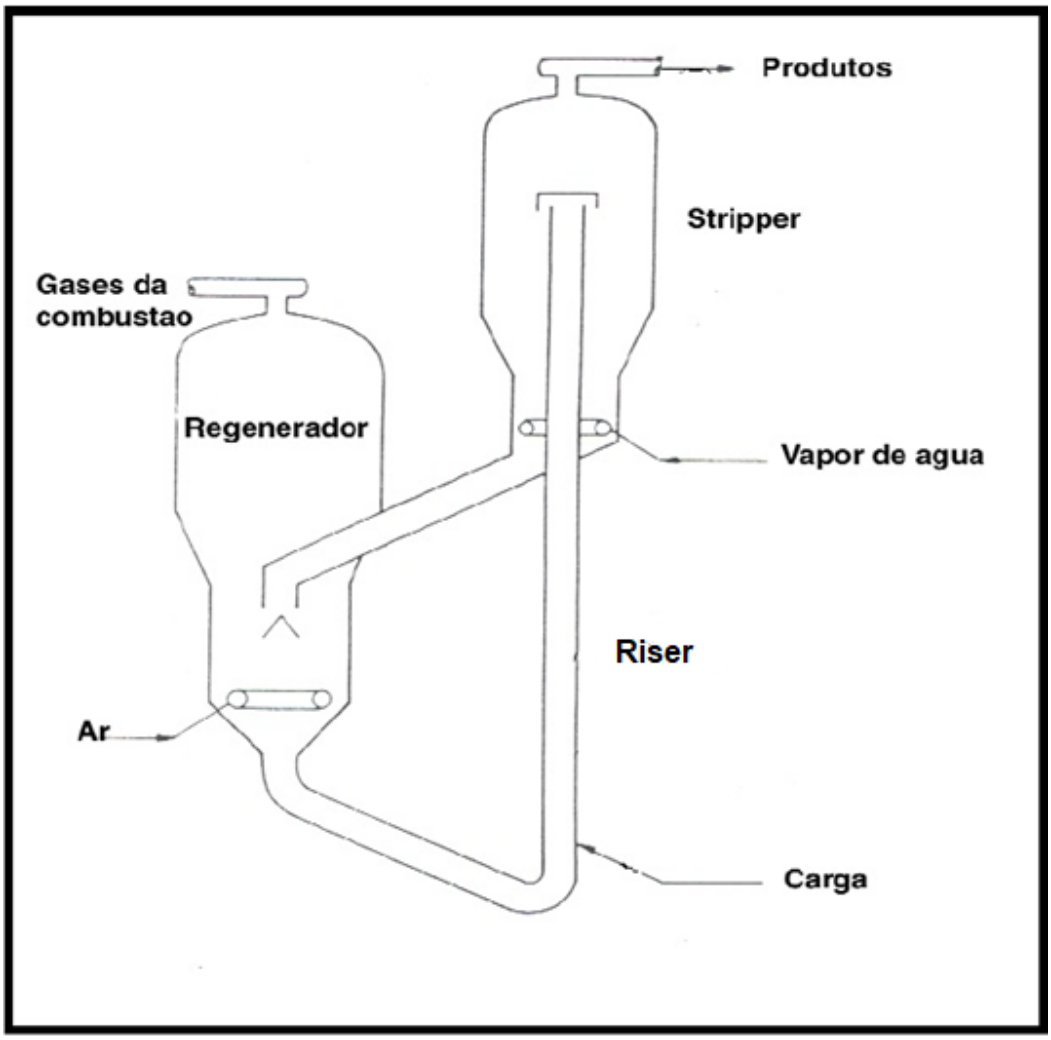


Figura 1: Esquema simplificado de uma UFCC (adaptado de OLIVEIRA, 2005)

Os catalisadores comerciais de uma UFCC são constituídos pelo componente ativo (Zeólitas do tipo Y), uma matriz ativa à base de alumina, matriz sintética (sílica), matriz inerte (caulim) que confere propriedades mecânicas e ajuste da densidade e outros óxidos inorgânicos que servem como aglutinantes e conferem algumas propriedades catalíticas especificas. A composição média dos materiais constituintes no catalisador de FCC é mostrada na Figura 2. De acordo com a finalidade do uso do catalisador e do teor de contaminantes na carga, alguns aditivos podem ser incluídos em sua formulação com a finalidade de conferir o trapeamento de metais contaminantes,

como Ni, Cu, Fe, V e a redução de emissões de SO_x. Sabe-se hoje, por exemplo, que a deposição de uma camada de óxido de alumínio, Al_2O_3, na superfície da zeólita melhora a tolerância do catalisador ao vanádio (DE CASTRO *et al.*, 2008). Outro exemplo é a utilização de aditivos compostos por hidróxidos duplos laminares (HDL), que aumentam a tolerância ao vanádio e a vida útil do catalisador. Materiais com essa estrutura cristalina, particularmente hidrotalcitas (HTs) e hidrotalcitas modificadas (HTlc, *hydrotalcite-like compounds*), são considerados altamente atrativos por serem produzidos de matéria prima barata(CASTRO, 2009; CORMA *et al.*, 1997).

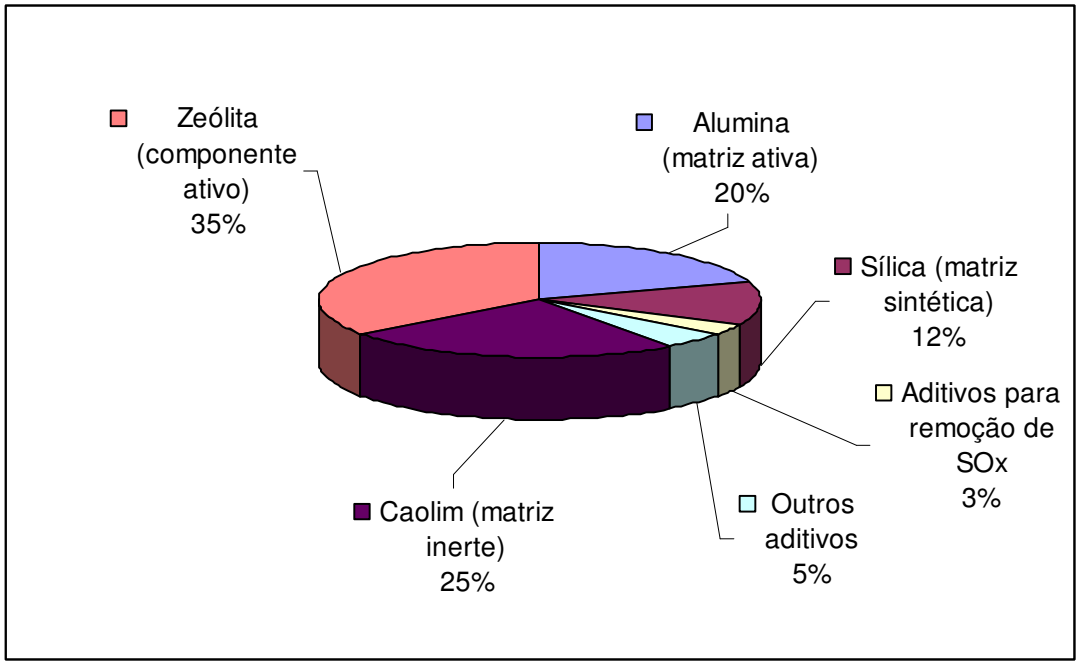


Figura 2: Composição média do catalisador de FCC (PEREIRA, IVONE SANPAIO, 2009).

A estrutura cristalina da zeólita tipo Y (Figura 3), principal componente ativo do catalisador de FCC, é composta de alumino-silicatos e contém uma rede de canais e poros de dimensões moleculares, que levam às cavidades onde se encontram sítios ácidos responsáveis pelas reações de craqueamento dos hidrocarbonetos presentes na carga da UFCC (BRAGA; MORGON, 2007). Tais reações produzem hidrocarbonetos mais leves e um resíduo de material não craqueado. A sigla MR na Figura 3, significa

número de átomos no anel (*member ring*). Alguns átomos de silício em diferentes posições podem ser substituídos pelo alumínio devido à similaridade de seus tamanhos atômicos. O estado de oxidação estável do silício é +4 e do alumínio é +3. Na substituição do silício pelo alumínio resulta uma carga residual negativa sobre o alumínio, $(AlO_2)^-$ (ESCOBAR, ALINE DA SILVA, 2007).

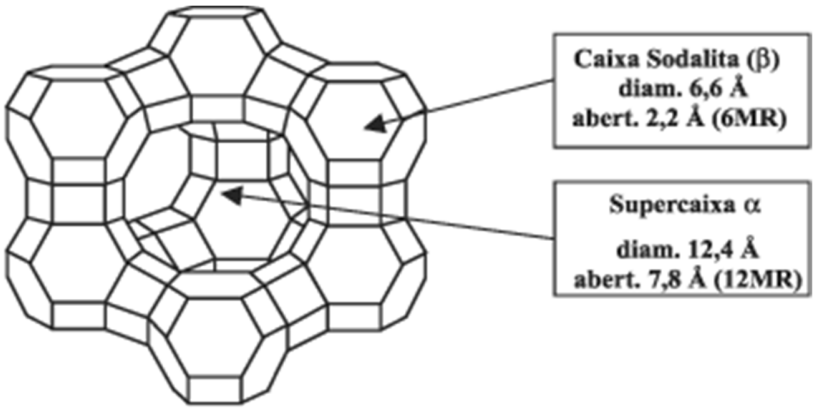


Figura 3: Esboço da estrutura cristalina da zeólita Y (PERGHER *et al.*, 2005).

O vanádio presente nesses óleos está na forma de complexos de Vanádio(IV). Ao entrar em contato com o catalisador regenerado na base do riser, a cerca de 600 °C, esses complexos se decompõem e espécies de vanádio permanecem depositados no catalisador, assim como o coque, um dos subprodutos do craqueamento. Sabe-se que a destruição parcial da estrutura da zeólita e, portanto, a perda de atividade catalítica, é função de uma deposição gradual de vanádio sobre o catalisador, mas ainda permanece obscuro o mecanismo dessa desativação (PINTO *et al.*, 2010). O coque também reduz a atividade do catalisador, uma vez que bloqueia os canais e poros da zeólita, mas pode ser removido pela queima e a atividade restaurada. Ao contrário, a quantidade de espécies de vanádio aumenta depois de alguns ciclos de regeneração do catalisador, gerando a necessidade de uma reposição contínua do catalisador.

2.2. As emissões de óxidos de enxofre e suas consequências

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante no petróleo, ocorrendo como mercaptanas, sulfetos e em compostos cíclicos, como os tiofenos. Possui diversas aplicações na produção de fertilizantes, inseticidas e fungicidas, na fabricação de detergentes, tintas, pigmentos, corantes e cosméticos. Entre outros usos, podem ser citadas as indústrias de produção de açúcar, vinho, borracha, papel e celulose. (BASTOS *et al.*, 2015).

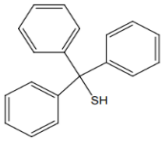
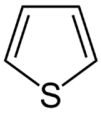
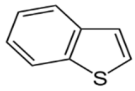
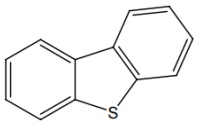
O dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes atmosféricos, é emitido de fontes naturais e antropogênicas. As principais fontes naturais de emissão de enxofre são a atividade vulcânica, queima de biomassa e mecanismos bacterianos. Já as fontes antropogênicas são a combustão de combustíveis fósseis e as atividades industriais, tais como o refino do petróleo, indústria de cimento e metalurgia (MARTINS; ANDRADE, 2002). A refinaria de petróleo contribui com cerca de 6 a 10 % da emissão dessas espécies. Embora possa parecer discreta, é importante lembrar que em áreas saturadas ou em complexos industriais essa quantidade é bastante significativa. Numa refinaria a unidade de FCC é a maior fonte emissora, sendo responsável por 17 % do SO_x emitidos (POLATO, 2005).

A quantidade de SO_x emitido na unidade de craqueamento catalítico depende do teor de enxofre presente na carga, da conversão e da quantidade de coque depositado no catalisador. Os níveis de enxofre na carga de FCC variam em torno de 1% p/p, sendo que cerca de 90 a 95% do enxofre distribui-se entre os produtos gasosos e líquidos – e o restante faz parte do coque e segue até o regenerador – onde é oxidado a SO_2. A emissão típica de SO_x é de 300 a 600 ppm em volume (BHATTACHARYYA *et al.*, 1988).

O petróleo é predominantemente composto por hidrocarbonetos, mas pode ter uma grande concentração de compostos contendo heteroátomos, dependendo de sua origem. O petróleo extraído no Brasil normalmente apresenta significativos teores de enxofre e nitrogênio, além de vanádio e níquel. Dentre as estruturas contendo heteroátomos presentes no petróleo, as que contém enxofre – tióis (mercaptanas),

sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos – estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1: Representação das estruturas dos principais contaminantes organossulfurados do petróleo.

Organossulfurado	Estrutura química
Mercaptana	R-S-H
Trifenilmetil mercaptana	
Sulfetos	R-S-R
Dissulfetos	R-S-S-R
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofenos	

Na Tabela 2 estão apresentadas as quantidades de enxofre presentes nos petróleos produzidos no Brasil. A bacia de Campos, principal produtora, é a que apresenta uma maior concentração de enxofre na composição do petróleo extraído (POLATO, 2005).

As principais consequências das emissões de espécies de enxofre na atmosfera correspondem à formação de chuva ácida e de material particulado. Uma vez emitido, o $SO_{x(g)}$ poderá reagir com oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado ou gotas de H_2SO_4 (CHENG *et al.*, 1998).

Tabela 2: Teores de enxofre encontrados em petróleos produzidos no Brasil (adaptado de POLATO, 2005)

Bacia	**Teor de Enxofre (% p/p)**
Solimões	0,05
Potiguar	0,36
Sergipe	0,4
Campos	0,78
Recôncavo baiano	0,06
Santos	0,07

As chuvas ácidas podem ocasionar a diminuição do pH das águas superficiais e subterrâneas, com consequentes prejuízos ao abastecimento humano e outros usos, o declínio da população de peixes e de outros organismos aquáticos, com danos às atividades recreativas, econômicas e turísticas. A diminuição do pH também aumenta a solubilidade do alumínio e dos metais pesados, como cádmio, zinco e mercúrio, podendo ocasionar a intoxicação por estes metais a quem se alimenta dos peixes e organismos aquáticos. Também podem causar danos à vegetação, a micro-organismos e alterações na química do solo, podendo provocar desequilíbrios ecológicos pela diminuição da quantidade de certos grupos de zooplâncton, plantas, algas e plantas aquáticas, além de influenciar no processo de decomposição e nitrificação (MARIANO, 2001).

Os óxidos de enxofre são gases extremamente tóxicos e corrosivos na presença de umidade, irritantes para os olhos e vias respiratórias. Em baixas concentrações, os sintomas são irritação da garganta, tosse e irritação dos olhos. Estudos realizados em seres humanos sadios mostram alterações na função pulmonar, com aumento da resistência à respiração e diminuição do volume expiratório de reserva, secundários à constrição crônica. Pessoas asmáticas podem apresentar broncoespasmos ao serem expostas, mesmo que a baixas concentrações. No entanto, a intoxicação aguda provocada pela inalação de concentrações elevadas dos óxidos pode resultar em irritação intensa da conjuntiva e das mucosas das vias aéreas superiores, ocasionando dificuldade para respirar (dispnéia), desconforto, extremidades arroxeadas (cianose),

rapidamente seguidas por distúrbio da consciência. A morte pode resultar do espasmo reflexo da laringe, edema de glote e, como consequência, a privação do fluxo de ar para os pulmões, surgindo edema pulmonar e choque. A pneumonia pode ser uma complicação após a exposição aguda a substância. Bronco constrição e sibilos (chiado no peito) podem surgir (PEREIRA, HUGO BORGES, 2007).

2.3. Alumina, metais alcalinos e o uso de catalisadores de vanádio suportado

A alumina é um termo genérico, utilizado para o óxido de alumínio, Al_2O_3, obtido pelo aquecimento das formas amorfas ou cristalinas de $Al(OH)_3$ e AlO(OH) sendo os principais precursores sintéticos: a Diáspora (α-AlO(OH)), Bohemita (γ-AlO(OH)), Baierita (α- $Al(OH)_3$), Gibsita (γ- $Al(OH)_3$) e Nordstrandia ($Al(OH)_3$ amorfa). Sua textura é dependente de uma série de fatores como a forma cristalina, impurezas e microestrutura (MELLO, 2000).

A alumina pode existir em sua fase mais estável, chamada de α-Al_2O_3, ou nas fases metaestáveis, também conhecidas como aluminas de transição, são elas: alumina *gama*, *delta*, *eta*, *theta*, *kappa*, *rho* e *chi*. A natureza desta transição depende do precursor e da temperatura do processo. A Figura 4 mostra a sequência de transformações dos hidróxidos de alumino durante a calcinação. Aluminas de transição se diferenciam pelo seu reordenamento estrutural, o que lhes conferem características físico-químicas distintas. A bohemita, por exemplo, quando calcinada leva a formação das fases γ, δ, θ, α, respectivamente, com o aumento da temperatura de calcinação (HUNTZ; HOU; MOLINS, 2007)

Como suporte catalítico, aluminas de transição são bastante utilizadas devido à sua elevada área de superfície, estabilidade, baixo custo, e apesar de serem consideradas como termodinamicamente instáveis, são facilmente reprodutíveis. Também podem ser preparadas aumentando o volume e distribuição porosa (MARCOS, 2008).

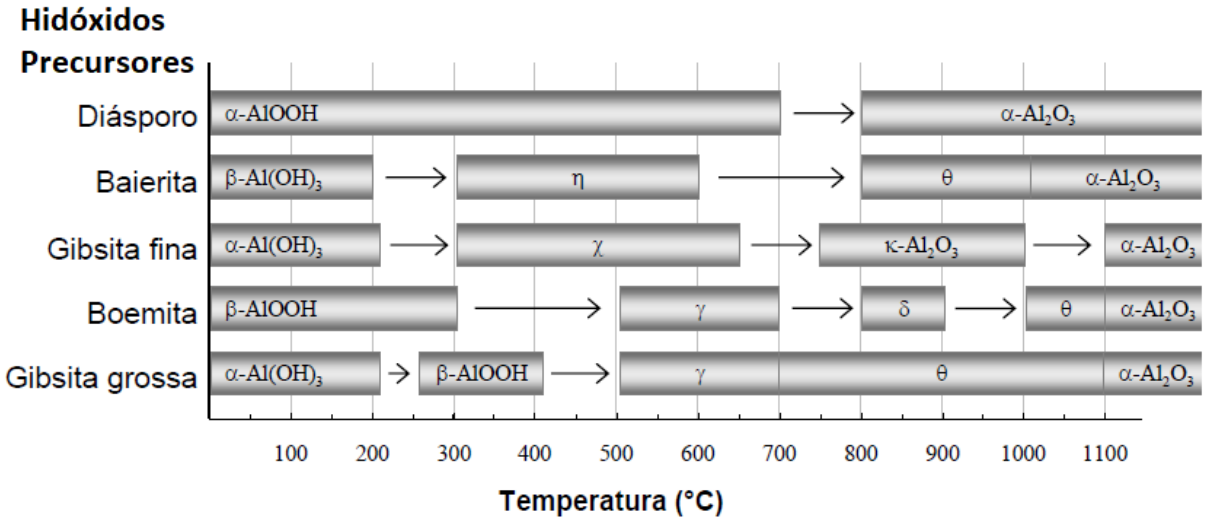


Figura 4: Sequência de transformação do hidróxido de alumínio durante a calcinação (adaptado de SOUZA, 2016).

Os metais alcalinos e alcalinos terrosos compõem uma classe de compostos interessantes por apresentarem capacidade de formar óxidos contendo oxigênios em diferentes estados atômicos como O_2^{2-}, O^{2-} e O^{3-} e íons moleculares. Essa diversidade no comportamento químico é refletida em propriedades eletrônicas. Quanto maior o valor da razão carga-raio, menor sua basicidade. Por outro lado, um óxido com baixa razão carga-raio é mais iônico por natureza e apresenta maior número de sítios básicos. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades de óxidos dos grupos 1 e 2. Conforme já dito, as características ácido-base influenciam no comportamento catalítico do catalisador e, portanto, este comportamento poderá ser relacionado à razão carga-raio ou outras propriedades desses óxidos.

Tabela 3: Algumas propriedades dos óxidos dos grupos 1 e 2.

Metal	Óxidos comuns	Distância de ligação média M-O (Å)	Raio iônico (pm)	Carga/Raio
Li	Li_2O e Li_2O_2	1,8	76	1,5
Na	Na_2O e Na_2O_2	2,1	95	1,0
K	K_2O e K_2O_2	2,4	133	0,8
Mg	MgO	2,1	72	3,0

O V_2O_5 é bastante utilizado como catalisador na conversão de SO_2 e SO_3 e na fabricação do H_2SO_4. Ele substituiu a platina por ser mais barato e menos susceptível ao envenenamento por impurezas como o arsênio. O vanádio é um importante catalisador nas reações de oxidação, como a transformação de naftaleno em ácido ftálico, de tolueno em benzaldeído e na reação de redução (hidrogenação) de alcenos e hidrocarbonetos aromáticos. Uma liga Cu/V é usada como catalisador na oxidação de misturas ciclohexanol/ciclohexanona a ácido adípico (o ácido adípico é empregado na fabricação do náilon-66) (LEE, 1999).

As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxido de vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais. Possui orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas.

A estrutura cristalina do V_2O_5 consiste em unidades VO_4 que podem estar presentes na forma de cadeia isolada, dimerizados ou polimerizados, como ortovanadatos, pirovanadatos ou metavanadatos, respectivamente. Também podem estar na forma de unidades VO_6 altamente distorcidas e isoladas como “clusters” ou camadas (BAÑARES *et al.*, 2000).

Os catalisadores de óxidos de vanádio suportados são bem conhecidos por sua ampla aplicação. Cerca de 28 % dos catalisadores suportados possuem vanádio em sua composição (WECKHUYSEN; KELLER, 2003). Geralmente, os suportes utilizados são: SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 ou ZrO_2. A princípio suportar um óxido metálico sobre outro óxido era uma forma de aumentar a área de superfície e a resistência mecânica do metal ativo. No entanto, atualmente sabe-se que o suporte influencia na atividade e seletividade do

catalisador, devido as interações entre a fase ativa e o suporte (ARENA; FRUSTERI; PARMALIANA, 1999). A atividade do vanádio suportado está diretamente relacionada com sua dispersão neste suporte sendo que, a dispersão é influenciada pela concentração do vanádio, tipo de suporte, precursores e o método de preparo (GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ, 1997).

Esses catalisadores podem ser obtidos a partir de vários métodos: impregnação por via úmida, impregnação a seco, deposição de vapor químico e co-precipitação. A Figura 5 esquematiza a obtenção por via úmida de espécies de vanádio suportadas a partir de dois precursores vanadato de amônio e propionato de vanadila (DUNN *et al.*, 1998).

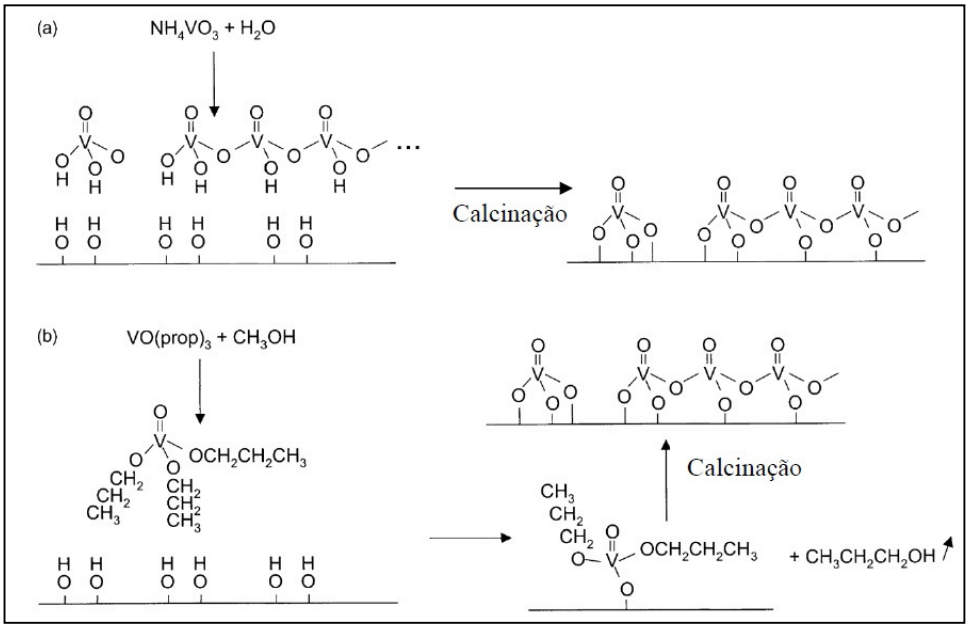


Figura 5: Esquema de obtenção de vanádio suportado a partir dos precursores: (a) Vanadato de amônio (NH_4VO_3) em água, (b) Propionato de vanadila ($VO(prop)_3$) em metanol. (Adaptado de: DUNN et al., 1998).

A Figura 6 mostra a representação esquemática de espécies de vanádio suportadas. Em baixas concentrações o vanádio se encontra na forma monomérica, em concentrações mais elevadas as espécies de vanádio se tornam cada vez mais próximas

tendendo a forma polimérica, podendo ocorrer à formação de cristais de V_2O_5 para concentrações ainda mais elevadas (RODELLA, 2001).

As espécies de vanádio podem estar em formatos pequenos (isolado) ou em partículas grandes (aglomerado). Em resumo, a eficiência do catalisador suportado depende da percentagem de exposição ou da dispersão do componente ativo na superfície do material de apoio, e esta dispersão é normalmente controlada pela extensão do carregamento, a natureza do suporte, o componente ativo, método de preparação e as condições do meio reacional.

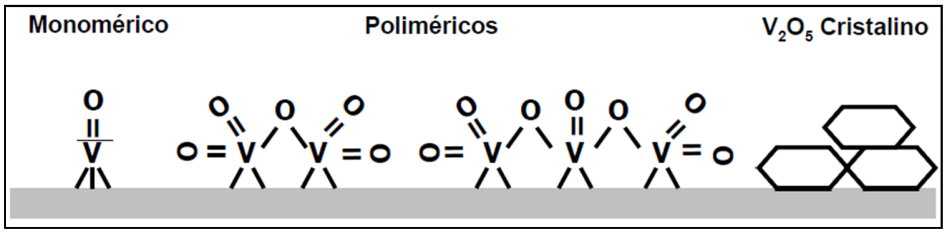


Figura 6: Representação das espécies de vanádio suportadas (adaptado de: RODELLA, 2001).

O tipo de suporte, suas características ácido-base e sua área de superfície são fatores relevantes para ditar a dispersão de vanádio nesse suporte (BLASCO *et al.*, 1995). Geralmente, devido às características levemente ácidas do óxido de vanádio, quanto mais básico for o suporte maior será a dispersão de vanádio neste suporte e uma boa dispersão é fundamental para um bom desempenho catalítico. Na Tabela 4, estão apresentados os parâmetros de acidez para os óxidos alcalinos, alcalinos terrosos, alumina e pentóxido de vanádio. Observa-se que o caráter básico nos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos aumenta com o aumento do número atômico, já o óxido de alumínio apresenta um caráter levemente básico, todos esses óxidos têm afinidades com o oxido de vanádio devido a suas propriedades ácido-base.

Tabela 4: Parâmetros ácidos, *a*, para óxidos alcalinos, alcalinos terrosos, alumina e pentóxido de vanádio.

Óxido	a
Li_2O	-9,2
Na_2O	-12,5
K_2O	-14,6
Rb_2O	-15,0
Cs_2O	-15,2
Al_2O_3	-2
BeO	-2,2
MgO	-4,5
CaO	-7,5
SrO	-9,4
BaO	-10,8
V_2O_5	5

Santos et al (DOS SANTOS, RAFAEL PEREIRA *et al.*, 2012), investigaram a localização de espécies de vanádio sobre δ-Aluminas modificadas por lítio, sódio e potássio utilizando os perfis das curvas de TPR. A quantidade de vanádio localizado sobre a alumina foi estimada por desconvolução dos picos de redução, utilizando como referência o consumo de H_2 na temperatura próxima a 380 °C. Os resultados indicaram que para os catalisadores modificados com lítio, sódio ou potássio, espécies de vanádio se localizam próximas da região do modificador numa ordem de 90 % para os modificadores lítio e potássio e 80 % para o sódio. Ou seja, o vanádio impregnado no catalisador de alumina modificada com espécies do grupo 1 está distribuído, em sua maior parte, na região do modificador.

Também foi investigada, utilizando espectros de XPS em catalisadores de alumina modificada por potássio e vanádio, a ocorrência de vanádio na superfície do catalisador. O espectro do catalisador K-Al_2O_3, Figura 7 (a), exibe um pico proeminente a 294 eV correspondendo a energia de ligação, $K2P_{3/2}$, de potássio. No entanto, após a adição de vanádio, Figura 7 (b), o pico a 294 eV não foi mais observado no espectro, o que sugere que o vanádio se localiza sobre o potássio, ou seja, o XPS está em perfeito acordo com

os estudos de localização por TPR apresentados anteriormente. Estes resultados podem ser explicados devido à alta basicidade do suporte, óxido de potássio/alumina (MONTANARI *et al.*, 2011), que favorece uma boa dispersão dos óxidos de vanádio.

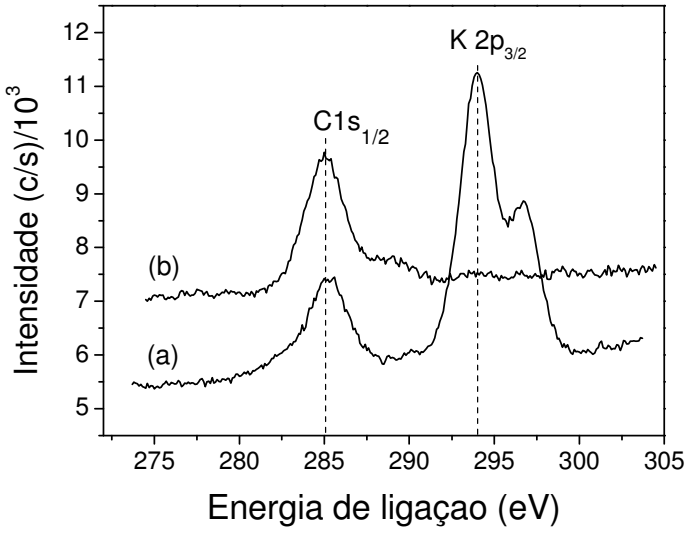


Figura 7: Análise por XPS dos catalisadores: (a) K-Al_2O_3 e (b) V/K-Al_2O_3 (DOS SANTOS, RAFAEL PEREIRA *et al.*, 2012).

2.4. O uso de aditivos na remoção de SOx em unidades de FCC

As estratégias de redução de emissão de SO_2 são basicamente três: reduzir o teor de enxofre da carga através do hidrotratamento, remediar o problema lavando os gases da chaminé do FCC e deslocar o balanço de enxofre do FCC através de aditivos, de forma que o enxofre que seria emitido pelo regenerador como SO_2 seja convertido em H_2S no gás seco que por sua vez é absorvido nas unidades de amina.

O hidrotratamento da carga necessita de altíssimo investimento (US$ 200-500 milhões) e de alto custo operacional, por conta do consumo de hidrogênio. Como benefícios desta primeira opção, além da redução das emissões de SO_2, se tem também a redução do teor de enxofre nos produtos e a melhora nos rendimentos de produtos nobres como gasolina e olefinas leves. A instalação de um lavador de gases também

requer investimento (cerca de US$ 20 milhões), tem um custo operacional razoável e gera um resíduo líquido que precisa ser descartado. A terceira opção, os aditivos, dispensa investimentos e representa um custo operacional aproximadamente igual ao de uma lavadora de gases, de 200-500US$/dia para uma unidade de 8 mil m^3/d de capacidade (GILBERT; RONCOLATTO, 2005).

Os catalisadores para a redução de emissão de gases poluentes SO_x, NO_x e CO, denominados aditivos, são empregados como partículas fisicamente misturadas ou incorporadas ao catalisador de FCC. Se forem partículas separadas, devem ter tamanho e propriedades mecânicas similares ao catalisador de FCC. São adicionados na proporção entre 0,5 % a 3 %, podendo chegar a 10 % do peso do catalisador da unidade. Podem ser aditivos simples, quando atuam na redução de apenas um gás poluente, ou multifuncionais, quando atuam na redução simultânea de dois ou mais poluentes (SOUZA, ELIANA CARMO DE, 2012).

Uma limitação dos aditivos para redução de SO_x é seu tempo de vida extremamente curto quando comparado ao do catalisador da UFCC. A maioria dos aditivos comerciais tem uma capacidade de absorção inicial de SO_x muito alta, e são capazes de praticamente zerar o nível de SO_x no gás de combustão em doses bem pequenas, da ordem de 1% do inventário de catalisador. Porém, num tempo bastante curto, que pode ser menor do que um dia, eles perdem sua capacidade de absorção (RONCOLATTO, 2007).

Os aditivos para abatimento de SO_x têm como função converter SO_2, que seria emitido para a atmosfera pela queima do gás de combustão, a H_2S, que é então enviado à unidade de recuperação de enxofre (URE) para a obtenção de enxofre elementar por meio do processo Claus (PEREIRA, KATIA DA SILVA, 2006). A Figura 8 exibe o fluxograma simplificado da UFCC.

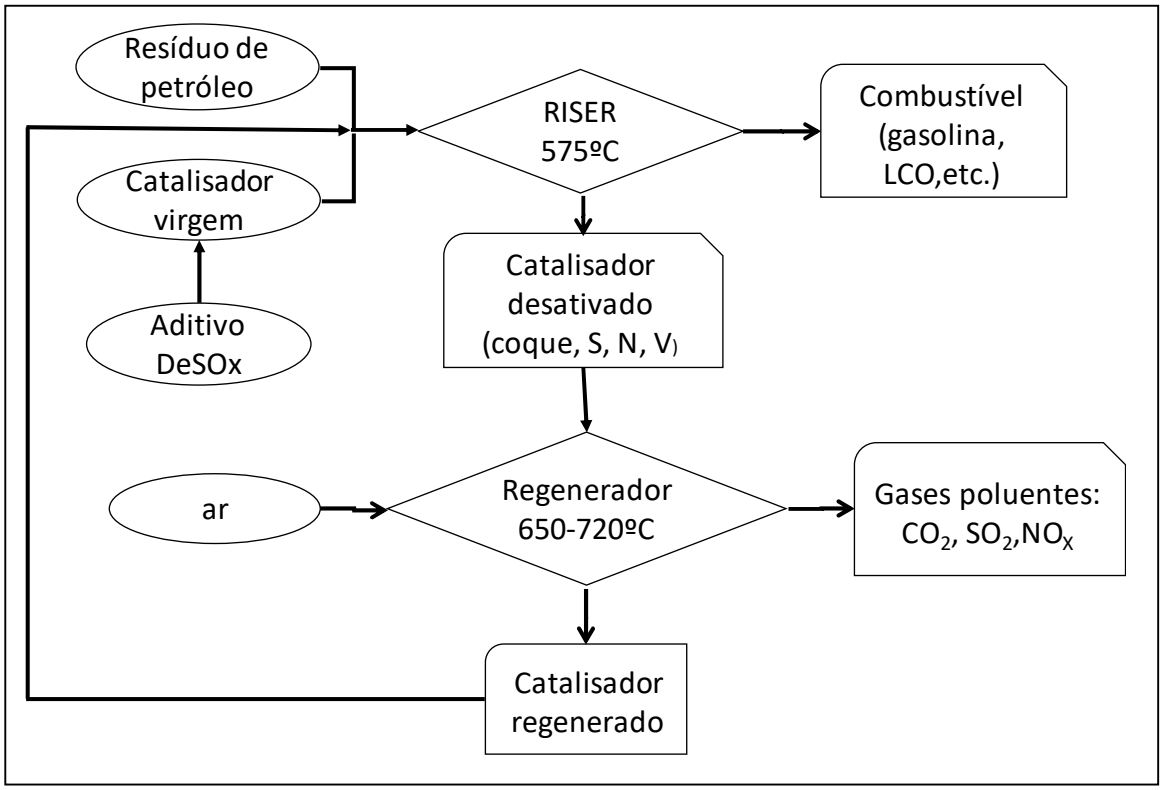


Figura 8: Fluxograma simplificado de uma UFCC.

Existem muitos estudos envolvendo aditivos para o controle de emissões de SO_x em estações de geração de energia (DAS *et al.*, 2004). Contudo, muitos desses processos não são adequados a UFCC devido, principalmente, as elevadas temperaturas operacionais (XING; LIU; YANG, 2008). A patente US5057205A (CHIN; SAPRE; SARLI, 1991) reivindica que espinélios de magnésio e alumina em conjunto com óxidos de magnésio são eficazes para remoção de SO_x e captura de vanádio. Porém, requer uma etapa de separação do aditivo do catalisador de FCC.

Quando o coque é queimado no regenerador o enxofre é oxidado formando uma mistura de aproximadamente 90 % de SO_2 e 10 % SO_3. Uma alternativa muito utilizada é a incorporação de aditivos contendo óxidos metálicos capazes de absorver essas espécies sob forma de sulfato (YOO, J. S. *et al.*, 1993). É bastante promissor a utilização de aditivos constituídos por um óxido alcalino ou alcalino terroso, M_xO, impregnado a um

suporte, geralmente a alumina, cuja função é armazenar SO_3 na forma de sulfato M_xSO_4. No entanto, esse sulfato formado é estável e não se decompõe nas condições do processo o que provoca a desativação do aditivo. Uma alternativa para esse problema é a incorporação de um metal ativo capaz de promover essa oxidação e posteriormente, promover a redução do sulfato formado (MATHIEU *et al.*, 2013). Diversos trabalhos na literatura propõem o uso da Céria como promotor da redução de sulfato, porém a uma desvantagem no seu uso é seu custo elevado, que é repassado ao custo final do aditivo (SANCHEZ-CANTU *et al.*, 2010).

Para atuar na UFCC, o aditivo $DeSO_x$ deve promover a captura do enxofre na forma de SO_2 ou SO_3 no regenerador a uma temperatura superior a 700 °C para, posteriormente, liberá-lo no *riser* a 575 °C na forma de H_2S que será enviado para a URE (WANG, JIN-AN; LI, 2000). É importante ressaltar que, para apresentar um bom desempenho em uma UFCC, esta última etapa é extremamente importante, pois regenera o aditivo para um novo ciclo evitando a desativação do aditivo (TROVARELLI *et al.*, 1999). As reações abaixo esquematizam a ação desses aditivos.

No regenerador, o óxido metálico, M_xO, onde M é um metal oxidado e x, geralmente, igual a 1 ou 2, deverá formar sulfato moderadamente estável:

$S_{(coque)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$ (i)

$SO_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \longrightarrow SO_{3(g)}$ (ii)

$M_xO_{(s)} + SO_{3(g)} \longrightarrow M_xSO_{4(s)}$ (iii)

No *riser*, o sulfato formado na etapa anterior deverá se reduzir a H_2S:

$M_xSO_{4(s)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow M_xS_{(s)} + 4H_2O_{(g)}$ (iv)

$M_xS_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow M_xO_{(s)} + H_2S_{(g)}$ (v)

$M_xSO_{4(s)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow M_xO_{(s)} + H_2S_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$ (vi)

Outro mecanismo possível é a liberação de SO_2 no *riser*:

$M_xSO_{4(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow M_xO_{(s)} + SO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$ (vii)

Na Figura 9, Centi e Perathoner (CENTI; PERATHONER, 2007), estudando aditivos para SO_x em catalisadores automotivos, propôs que o mecanismo para a captura de SO_x envolvesse duas principais etapas. A primeira etapa envolveria a adsorção superficial de

SO_2, que sofreria dois processos: (i) oxidação a SO_3 e formação de espécies de sulfato superficiais ou (ii) interação com sítios ácidos de Brönsted formando HSO_3^- que, a seguir, seria oxidado a espécies de sulfatos superficiais. Na segunda etapa ocorreria a migração dos sulfatos superficiais para a fase *bulk* do aditivo. Ambos os processos, saturação da superfície por espécies SO_x e migração das espécies de sulfato da superfície para a fase *bulk*, ocorreriam simultaneamente, sendo que a formação do sulfato ocasionaria a expansão da célula unitária em 30–40%. Portanto, havendo um rearranjo estrutural para acomodar os íons sulfato, a migração deste para a fase bulk seria facilitada e a captura de SO_x mais extensa.

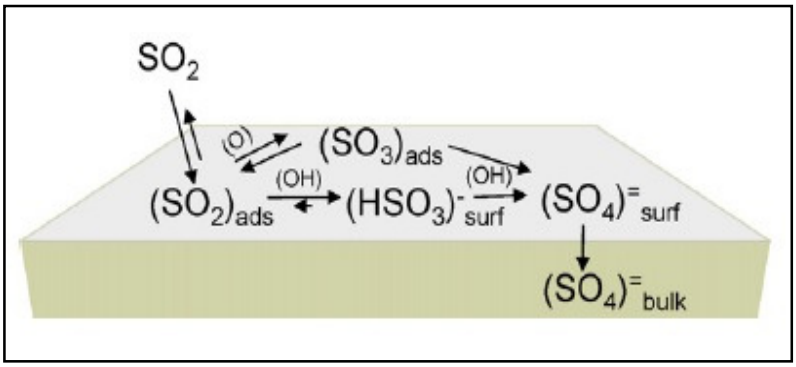


Figura 9: Esquema de atuação de uma trapa para SO_x (CENTI; PERATHONER, 2007).

Os sulfatos tipo *bulk* localizados mais no interior da partícula seriam então, pela maior dificuldade de redução, os responsáveis pela retenção cumulativa de S no aditivo, desativando-o. Para ocorrer a liberação desse enxofre, do tipo *bulk*, seria necessária uma temperatura mais elevada que favorecesse a redução desta espécie. Como cada uma das etapas do mecanismo de atuação dos aditivos SO_x ocorrem em série, o desempenho global do aditivo pode ser limitado por qualquer passo. Sugere-se que as reações de oxidação do SO_2 (i e ii) ou redução do sulfato (iv e vi) sejam as etapas determinantes da velocidade de reação.

Outro problema encontrado é que aditivos $DeSO_x$, de um modo geral, podem ser desativados por SiO_2. A migração de SiO_2 do catalisador principalmente para a superfície

dos aditivos, bloqueia o acesso aos sítios ativos pela formação de silicato do metal do aditivo (RONCOLATTO, 2007). A reação a seguir ilustra o caso onde o aditivo contém MgO: $2\ MgO(s) + Si(OH)_4(g) \rightarrow Mg_2SiO_4$ (fosterita) $+ 2\ H_2O$

Embora $Si(OH)_4$ não seja volátil a baixas temperaturas e polimerize rapidamente quando aquecida, a elevadas temperatura e pressão na presença de água tem sua solubilidade aumentada e pode existir em equilíbrio com a fase gasosa no vapor de água. A migração de Si do catalisador ocorre quando o aditivo é submetido às condições do regenerador principalmente na presença de catalisador virgem, onde as espécies de Si presentes estão mais reativas. No entanto, como na unidade a maior quantidade de catalisador já se trata de catalisador de equilíbrio, a desativação por migração de Si, no caso real, pode ser menos pronunciada.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Realizar o preparo, caracterização e avaliação do desempenho de novos aditivos multifuncionais com potencial para redução de enxofre e vanádio presentes no processo de FCC.

3.2. Específicos

- Estudar o efeito do teor de vanádio e de potássio no suporte e sua influência no desempenho $DeSO_x$.
- Estudar a aplicabilidade do aditivo nas condições de temperatura da UFCC.
- Verificar através de ciclos de oxidação e redução a estabilidade do aditivo ao longo de sua vida útil.
- Estudar o mecanismo de redução do sulfato a H_2S.

4. JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como motivação principal o desenvolvimento de aditivos a base de potássio suportado em alumina com potencial para atuarem como trapa de SO_x na unidade de craqueamento catalítico fluido (UFCC).

Recentemente revistas de alto impacto tem publicado inúmeros artigos sobre aditivos $DeSO_x$ (FERIA *et al.*, 2011; OTTINGER *et al.*, 2012; VALENTE; QUINTANA-SOLORZANO, 2011). Todavia, trabalhos utilizando óxidos do grupo 1 são pouco comuns, a justificativa se deve a alta estabilidade dos sulfatos formados por estas espécies que não se decompõem nas condições do processo causando a desativação desse aditivo. A saída para esse problema seria a incorporação de uma espécie ativa capaz também de promover a redução de sulfato.

Espécies de vanádio suportadas em aluminas modificadas por óxidos dos grupos 1, reúnem as características redox do vanádio com a capacidade de adsorção desses óxidos para um desempenho notável na remoção de enxofre e metais contaminantes do processo de FCC (CAERO *et al.*, 2005). Outra vantagem é que, sendo o vanádio um metal contaminante na maior parte do petróleo, particularmente o brasileiro (PINTO *et al.*, 2010) e considerando que na unidade de FCC o V^{+5} sofre migração para o catalisado, distruindo a estrutura da zeólita (TRUJILLO *et al.*, 1997), sugere-se que o vanádio poderá sofrer migração para os sítios básicos do aditivo alumina-óxido do grupo 1, sendo capturado e ainda, melhorar o desempenho $DeSO_x$ do aditivo facilitando a decomposição do sulfato e regenerando o aditivo para um novo ciclo. Um estudo, demonstrou que em catalisadores de alumina modificada por Li, K ou Na a impregnação com vanádio leva sua localização, em maior percentual, na região da espécie modificadora (SANTOS, RAFAEL PEREIRA DOS, 2011). Esta região seria responsável pelo melhor desempenho destes catalisadores nas reações $DeSO_x$, comparado aquele apresentado pelo magnésio que é utilizado comercialmente. Outra questão relevante é que atualmente já se adicionam ao catalisador de FCC cerca de 3 % p/p de aditivos $DeSO_x$ e aproximadamente 20 % p/p do catalisador de FCC é composto de alumina, o

que torna viável sua utilização, visto que o projeto e as condições de operação da unidade de FCC não precisariam ser alterados.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Preparo dos catalisadores

Na primeira etapa, para a síntese do suporte potássio-alumina, foi utilizado como precursor da alumina o hidróxido de alumínio, Bohemita, fornecido pela PETROBRAS com o nome comercial de alumina Catapal. Como precursor de potássio foi utilizado o Cloreto de Potássio (Spectrum, 99,0%). O cloreto de potássio foi misturado fisicamente com a Bohemita em quantidades estequiométricas necessárias para atingir o teor nominal de 5, 10 e 20 % p/p do modificador, em seguida homogeneizados e colocados em cápsula de porcelana. As misturas foram calcinadas ao ar, partindo-se da temperatura ambiente, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até 850 °C e mantida constante por 10 horas. Esta temperatura era suficiente para fundir todos os precursores. Para se obter o suporte de alumina sem modificador, a Bohemita foi submetida à mesma programação de aquecimento. O mesmo procedimento foi realizado para a modificação da alumina com sódio, utilizando como precursor de sódio o sal grosso comercial (39 % de sódio).

Na segunda etapa, o vanádio foi introduzido por impregnação via úmida, utilizando como precursor o acetilacetonato de vanadila, $VO(acac)_2$ (Aldrich, 95%). A massa do precursor, calculada previamente para se obter os teores nominais de 0,05, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 4 % p/p de vanádio suportado, foi misturada em agua (1g/100 ml) e a solução aquosa resultante foi aquecida a 60 °C para completa solubilização do sal, em seguida colocada em contato com os suportes, preparados anteriormente, no evaporador rotatório sob agitação constante a 60 °C por 2 horas. Posteriormente, a água foi evaporada em chapa de aquecimento sob agitação magnética e o sólido resultante, deixado em estufa a 100 °C por 15 horas. Finalmente, os catalisadores foram calcinados ao ar com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C e mantidos sob essa temperatura por 2 horas. A Figura 10 esquematiza o processo de obtenção de cada catalisador.

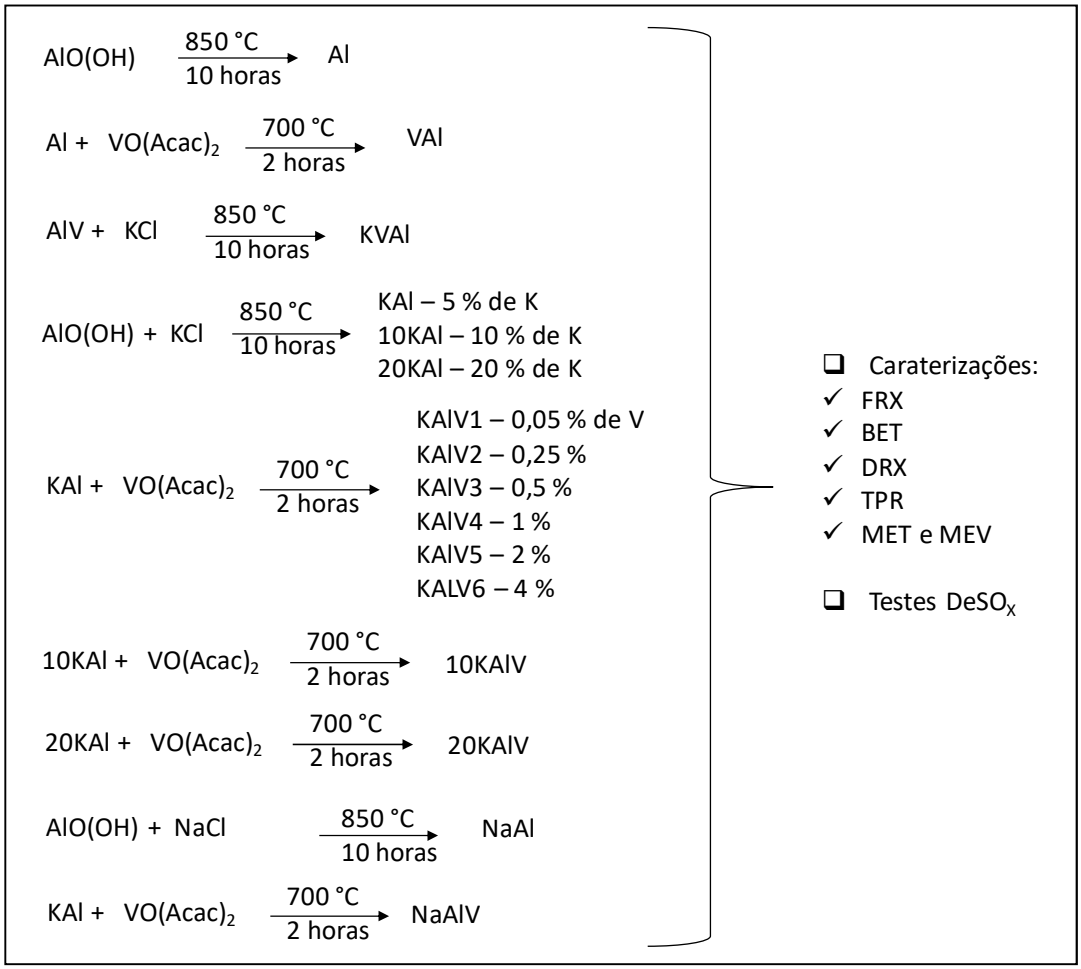


Figura 10: Esquema de obtenção dos catalisadores.

5.2. Caracterizações

5.2.1. Espectroscopia de FRX

Os teores metálicos dos catalisadores foram determinados utilizando a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), num espectrofotômetro Rigaku modelo RIX3100 com tubo de Ródio (4KW).

5.2.2. Análise textural

As análises texturais dos catalisadores foram realizadas no equipamento NOVA 1200e. Foram realizadas medidas de área de superfície pelo método B.E.T. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e de volume de poros pelo método B.J.H (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Antes da análise os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento, no próprio aparelho, que consiste em aquecimento a 300°C por 3 horas sob pressão reduzida a 20 mmHg.

5.2.3. Difração de raios-X

As análises de Difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando tubo de Cu, foco normal (2 kW), filtro NiKβ, goniômetro universal e geometria θ – θ com raio de 185 cm, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos de Bragg (2 θ) crescentes, de 5° até 80° com passos de 0,1° e acumulação de 5 segundos por passo.

5.2.4. Redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram conduzidas em um equipamento de fluxo que utiliza um reator de quartzo e um forno elétrico. O consumo

de hidrogênio é monitorado, em rampa de aquecimento pré-programada, em função do tempo por um detector de condutividade térmica.

Antes da etapa de redução os catalisadores foram previamente tratados no próprio aparelho para a remoção de umidade e gases fisissorvidos presentes. Nesta etapa, os catalisadores foram submetidos a um aquecimento, com taxa de 10 °C.min.$^{-1}$, partindo-se da temperatura ambiente até 500°C, sob fluxo de 30 mL.min^{-1} de argônio e posteriormente, isoterma de 500 ºC por 30 minutos sob mesmo fluxo do gás. Na etapa de redução, os catalisadores foram aquecidos partindo-se da temperatura ambiente até 1000ºC, sob taxa de aquecimento de 10 ºC.min.$^{-1}$ e fluxo de uma mistura contendo 1,53 % v/v H_2/Ar a vazão de 30 mL.min^{-1}. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 10 mg de fase ativa, ou seja, do vanádio presente no catalisador. Por apresentarem baixos teores de vanádio, a massa utilizada para o catalisador KAlV1 foi definida em 2,5 gramas que era a capacidade máxima do reator e para o catalisador KAlV2 foi de 0,5 gramas.

A quantificação do H_2 consumido durante a redução, obtida pela integração da curva de TPR, foi utilizada para o determinar o grau de redução (SCHMAL, 2011), que é razão entre o número de mols do vanádio que foi reduzido pelo número de mols de vanádio presentes da amostra para a equação, que foi obtido pela expressão:

- Grau de redução = (Numero de moles de hidrogênio consumido/ Número de moles de vanádio presentes).100 (%).
- Considerando a equação de redução $V^{+5} \rightarrow V^{+3}$ (WACHS *et al.*, 2003).

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

As análises de MEV, foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV – da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). A amostra foi depositada sobre uma fita de carbono dupla face colada a um *stub* de latão. Em seguida, foi feito recobrimento com uma fina camada de carbono, utilizando o metalizador Denton Vacuum modelo Desk V, para o aumento da emissão de elétrons

secundários. Posteriormente, as amostras foram observadas no MEV de marca JEOL, modelo JSM6510LV, operando com uma tensão de aceleração de 20.0 KV e utilizando a técnica do elétron secundário (ES). Em ambas as amostras a coleta dos raios-X característicos foi empregada pelo sistema MEV-EDS (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), que utiliza um detector de raios-X acoplado ao MEV de modelo UltraDry EDS Detector - Thermo Fisher Scientific, para estudar sua composição elementar através do mapeamento composicional e semiquantitativo.

As análises de MET foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic). Foi disperso uma pequena quantidade da amostra em álcool etílico por 15 minutos, utilizando um ultrassom. Aguardou-se de um a dois minutos para coletar uma alíquota do sobrenadante. Em seguida, esta alíquota foi gotejada em uma tela de cobre, recoberta com carbono. Após a secagem, as amostras foram analisadas no MET de marca Jeol, modelo JEM-2100, equipado com EDS – Thermo scientific.

5.4. Testes DeSOx

Os testes DeSOx foram realizados no analisador térmico da Netzsch, modelo STA-449F1 Jupter, que utiliza uma balança de alta precisão para acompanhar a variação da massa em função do tempo e um detector de massas para identificação das espécies gasosas. Foram feitas três programações de aquecimento, descritas a seguir.

a) A primeira foi baseada nas condições que simulam a unidade de FCC, e constitui das seguintes etapas:

I. Aquecimento da amostra de 35 a 725 °C (temperatura do regenerador da unidade de FCC), taxa de 10 $^{o}C.min^{-1}$, sob fluxo de He (40 $mL.min^{-1}$), seguida de isoterma a 725 ^{o}C por 15 minutos em He para retirada de água;

II. Isoterma a 725 °C por 30 minutos sob fluxo da mistura 0,5%SO_2/2%O_2 em He (40 $mL.min^{-1}$) para observar a captura do SO_2;

III. Resfriamento até 575 °C (temperatura do *riser* da FCC) sob fluxo de He, isoterma a 575 °C por 30 minutos sob fluxo de 5% H_2 em He para observar a liberação de H_2S;

IV. Aquecimento até 900 °C para verificar a liberação de H_2S não eliminado durante a isoterma de 575 °C.

A programação do equipamento para esta etapa está descrita na Tabela 5.

b) Para avaliar a contribuição do vanádio na variação de massa por oxi-redução para a correção das medidas, as amostras contendo vanádio foram submetidas ao mesmo procedimento descrito acima, alterando a mistura oxidante para O_2 em hélio. Assim, observa-se a eventual oxidação/redução do vanádio suportado sem a concomitante captura e dessorção de SO_3.

c) A terceira programação foi baseada na simulação de ciclos, realizando primeiramente a etapa de secagem (etapa I) e, posteriormente, realizada as etapas II e III por três vezes consecutivas. A programação do equipamento para esta etapa está descrita na Tabela 6.

d) A quarta programação foi realizada para se obter a temperatura inicial de liberação do sulfato. Foram realizadas as etapas I, II e, na etapa III uma dinâmica, ou seja, resfriamento até 200 °C sob fluxo de He, aquecimento até 1000 °C sob fluxo de 5 % H_2 em He para observar a liberação de H_2S. A programação do equipamento para esta etapa está descrita na Tabela 7.

Tabela 5: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos utilizando temperaturas similares a unidade de FCC.

SEG	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =50°C	He (40 mL/min)
2	Aquecimento de 50˚C até 725˚C a 10˚C/min	He (40 mL/min)
3	Isoterma a 725°C por 15 min	He (40 mL/min)
4	Isoterma a 725°C por 30 min	SO_2/O_2 + He (40 mL/min)
5	Resfriamento de 725˚C até 575˚C a 10˚C/min	He (40 mL/min)
6	Isoterma a 575°C por 5 min	He (40 mL/min)
7	Isoterma a 575°C por 30 min	H_2 + He (40 mL/min)
8	Aquecimento de 575 ˚C a 900 ˚C a 10˚C/min	H_2 + He (40 mL/min)
	Massa de amostra	10 mg

Tabela 6: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos dos testes em ciclos.

SEG	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =50°C	He (40 mL/min)
2	Aquecimento de 50˚C até 725˚C a 10˚C/min	He (40 mL/min)
3	Isoterma a 725°C por 15 min	SO_2/O_2 (80 mL/min) + He (35 mL/min)
4	Resfriamento de 725˚C até 575˚C a 10˚C/min	He (35 mL/min)
5	Isoterma a 575°C por 10 min	H_2 15% (80mL/min) + He(35mL/min)
6	Aquecimento de 575˚C até 725˚C a 10˚C/min	He (35mL/min)
7	Isoterma a 725°C por 15 min	SO_2/O_2 (80mL/min) + He (35mL/min)
8	Resfriamento de 725˚C a 575˚C a 10˚C/min	He (35mL/min)
9	Isoterma a 575°C por 10 min	H_2 15% (80 mL/min) + He(35 mL/min)
10	Aquecimento de 575˚C a 725˚C a 10˚C/min	He (35 mL/min)
11	Isoterma a 725°C por 15 min	SO_2/O_2 (80 mL/min) + He (35 mL/min)
12	Resfriamento de 725˚C a 575˚C a 10˚C/min	He (35mL/min)
13	Isoterma a 575°C por 10 min	H_2 15% (80 mL/min) + He (35 mL/min)
	Massa de amostra	10 mg

Tabela 7: Resumo das condições dos ensaios termogravimétricos de redução em aquecimento

SEG	CONDIÇÃO	ATMOSFERA
1	T inicial =50°C	He (30 mL/min)
2	Aquecimento de 50˚C até 725˚C a 10˚C/min	He (30 mL/min)
3	Isoterma a 725°C por 20 min	He (30 mL/min)
4	Isoterma a 725°C por 20 min	SO_2/O_2 + He (30 mL/min)
5	Resfriamento de 725 ˚C até 200 ˚C a 10˚C/min	He (30 mL/min)
6	Isoterma a 200 °C por 25 min	He (30 mL/min)
7	Aquecimento de 200 ˚C até 1000 ˚C a 10˚C/min	H_2 (40 mL/min) + He (30 mL/min)
	Massa de amostra	10 mg

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Análise de composição química e análise textural

As composições químicas dos catalisadores, obtidas por FRX, estão exibidas na Tabela 8. O catalisador denominado Al, representa a alumina catapal calcinada a 850 °C, que foi utilizada como suporte para os catalisadores AlV e KAl. O catalisador AlV representa a alumina com aproximadamente 4 % p/p de vanádio. O KVAl representa o catalisador com aproximadamente 5 % de potássio adicionados sobre o AlV. O catalisador KAl representa a alumina impregnada com aproximadamente 5 % p/p de potássio utilizada como base para os catalisadores KAlV1 até o KAlV6. O catalisador KAlV1 representa o aditivo com menor teor de vanádio, ou seja, 0,07 % p/p de vanádio. Os catalisadores KAlV2, KAlV3, KAlV4, KAlV5 e KAlV6, apresentam os teores de 0,26, 0,51, 0,94 e 2,01, 4,4 % p/p de vanádio, respectivamente.

Tabela 8: Composição química dos catalisadores por FRX.

Catalisador	Teor potássio (% p/p)	Teor de vanádio (% p/p)	Teor de cloreto (% p/p)
Al	-	-	
AlV	-	4,2	
KAl	5,26	-	0,09
KAlV1	5,25	0,07	0,07
KAlV2	5,16	0,26	0,12
KAlV3	5,30	0,51	0,10
KAlV4	5,70	0,94	0,06
KAlV5	5,30	2,01	0,09
KAlV6	4,93	4,44	0,07
KVAl	5,0	1,0	nd

Na Tabela 9 estão apresentadas as propriedades texturais dos catalisadores. A área específica foi obtida pelo método BET. O tamanho e volume de poro foram obtidos pelo método BJH considerando a isoterma de dessorção. Segundo Lowell (LOWELL; SHIELDS, 1985) essa isoterma é que deve ser considerada, pois o valor da pressão relativa na dessorção representa uma condição mais estável (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003).

Tabela 9: Propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	BET (m^2g^{-1})	Volume de poros (cm^3g^{-1})	Tamanho médio de poros (Å)
Catapal	220	0,28	39
Al	103	0,41	129
AlV	145	0,40	77
KVAl	109	0,35	101
KAl	144	0,38	39
KAlV1	147	0,38	49
KAlV2	146	0,33	43
KAlV3	143	0,35	43
KAlV4	144	0,38	49
KAlV5	141	0,37	49
KAlV6	157	0,36	48

O precursor de alumina, Catapal, apresentou uma área específica de 220 m^2/g. Sua calcinação, formando o catalisador de referência Al, levou a uma área específica de 103 m^2/g, o que representa uma redução de 53 % em relação ao seu precursor. Em contrapartida, o aumento do volume de poro de 0,29 cm^3/g para 0,41 cm^3/g e o do

tamanho do poro de 39 Å para 129 Å, pode indicar a formação de algum tipo de porosidade adicional no catalisador.

A adição do vanádio sobre o Al, catalisador AlV, apresentou uma área específica de 145 m^2/g, que representa um aumento de 41 % em relação a área de seu precursor, o catalisador Al. O volume de poros foi de 0,40 cm^3/g, isto é, sem alteração significativa para este parâmetro em comparação com o Al. Já o tamanho dos poros foi reduzido a 77 Å, o que sugere uma grande dispersão do vanádio sobre o suporte, ocasionando o preenchimento dos poros da alumina por espécies de vanádio.(CONCEPCIÓN *et al.*, 2004; SCHWARZ *et al.*, 2008).

O catalisador KAl apresentou uma área específica de 144 m^2/g, o que representa uma redução bastante significativa, aproximadamente 35 %, da área específica da Catapal. A literatura reporta que adições de baixos teores de potássio não provocam alterações significativas nos parâmetros de textura das aluminas metaestáveis (GARCIA CORTEZ; FIERRO; BAÑARES, 2003; MARCOS, 2008). Porém, cabe ressaltar que nesse caso a perda de área está relacionada com a síntese, onde o potássio foi adicionado em uma única etapa, calcinando-se os precursores Catapal e KCl. Se comparado com o catalisador Al, nota-se uma menor perda de área especifica para o catalisador KAl em relação a Catapal. Contudo, resultados semelhantes de perda de área específica foram obtidos após a adição de aproximadamente 5 % elementos dos grupos 1 e 2 em alumina e posterior calcinação a 850 °C (SANTOS, LUCIANA TAVARES DOS, 2009).

A adição de diversos teores de vanádio no suporte KAl, com exceção do catalisador KAlV6, provocou pequenas flutuações na área especifica, no volume e no tamanho dos poros. Porém, não se observou alterações significativas nesses parâmetros que possam ser atribuídas a variação do teor de vanádio. A literatura reporta que a manutenção dos parâmetros de textura ocorre devido à forte interação entre os óxidos de potássio e vanádio com a alumina que protege a aglomeração de espécies e leva a uma boa dispersão desses óxidos no suporte (BALLERINI, 2008). Para o catalisador KAlV6, destaca-se um aumento de área em relação ao KAl, o que sugere uma mudança na morfologia da amostra.

O catalisador KVAl apresentou uma área especifica de 109 m^2/g, o que representa uma perda de área em relação ao seu precursor AlV. Já o volume e o tamanho de poro foram de 0,36 cm^3/g e 101 Å, respectivamente.

O tamanho de poros da Al é reduzido com a adição dos modificadores, conforme o esperado, visto que a grande dispersão desses óxidos ocasiona no preenchimento dos poros da alumina levando a uma perda no volume e tamanho de seus poros (CALVINO-CASILDA *et al.*, 2006).

Os tamanhos dos poros (>20 Å) indicaram que os catalisadores se enquadram na categoria mesoporosos. Estes limites são até certo ponto arbitrários, pois os mecanismos de preenchimento dos poros são dependentes do formato desses poros e são influenciados pelas propriedades da adsorção e pelas interações adsorvente-adsorvato (GROEN; PEFFER; PÉREZ-RAMÍREZ, 2003). A análise das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais, APÊNDICE A, mostraram que estas mais se assemelham a uma isoterma do tipo IV, isto é, característica de sólidos mesoporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

6.1. Difração de raios-X

A Figura 11 (a), exibe o difratograma da alumina Catapal ou bohemita utilizada como precursor da alumina, corresponde ao padrão de drifação do oxi-hidróxido de alumínio, AlO(OH) - (JCPDS 00-049-0133). Quando submetida ao aquecimento, a bohemita sofre mudança na sua estrutura cristalina, formando outras espécies de aluminas metaestáveis, também conhecidas como aluminas de transição. A literatura reporta que a natureza das aluminas de transição depende fortemente do seu precursor

e da temperatura de calcinação. Dependendo da temperatura a qual é submetida, a Bohemita poderá assumir as formas: Gama -γ- (300-500 °C), delta -δ-(700-800 °C), teta -θ- (900-1000 °C) e alfa -α - (1000-1100 °C) (PECHARROMÁN *et al.*, 1999). A Figura 11 (b) exibe o difratograma do catalisador AI, corresponde com o padrão de difração para δ-Al_2O_3 (JCPD 046-1131), o que está em pleno acordo com a literatura. A Figura 11 (c) exibe o difratograma para o catalisador AIV, observa-se que a adição do vanádio não modificou o perfil do difratograma do catalisador AI o que indica uma boa dispersão do vanádio sobre a alumina, em pleno acordo com os resultados de análise de textura.

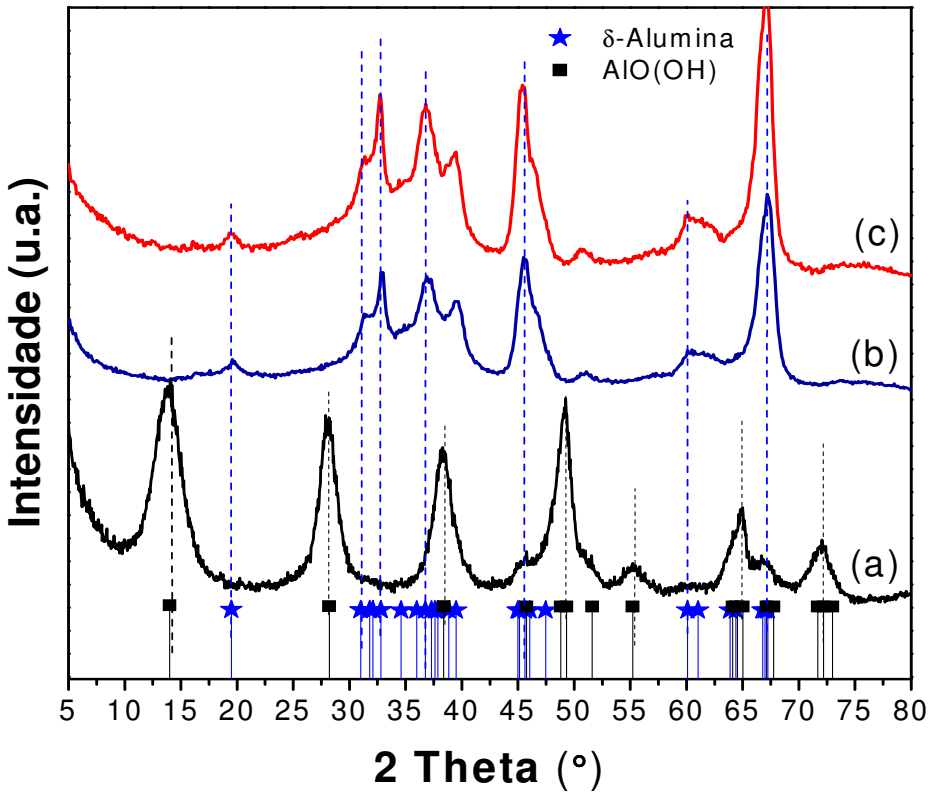


Figura 11: Difratograma dos catalisadores: (a) Alumina Catapal (AlO(OH), JCPDS 00-049-0133), (b) AI (δ-Alumina, JCPDS 00-049-0133) e (c) AIV.

Os difratogramas dos catalisadores AI, KAI e KAIV6, estão apresentados na Figura 12 (a), (b) e (c) respectivamente. O difratograma do catalisador AI, Figura 12 (a), apresenta diferenças significativas em relação ao catalisador KAI, Figura 12 (b), porém

os picos de maior intensidade correspondentes a fase δ-Al_2O_3 são mantidos. A presença de uma fase referente ao KCl (JCPDS 004-0587) é observada para o catalisador KAl, já para o catalisador KAlV6, Figura 12 (c), não se observa picos que possam ser atribuídos ao potássio ou ao vanádio.

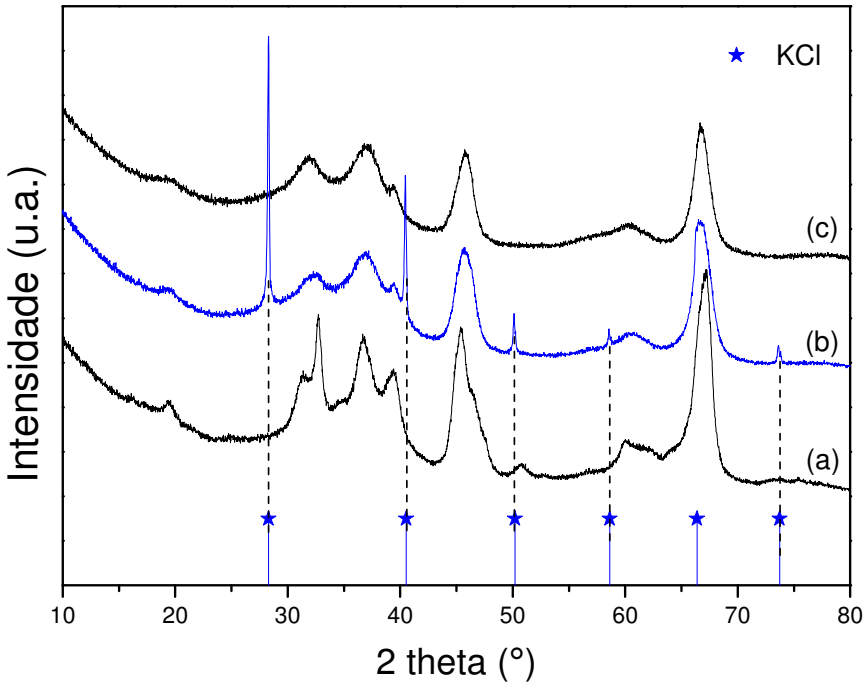


Figura 12: Difratograma dos catalisadores: (a) Al, (b) KAl (KCl, JCPDS 004-0587) e (c) KAlV6.

A Figura 13 exibe o difratograma para os catalisadores com diferentes teores de vanádio (KAlV1 ao KAlV6) e do KVAl. A literatura reporta que para baixas coberturas de vanádio (menor de 10 % p/p) não se observa picos referentes a esta fase (KLOSE *et al.*, 2007) Para os catalisadores KAlV1 ao KAlV6, observou-se que o aumento do teor de vanádio sobre o suporte não provocou mudanças significativas nos perfis dos difratogramas. Comparando-se com o catalisador KAl, observou-se a ausência da fase KCl e o surgimento de três picos em 2θ = 26.3°, 28.2° e 48.9° melhor observados no catalisador KAlV2. Além disso, ocorreu um alargamento dos picos da alumina com o

aumento do teor de vanádio, o que indica perda de cristalinidade. O mesmo efeito é observado no difratograma do catalisador KVAl, Figura 13 (g). Os difratogramas estão em pleno acordo com os resultados da análise de textura, ambos sugerindo uma boa dispersão do vanádio no suporte. A não detecção do vanádio, pelo DRX, também pode ser explicada devido às características de longa distância da técnica, que não detecta a presença de vanádio em baixas concentrações.

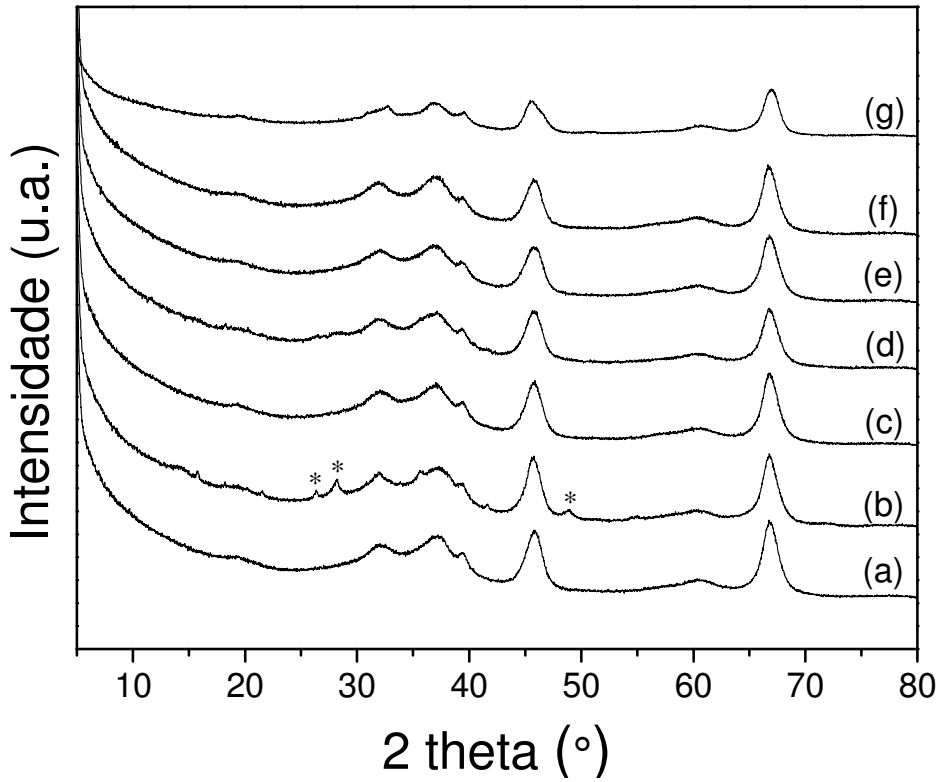


Figura 13: Difratograma dos catalisadores: (a) KAlV1, (b) KAlV2, (c) KAlV3, (d) KAlV4, (e) KAlV5, (f) KAlV6 e (g) KVAl.

6.1. TPR

A Figura 14 exibe os perfis de TPR dos catalisadores contendo vanádio. Não foi possível a realização do teste de TPR para o catalisador KVAl e, conforme mencionado na metodologia, devido aos baixos teores de vanádio dos catalisadores KAlV1 e KAlV2,

não foi possível utilizar a massa necessária para se obter a intensidade de sinal das curvas de redução dos demais catalisadores. Já os catalisadores sem vanádio em sua composição, não apresentaram consumo de hidrogênio significativo.

Observa-se claramente na Figura 14 que quanto menor o teor de vanádio maiores são as temperaturas de redução, indicando maior interação entre o vanádio e o suporte. Isto é ainda mais evidente com o surgimento de novos picos de redução em temperaturas mais elevadas que 380 °C.

O perfil da curva de TPR para o catalisador AlV, Figura 14 (a), exibe um único pico largo com máximo em 380 °C. Reddy e Varma (REDDY; VARMA, 2004) sugeriram que as curvas de TPR para catalisadores contendo até 15 % de V_2O_5, suportados em aluminas, apresentam um único pico de redução em baixas temperaturas (até 500 °C aproximadamente) que pode ser atribuído a ocorrência de espécies monoméricas de vanádio na superfície. Klose et al (KLOSE *et al.*, 2007) atribui o pico de redução em 380 °C a espécies tetraédricas de vanádio. Porém, diversos fatores podem influenciar na redutibilidade do vanádio, entre eles estão: o tipo do suporte, o método de impregnação, a metodologia de análise. Sendo assim, é difícil a comparação entre temperaturas de redução obtidas em condições diferentes relatadas na literatura. Já a comparação com um padrão realizado sob mesmas condições é amplamente aceita.

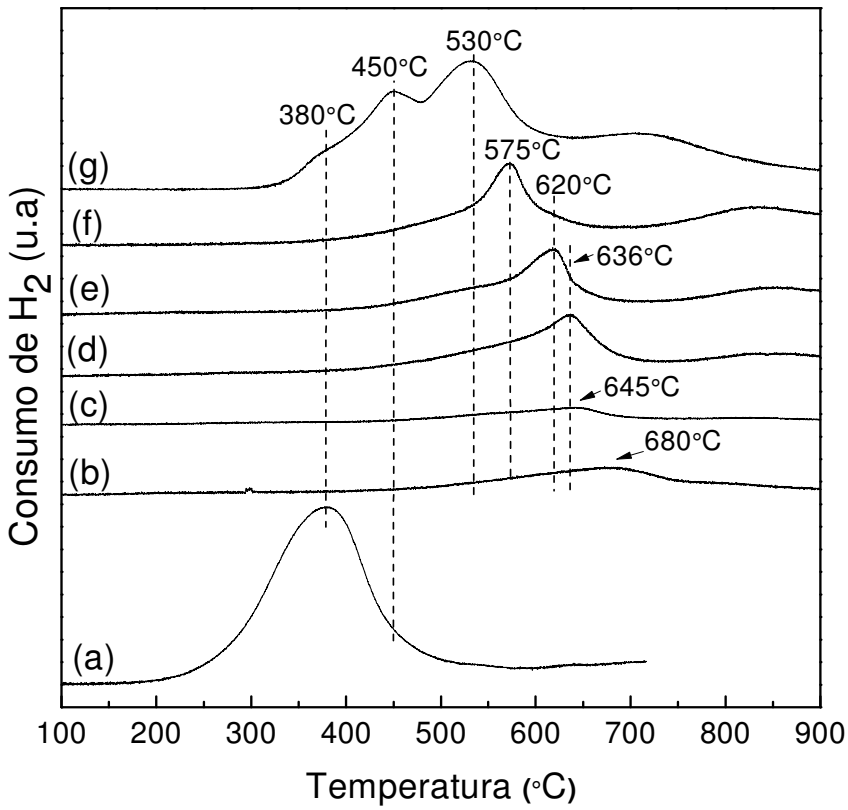


Figura 14: Perfil das curvas de TPR dos catalisadores: (a) AlV, (b) KAlV1, (c) KAlV2, (d) KAlV3, (e) KAlV4, (f) KAlV5 e (g) KAlV6.

Para os catalisadores contendo potássio, Figura 14 curvas (b) a (g), o primeiro pico de redução a 380 °C, observado apenas para o catalisador KAlV6, foi atribuído a espécies de vanádio dispersas sobre a alumina e está associado à redução de espécies de vanádio com menor interação com o suporte. Os picos com temperaturas mais elevadas foram atribuídos a espécies de vanádio com interação com o potássio. O segundo pico com temperatura máxima em 450 °C é observado apenas no catalisador KAlV6, porém já se inicia a redução nessa temperatura para os catalisadores a partir do KAlV3.

Observa-se que o pico mais acentuado de cada catalisador, ocorre em temperaturas mais baixas com o aumento do teor de vanádio, isto é, em aproximadamente 680 °C, 645 °C, 636 °C, 620 °C, 575 °C e 530 °C para os catalisadores KAlV1, KAlV2, KAlV3, KAlV4, KAlV5 e KAlV6, respectivamente. Estes picos estão

associados à redução de espécies de vanádio com alta interação com o potássio (KERÄNEN *et al.*, 2002). Cortez et al (GARCIA CORTEZ; FIERRO; BAÑARES, 2003) mostraram que a temperatura máxima do pico de redução para catalisadores de vanádio suportados em potássio-alumina aumenta com o carregamento de potássio. Ou seja, quanto maior a relação potássio/vanádio maior é a temperatura do pico de redução.

Os perfis das curvas de TPR mostraram que a natureza das espécies de vanádio é afetada pela presença do potássio. Isto é ainda mais evidente ao analisarmos a redutibilidade dos catalisadores exibida na Tabela 10. Observa-se que o catalisador AlV obteve um grau de redução de 100 % enquanto o catalisador KAlV6, com um teor de vanádio similar, atingiu um grau de redução de apenas 75 %. A extensão da redução seguiu uma tendência de aumento com o teor de vanádio, sendo de 30 % KAlV1, KAlV2 e KAlV3, 48 % para o catalisador KAlV4 e 69 % para o catalisador KAlV5.

Tabela 10: Grau de redução para os catalisadores.

Catalisador	Grau de redução (%)
AlV	100
KAlV1	30
KAlV2	30
KAlV3	31
KAlV4	48
KAlV5	69
KAlV6	75

6.2. Análises microscópicas

6.2.1. Análises por microscopia eletrônica de varredura

Para o estudo da morfologia e a distribuição elementar, foram selecionados os catalisadores Al, KAl, AlV, KAlV4 e KAlV6, para serem investigados através da técnica de MEV-EDS.

A morfologia do catalisador Al é heterogênea, com agregados de partículas de formatos e tamanhos distintos, como pode ser observado na Figura 15.

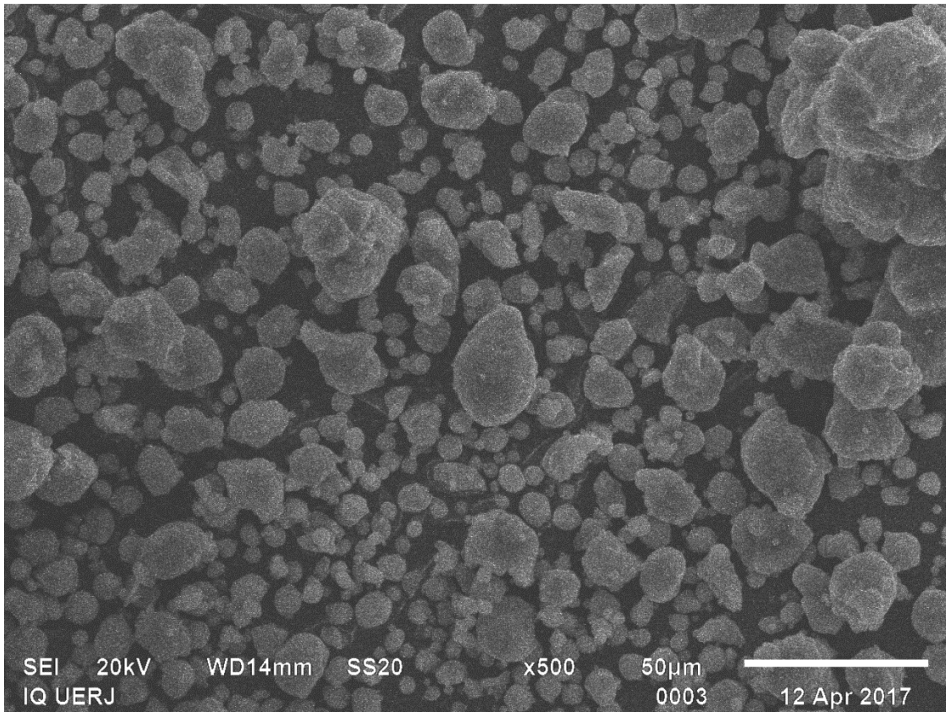


Figura 15: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador Al com aproximação de 500 vezes.

A Figura 16 exibe a imagem obtida por MEV juntamente com o mapeamento químico EDS do catalisador Al. Na imagem Figura 16 (a), micrografia com aproximação de 2700 vezes. Na imagem (b), observa-se a distribuição do oxigênio. Na imagem (c), o alumínio encontra-se bem distribuído ao longo de toda a área analisada, conforme o esperado para o suporte Al.

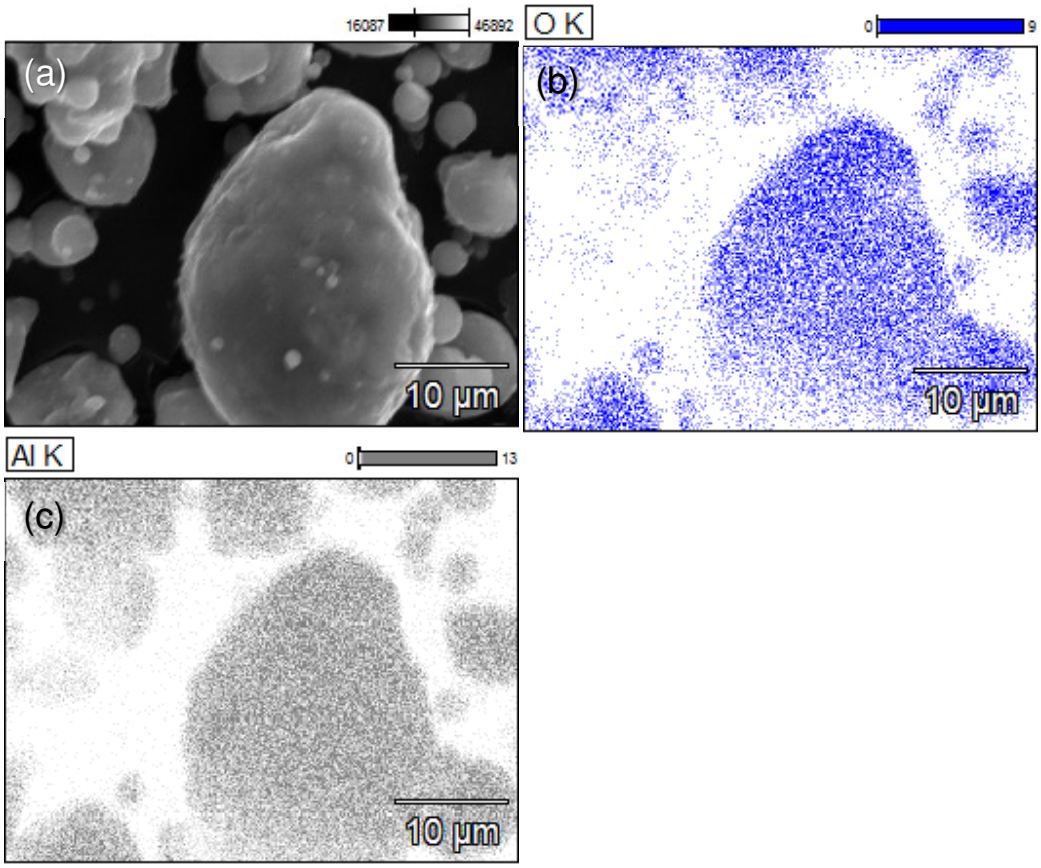


Figura 16: Mapeamento por MEV-EDS do Al: (a) micrografia x2700, (b) Oxigênio e (c) alumínio.

A Figura 17 mostra a micrografia do catalisador AIV, com uma morfologia heterogênea, com agregados de partículas de formatos e tamanhos distintos.

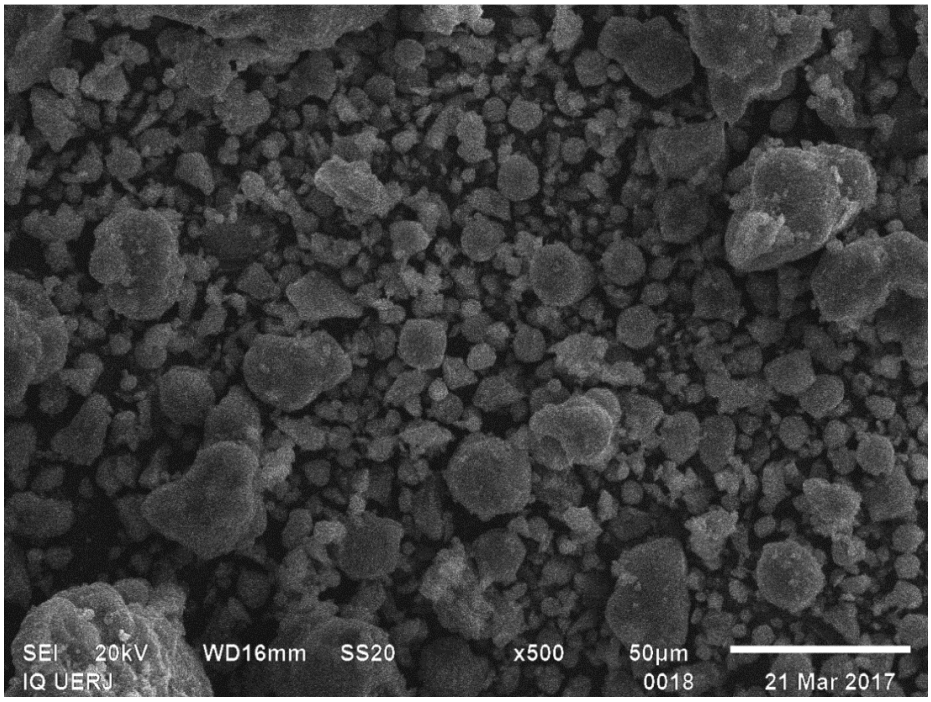


Figura 17: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador AIV.

A Figura 18 exibe a imagem e o mapeamento químico por MEV-EDS do catalisador AIV. As imagens (b), (c) e (d) mostram as distribuições dos elementos oxigênio, alumina e vanádio, respectivamente. Observou-se uma distribuição homogênea do vanádio ao longo da área analisada, não sendo identificado aglomerados ou ilhas de vanádio.

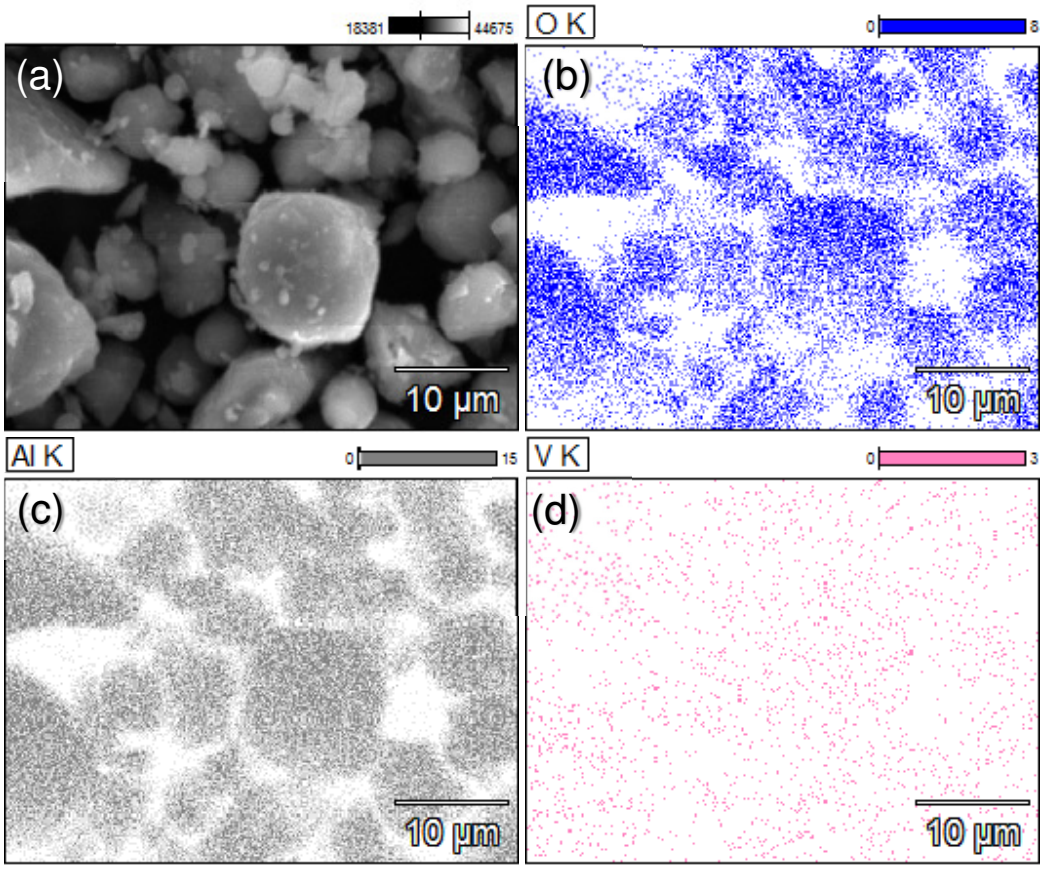


Figura 18: Mapeamento por MEV-EDS do AIV: (a) micrografia, (b) oxigênio, (c) alumina e (d) Vanádio.

A morfologia do catalisador KAl é heterogênea, com agregados de partículas de formatos e tamanhos distintos, como pode ser visualizado na Figura 19.

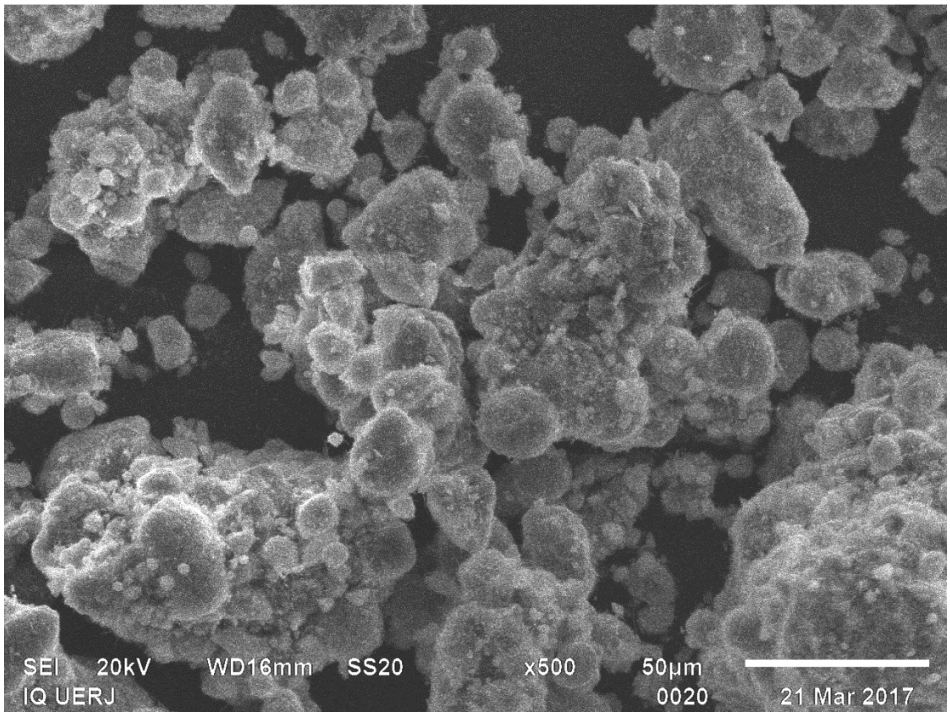


Figura 19: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAl com aproximação de 500 vezes.

A Figura 20 exibe a imagem obtida por MEV juntamente com o mapeamento químico EDS do catalisador KAl. Na Figura 20 (a), exibe a imagem com aproximação de 2700 vezes. Nas imagens (b) e (c), observa-se as distribuições do oxigênio e do alumínio, respectivamente. Na imagem (d), o potássio encontra-se bem distribuído ao longo de toda a área analisada.

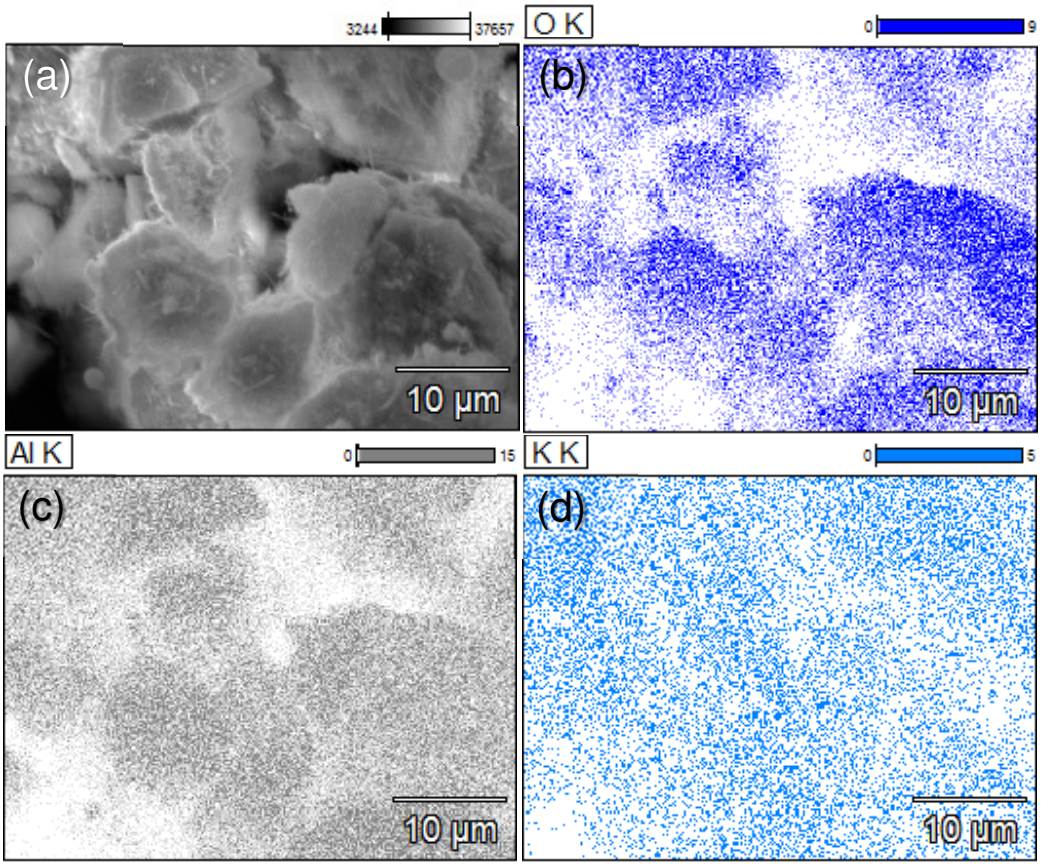


Figura 20: Mapeamento por MEV-EDS do KAl: (a) micrografia x2700; (b) oxigênio; (c) alumínio e (d) potássio.

O catalisador KAlV4, Figura 21, possui também uma morfologia heterogênea com agregados de partículas de vários tamanhos e formatos.

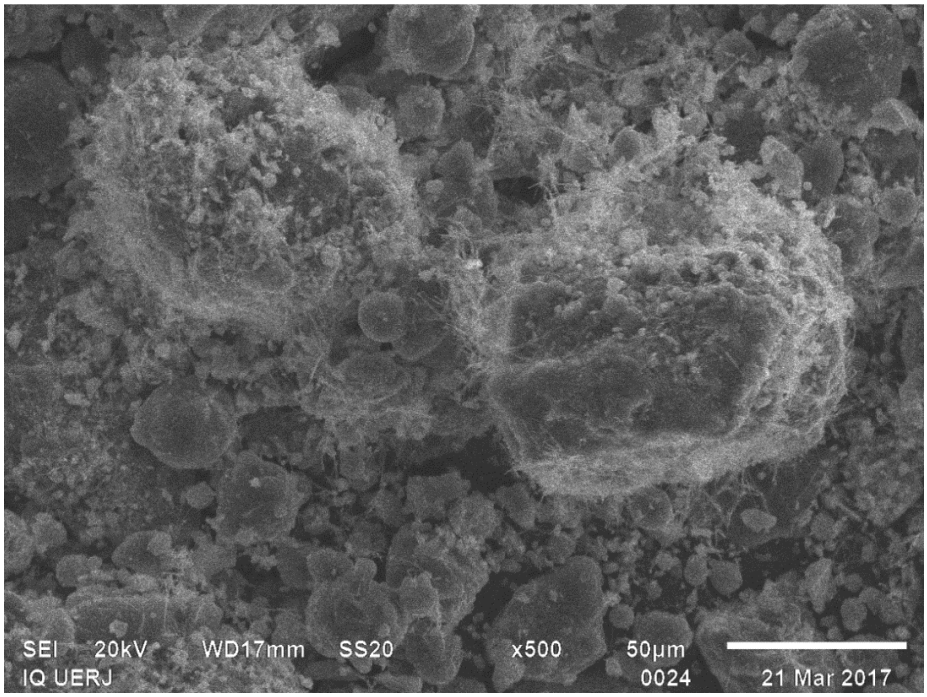


Figura 21: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAlV4.

Com a ampliação de 2700 vezes, na Figura 22 (a), foi observado duas morfologias distintas para o catalisador KAlV4: a região 1, observada nos demais catalisadores e a região 2, que está fora da matriz, no formato semelhante a agulhas. Os mapeamentos elementares, imagens (b), (c), (d), (e) revelam uma boa distribuição dos elementos (oxigênio, alumínio, potássio e vanádio, respectivamente) ao longo de toda a área analisada. Não foi identificado ilhas ou aglomerados de determinados metais, em ambas as regiões (1 ou 2) apontadas. Foi possível observar também a presença do cloro, imagem (f), porém com o teor de apenas 0,26 % p/p e com distribuição homogênea na região analisada.

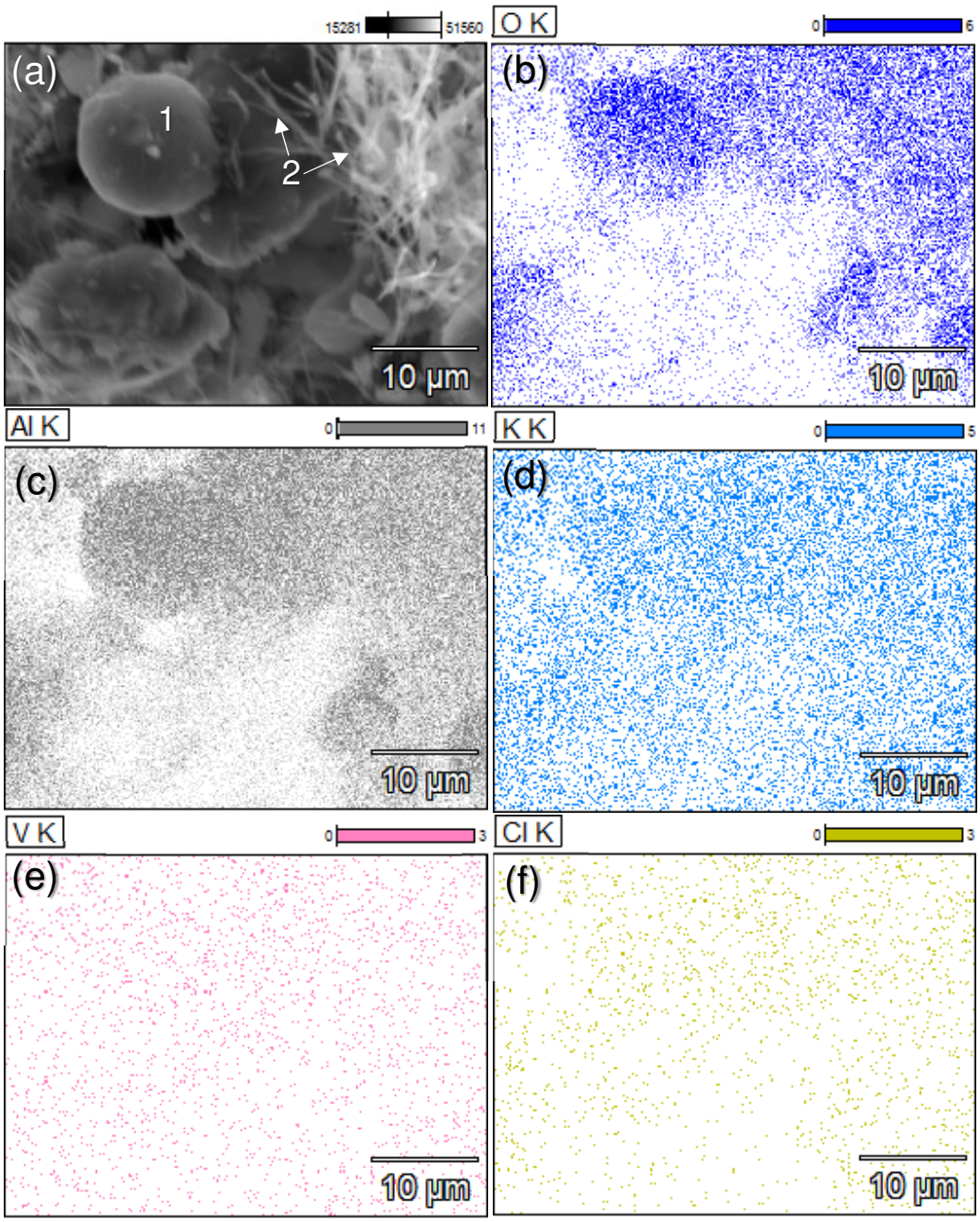


Figura 22: Mapeamento por MEV-EDS do KAlV4: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) potássio, (e) vanádio e (f) cloro.

Já o catalisador KAlV6, Figura 23, apresentou uma morfologia com aglomerados de partículas de formatos distintos.

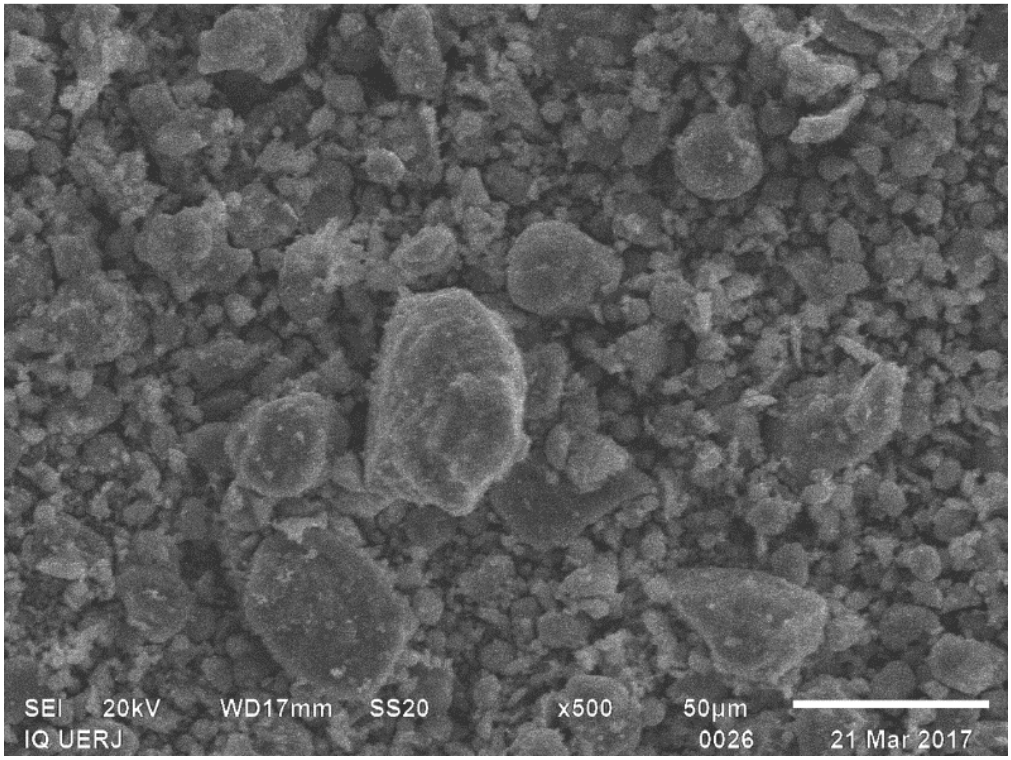


Figura 23: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KAlV6

A aproximação de 2700 vezes Figura 24 (a), não revelou a formação de agulhas para o catalisador KAlV6. Na imagem (b) e (c), as distribuições do oxigênio e do alumínio ao longo da área analisada. Nas imagens (d) e (e), verifica-se uma distribuição homogênea dos elementos K e V, respectivamente, ao longo da partícula, não observando a formação de ilhas ou aglomerados de vanádio ou potássio. Também foi observado a presença de cloro com o teor de 0,4 % p/p e boa distribuição ao longo da área analisada.

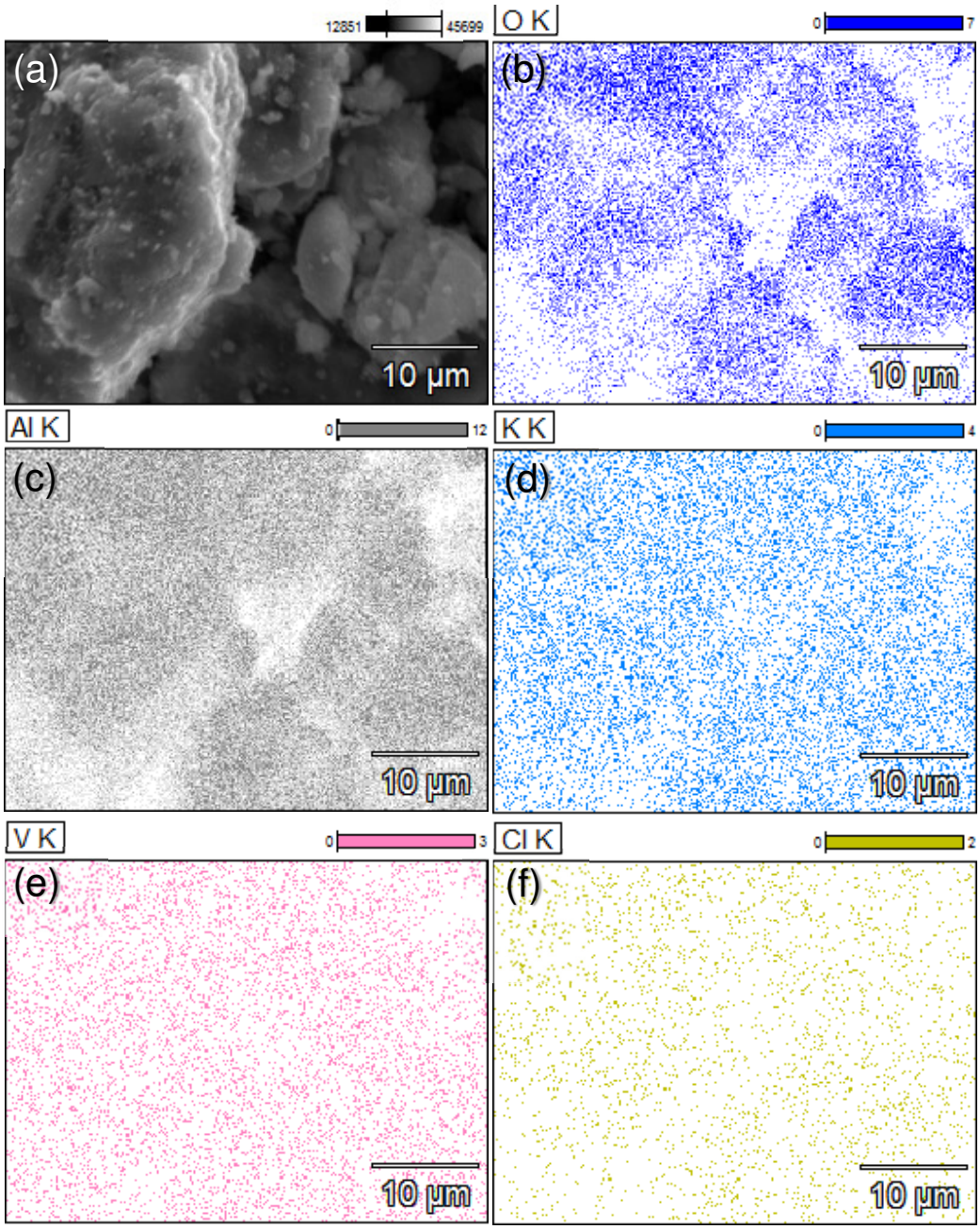


Figura 24: Mapeamento por MEV-EDS do catalisador KAlV6: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (b) alumínio, (d) potássio, (e) vanádio e (f) cloro.

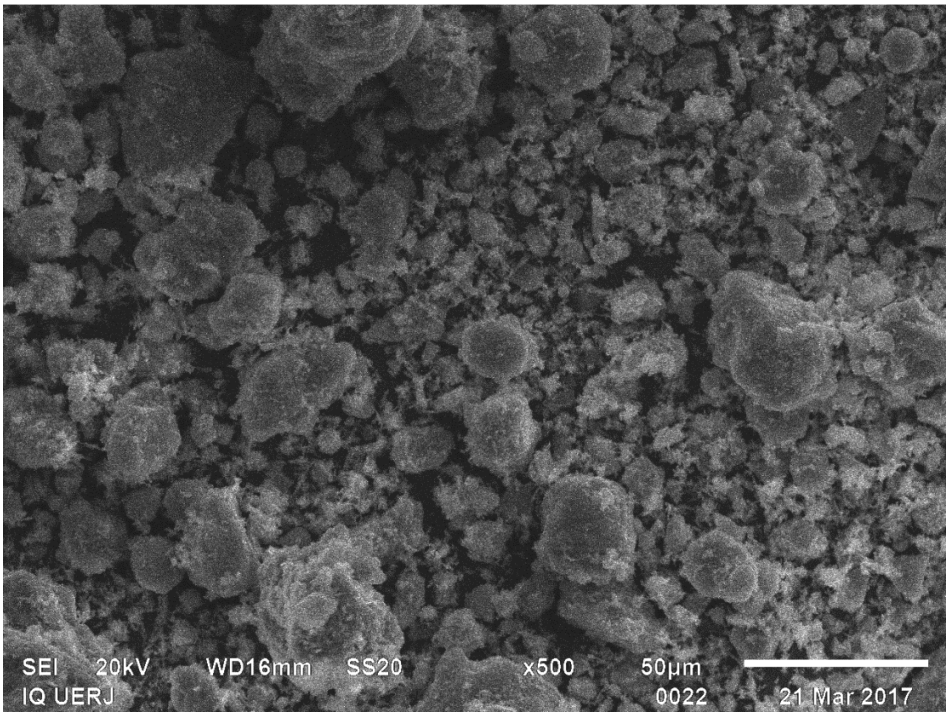


Figura 25: Imagem por MEV (modo ES) da superfície do catalisador KVAl.

A morfologia do catalisador KVAl, visualizada na Figura 25, é diferente dos catalisadores KAlV4 e KAlV6. Com a aproximação a 2700 vezes, visualizada na Figura 26 (a), podem ser observadas duas morfologias distintas: a região 3, a matriz que é observada nos demais catalisadores e a região 4, uma região mais amorfa e fora da matriz. O mapeamento elementar, revelou que a distribuição dos elementos é homogênea.

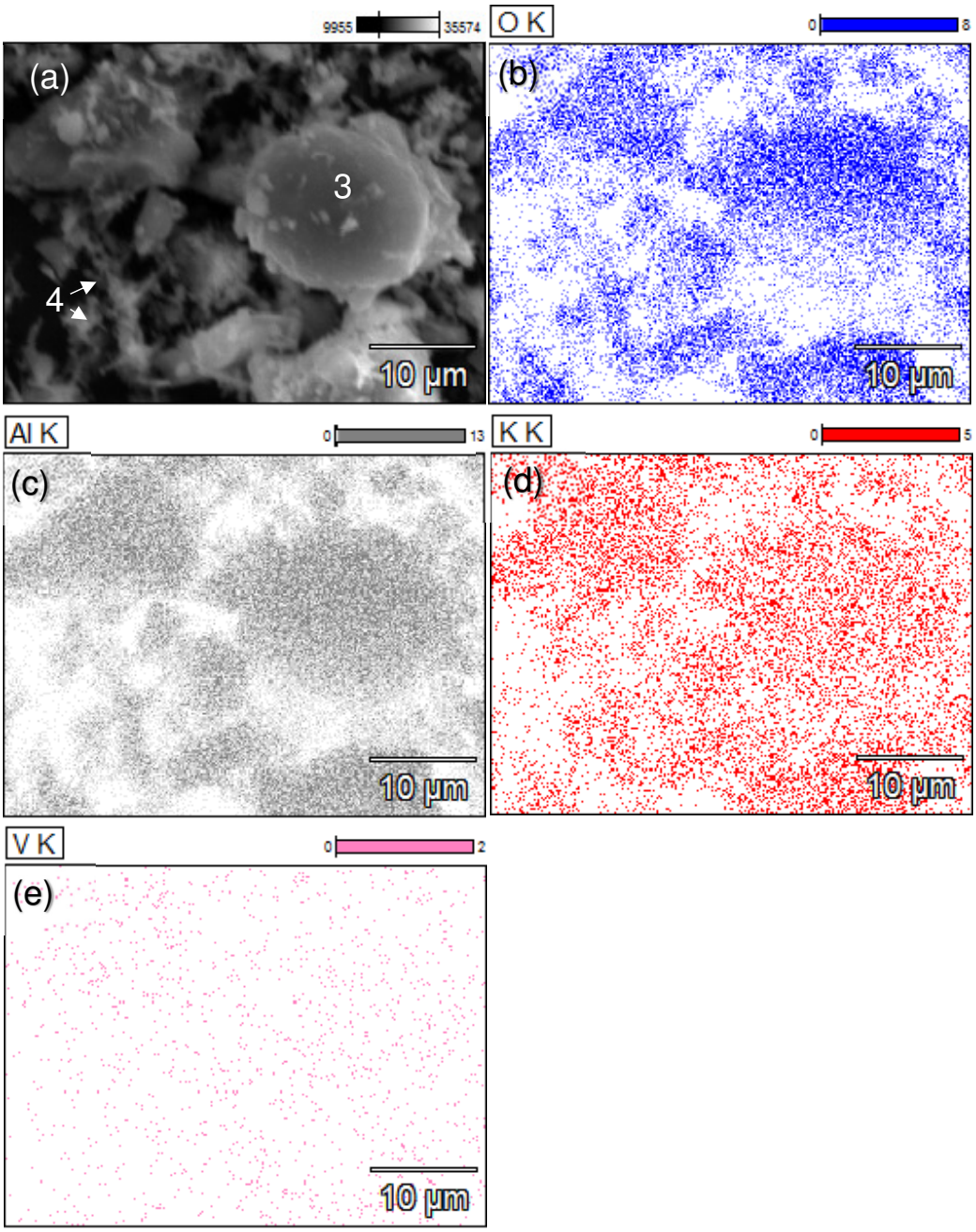


Figura 26: Mapeamento por MEV-EDS do catalisador KVAl: (a) micrografia X2700, (b) oxigênio, (c) alumínio, (d) potássio e (e) vanádio.

6.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras foram observadas por MET para conhecer melhor a morfologia geral dos catalisadores. As distintas formas são observadas na Figura 27.

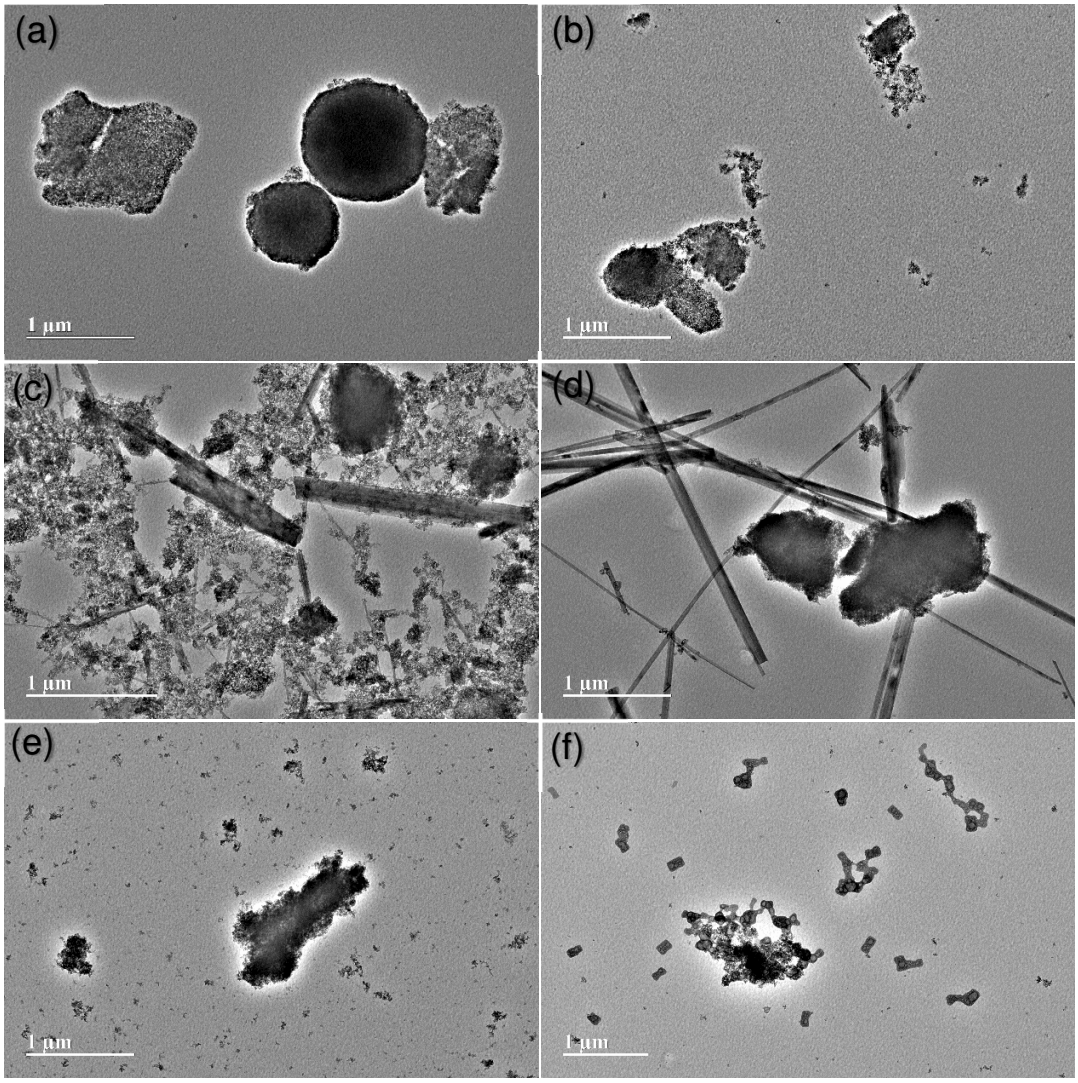


Figura 27: Imagens por MET dos catalisadores: (a) AI; (b) AIV; (c) KAI; (d) KAIV4; (e) KAIV6; (f) KVAI.

As imagens obtidas no MET estão em pleno acordo com o observado no MEV. É possível visualizar aglomerados de aspectos bem semelhantes para a matriz Al e o catalisador AlV, Figura 27 imagens (a) e (b), respectivamente. Para o catalisador KAl, Figura 27 (c), é possível visualizar três morfologias distintas: um agregado esférico, com aspecto semelhante aos observados no Al, um amorfo e um em forma de bastão. Para o catalisador KAlV4, Figura 27 (d), visualizou-se aglomerados de aspectos semelhantes ao Al com bastões bem mais definidos e maiores que os observados no KAl. Para o catalisador KALV6, Figura 27 (e), nota-se aglomerados de tamanhos muito distintos, porém ainda com aspecto semelhante a matriz Al, e não se observou bastões, assim como no MEV. Finalmente, para o KVAL, Figura 27 (f), foi visualizado uma morfologia diferente dos demais catalisadores, com uma região onde se observa aparentemente um material fundido e fora da matriz Al. Posteriormente, essas deferentes regiões serão caracterizadas por EDS. Na Figura 27 (e), a matriz (M) e a fase fundida (F) do catalisador KVAl estão apontadas.

Na Figura 28 é possível observar os aglomerados de nanopartículas amorfas em torno de 10 nm.

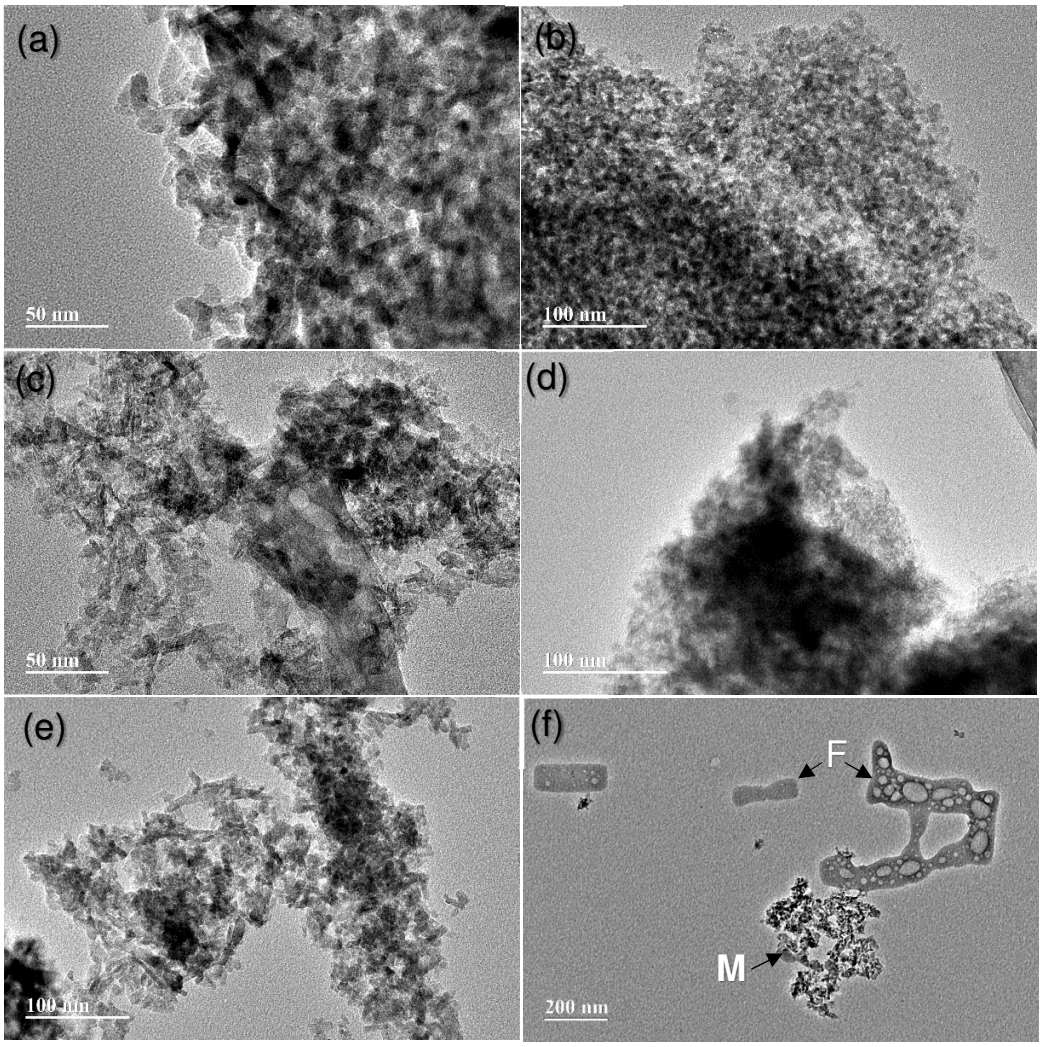


Figura 28: Imagens por MET dos catalisadores: (a) Al; (b) AlV; (c) KAl; (d) KAlV4; (e) KAlV6; (f) KVAl.

A Figura 29 exibe em mais detalhes da morfologia do catalisador matriz Al. É possível observar nanopartículas em torno de 10 nm na imagem h.

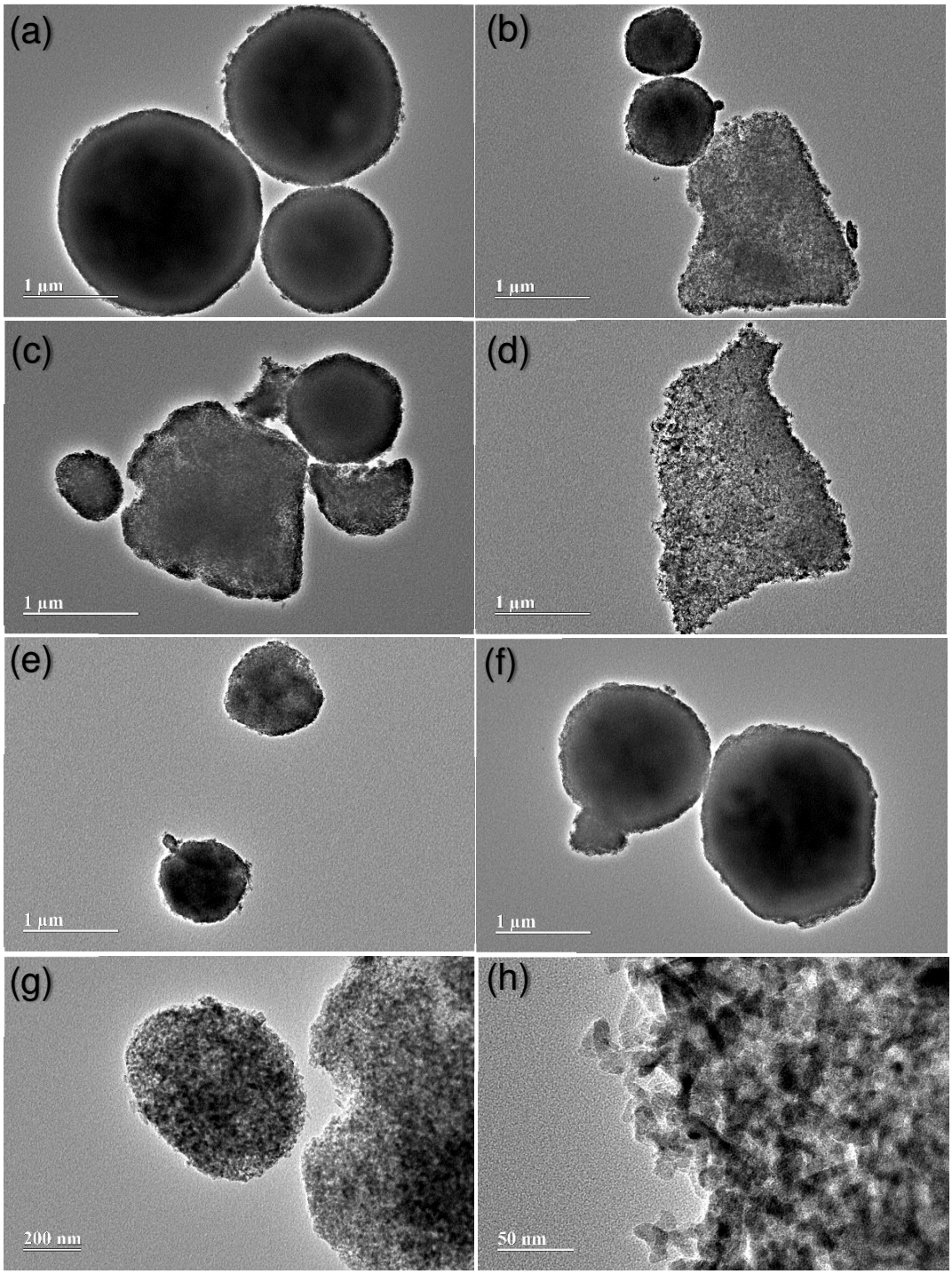


Figura 29: Micrografias por MET do catalisador Al em diversas aproximações.

A Figura 30 exibe imagens de alta resolução para a matriz Al (HRTEM - *High-resolution Transmission Electron Microscopy*), observa-se que o material apresenta regiões amorfas (A) e regiões cristalinas (C) que são as franjas observadas nas imagens.

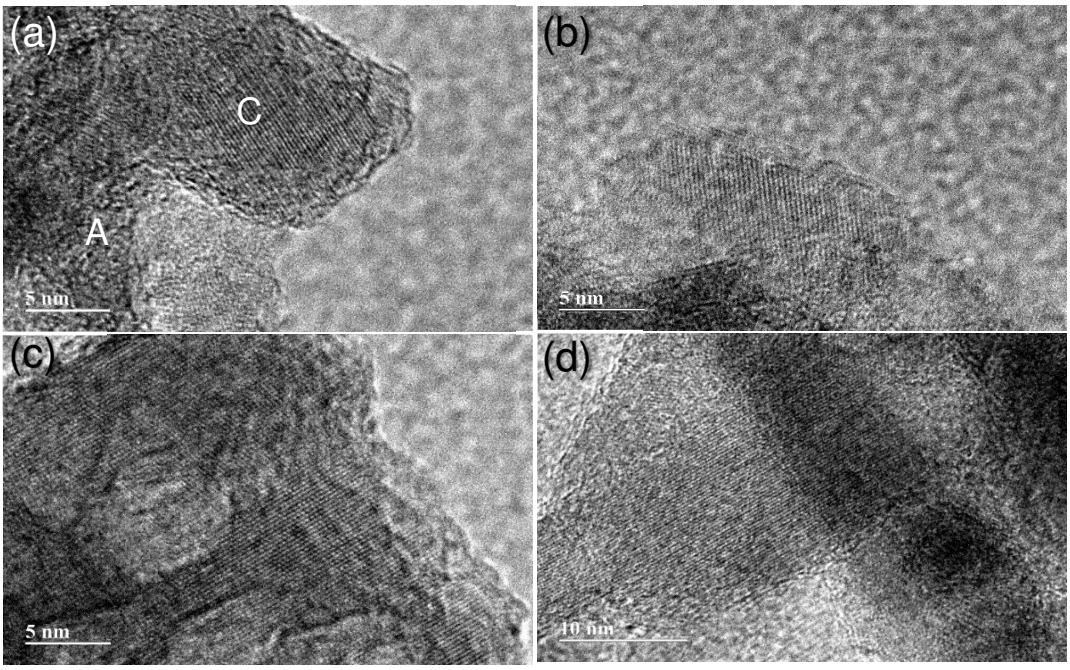


Figura 30: Imagens por HRTEM do catalisador Al.

A análise elementar por TEM-EDS foi realizada para observar a composição de cada região do catalisador. Na Figura 31, as regiões circunscritas mostram as regiões analisadas, e ao lado seus respectivos espectros por TEM-EDS, a área analisada foi fixada em um círculo com diâmetro de 25 nm em todas as análises. Conforme esperado, o alumínio presente como principal em ambas as regiões analisadas. O cobre e o carbono são componentes da tela utilizada para análise.

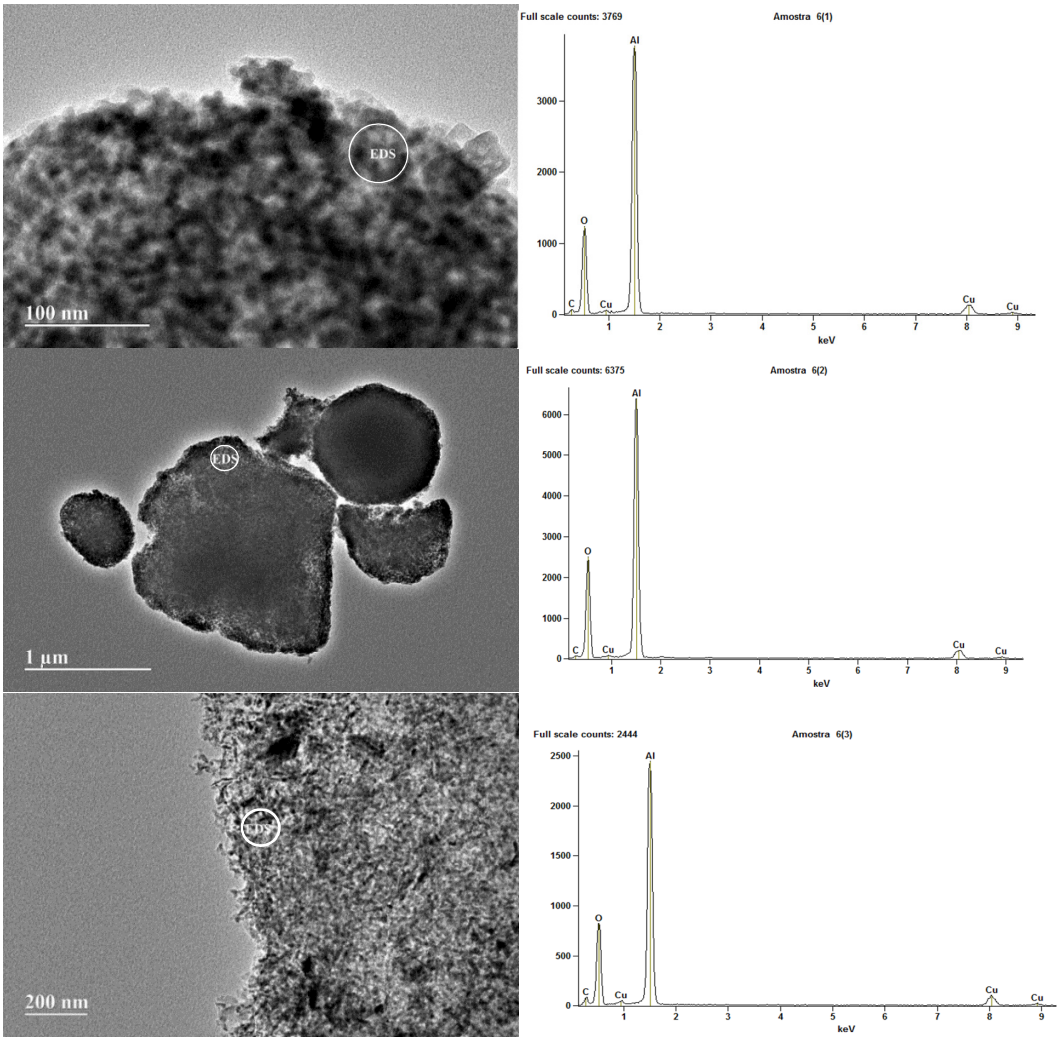


Figura 31: Imagem e espectro MET-EDS do catalisador Al. As regiões circunscritas indicam as áreas analisadas por EDS, ao lado seus respectivos espectros.

A Figura 32 exibe as imagens do catalisador AlV. Na Figura 32 imagens (f), (g) e (h), as imagens em alta resolução. Observa-se uma perda de cristalinidade em relação ao Al, assim como na análise de DRX. Não foi possível observar partículas de vanádio separadas, aparentemente o vanádio entrou na estrutura da matriz alumina.

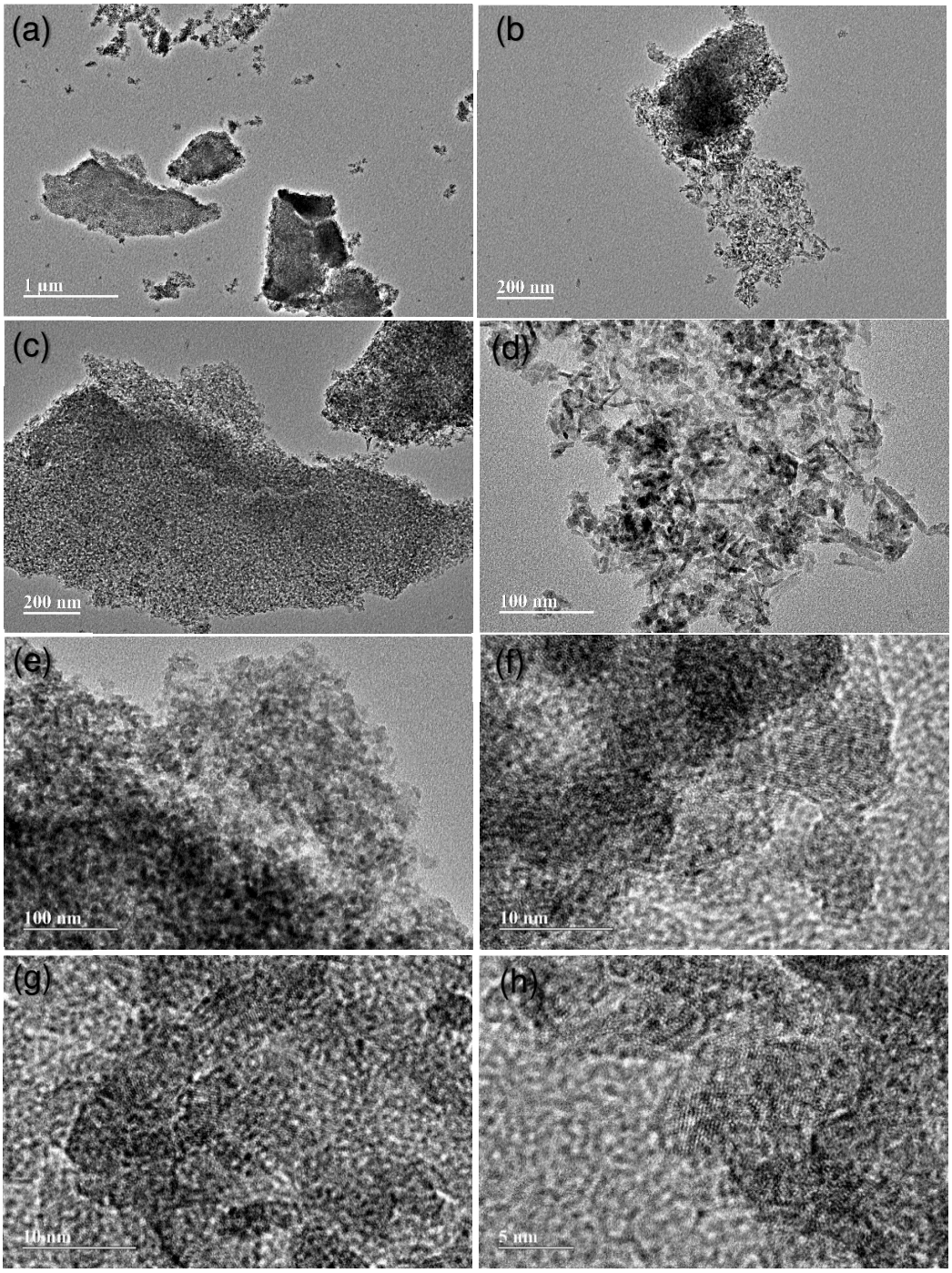


Figura 32: Micrografias por MET e HRTEM do catalisador AIV em diferentes aproximações.

As análises por MET-EDS para o catalisador AlV, Figuras 33 e 34, revelaram uma boa distribuição do vanádio ao longo da alumina.

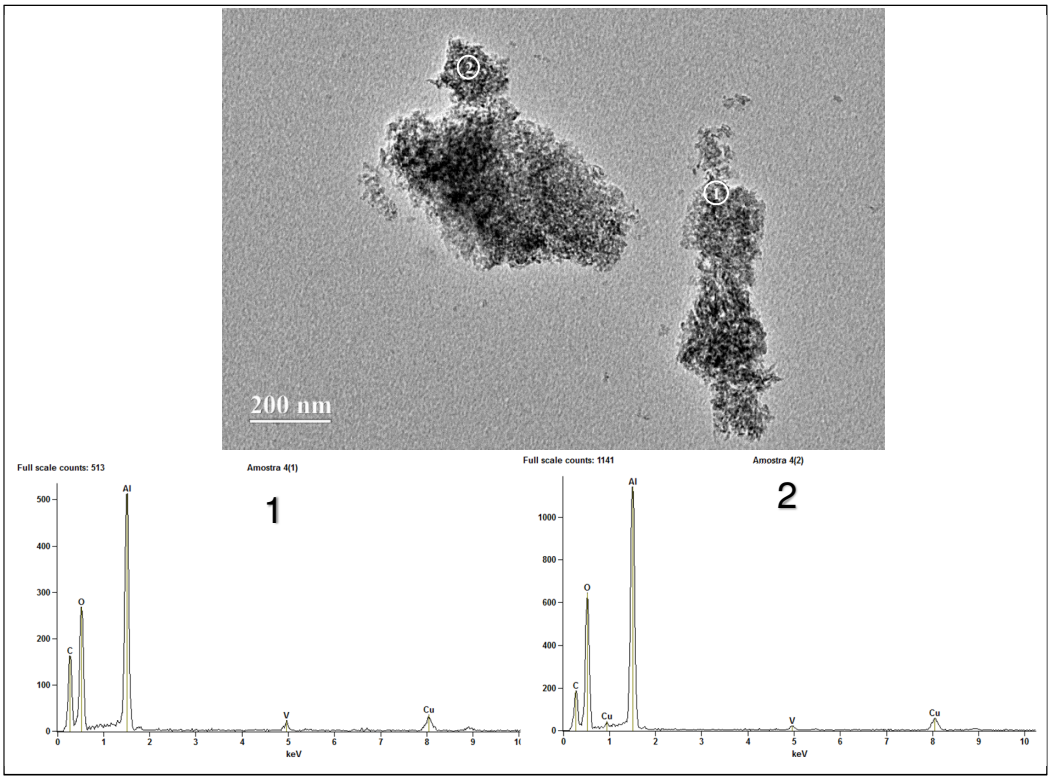


Figura 33: Imagem por MET do catalisador ALV e espectros EDS das áreas circunscritas.

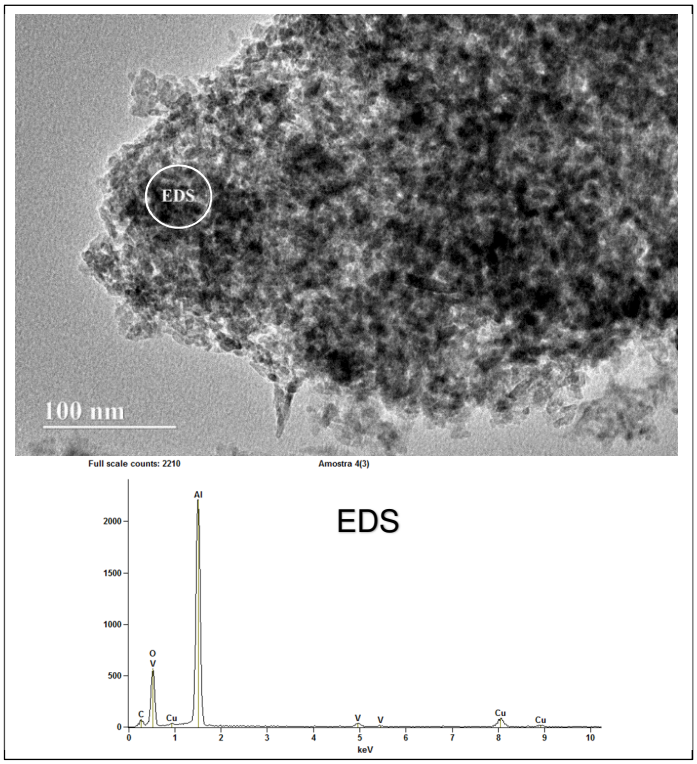


Figura 34: Imagem por MET do catalisador AlV e espectro EDS da área circunscrita.

Na Figura 35, as imagens do catalisador KAl. Observa-se a formação de bastões e agulhas com tamanhos em torno de 1 a 2 µm.

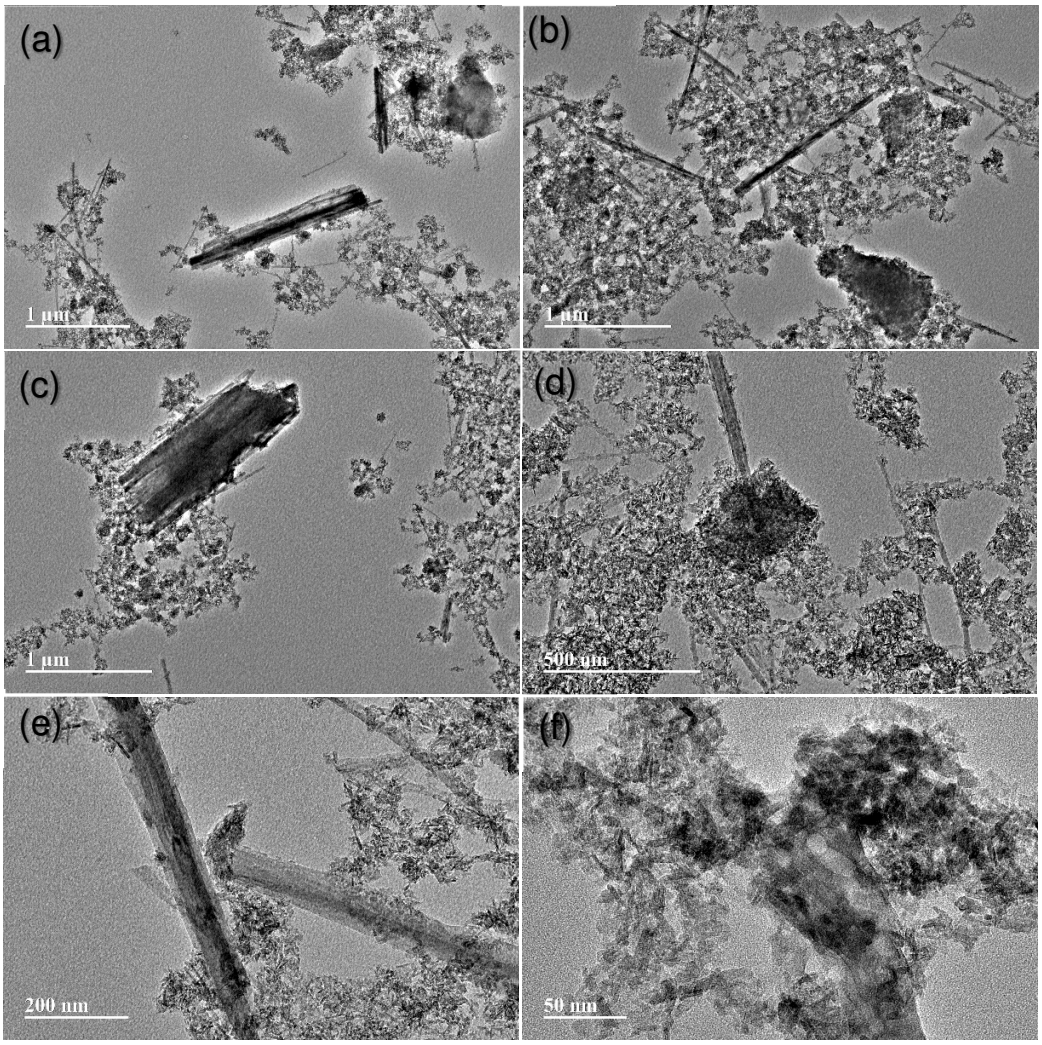


Figura 35: Micrografias por MET do catalisador KAl em diferentes aproximações.

As diferentes regiões do catalisador KAl, formam analisadas por MET-EDS, conforme podem ser observadas nas Figuras 36, 37 e 38 adiante.

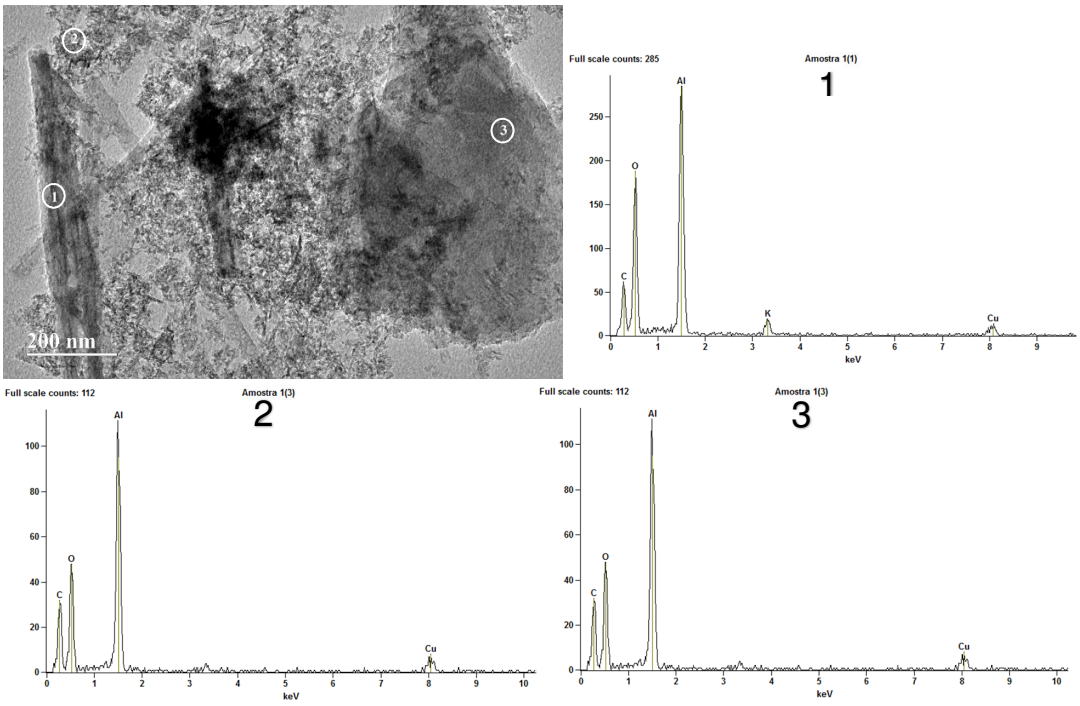


Figura 36: Imagem por MET do catalisador KAl e espectros EDS das áreas circunscritas.

Na Figura 36, o espectro EDS revela uma maior concentração de potássio na região 1, a região 2 e 3 o teor de potássio é menor que 1 % p/p. Em ambas as regiões analisadas, o alumínio é o componente principal. Já na Figura 37, o EDS mostra uma quantidade um pouco maior de potássio nos bastões, região 1, que na região 2. Na Figura 38 observa-se um teor de potássio em relação a alumina um pouco maior para essa região que as demais analisadas até aqui.

As análises de MET-EDS revelam que os bastões apresentam um teor de potássio mais elevado que a fase amorfa, o que justifica o aparecimento da fase KCL no DRX para essa amostra, porém a alumina é o componente principal em ambas as áreas analisadas. Além disso, observa-se que a distribuição de potássio não é tão homogênea observando em uma escala de 200 nm.

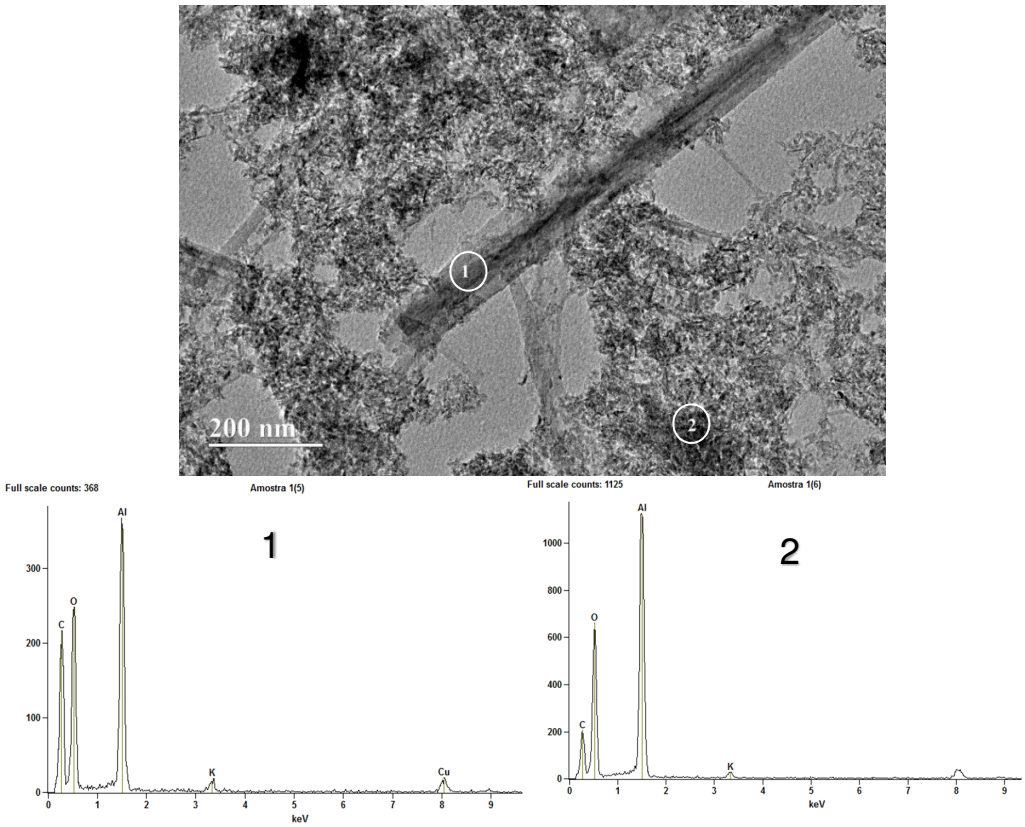


Figura 37: Imagem por MET do catalisador KAl e espectros EDS das áreas circunscritas.

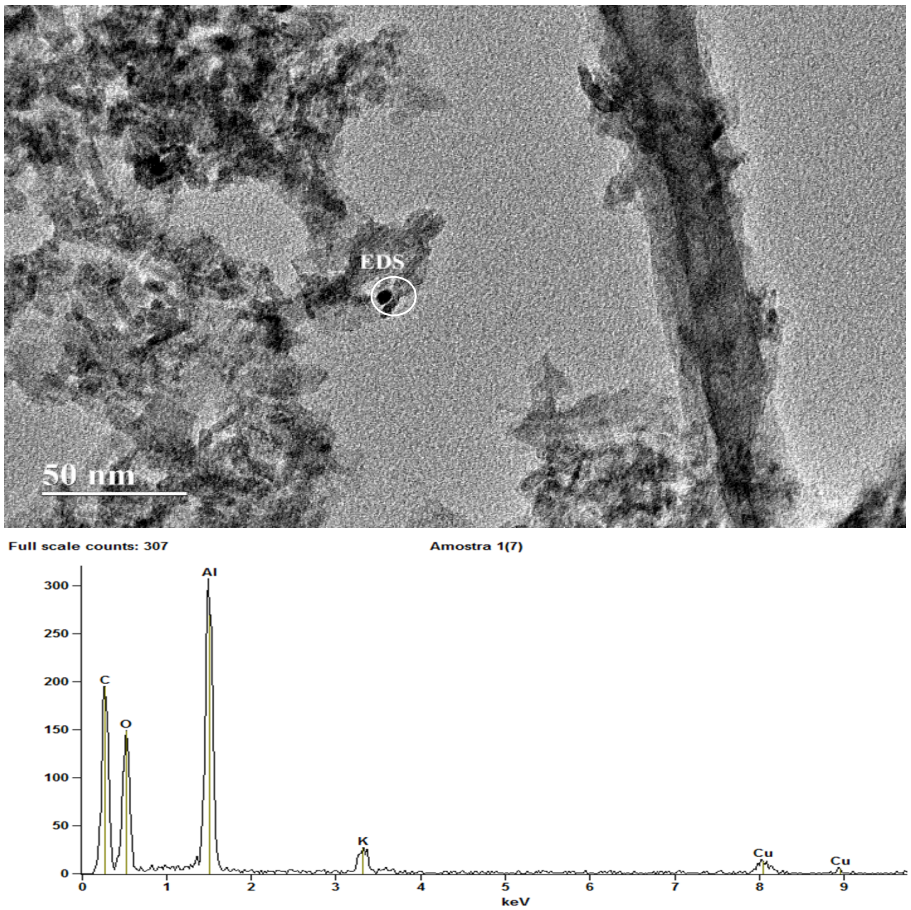


Figura 38: Imagem por MET do catalisador KAl e espectro EDS da área circunscrita.

As imagens de MET para o catalisador KAlV4, Figura 39, confirmam as duas morfologias observadas para o catalisador no MEV. O EDS, na Figura 40, não foi capaz de detectar a presença do vanádio nos bastões. É importante ressaltar que a área analisada por EDS é muito pequena e o teor de vanádio para esse catalisador é abaixo de 1 %, porém a ausência do vanádio em ambos os pontos sugere fortemente que: ou não há vanádio ou a concentração é muito baixa nesta região.

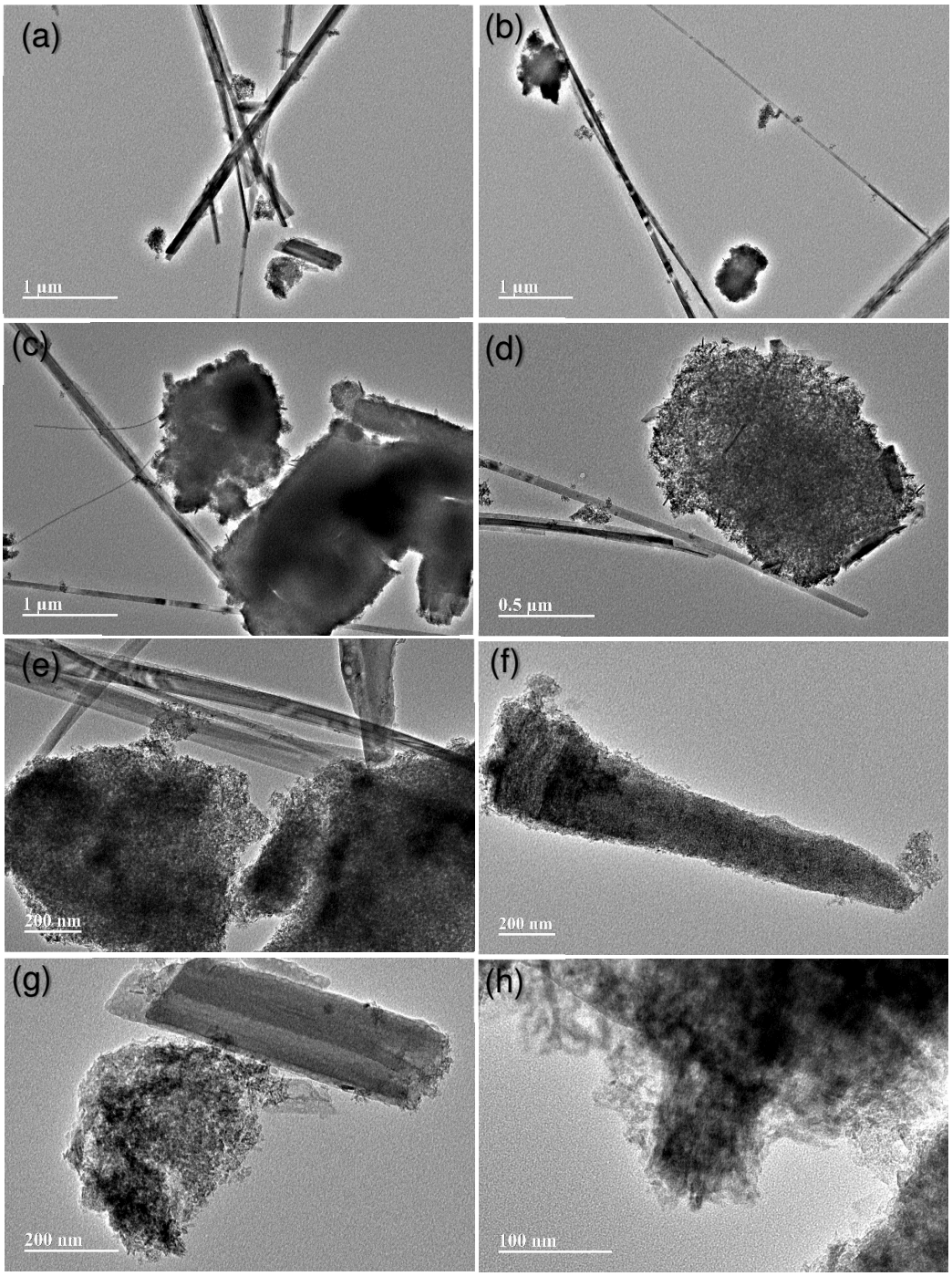


Figura 39: Micrografias por MET do catalisador KAlV4 em diferentes aproximações.

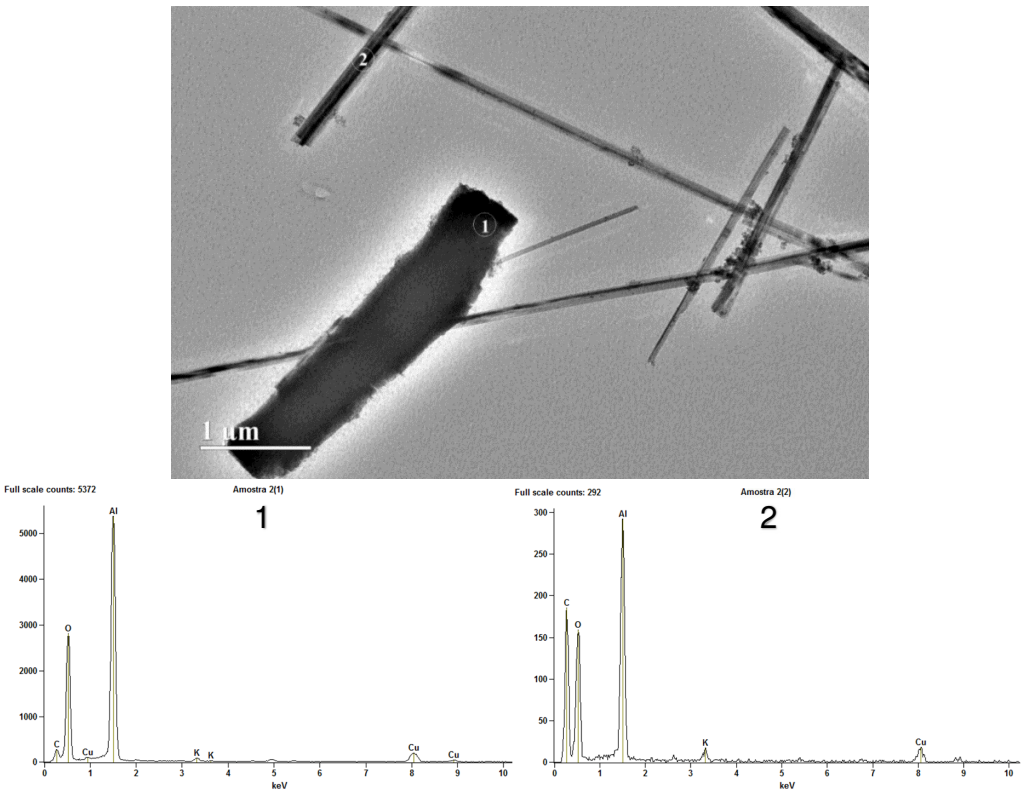


Figura 40: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas.

Na Figura 41, os pontos 1 e 2 apresentaram teores semelhante de K e V. O ponto 3 confirma os resultados da figura anterior, onde não foram observados V sobre esse tipo de morfologia.

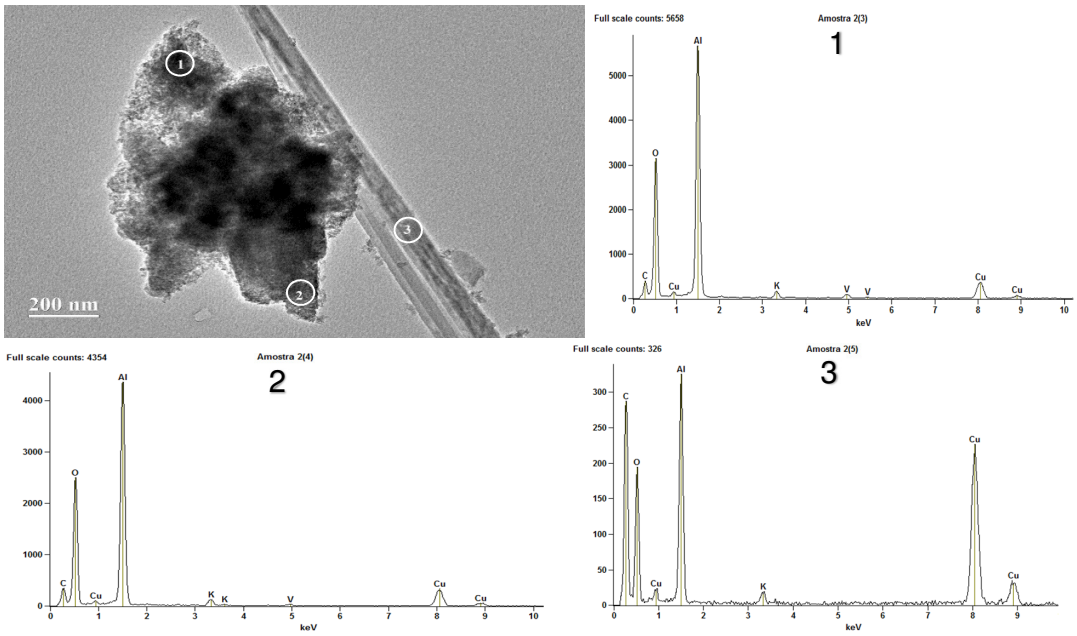


Figura 41: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas.

A Figura 42 confirma os resultados da Figura 41, exceto a detecção do Cl no ponto 3, que sugere que uma fração dessa fase deve ser o KCl, confirmando os resultados obtidos no MEV.

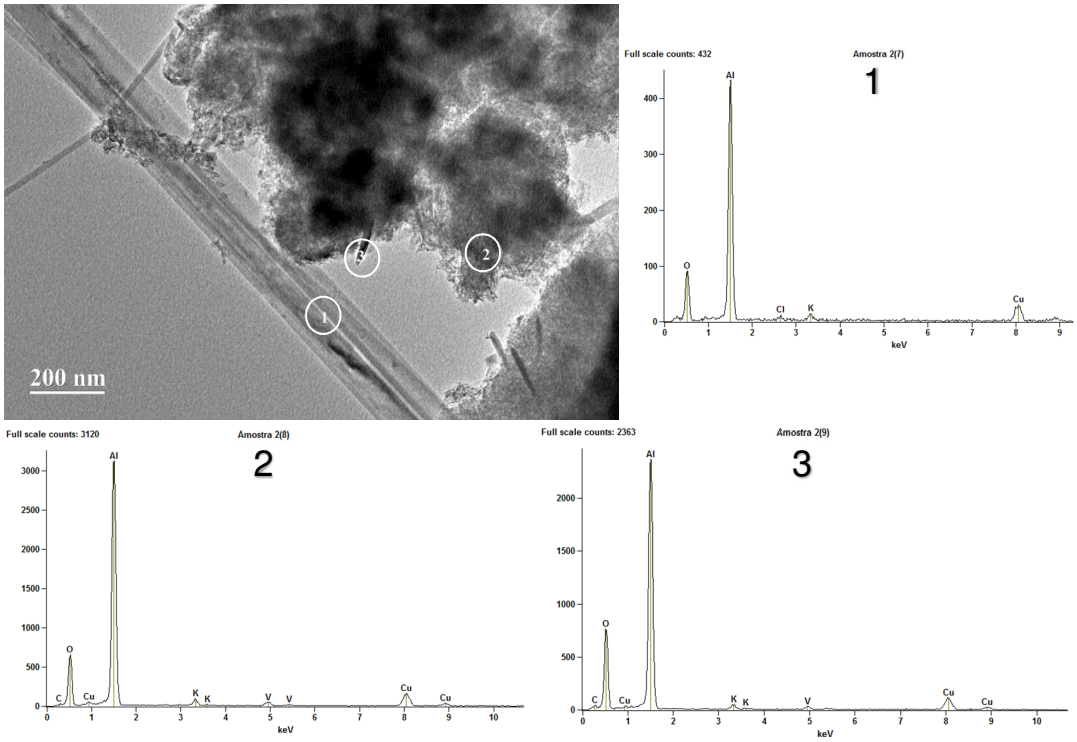


Figura 42: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas.

Na Figura 43 foi investigado a composição da morfologia apresentada na Figura 39 (f). O espectro EDS revelou que essa região é mais rica em potássio e vanádio que as demais analisadas.

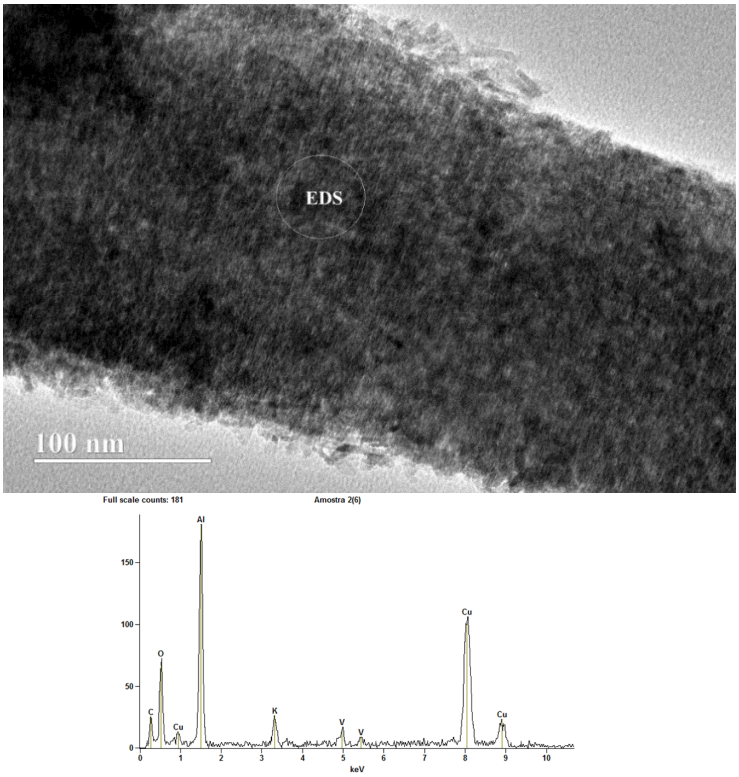


Figura 43: Imagem por MET do catalisador KAlV4 e espectros EDS das áreas circunscritas.

Os resultados de MET-EDS sugerem que, para uma escala de 25 nm, a distribuição do vanádio não é homogênea no catalisador KAlV4. Contudo, não foi possível observar partículas ou agregados de vanádio isolados da matriz, assim como a análise por MEV, que ocorre em uma área mais ampla, não revelou a formação de ilhas.

O catalisador KAlV6 apresenta uma morfologia bastante heterogênea, conforme pode ser visualizado na Figura 44. Observa-se agregados de partículas de tamanhos distintos. Aparentemente, o potássio e o vanádio não formam fases separadas, como observado nos resultados de DRX e MEV.

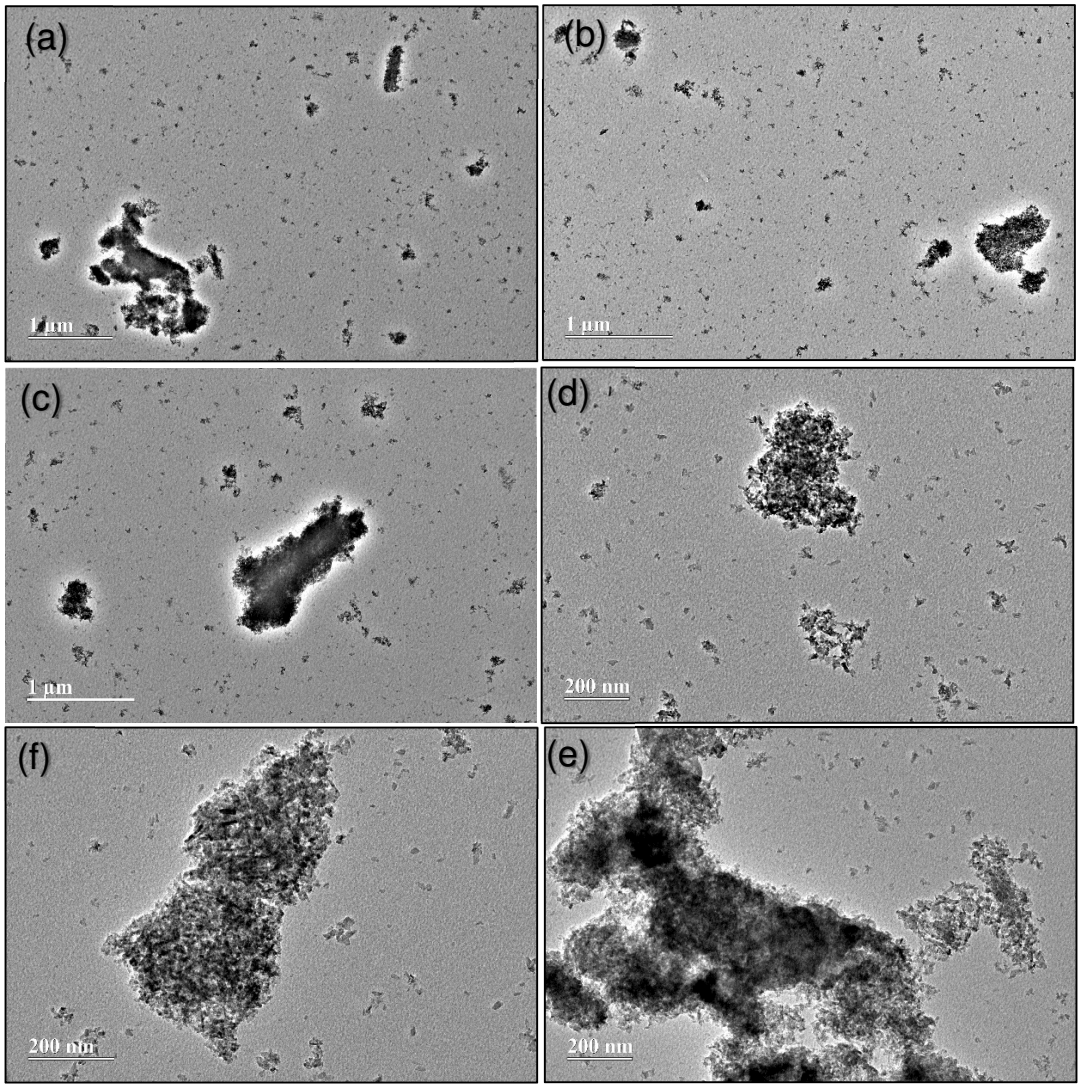


Figura 44: Micrografias por MET do catalisador KAlV6 em diferentes aproximações.

As imagens de HRTEM (Figura 45) revelam que o catalisador KAlV6 apresenta alguns domínios cristalinos e outros amorfos. Isto explica a baixa cristalinidade observada nas análises de DRX.

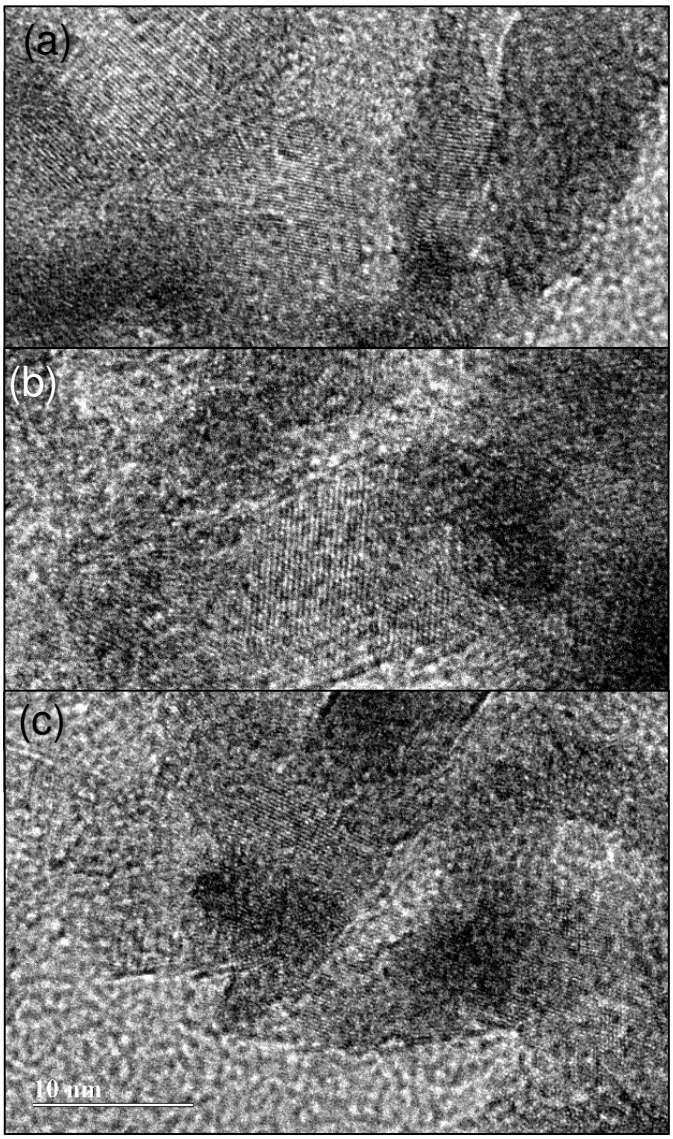


Figura 45: Imagens por HRTEM do catalisador KAlV6

Os espectros de EDS, apresentados na Figura 46, mostram que potássio e o vanádio estão bem distribuídos. Porém o teor de vanádio é superior ao de potássio.

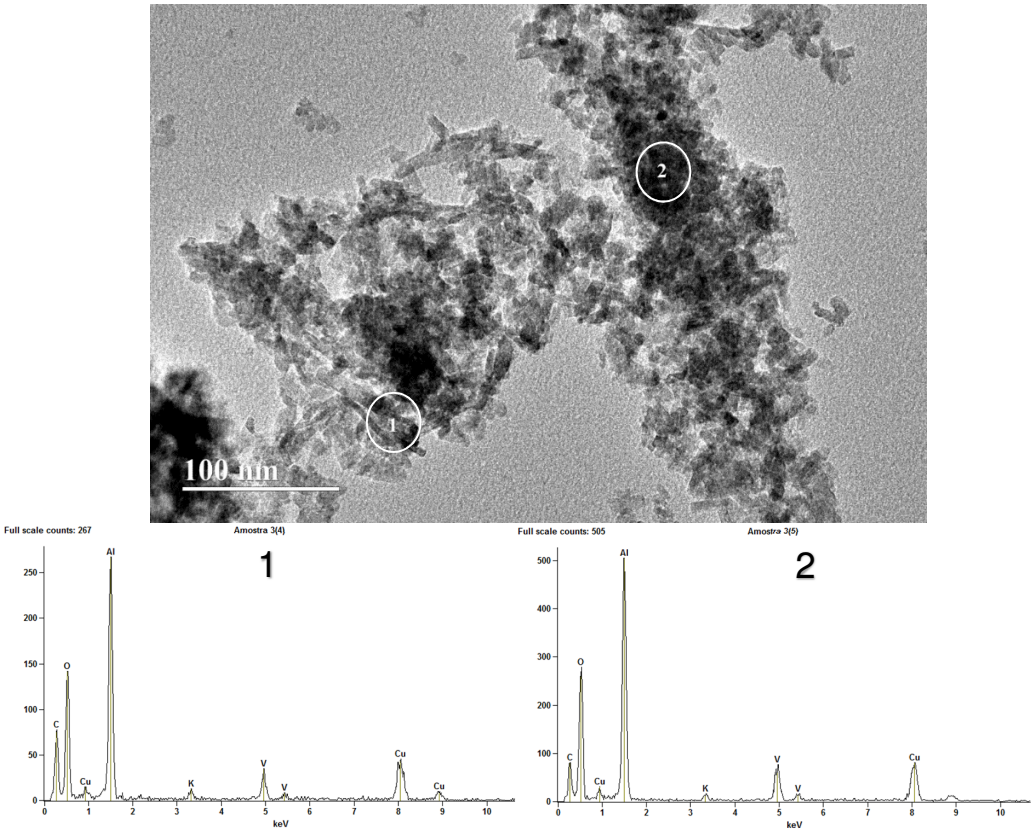


Figura 46: Imagem por MET do catalisador KAlV6 e espectros EDS das áreas circunscritas.

Na Figura 47 o espectro EDS está em concordância com os espectros dá figura anterior. As regiões 1 e 2 da Figura 48 apresentaram um alto teor de vanádio, porém olhando para imagem não é possível identificar uma partícula de vanádio. Os resultados sugerem que o vanádio não está distribuído homogeneamente quando observado numa escala de 100 nm. Este resultado é compatível com o perfil de TPR observado que sugere a formação de espécies aglomeradas de vanádio.

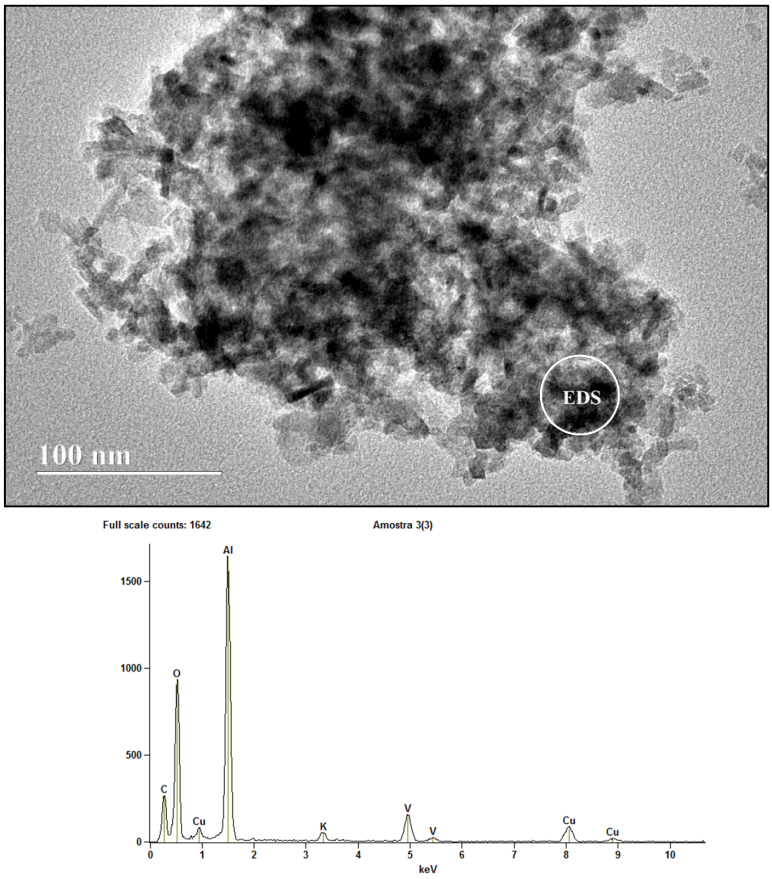


Figura 47: Imagem por MET do catalisador KAIV6 e espectro EDS da área circunscrita.

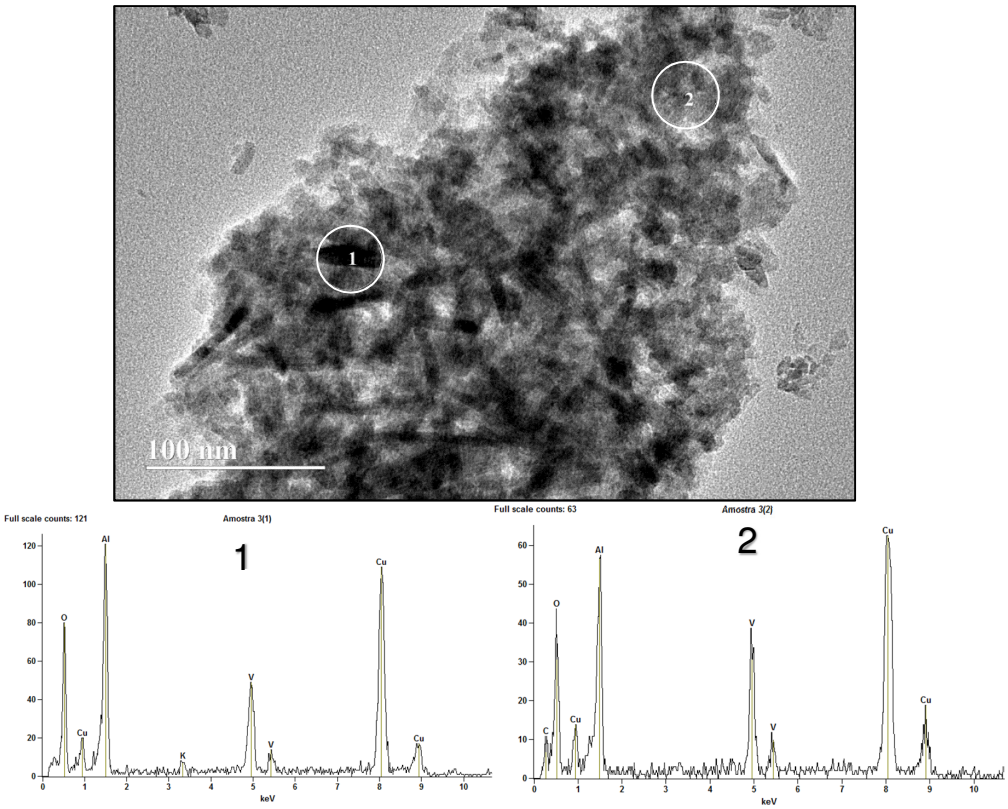


Figura 48: Imagem por MET do catalisador KAlV6 e espectros EDS das áreas circunscritas.

A Figura 49 apresenta as imagens do catalisador KVAl. Há duas morfologias diferentes como: na imagem (a) que se visualiza as nanopartículas da matriz e a imagem (f) que se visualiza um material fundido.

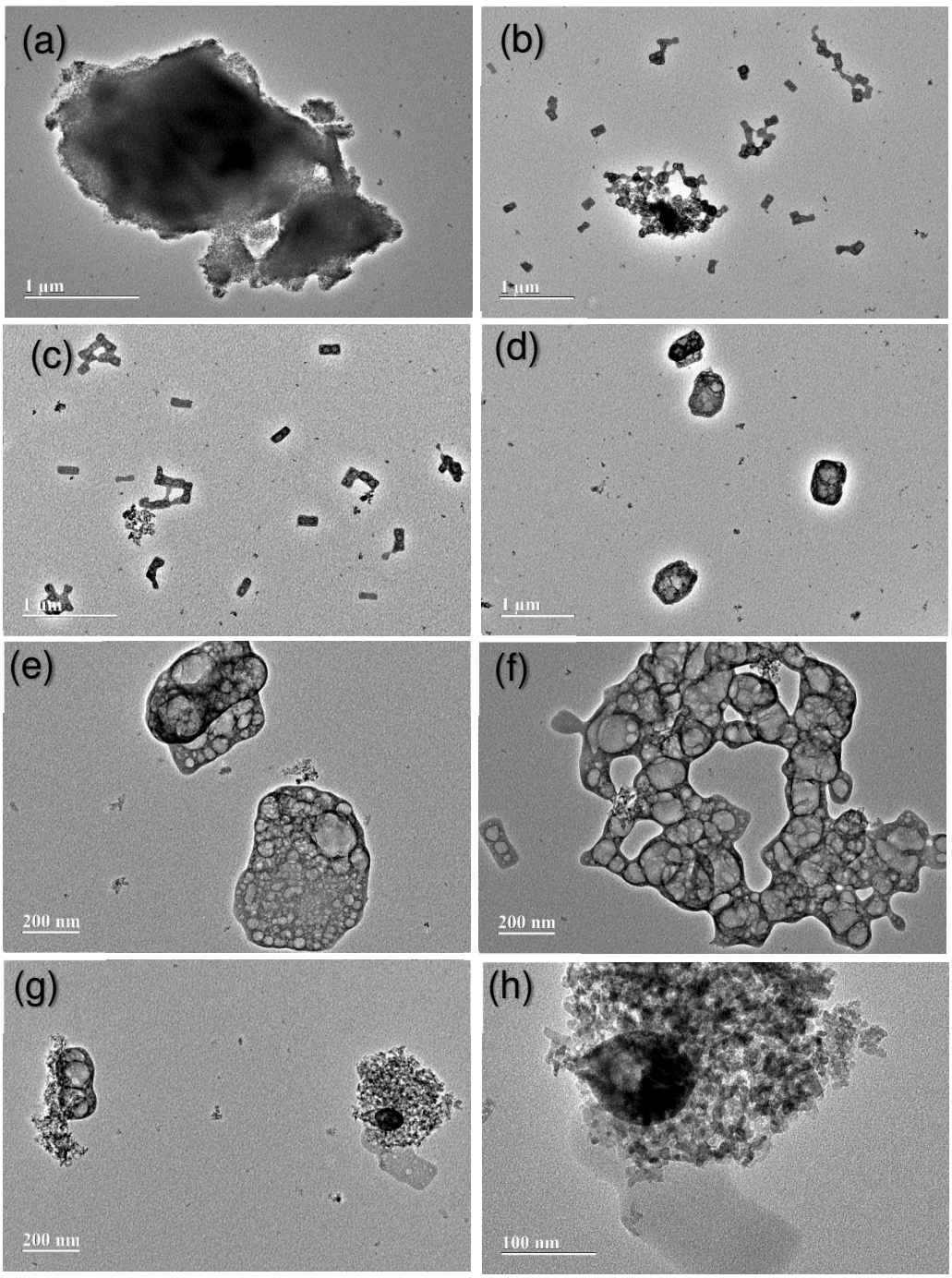


Figura 49: Micrografias por MET do catalisador KAlV6 em diferentes aproximações.

A imagem de alta resolução, Figura 50, observa-se que o KVAl, apesar de ser predominantemente amorfo, possui algumas franjas de difração.

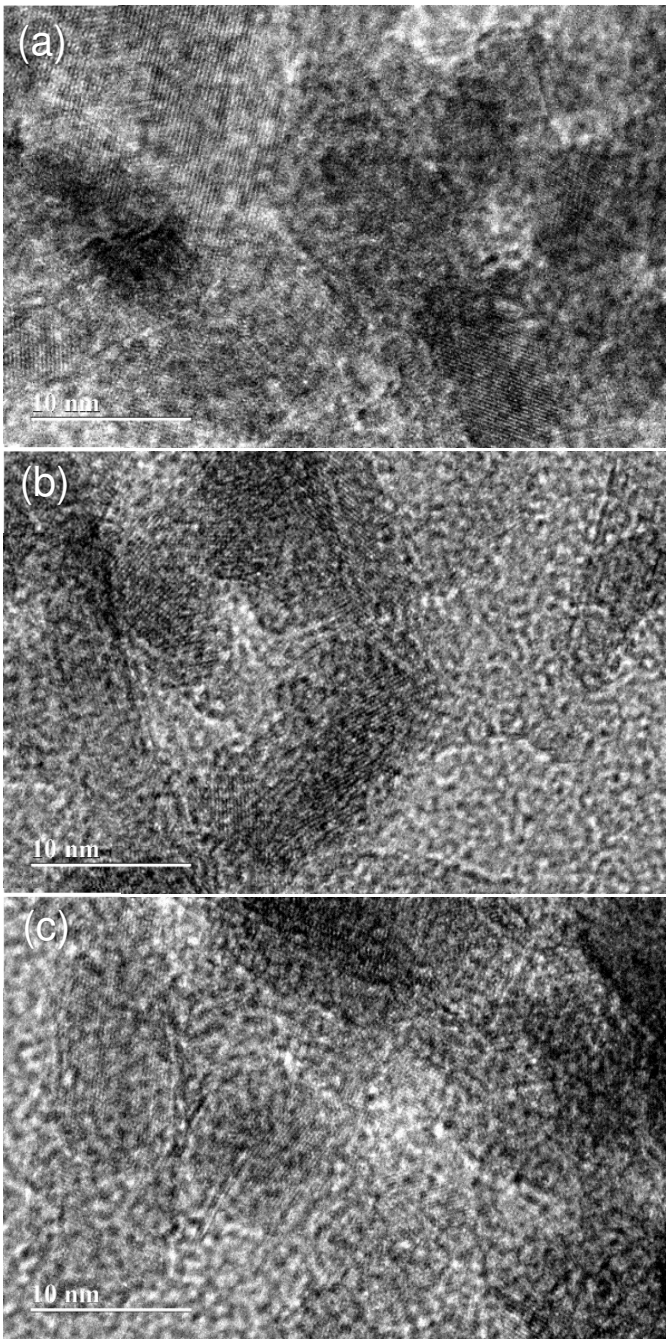


Figura 50: Imagens por HRTEM do catalisador KVAl.

Na Figura 51, o EDS das duas fases relatadas anteriormente. O espectro do ponto 1 da imagem confirma a existência da matriz (Al, K e V). O espectro do ponto 2 revelou uma fase rica em potássio e vanádio, não sendo observada a presença da alumina.

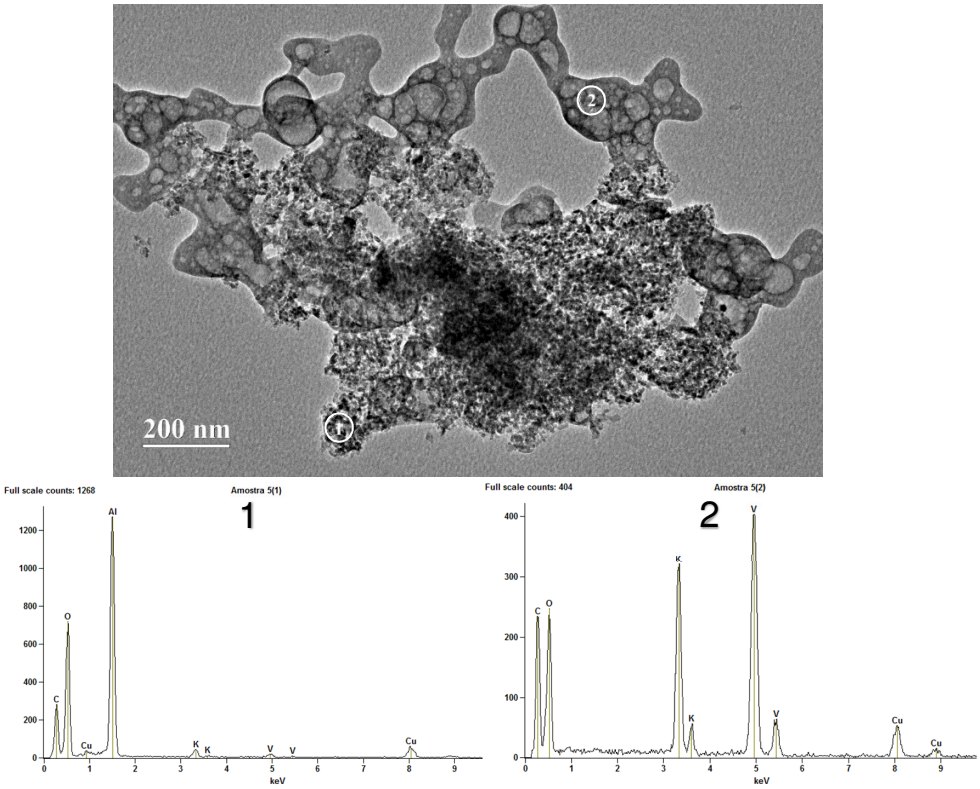


Figura 51: Imagem por MET do catalisador KVAl e espectros EDS das áreas circunscritas.

No espectro da Figura 52, o ponto 1 foi observado uma quantidade de alumina menor que a de potássio e de vanádio. O ponto 2, o espectro confirma a presença da matriz com alumina como componente principal. As imagens revelam que deve ter ocorrido uma sinterização das espécies de potássio e vanádio presentes no catalisador.

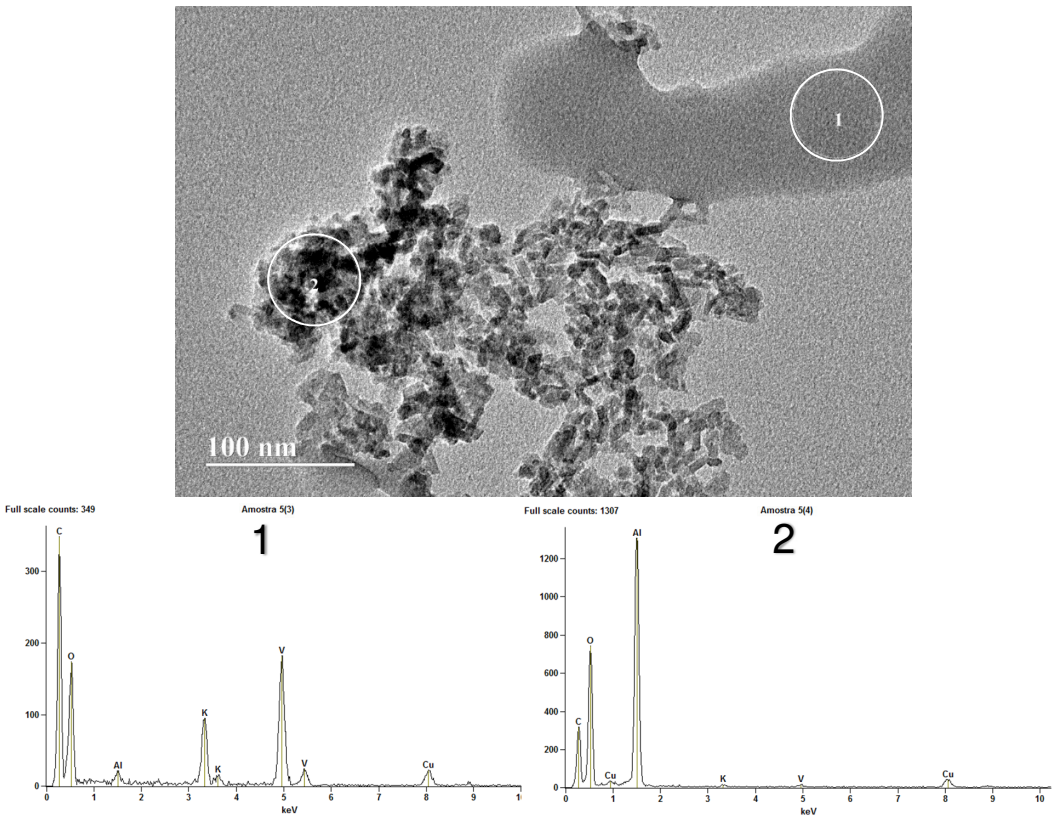


Figura 52: Imagem por MET do catalisador KVAl e espectros EDS das áreas circunscritas.

6.3. Testes DeSOx

6.3.1. Simulando as temperaturas da UFCC

Para avaliação do desempenho dos catalisadores na captura e liberação de enxofre, foram realizados testes $DeSO_x$ em condições de temperaturas similares a UFCC. Obviamente, os testes não irão reproduzir as condições operacionais da UFCC, onde existem distintos hidrocarbonetos, metais contaminantes e diversos mecanismos de reação ocorrendo simultaneamente. Nos experimentos, as variáveis controladas foram: massa, concentração e vazão dos gases oxidantes e redutores, temperatura e tempo de reação. Com o ajuste desses parâmetros, foi possível criar um procedimento robusto de análise, por termogravimetria, para se obter informações coerentes sobre a capacidade de captura e liberação de enxofre dos catalisadores sintetizados.

A Figura 53 compila o efeito do vanádio nas curvas DeSOx. A região I a perda de massa está relacionada com a perda de água por aquecimento. Na Região II ocorre o ganho de peso devido a sulfatação. Na Região III ocorre a perda de peso em consequência da redução do sulfato formado. Já a perda de peso na região IV é uma consequência da redução do sulfato sob aquecimento, isto é, que não reduziu a 575° C.

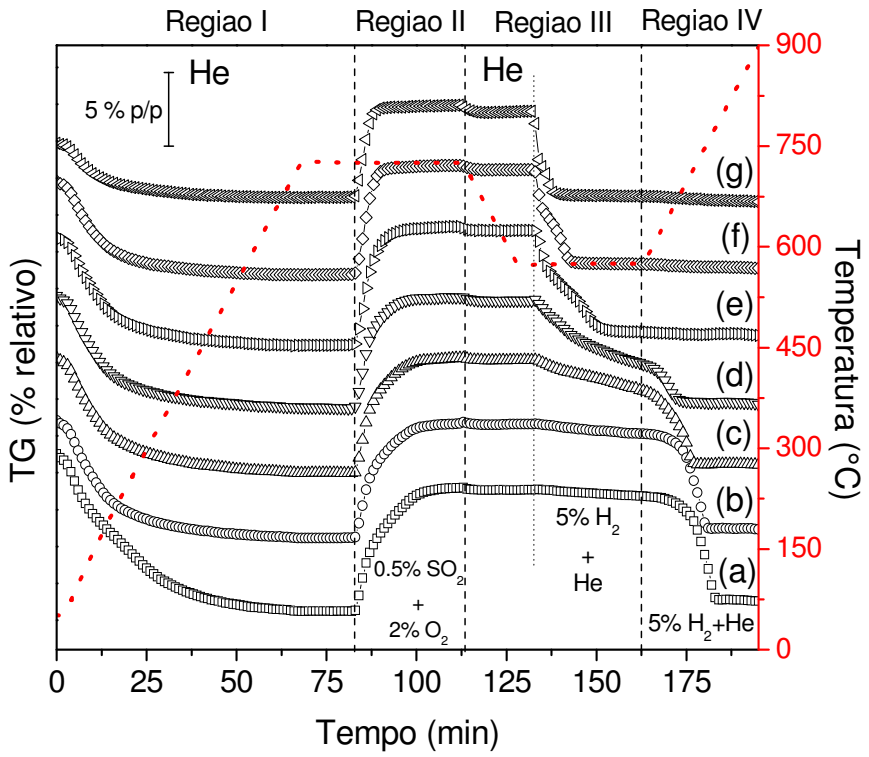


Figura 53: Efeito do teor de vanádio nas curvas termogravimétricas dos catalisadores: (a) KAl; (b) KAlV1; (c) KAlV2; (d) KAlV3; (e) KAlV4; (f) KAlV5 e (g) KAlV6.

As figuras a seguir ilustram curvas de TG de cada catalisador, para os testes simulando as condições da UFCC. Observou-se que o Al, Figura 54, apresentou um pequeno ganho de peso na etapa de sulfatação, e apenas uma pequena parte desse peso foi liberado na etapa de redução. Já o catalisador AlV, Figura 55, obteve um ganho de peso bem inferior ao Al, porém foi capaz de perder todo esse peso na etapa de redução.

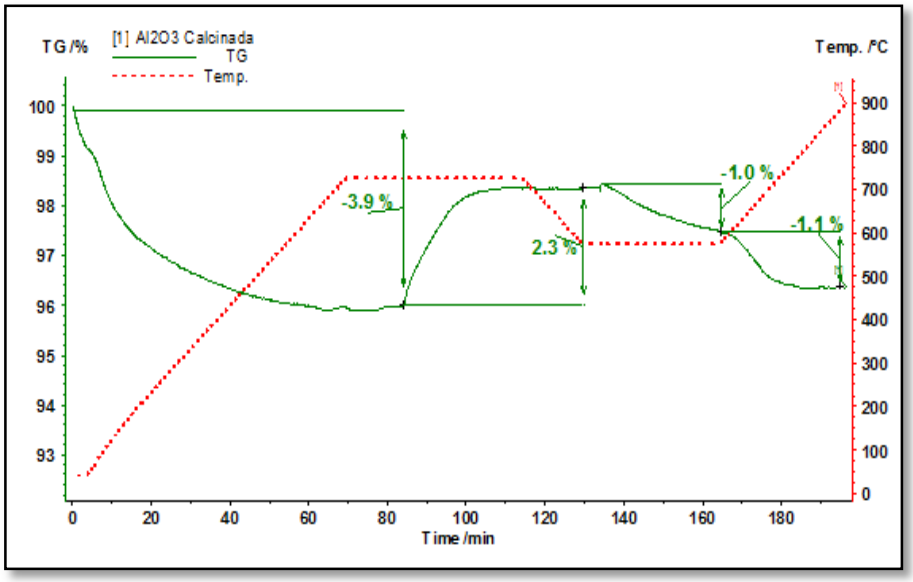


Figura 54: Curva termogravimétrica do catalisador AI.

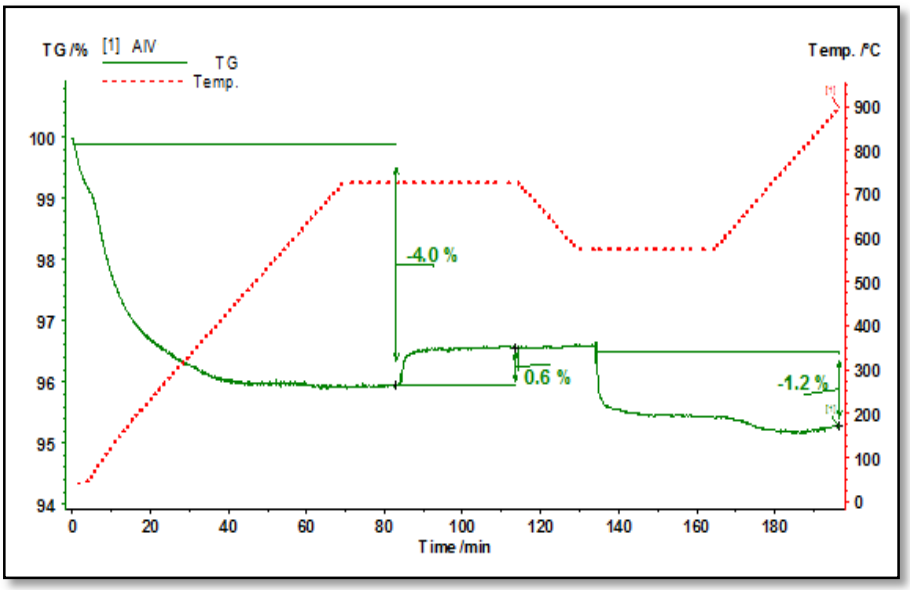


Figura 55: Curva termogravimétrica do catalisador AIV.

O catalisador KVAl, Figura 56, apresentou um ganho superior ao AlV e também foi capaz de perder esse peso na etapa de redução. Já o KAl, Figura 57, apresentou um aumento notável no ganho de peso, em comparação aos anteriores, e praticamente não se observou perda na etapa de redução.

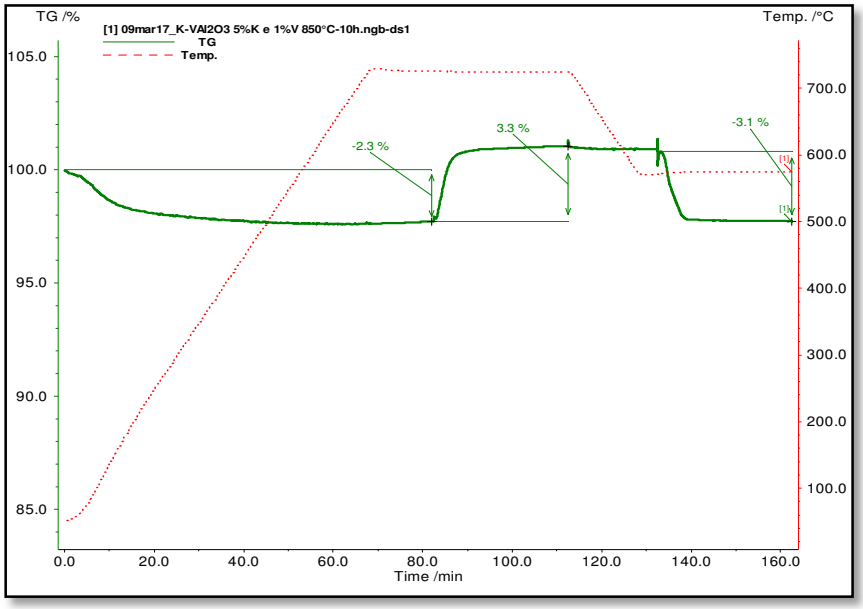


Figura 56: Curva termogravimétrica do catalisador KVAl.

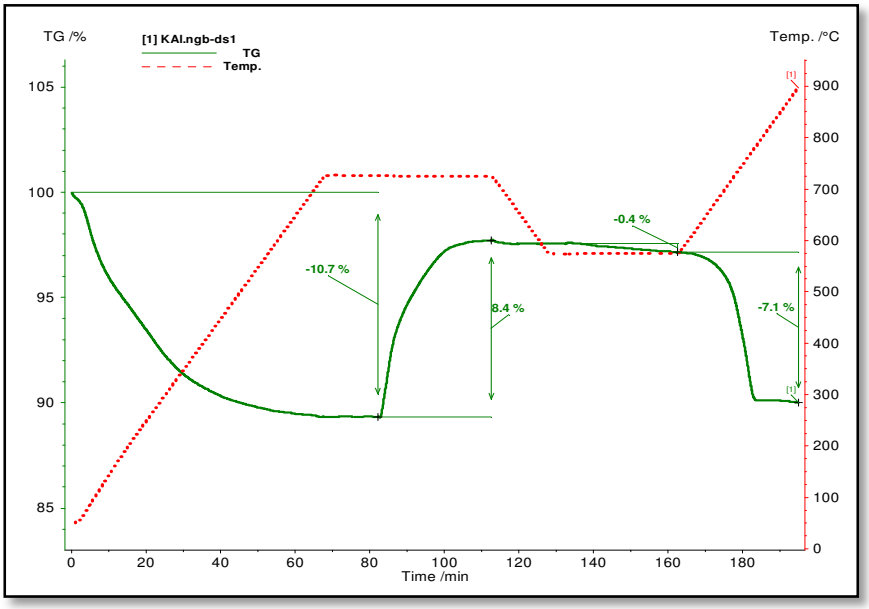


Figura 57: Curva termogravimétrica do catalisador KAl.

Para as Figura 58 a 63, os ganhos de pesos são similares, enquanto que as perdas, na etapa de sulfatação, aumentaram consideravelmente com carregamento de vanádio. Para os catalisadores KAlV4 ao KAlV6, figuras 61 a 63, respectivamente, essa perda próxima de 100 %, isto é, todo o peso ganhado na sulfatação.

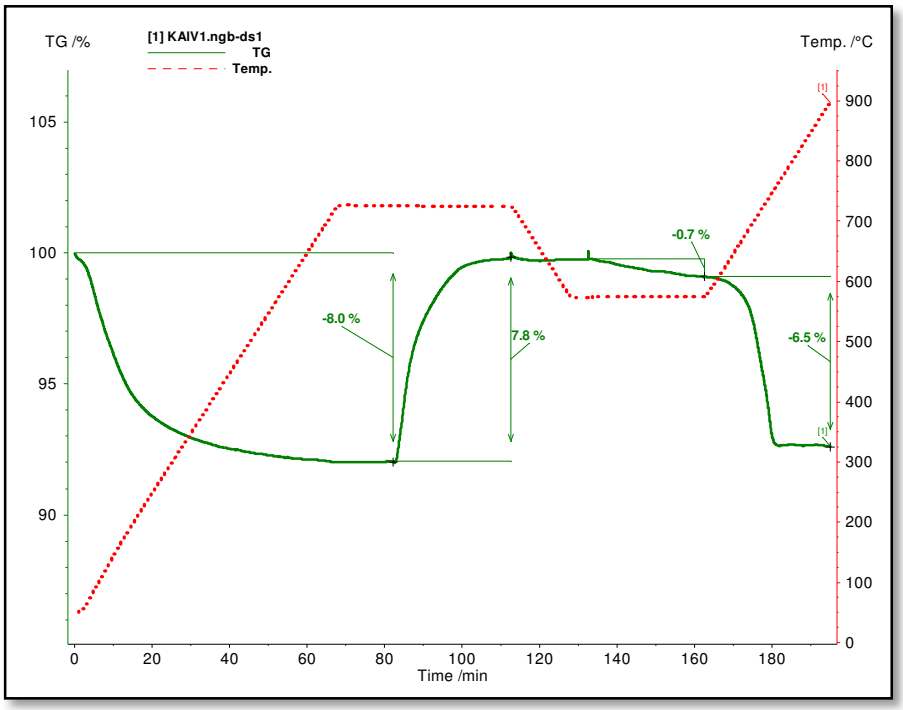


Figura 58: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV1.

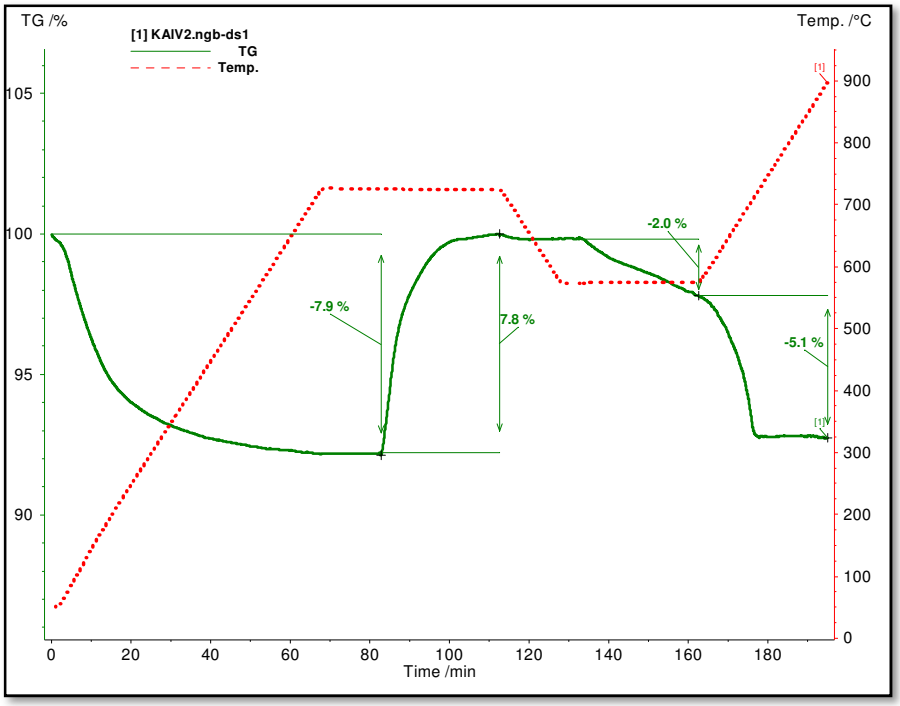


Figura 59: Curva termogravimétrica do catalisador KAIV2.

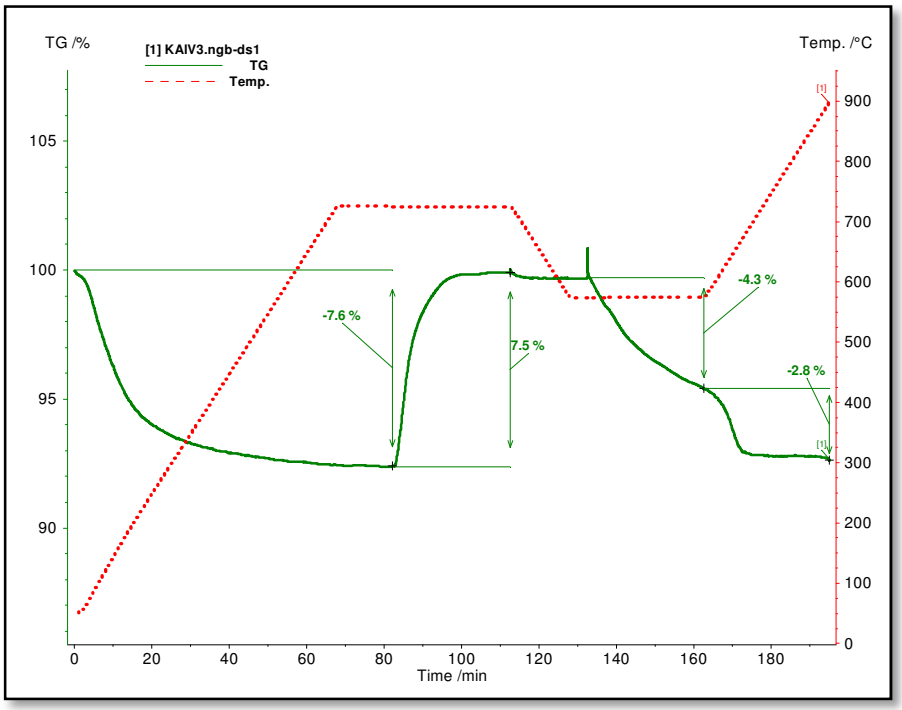


Figura 60: Curva termogravimétrica do catalisador KAIV3.

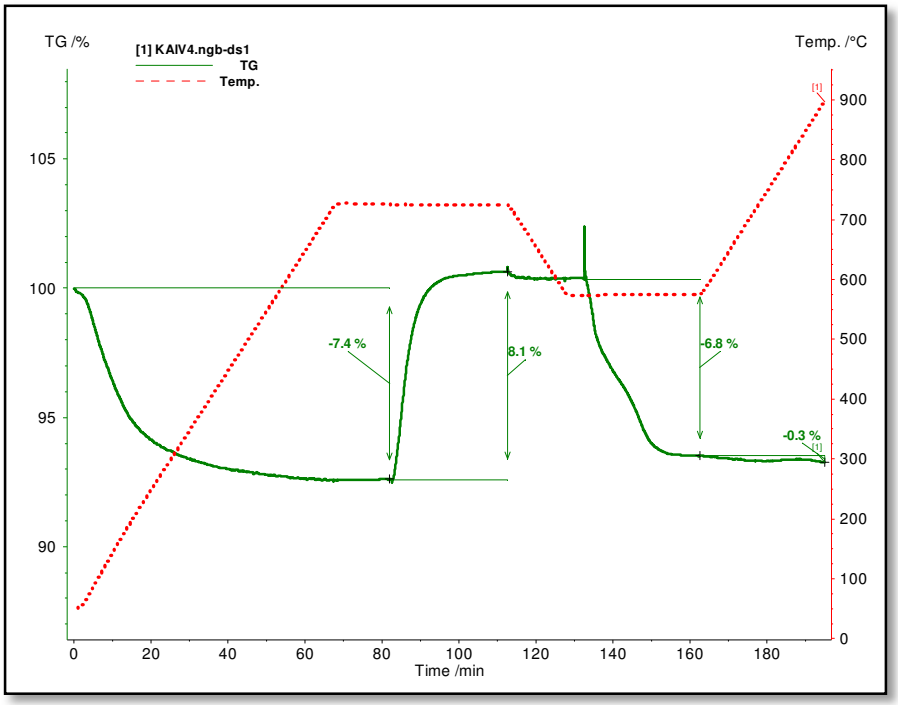


Figura 61: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV4.

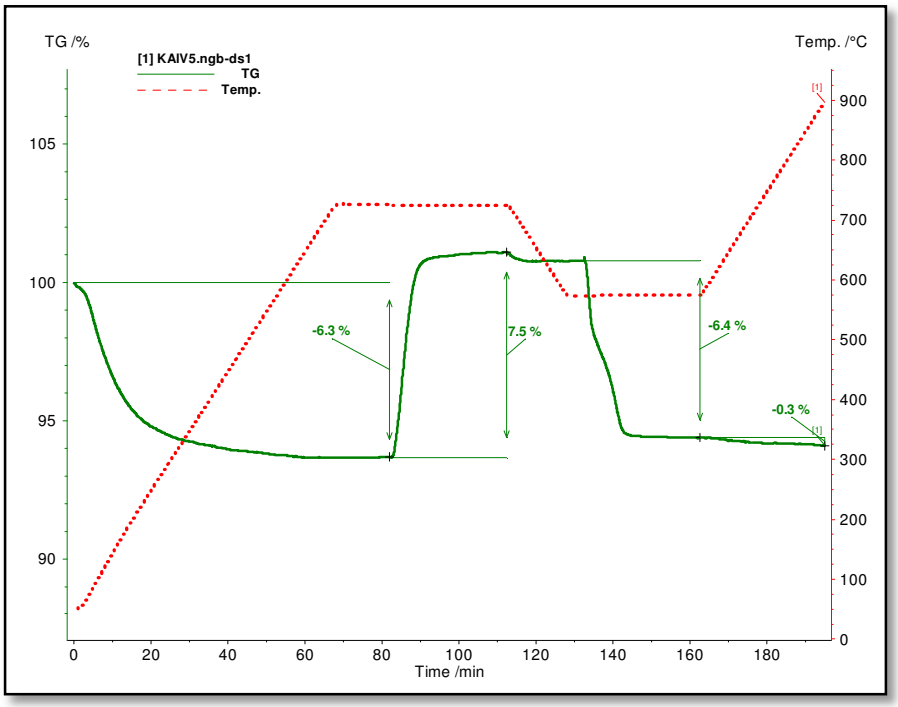


Figura 62: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV5.

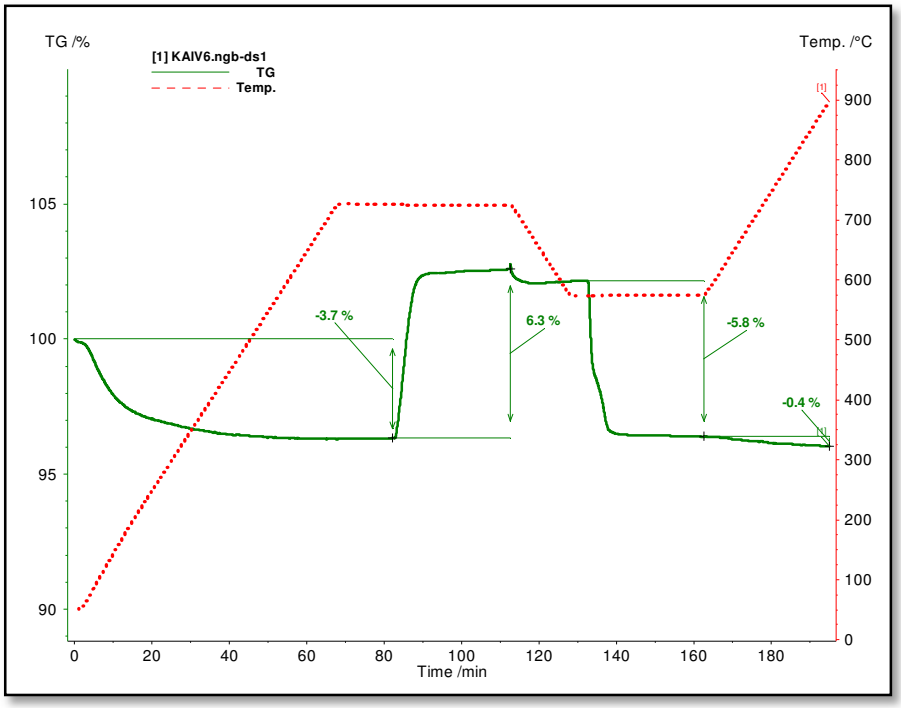


Figura 63: Curva termogravimétrica do catalisador KAlV6.

A Tabela 11 exibe os resultados obtidos nos testes $DeSO_x$ extraídos das curvas TG. Nos dados já estão aplicadas as correções para base seca, isto é, convertendo a massa do catalisador após a perda de água para 100 %. Outros parâmetros corrigidos foram o ganho e a perda de massa, ocasionados pela redução do vanádio, sem a presença do enxofre. Para todos os catalisadores contendo vanádio não foi observado ganho de massa com o fluxo de oxigênio, as perdas de massa observadas foram de 0,1 % p/p para os catalisadores KAlV3, KAlV4, KVAl e de 0,2 % p/p para os catalisadores AlV, KAlV5 e KAlV6, nos demais não foi observada perda de massa com o fluxo de hidrogênio.

A segunda coluna apresenta as saídas de água durante as etapas de aquecimento e isoterma a 725 °C (Região I) para cada catalisador. Na terceira coluna estão apresentados os ganhos em atmosfera de SO_2/O_2, ou seja, as absorções de SO_x durante a isoterma de 725 °C (Região II). A quarta coluna a eficiência em mol de SO_3 capturado por mol de K_2O, o valor entre parênteses está subtraído o ganho de massa referente ao catalisador Al (2,4 % p/p). A quinta coluna apresenta a taxa de ganho de

massa da região II, expressa em percentual de ganho de massa por minuto. A sexta coluna apresenta as perdas de massa em atmosfera de H_2, ou seja, liberação de H_2S e água (redução do sulfato na etapa de absorção) durante a isoterma a 575 °C, que é a temperatura do *riser* (Região III). A sétima coluna apresenta a taxa de perda de massa da Região III, expressa em percentual de perda de massa por minutos, calculada em base seca. Finalmente, a oitava coluna apresenta a eficiência de perda que é cociente da perda sobre o ganho de massa de cada catalisador.

Tabela 11: Avaliação catalítica dos catalisadores $DeSO_x$ utilizando o TGA-MS.

1	2	3	4	5	6	7	8
CAT.	**Perda de H_2O Região I (%)**	**Ganho Região II (% p/p)**	**Eficiência molar (mol de SO_3/mol K_2O)[1]**	**dG/dt (%/min)**	**Perda Região III (%)**	**-dP/dt (%/min)**	**Eficiência de perda (P/G)**
AI	3,9 ±0,1	2,4 ±0,1	-	0,16	1,0 ±0,1	0,02	0,42
AIV	4,0 ±0,1	0,6 ±0,1	-	0,54	0,5 ±0,1	1,31	0,83
KAI	10,7 ±0,1	9.2 ±0,3	1,75 (1,30)	1,09	0,4 ±0,1	0,02	0,04
KVAI	3,2 ±0,9	3,4 ±0,1		1,30	3,3 ±0,1	1,19	0,94
KAIV1	8,3 ±0,2	8,5 ±0,1	1,58 (1,15)	1,03	0,8 ±0,1	0,03	0,09
KAIV2	7,9 ±0,1	8,4 ±0,1	1,61 (1,15)	1,09	2,1 ±0,1	0,10	0,26
KAIV3	7,7 ±0,1	8,1 ±0,1	1,49 (1,05)	1,14	4,7 ±0,1	0,24	0,58
KAIV4	7,4 ±0,1	8,5 ±0,2	1,49 (1,08)	1,17	7,3 ±0,1	0,87	0,84
KAIV5	6,2 ±0,1	7,8 ±0,2	1,47 (1,03)	1,29	6,8 ±0,1	1,24	0,85
KAIV6	3,6 ±0,1	6,4 ±0,1	1,30 (0,81)	1,29	6,0 ±0,1	1,62	0,92

[1] Os valores entre parêntese mostram a eficiência molar calculada desprezando o ganho de peso do catalisador AI.

De acordo com a Tabela 11, na região II, o catalisador AI obteve um ganho de peso de 2,4 %, já o catalisador AIV obteve um ganho de peso de 0,6 % em massa, essa redução sugere que o sítio onde ocorre a adsorção de SO_x deve estar encoberto por vanádio. Em outras palavras, como esta adsorção deve ocorrer nos poros da alumina, a ocupação desse sítio por espécies de vanádio reduziria a atividade dessa alumina em termos de quantidade de absorção. Em contrapartida, o aumento na taxa de ganho (dG/dT), indica que o vanádio está acelerando o processo de captura de enxofre. A

inserção do potássio sobre o AlV, levou a um ganho de peso inferior aos demais da série KAlV. O menor desempenho pode ser atribuído a perda de área, consequência da formação de uma fase de potássio-vanádio fora da matriz.

A adição do potássio sobre a alumina, KAl, levou a um ganho de peso de 9,2 %, o que representa um grande aumento em relação ao Al, sendo notável a contribuição do potássio para a captura de SO_x. Nos catalisadores contendo vanádio, os ganhos foram de 8,5 %, 8,5 %, 8,1 %, 8,7 % e 6,1 % para os catalisadores KAlV1 ao KALV6, respectivamente. Obviamente, pensando em uma utilização industrial, a captura de SO_x absoluta apresentada pelo aditivo é o que interessa. Porém, para comparar a eficiência de captura deve ser levado em conta a quantidade de potássio presente no catalisador, uma vez que a formação do sulfato está diretamente associada ao teor dessa espécie. Para avaliar esse parâmetro, foi calculado a eficiência de captura de mol de SO_3 capturado por mol de K_2O presentes no catalisador. Observa-se que a eficiência molar é maior que 1 (100 %) para todos os catalisadores de potássio. Já na eficiência molar corrigida do ganho de peso referente a alumina, apresentada entre parênteses na coluna 4, observa-se que apenas o catalisador KAlV6 apresentou uma eficiência molar menor que 1. Ou seja, os resultados até aqui indicaram que o melhor desempenho dos catalisadores após incorporação de potássio é coerente com o modelo de adsorção do enxofre sob a forma de sulfato alcalino, tal como proposto na literatura (DUNN; STENGER; WACHS, 1999). Porém, desempenho molar maior que 1 (100 %) para os catalisadores de potássio e alumina, não restringe essa adsorção a formação do sulfato de potássio.

Nota-se também que a eficiência molar segue uma tendência decrescente com o carregamento de vanádio. Entretanto, para baixos teores de vanádio não é de fato assegurada essa diminuição, já para um maior carregamento, o vanádio pode agir bloqueando dos sítios disponíveis para captura de SO_x reduzindo a eficiência.

Outro parâmetro determinante para avaliar a eficiência do aditivo é a taxa de ganho (dG/dT), uma vez que o tempo de reação é curto. Isto é, para atuar como um bom aditivo $DeSO_x$ o catalisador deve ser capaz de capturar o enxofre em um curto espaço de tempo, por tanto, para atuar nesta etapa quanto maior a taxa inicial melhor será o desempenho do aditivo na UFCC. Para o catalisador KAl a taxa de ganho foi de 1,09 %p/p/min. essa

taxa foi aumentada com o aumento do teor de vanádio, sendo de 1,29 %p/p/min e no catalisador KAlV6. Já para o catalisador KVAl, a taxa de ganho foi de 1,30 % p/p Sobretudo, quando se considera o processo cíclico da FCC, e levando em consideração que a regeneração ocorre em torno de 5 a 10 minutos, além de se esperar uma melhoria do ganho de peso e nas taxas de ganho de peso (dG/dt) obtida através da adição de vanádio, deve-se esperar uma melhoria nas taxas de perda de peso, para evitar a desativação por acúmulo de enxofre no aditivo.

De acordo com Tabela 11, os catalisadores com ausência ou com os menores teores de vanádio não foram capazes de perder todo o peso adquirido na sulfatação. Quanto maior o teor de vanádio maior é a eficiência de perda, que é a perda (região II) sobre o ganho de peso (região III). Quanto mais próximo de 1 (100%), indica que o catalisador tem maior facilidade na liberação do sulfato capturado o que evita sua desativação, uma vez que o mesmo é submetido a vários ciclos durante sua vida útil. Como consequência, o catalisador Al obteve uma eficiência de 42 %, largamente maior que o catalisador KAl com uma eficiência de apenas 4 % nessa região.

As taxas de perda também aumentaram com o aumento do teor de vanádio, passando de 0,02 % p/p.min^{-1} no catalisador sem vanádio, KAl, para 1,62 % p/p.min^{-1} no catalisador com maior teor de vanádio, KAlV6. É importante salientar os resultados obtidos nas taxas de perda de peso (-dp/dt), pois é um dos parâmetros mais importante de eficiência, devido ao curto tempo de residência do catalisador que é de 1-3 segundos no tubo de subida mais 1-3 minutos no extrator. Contudo, é importante salientar que o catalisador comercial deve ser produzido sempre com a menor quantidade possível de vanádio, uma vez que é esperado que ocorra um aumento do teor de vanádio, oriundo do óleo, ao longo do funcionamento da FCC.

Os resultados de TG sugerem que os catalisadores sintetizados são adequados para atuarem como aditivos DeSOx nas temperaturas da unidade de FCC. Para efeito comparativo, o catalisador comercial KDSOx® foi avaliado sob as mesmas condições e no mesmo equipamento. Foi obtido um ganho de peso de 44,5 % p/p (região II), com uma perda de peso de apenas 0,2 % p/p e uma eficiência molar de 0,47 mol de SO_3/mol de MgO (considerando o teor de MgO no KDSOx® de 47 % p/p) (SOUZA, ELIANA CARMO DE, 2012).

G. Kim et al, estudaram o efeito do vanádio na redução de espécies de sulfato sobre óxidos mistos de Mg-Al-La (KIM; JUSKELIS, 1996). Foi proposto que o vanádio fornece espécies de hidrogênio ativos (usando propano ou hidrogênio no protocolo $DeSO_x$) para a redução de sulfato. Após diversas adições sobre o óxido misto de Mg-La-Al, o vanádio foi capaz de diminuir em grande parte da temperatura de redução de sulfato. De acordo com os autores, este resultado foi relacionado com a grande quantidade de hidrogênio fornecida para a redução global (sulfato para H_2S e H_2O).

O valor TOF é apresentado contra a quantidade de vanádio na figura. A curva do tipo vulcão sugere que, para uma maior quantidade de vanádio, nem todo o vanádio está disponível para promover a redução do enxofre, em contraste com a quantidade mais baixa de vanádio, o pequeno valor de TOF pode estar relacionado a menos espécies reativas de vanádio ou espécies de vanádio localizadas em alumina que não podem interagir com potássio. Além disso, o teor de vanádio mais elevado no catalisador pode resultar em uma quantidade maior de hidrogênio disponível para a redução do catalisador, isto é, o aumento do hidrogénio disponível para a redução do catalisador pode ser parcialmente compensado pelo bloqueio de potássio pelo vanádio.

As quantidades de espécies reativas também podem ser relacionadas a distribuição heterogênea do vanádio, observadas pelas análises de MET, sobre os catalisadores com maior teor dessa espécie.

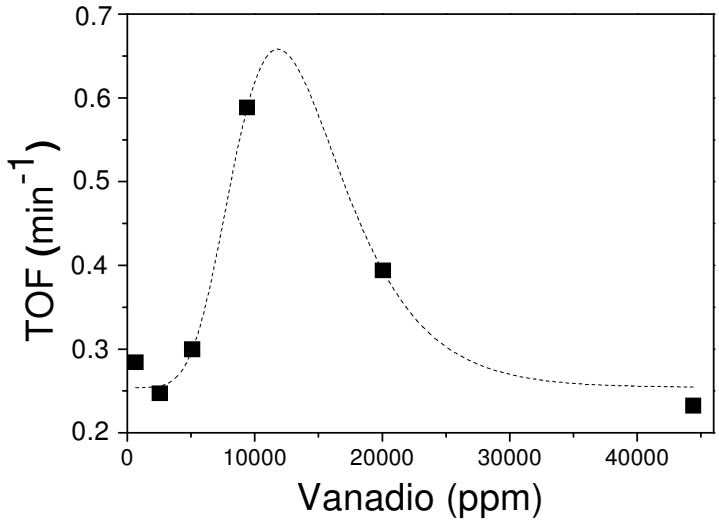


Figura 64: TOF (apresentado por µmol de sulfato reduzido/min.µmol de vanádio) em função do teor de vanádio de vanádio nos catalisadores. A redução do sulfato foi considerada de acordo com a equação: $M_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow M_2O + H_2S + 3H_2O$.

6.3.2. Testes DeSOx de ciclos

Com objetivo de avaliar a desativação dos aditivos ocasionado pela retenção de sulfato no aditivo, os catalisadores foram submetidos a três ciclos de oxidação (captura) e redução (liberação) de enxofre.

A Figura 65 exibe o perfil da curva termogravimétrica para o catalisador KAl, onde se observa perda de desempenho aditivo, a partir do segundo ciclo, devido a acumulação do enxofre.

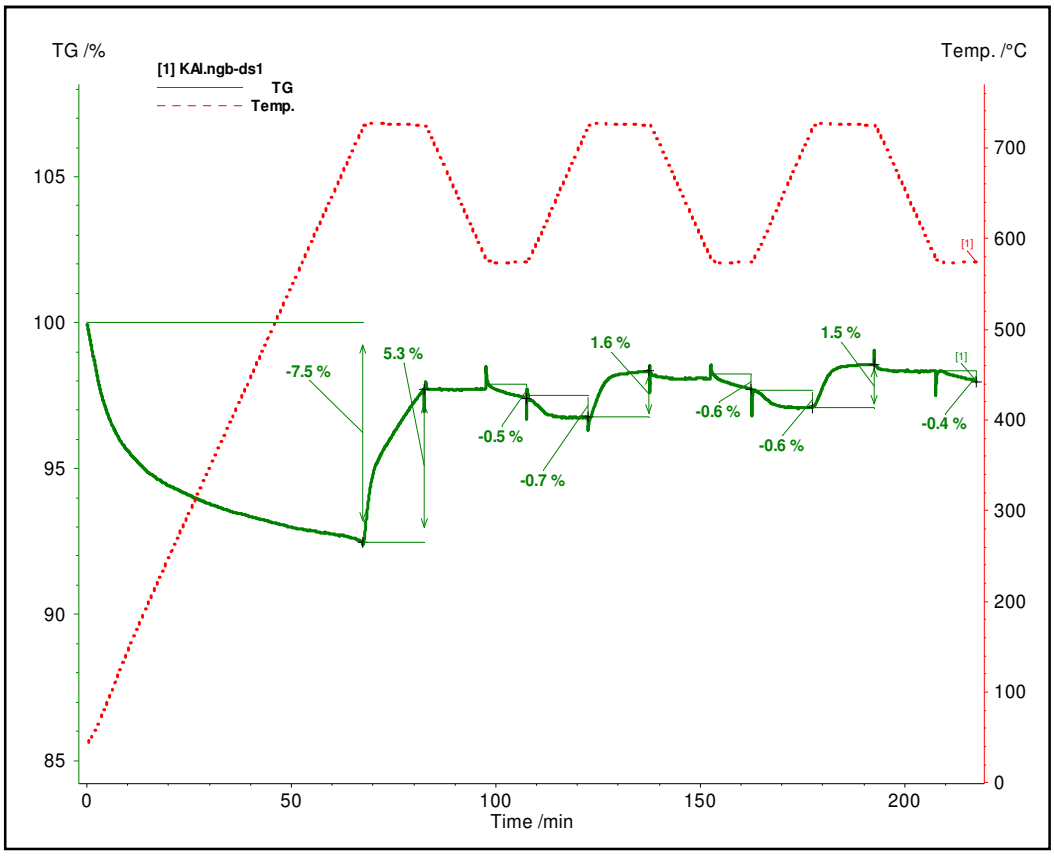


Figura 65: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAl.

Na Figura 66 para o catalisador KAlV1, com menor teor de vanádio, foi observado uma desativação total do aditivo, a partir do segundo ciclo, devido a retenção do enxofre no aditivo. Nota-se ainda, que a adição de uma pequena quantidade de vanádio fez com que o catalisador obtivesse um desempenho ainda pior que na sua ausência.

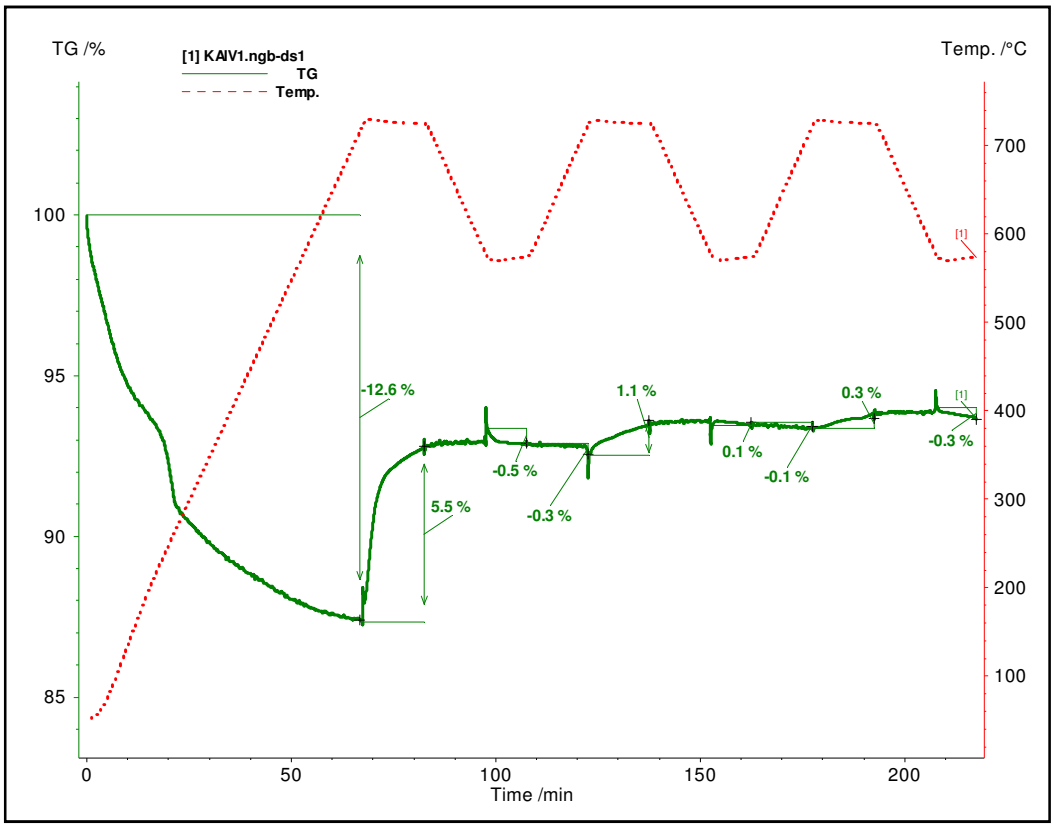


Figura 66: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV1.

Na Figura 67, para o catalisador KAlV3 observou-se claramente a necessidade de uma taxa de perda (dP/dt) elevada, uma vez que ocorrem duas perdas de massa, a primeira é a perda durante isoterma a 575 °C sob fluxo de hidrogênio/hélio por 10 minutos. A segunda perda é referente ao aquecimento de 575 °C até 725 °C. Foi observado uma grande perda de desempenho do catalisador KAlV2 a partir do segundo ciclo.

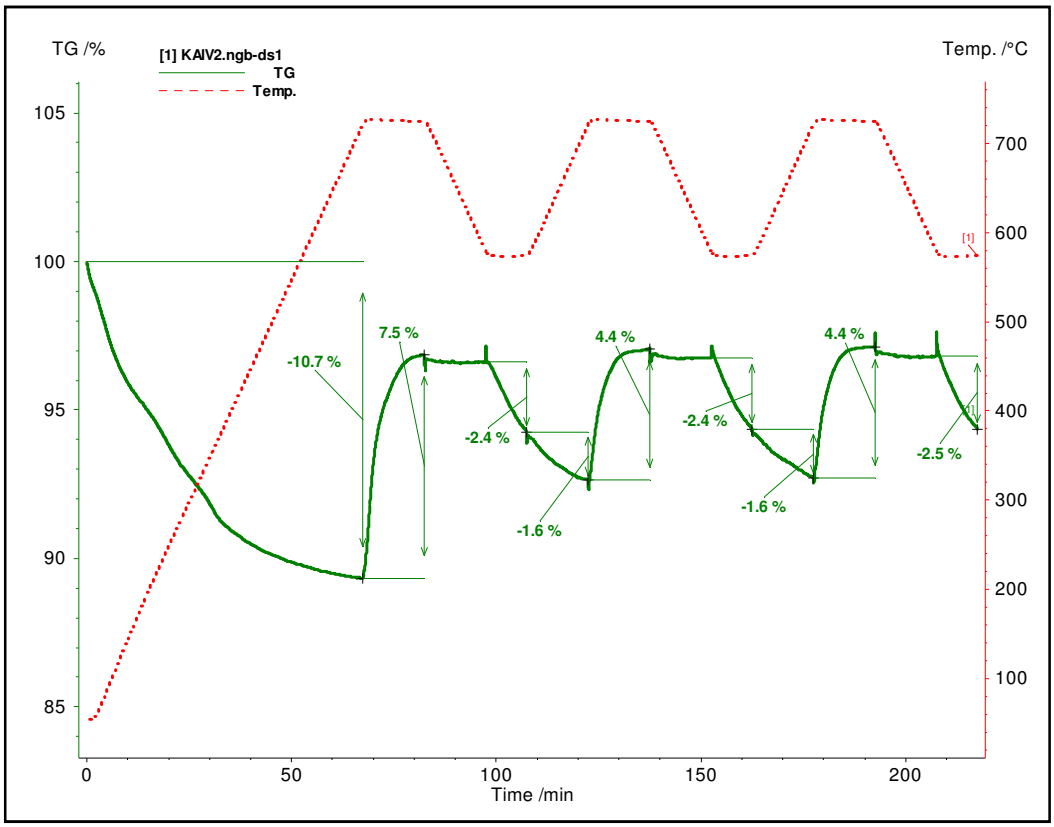


Figura 67: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV2.

Para o catalisador KAlV3 na Figura 68, foi observada uma melhora no desempenho do aditivo, contudo não ocorreu a liberação completa do enxofre nas condições utilizadas.

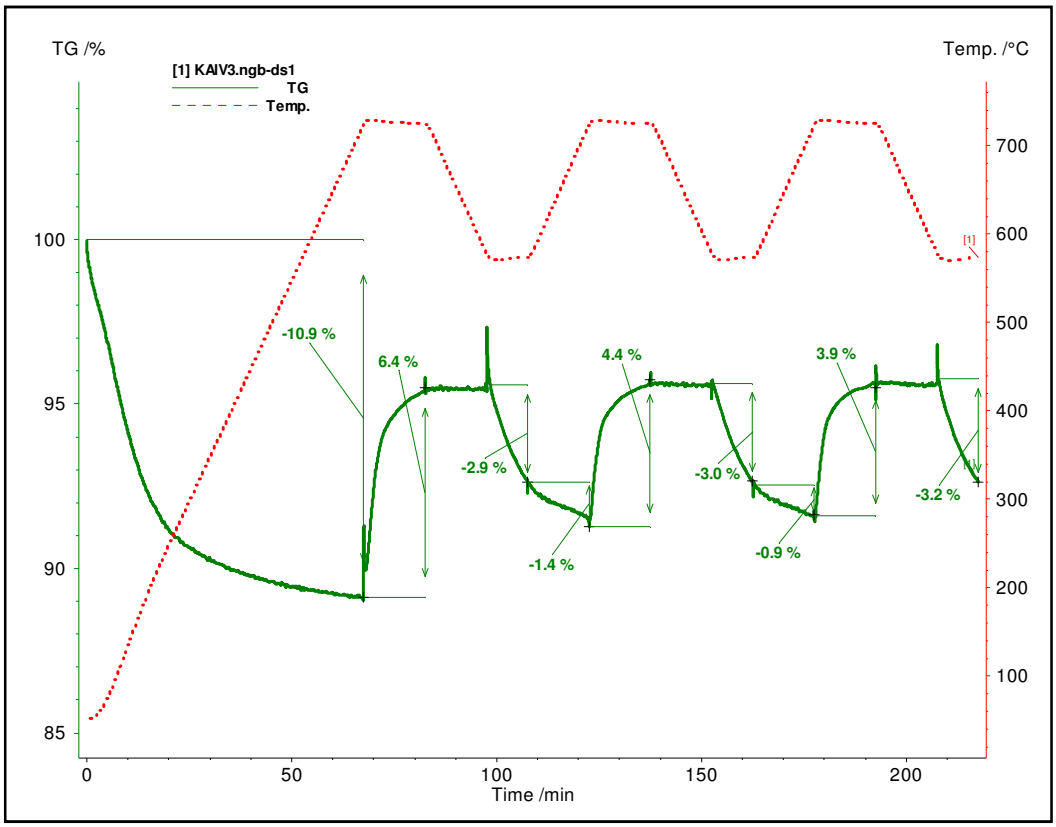


Figura 68: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV3.

Para o catalisador KAlV4 exibido na Figura 69, foi observado um excelente desempenho, apresentando uma eficiência de perda de quase 100 % tempo nas condições de temperatura e tempo analisadas.

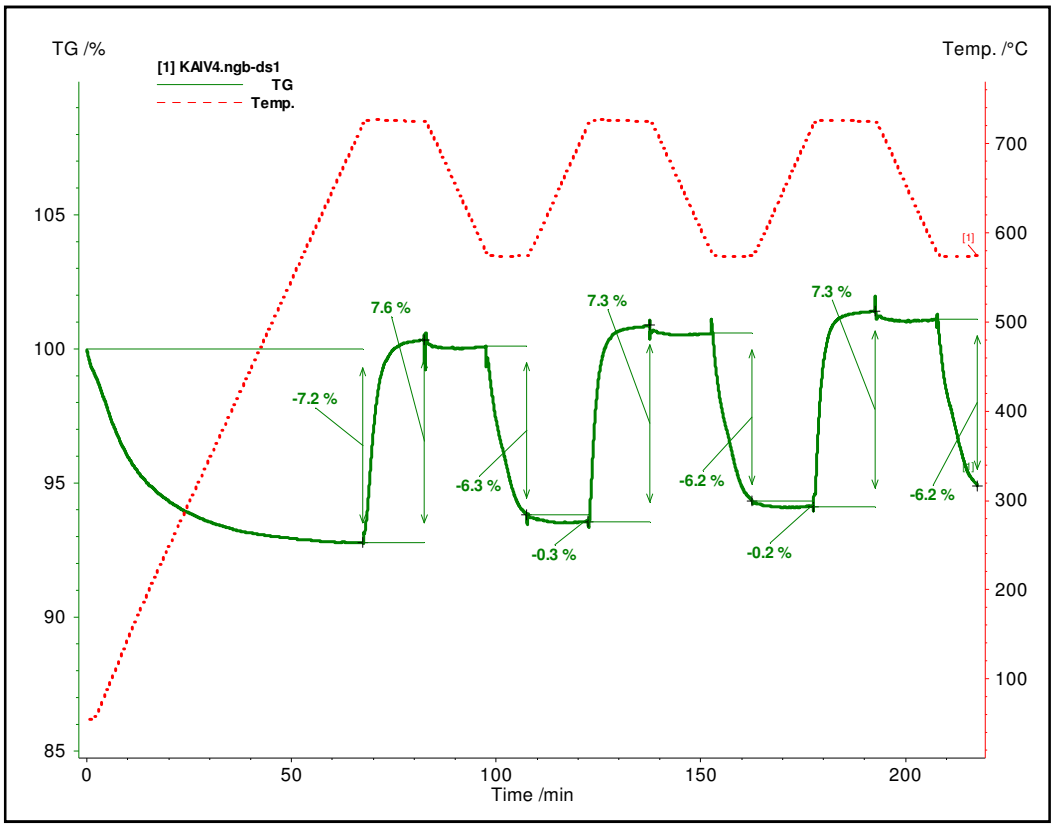


Figura 69: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV4.

Para o catalisador KAlV6, Figura 70, foi observada a completa regeneração do aditivo nas condições do processo.

Observou-se que todas as etapas envolvidas nos experimentos DeSOx foram notavelmente similares (quantidade de ganho de massa e perda e taxas de reação para a formação e redução de sulfato). Estes resultados sugerem que, nas condições experimentais durante esta quantidade limitada de ciclos, as mudanças no catalisador (se ocorreu) não afetaram o comportamento de $DESO_x$. No entanto, é importante ressaltar que um catalisador FCC sofre vários ciclos durante a vida útil.

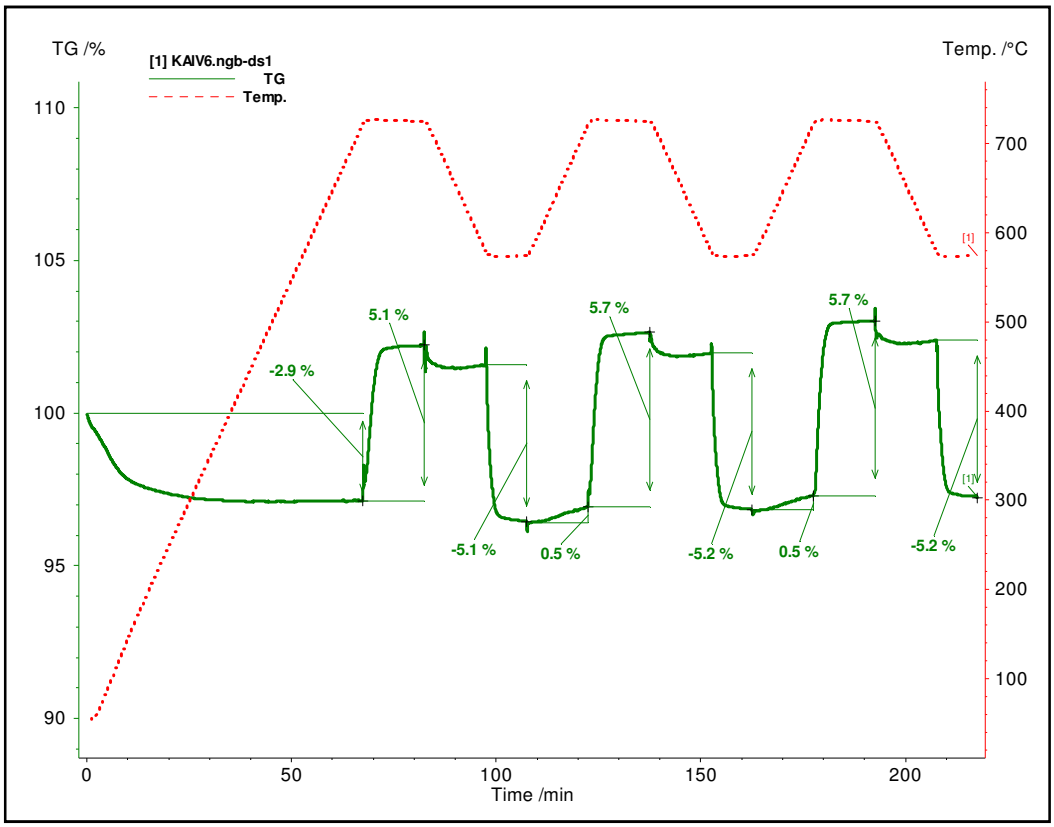


Figura 70: Perfil da curva termogravimétrica do teste de ciclos para o catalisador KAlV6.

Na Tabela 12 estão exibidas as performances dos catalisadores nos testes em ciclos. Os dados de perda de massa são referentes as isotermas, isto é, desprezando as perdas sob efeito térmico. Os catalisadores KAl e KAlV1 sofreram desativação por retenção de enxofre, logo suas taxas de ganho e perda a partir do ciclo II não foram analisadas. Ao ser analisado as taxas de ganho (dG/dp), dos demais catalisadores foi observado que as velocidades se mantêm ao longo dos ciclos, exceto o catalisador KAlV4 que teve suas taxas de ganhos aumentadas de 1,47 %/min no ciclo I para 1,90 %/min nos ciclos II e III. Esses resultados reforçam que a velocidade de formação do sulfato não é diretamente proporcional ao do teor de vanádio (dentro da faixa estudada), porém a presença do vanádio ocasiona um aumento significativo nessa taxa que pode ser atribuído ao tipo de espécie ou a localização do vanádio no catalisador.

Observa-se que todos os catalisadores obtiveram melhoras em suas performances de liberação de sulfato. Apesar da taxa de perda ter se mantido praticamente constante,

ocorreu um aumento na eficiência (P/G) ao longo dos ciclos. Por conseguinte, sob as condições experimentais e durante o montante de ciclos realizados, catalisadores com teores de vanádio próximos a 1 % ou superiores não sofreram desativação, ou seja, os ciclos de oxidação e redução não afetaram o comportamento $DeSO_x$ para esses catalisadores.

Tabela 12: Resultados dos testes DeSOx em ciclos, normalizados em base seca.

Catalisador	Ganho (%p/p)	dG/ dt (%/min)	Perda (%p/p)	-dP/ dt (%/min)	(Perda /Ganho)
		I ciclo			
KAI	5,7	0,82	0,5	-	0,09
KAIV1	6,9	1,00	-	-	-
KAIV2	8,4	1,33	2,7	0,28	0,32
KAIV3	7,2	1,10	3,3	0,34	0,45
KAIV4	8,2	1,47	6,8	0,96	0,83
KAIV6	5,3	1,48	5,3	1,98	1
		II ciclo			
KAI	1,7	-	0,6	-	0,35
KAIV1	1,25	-	-	-	-
KAIV2	4,9	0,94	2,7	0,30	0,55
KAIV3	4,9	1,14	3,4	0,36	0,69
KAIV4	7,9	1,90	6,7	0,87	0,85
KAIV6	5,9	1,53	5,4	1,93	0,92
		III ciclo			
KAI	1,6	-	0,4	-	0,25
KAIV1	0,3	-	-	-	-
KAIV2	4,9	0,90	2,8	0,31	0,57
KAIV3	4,4	1,17	3,6	0,38	0,82
KAIV4	7,9	1,90	6,7	0,92	0,85
KAIV6	5,9	1,55	5,4	1,94	0,92

6.3.3. Teste de perda de peso sob aquecimento

Neste estudo os catalisadores foram submetidos ao mesmo protocolo de sulfatação, exceto na etapa de redução (região III) que foi realizada sob aquecimento partindo de 200 °C a 1000 °C para se obter a temperatura inicial de redução de cada um dos catalisadores. Essa temperatura, chamada de *onset*, foi obtida pela interseção prolongamento da linha base com o prolongamento do ramo do pico da derivada. As Figura 71 a 77 exibem os perfis das curvas de TGA na etapa de aquecimento e a determinação da temperatura de *onset* para os catalisadores KAl, KAlV1 ao KAlV6, respectivamente. Nas curvas derivadas, DTG, os picos indicam o instante em que a velocidade de decomposição é máxima. Os perfis das curvas DTG, com vários máximos sobrepostos, indicam que a decomposição ocorre em várias etapas ou estágios.

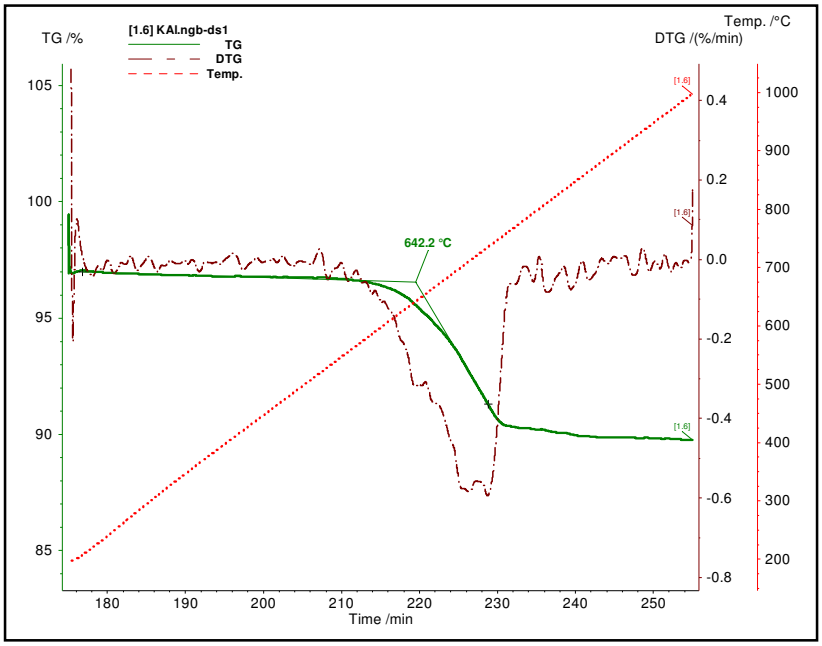


Figura 71: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAl.

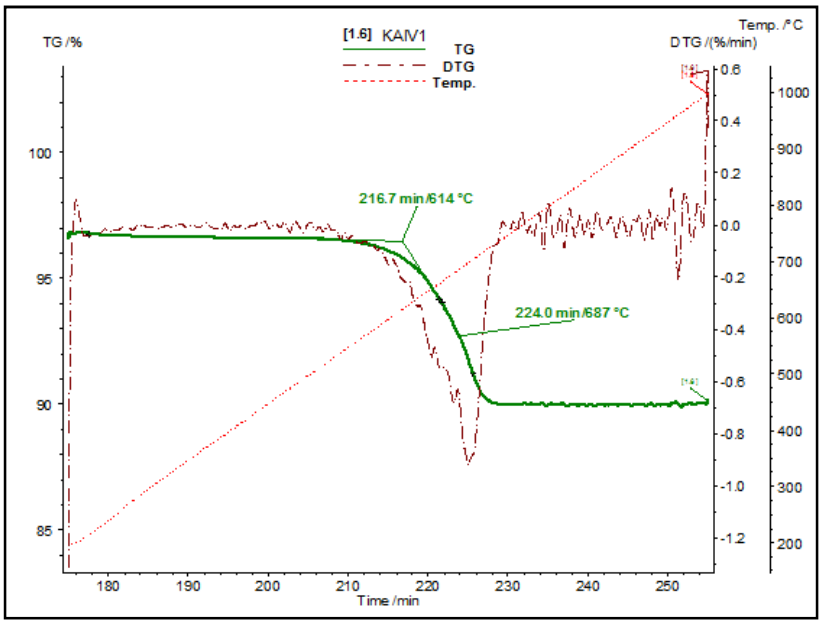


Figura 72: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAIV1.

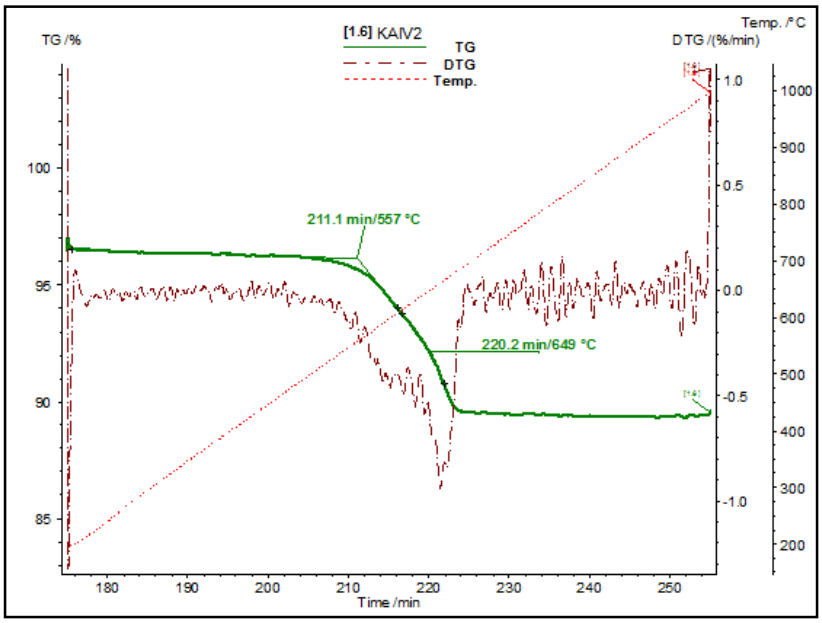


Figura 73: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAIV2.

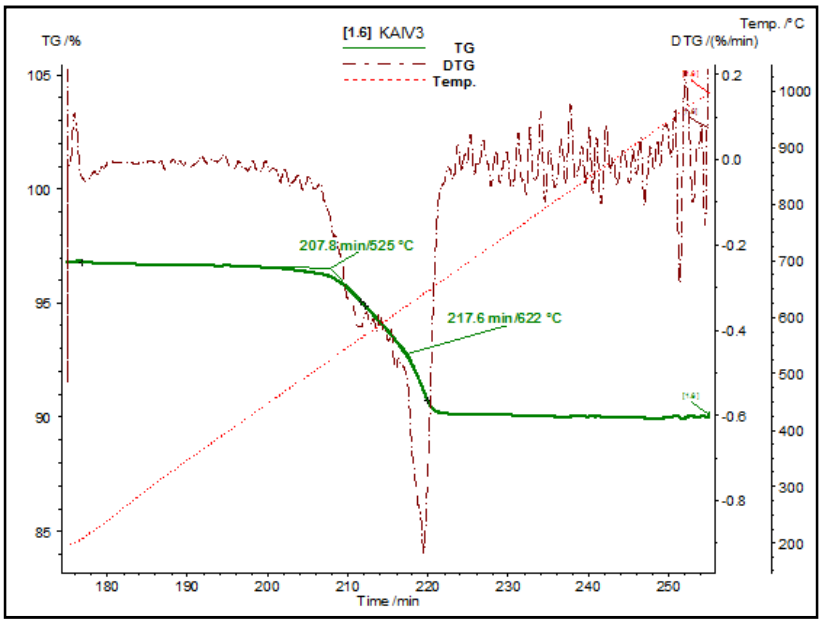


Figura 74: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV3.

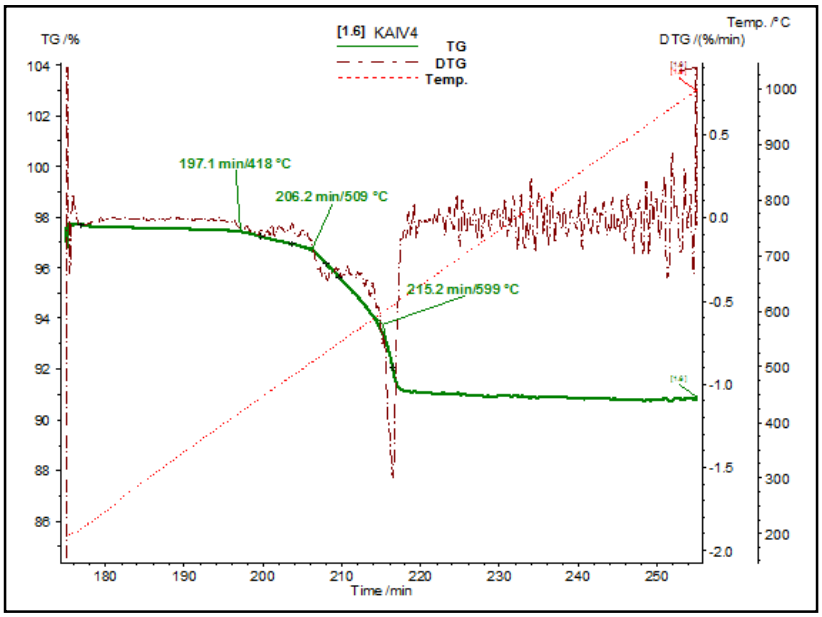


Figura 75: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAlV4.

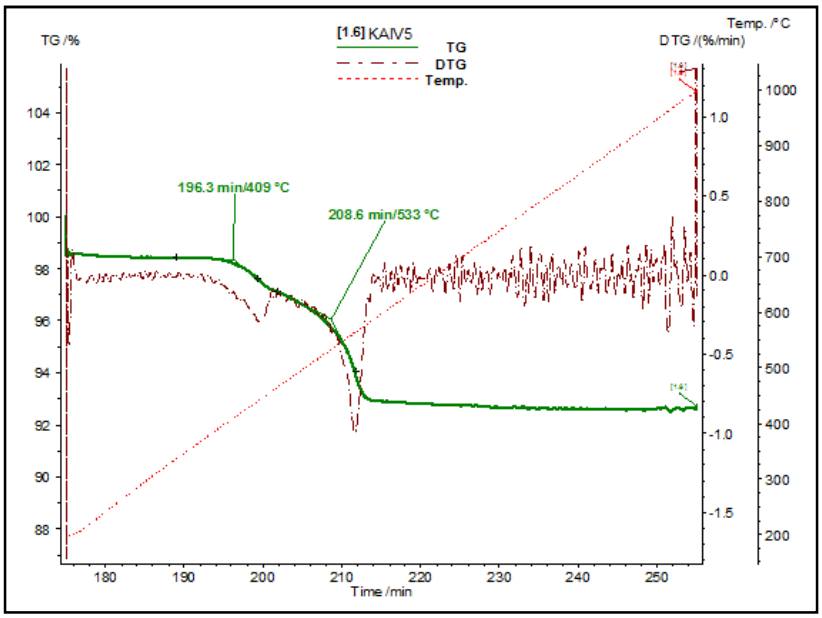


Figura 76: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAIV5.

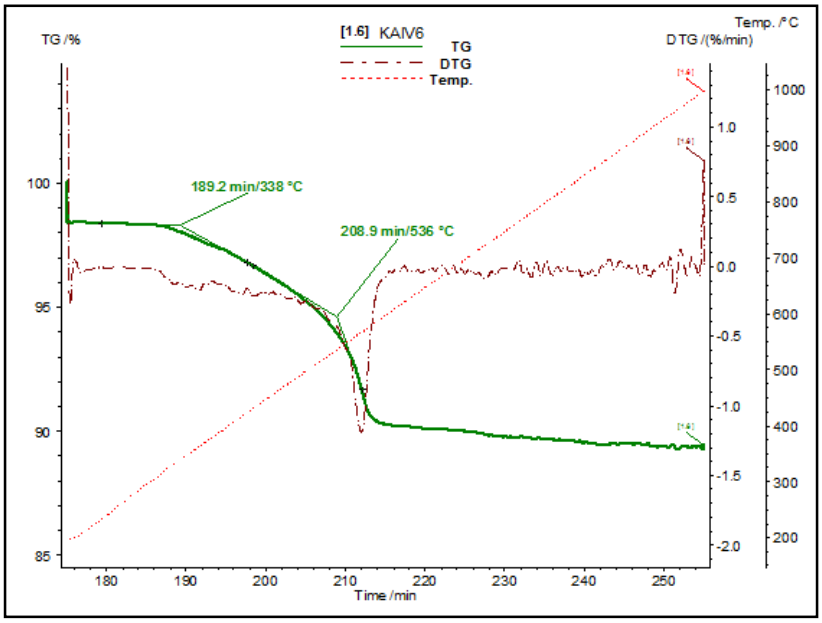


Figura 77: Perfil da curva termogravimétrica e sua derivada para o catalisador KAIV6.

A Figura 78 mostra os perfis das curvas TGA para os catalisadores de diferentes teores de vanádio com suas respectivas temperaturas iniciais de redução, *onset*, calculadas para cada curva.

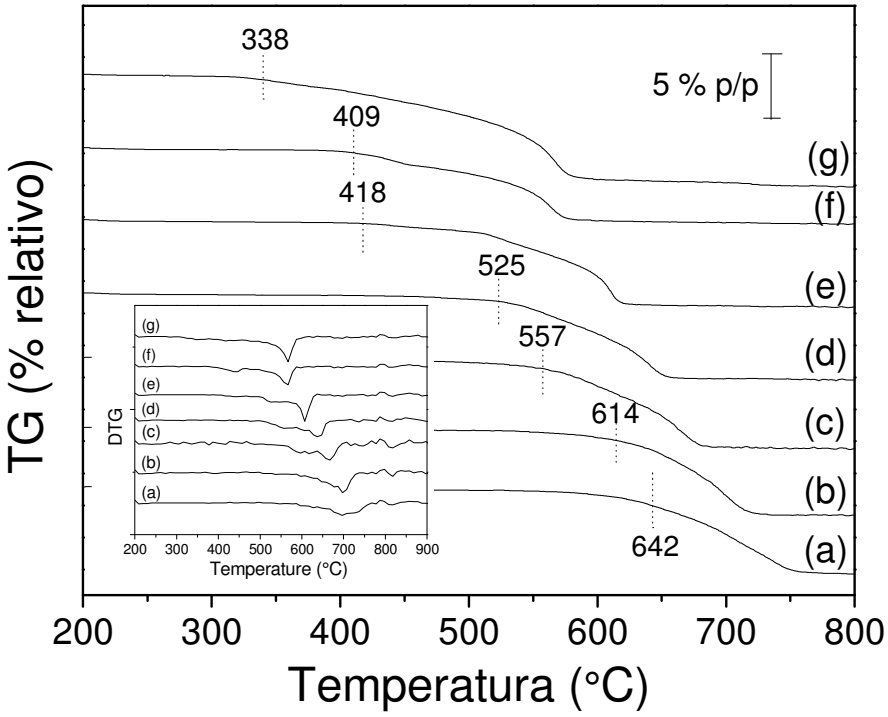


Figura 78: Gráfico de perda de massa versus temperatura para os catalisadores: (a) KAl; (b) KAlV1; (c) KAlV2; (d) KAlV3; (e) KAlV4; (f) KAlV5 e (g) KAlV6. No detalhe as curvas derivadas DTG.

É largamente conhecido na literatura que o mecanismo de captura de enxofre em aditivos $DeSO_x$ envolve a formação de dois tipos de sulfato, um localizado mais na superfície do aditivo e outro localizado mais no interior da partícula, este último, denominado sulfatos tipo *bulk*, teriam maior dificuldade de redução sendo responsáveis pela retenção cumulativa de enxofre, consequentemente, ocasionando na desativação do aditivo (PEREIRA, HUGO B. *et al.*, 2010). Como a redução do sulfato não ocorre nas condições do processo, para ocorrer sua liberação seria necessária uma temperatura mais elevada, que favorecesse a decomposição dessa desta espécie.

Foi observado que com o aumento do teor de vanádio temos uma redução muito significativa na temperatura *onset* de 642 °C, no aditivo sem vanádio (KAl), para 338 °C no catalisador com maior teor de vanádio (KAlV6). As demais temperaturas de *onset* foram de 614 °C, 557 °C, 525 °C, 418 °C, e 409 °C para os catalisadores KAlV1, KAlV2, KAlV3, KAlV4 e KAlV5 respectivamente. Somente os catalisadores KAl e KAlV1 apresentaram uma *onset* superior a 575 °C, os demais catalisadores apresentaram uma temperatura *onset* inferior a 575 °C. Este resultado está em perfeito acordo com os perfis de redução dos testes $DeSO_x$ em isoterma de 575 °C, onde não se observou redução significativa para os catalisadores KAl e KAlV1 nesta temperatura. Assim, sugere-se que o vanádio desempenha um papel fundamental na decomposição do sulfato, atuando com um catalisador para redução de sulfato, em conformidade com os dados da literatura. Esta afirmação é apoiada pelo fato de que, sem adição de vanádio, a decomposição do ocorreu exclusivamente através do aumento da temperatura. Contudo, a localização das espécies de vanádio (sobre a alumina e/ou potássio) também pode ser responsável pelas melhorias nos testes $DeSO_x$ tanto na captura quanto na liberação do enxofre.

Foi possível o monitoramento *online* dos gases por um espectrômetro de massas acoplado ao TG para os catalisadores KAl, KAlV1, KAlV3 e KAlV5. As massas encontradas foram m/z = 18, 32, 34 e 64; que correspondem as espécies H_2O, O_2, H_2S e SO_2.

Os perfis das curvas de massas para o catalisador KAl estão apresentados Figura 79. Observou-se que as liberações de SO_2, O_2 e H_2S se iniciam na mesma temperatura – aproximadamente 550 °C – e a quantidade de H_2S liberada é bem maior que a de SO_2. A liberação de O_2 pode estar relacionado a decomposição do SO_3.

Para o catalisador KAlV1, Figura 80, os perfis de massa mostram que a liberação de H_2S, SO_2 e O_2 ocorre de modo semelhante ao catalisador KAl, se iniciando em temperaturas próximas 550 ° e o H_2S sendo observado como majoritário.

Os perfis das curvas de massas para o catalisador KAlV3, figura 82, apontam para uma diminuição nas temperaturas de liberação das espécies SO_2 e H_2S. O SO_2 é observado a aproximadamente 400 °C, já o H_2S somente a partir de 475 °C. Observou-se também, um aumento na proporção de SO_2 e O_2 liberados em relação ao H_2S.

Na Figura 82, fica ainda mais evidente o efeito do vanádio nos perfis das curvas de massas. Observou-se que a liberação de SO_2 se inicia em temperaturas mais baixas – aproximadamente 350 °C – enquanto a liberação do H_2S só é observada a partir de 400 °C. É notável também o aumento da proporção de SO_2 em relação ao H_2S.

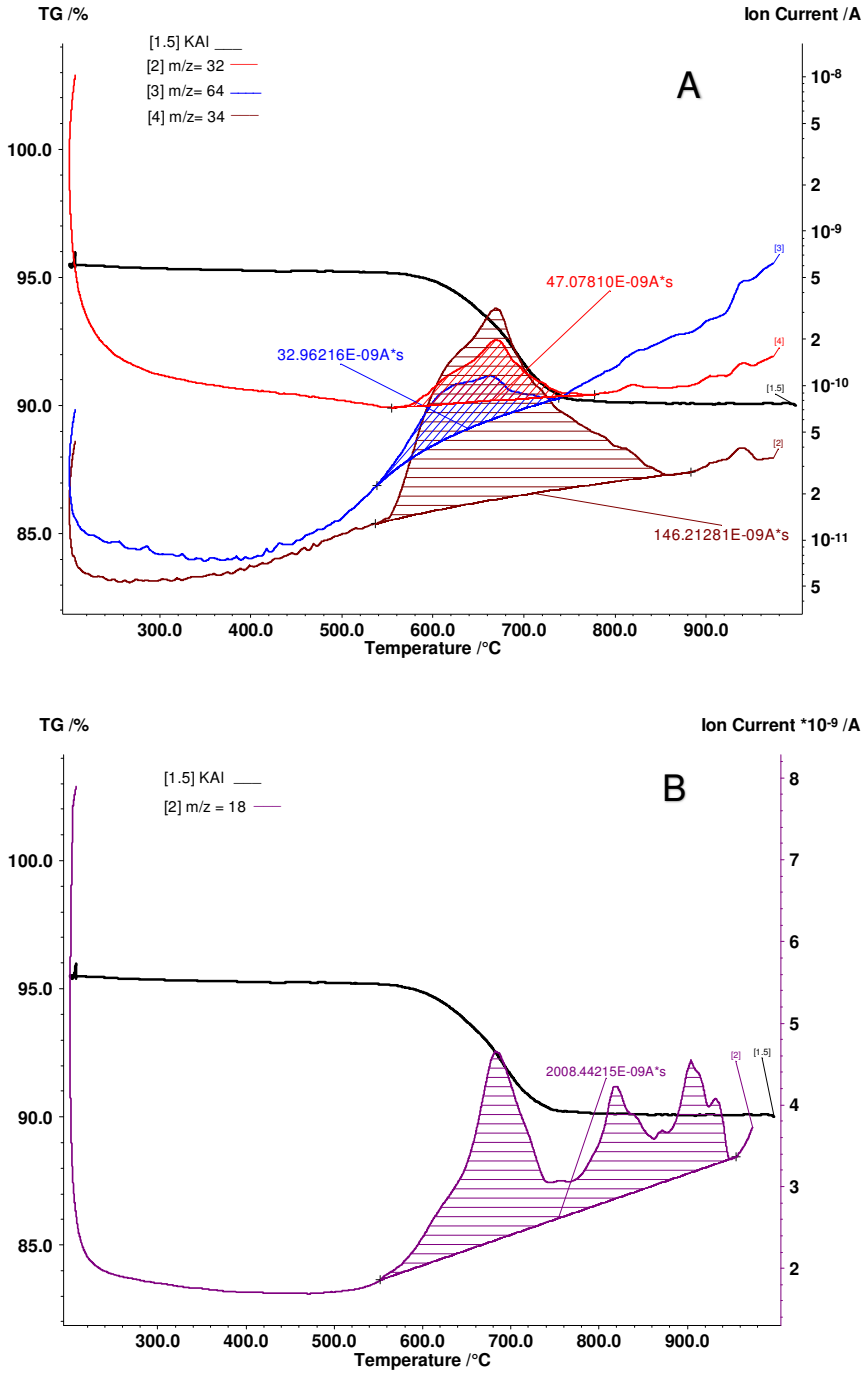


Figura 79: Perfil da curva TG e de massas para do KAl: **A** [1] cuva TG, [2] mz= 32, [3] m/z= 64 e [4] mz= 34; **B** [1] cuva TG e [2] mz= 18.

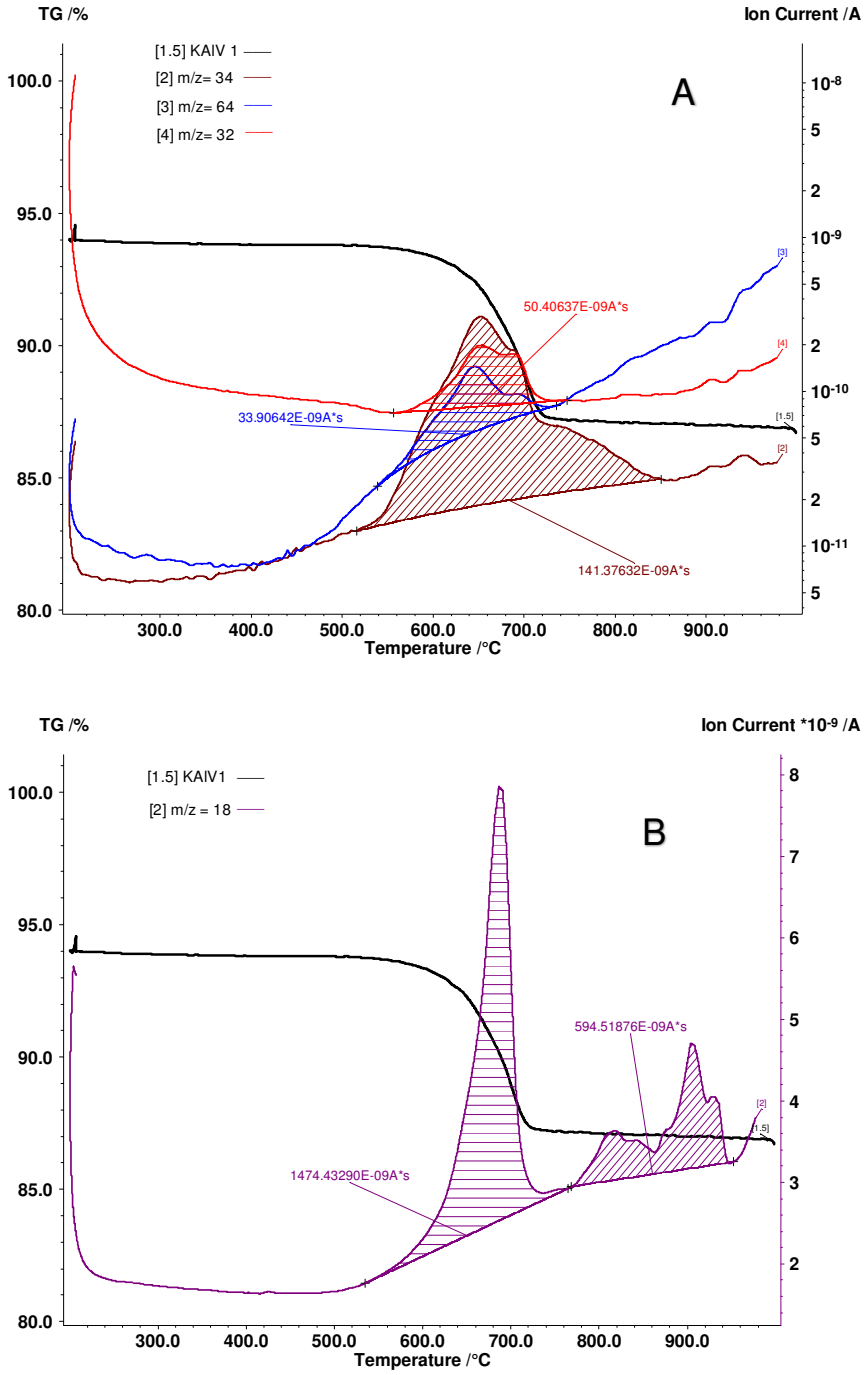


Figura 80: Perfil da curva TG e de massas para do KAIV1: **A** [1] cuva TG, [2] mz= 34, [3] m/z= 64 e [4] mz= 32; **B** [1] cuva TG e [2] mz= 18.

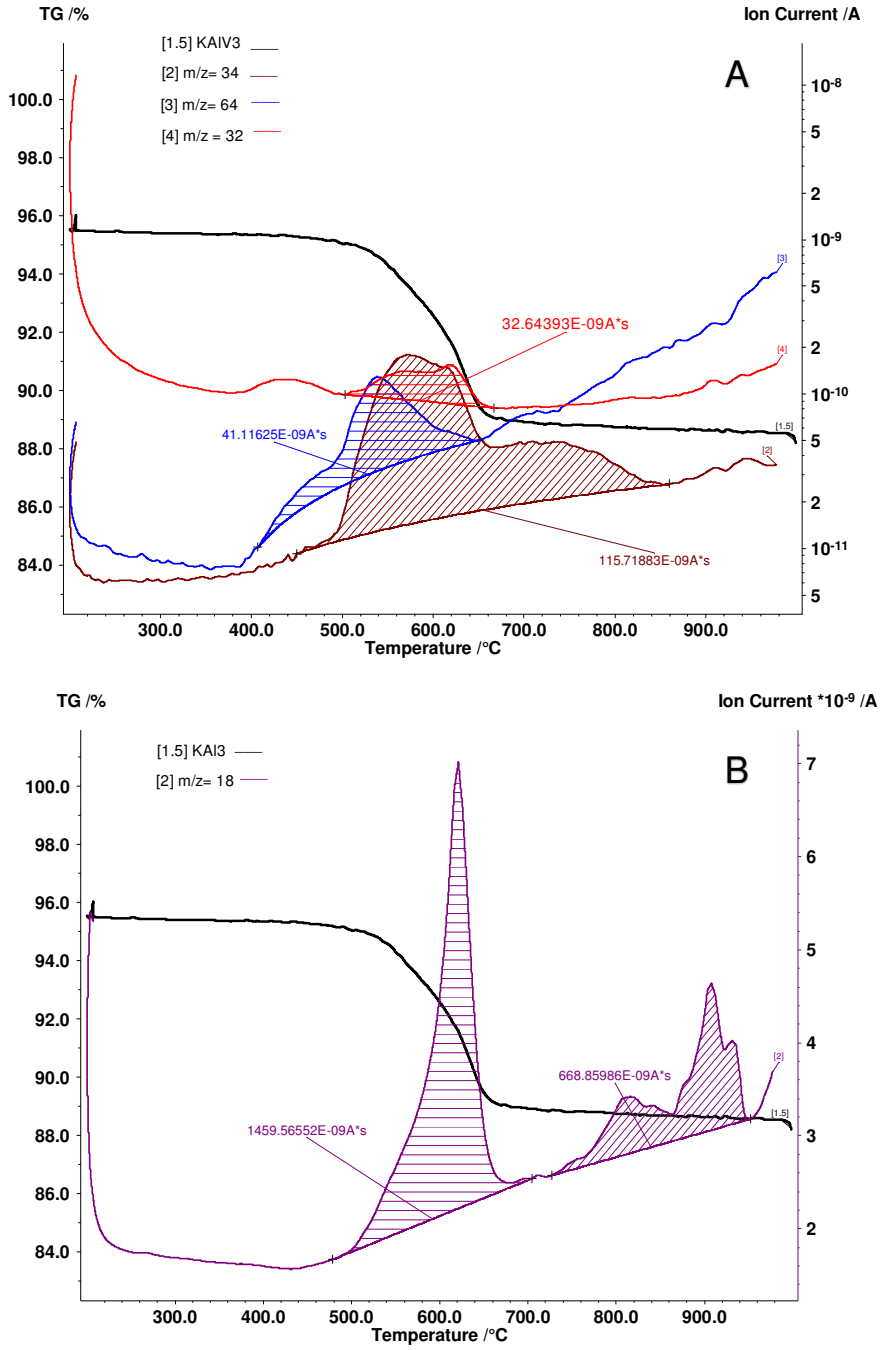


Figura 81: Perfil da curva TG e de massas para do KAlV3: **A** [1] cuva TG, [2] mz= 34, [3] m/z= 64 e [4] mz= 32; **B** [1] cuva TG, [2] mz= 18

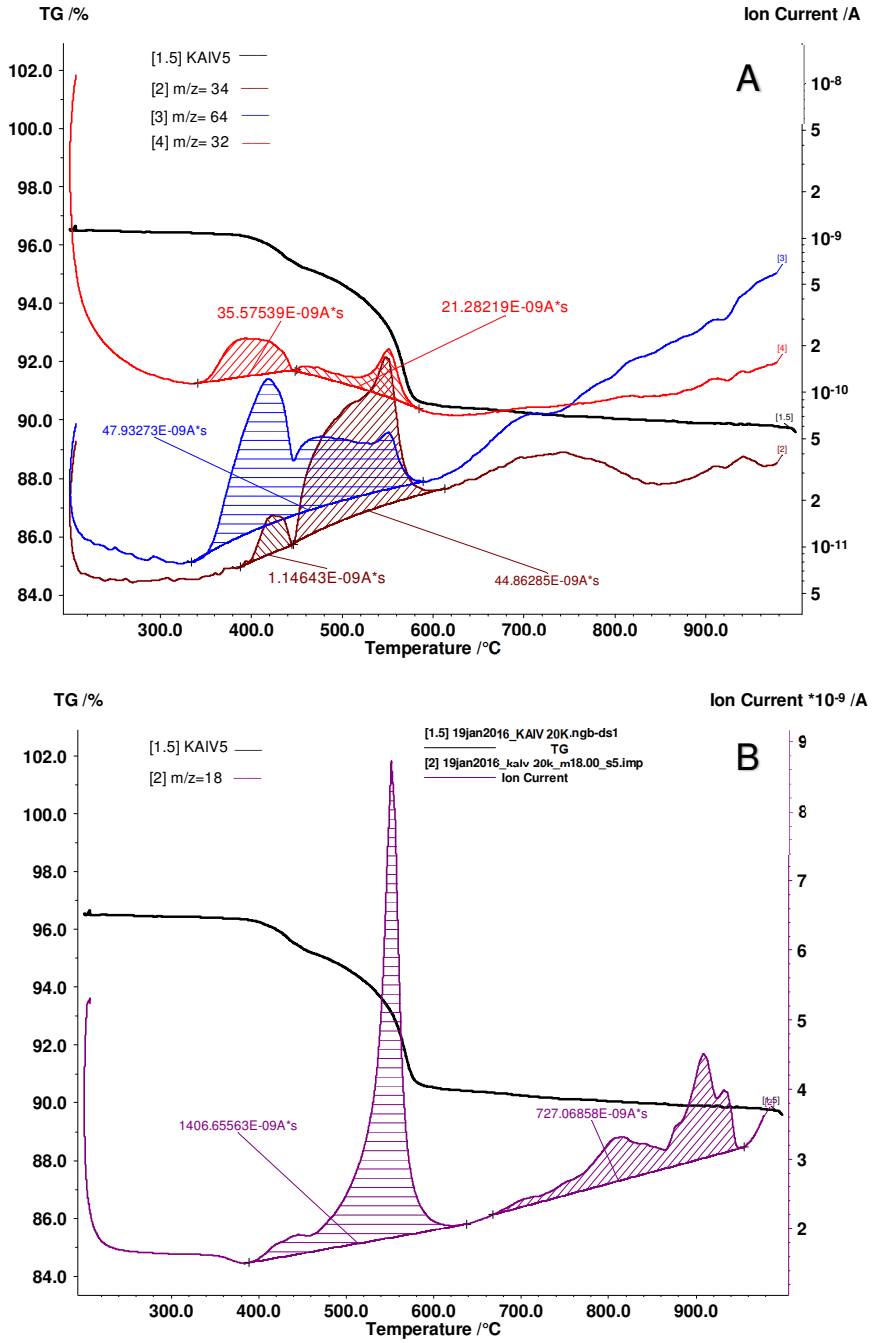


Figura 82: Perfil das curvas TG e de massas para do KAIV5: **A** [1] cuva TG, mz= 32 e **B** [1] curva TG e [2] mz=18.

Os testes sugerem que na ausência ou com baixo teor de vanádio, a redução se inicia com a liberação simultânea de SO_2 e H_2S. Kim e Juskelis afirmaram que, necessariamente, a liberação de H_2S ocorrerá após o início da liberação de SO_2, já que H_2S é consequência da redução do SO_2 (KIM; JUSKELIS, 1996).

Para altos carregamentos de vanádio, o processo de redução do sulfato inicia-se pela liberação de SO_2 e – em temperaturas mais elevadas – evolui para a liberação de H_2S. Nam e Gavalas alegaram que o produto dependeria da força dos sítios ácidos do suporte, de modo que camadas de SO_x ancoradas aos sítios mais fortes da alumina desprenderiam H_2S e, em contrapartida, a espécie de SO_x ancorada aos sítios mais fracos do suporte seria reduzida a SO_2. Esta sugestão está em pleno acordo com os resultados obtidos neste trabalho (NAM; GAVALAS, 1991)

As curvas TG-MS deixam evidentes que a presença do vanádio altera o mecanismo de redução do sulfato. Porém a forma de atuação do vanádio não foi completamente elucidada, podendo tanto passar pela formação de um intermediário que favoreça a formação de SO_2, ou estar induzindo a maior formação de sulfatos ou espécies de SO_x que se reduzem a SO_2 preferencialmente.

6.4. Variações no modificador alcalino

A eficiência de um aditivo para a captura de SO_x em função do teor do componente ativo é uma propriedade importante para viabilizar seu emprego em escala comercial. Espera-se que quanto maior o teor da fase ativa, maior será a quantidade de SO_x capturado. Entretanto, os resultados de termogravimetria revelaram a diminuição progressiva da quantidade de SO_3 capturado por mol de K_2O. Tal fato pode estar relacionado à pior dispersão das partículas de K_2O à medida que se incrementa o teor do óxido. Também se espera que os demais óxidos alcalinos apresentem performances similares nos testes DeSOx.

Sendo assim, foram preparados um conjunto de catalisadores para o estudo desses dois efeitos – teor e tipo de promotor – nos testes DeSOx. O método de

impregnação foi o mesmo utilizado anteriormente (secção 4.1), e como precursor de sódio foi utilizado sal grosso marinho (39 % de sódio).

A Tabela 13 apresenta o teor do promotor $DeSO_x$ (K para os catalisadores da série KAl e Na para os catalisadores da série NaAl), de vanádio e a área BET de cada catalisador. Os teores dos catalisadores da série KAl são nominais, os da série NaAl foram determinados por FRX.

Tabela 13: Composição e análise BET dos catalisadores.

Catalisador	Teor promotor (% p/p)	Teor de vanádio (% p/p)	BET (m^2/g)
10KAl	10	-	74
10KAlV	10	1	Nd
20KAl	20	-	nd
20KAlV	20	1	28
NaAl	5,2	-	114
NaAlV	5,0	1,2	97

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados dos testes DeSOx utilizando a primeira programação de temperatura da secção 4.4 (a). As curvas TG estão em anexo.

Observa-se que o catalisador 10KAl apresenta um ganho de 11,2 % p/p, enquanto que o catalisador KAl, com aproximadamente a metade do teor de potássio, apresentou um ganho de 8,5 % p/p (ver Tabela 11). Já o 20KAlV apresentou um ganho de 13,5 % p/p contra 8,7 % p/p do KAlV4, que contém a metade do potássio e o mesmo teor de vanádio. O catalisador 20KAl atingiu um ganho de 14,4 % p/p, com o dobro do teor de potássio em relação ao 10KAl. Já o 20KAlV, apresentou um ganho de apenas 8,1 % p/p, sendo o pior desempenho desta série. A perda drástica da área de superfície do catalisador 20KAlV (ver Tabela 13), é um forte indicativo para justificar o pior desempenho do catalisador na captura de SO_x.

Tabela 14: Resultados DeSOx para os catalisadores.

CAT.	Ganho Região II (% p/p)	dG/dt (%/min)	Perda Região III (%)	-dP/dt (%/min)	Eficiência de perda (P/G)
10KAl	11,2	1,07	1,1	0,11	0,10
10KAlV	13,9	1,27	11,9	0,90	0,86
20KAl	14,4	0,63	0,0	0,20	0,00
20KAlV	8,1	0,16	1,7	0,00	0,21
NaAl	7,8	0,64	0,3	0,00	0,04
NaAlV	7,6	1,30	7,5	0,80	0,99

O catalisador NaAl, apresentou uma performance inferior ao KAl. Com uma eficiência molar de 1,16 (mol de SO_3/mol de Na_2O), contra 1,75 do KAl. Já o catalisador NaAlV obteve uma eficiência molar de 1,18 contra 1,7 do KAlV4. Estes resultados podem ser explicados devido a maior basicidade do K_2O que favorece a captura de SO_x.

É importante ressaltar que apesar do desempenho inferior, o NaAl trata-se de um catalisador de muito baixo custo, uma vez que o cloreto de sódio é extremamente barato. Resultados obtidos em estudos anteriores demonstraram que aditivo contendo lítio como promotor DeSOx também são uma boa alternativa. Porém o lítio teria uma desvantagem em relação aos potássio e sódio por ser mais caro.

7. CONCLUSÕES

Catalisadores multifuncionais de vanádio e potássio suportados em alumina são adequados para serem utilizados como aditivos para redução de enxofre sob as condições de temperatura da unidade de FCC.

A captura de SO_x em termos de ganho de peso é dependente principalmente do teor de potássio, mas o vanádio possui um papel no desempenho global que inclui também a etapa de liberação do SO_x. Um elevado teor de vanádio reduziu a captura de SO_x em termos de ganho de peso, mas em contrapartida possibilitou a liberação do sulfato a 575 °C, o que não ocorre com o catalisador de alumina modificada apenas com potássio. As taxas de perda aumentaram em grande magnitude com o carregamento de vanádio, possibilitando com que o aditivo obtivesse regeneração completa nas condições do processo, não sendo desativado pela acumulação do sulfato.

O vanádio diminui a temperatura e aumenta a velocidade de redução do sulfato atuando como catalisador na formação de SO_2, H_2S e H_2O. Quanto maior o carregamento de vanádio mais baixa é a temperatura inicial da redução de sulfato e maior é a proporção de SO_2 por H_2S liberados, o que sugere que as espécies de vanádio, em função do seu carregamento, desempenham um papel importante nesta etapa, no entanto a localização dessas espécies também pode ser responsável pela melhoria observada do desempenho $DeSO_x$.

8. SUGESTÕES

1 – Estudar melhor o efeito do teor de potássio visando otimizar o desempenho DeSOx.

2 – Estudar o efeito da modificação do suporte alumina, ou a utilização de uma alumina com maior área específica o que possibilitaria uma maior dispersão do promotor DeSOx.

3 – Caracterizar as amostras logo após as etapas de sulfatação e de redução nos testes $DeSO_x$.

4 – Realizar análises *in situ*, como DRIFTS, nos testes de oxidação e redução.

REFERENCIAS

ARENA, F.; FRUSTERI, F.; PARMALIANA, A. *Structure and dispersion of supported-vanadia catalysts. Influence of the oxide carrier.* **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 189–199, 1999.

BALLERINI, Bruno Santos. **Síntese e caracterização de catalisadores VOx/Nb2O5/Al2O3 para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares.** 2008. 139 f. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

BAÑARES, M. A. *et al. Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane. In situ Raman, UV-Vis DRS and reactivity studies.* **Catalysis Today**, v. 61, n. 1, p. 295–301, 2000.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BASTOS, Ana Beztriz Farias D´Oliveira *et al.* **Gestão de Gases Ácidos nas Refinarias da Petrobras com Foco em Redução de Emissões Atmmosféricas.** *I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, 2015. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_1datahora_02_02_2015_13_58_07_idinscrito_950_955e52d19f91dc2b0610c563e4acbd13.pdf>.

BHATTACHARYYA, Alak A. *et al. Catalytic SOx abatement: the role of magnesium aluminate spinel in the removal of SOx from fluid catalytic cracking (FCC) flue gas.* ***I*ndustrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 8, p. 1356–1360, 1988.

BLASCO, T. *et al. Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane.* **Journal of Catalysis**, v. 157, n. 2, p. 271–282, 1995.

BRAGA, Ataualpa A. C.; MORGON, Nelson H. *Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.* **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.

BRUNAUER, S; EMMETT, P H; TELLER, E. *Gases in Multimolecular Layers.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CAERO, Luis Cedeño *et al. Traps for simultaneous removal of SOx and vanadium in FCC process.* ***Catalysis Today***, v. 107–108, p. 657–662, 2005.

CALVINO-CASILDA, Vanesa *et al. Modification of acid-base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports.* **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 121–130, 2006.

CASTRO, Fernando Rabello. **Vanádio-Hidrotalcitas: Caracterização Detalhada Do Precursor ao Catalisador.** 2009. 103 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CENTI, Gabriele; PERATHONER, Siglinda. *Behaviour of SOx-traps derived from ternary Cu/Mg/Al hydrotalcite materials.* **Catalysis Today**, v. 127, n. 1–4, p. 219–229, 2007.

CHENG, W.-C. *et al.* Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology. **Catalysis Reviews,** v. 40, n. 1–2, p. 39–79, 1998.

CHIN, A. A.; SAPRE, A. V.; SARLI, M. S. *Additive for vanadium and sulfur oxide capture in catalytic cracking*. . [S.l.]: United States Patent. , 1991

CONCEPCIÓN, P. *et al. Vanadium oxide supported on mesoporous Al2O3 preparation, characterization and reactivity*. **Catalysis Today,** v. 96, n. 4, p. 179–186, 2004.

CORMA, A *et al. Simultaneous catalytic removal of SOx and NOx with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units.* **Journal of Catalysis**, v. 170, n. 1, p. 140–149, 1997.

DAS, A. K. *et al. CFD simulation of dilute phase gas–solid riser reactors: part II—simultaneous adsorption of SO2–NOx from flue gases*. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 1, p. 187–200, 2004.

DE CASTRO, Fernando Rabello *et al. Thermal treatment study of vanadium-loaded hydrotalcites employing in situ DXAS*. **Catalysis Today,** v. 133–135, n. 1–4, p. 210–215, 2008.

DOS SANTOS, Rafael Pereira *et al. Investigation of the nature of V-species on alumina modified by alkali cations: Development of multi-functional DeSOx catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 23–30, 2012.

DUNN, Joseph P. *et al. Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, n. 2, p. 103–117, 1998.

DUNN, Joseph P.; STENGER, Harvey G.; WACHS, Israel E. *Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics.* **Catalysis Today**, v. 51, n. 2, p. 301–318, 1999.

ESCOBAR, Aline da Silva. **Efeito do Níquel e Vanádio na Desativação de Zeólitas Y Efeito do Níquel e Vanádio na Desativação de Zeólitas Y**. 2007. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ESCOBAR, Alyne S.; PEREIRA, Marcelo M.; CERQUEIRA, Henrique S. *Effect of iron and calcium over USY coke formation*. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 61–67, 2008.

FERIA, Leticia *et al. Interaction of SO2 with Cu/TiC(0 0 1) and Au/TiC(0 0 1): Toward a new family of DeSOx catalysts.* **Journal of Catalysis**, v. 279, n. 2, p. 352–360, 2011.

GARCIA CORTEZ, G.; FIERRO, J. L.G.; BAÑARES, M. A. *Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation*. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4 SPEC., p. 219–228, 2003.

GILBERT, William; RONCOLATTO, Rodolfo. **USO DE ADITIVOS PARA O ABATIMENTO DE EMISSÕES DE SOx DO FCC**. *3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, n. 3, p. 6, 2005.

GROEN, Johan C.; PEFFER, Louk A.A.; PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. *Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 1–17, 2003.

GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ, B. *Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons.* **Applied Catalysis A: General**, v. 157, n. 1–2, p. 263–310, 1997.

HUNTZ, A. M.; HOU, P. Y.; MOLINS, R. *Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe3Al.* **Materials Science and Engineering A**, v. 467, n. 1–2, p. 59–70, 2007.

KERÄNEN, J. *et al. Preparation, characterization and activity testing of vanadia catalysts deposited onto silica and alumina supports by atomic layer deposition.* **Applied Catalysis A: General,** v. 228, n. 1–2, p. 213–225, 2002.

KIM, Gwan; JUSKELIS, Michael V. Catalytic reduction of SO3 Stored in SOx transfer catalysts— A temperature-programmed reaction study. *Studies in Surface Science and Catalysis*, p. 137–142, 1996.

KLOSE, F *et al. Active species on γ-alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility*. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 176–193, 25 abr. 2007.

LEE, John David. ***Química Inorgânica Não tão Concisa***. 5. ed. São Paulo: EDGARD BLUCHER, 1999.

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. **Powder Surface Area and Porosity**. In: SCARLETT, B. (Org.). . 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1985. v. 107. p. 180.

MA, Jianrong *et al. SO2 and NO removal from flue gas over V2O5/AC at lower temperatures — role of V2O5 on SO2 removal*. **Fuel Processing Technology,** v. 89, n. 3, p. 242–248, 2008.

MARCOS, Kelly Nanci Pinto. **Área Específica , Morfologia E Estrutura De Aluminas Obtidas a Partir De Alguns Precursores**. 2008. 305 f. Tese de Doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 216 f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARTINS, Cláudia Rocha; ANDRADE, Jailson Bittencourt De. *Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental*. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 259–272, 2002.

MATHIEU, Yannick *et al. Adsorption of SOx by oxide materials: A review*. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 81–100, out. 2013.

MELLO, Sandra Aparecida Coelho De. **OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ALTA PUREZA, A PARTIR DO ALÚMEN DE AMÔNIO.** 2000. 122 f. Dissertação de Mestrado - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MONTANARI, Tania *et al.* FT-IR study of the surface redox states on platinum-potassium-alumina catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 105, n. 1–2, p. 15–23, 2011.

MOREIRA, Carla Ramos *et al. Evidence of multi-component interaction in a V-Ce-HUSY catalyst: Is the cerium-EFAL interaction the key of vanadium trapping?* **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 253–260, 2008.

NAM, Suk Woo; GAVALAS, George R. *Reduction of sulfur dioxide and surface sulfate on γ-alumina.* **Applied Catalysis**, v. 74, n. 1, p. 53–64, 1991.

OLIVEIRA, Hemiryan Maycke Trazzi. **Efeito do Vanádio e Sódio na Desativação de uma Zeólita HUSY**. 2005. 125 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janero, Rio de Janero, 2005.

OTTINGER, Nathan A. *et al. Sulfate storage and stability on representative commercial lean NO x trap components.* **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, n. x, p. 167–176, 2012.

PALOMARES, A. *et al. Reactivity in the removal of SO2 and NOx on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites.* **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, n. 4, p. 257–266, 1999.

PECHARROMÁN, C. *et al. Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies.* **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 30, p. 6160–6170, 1999.

PEREIRA, Hugo B. *et al. Mn/Mg/Al-spinels as catalysts for SOx abatement. Influence of CeO2 incorporation and catalytic stability.* ***Catalysis Today***, v. 149, n. 3–4, p. 309–315, 2010.

PEREIRA, Hugo Borges. **AVALIAÇÃO DE ADITIVOS PARA REMOÇÃO CATALÍTICA DE SOx EM UNIDADES DE FCC**. 2007. 134 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PEREIRA, Ivone Sanpaio. **REMOÇÃO DE SOX E NOX NAS UNIDADES DE FCC: USO DE ADITIVOS A BASE DE ESPINÉLIOS DE COBRE E MANGANÊS**. 2009. 93 f. Dissertação de Mestrado - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, Katia da Silva. **Controle de Compostos Sulfurados em Gases de Refinaria de Petróleo**. 2006. 208 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PERGHER, Sibele B. C. *et al. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água*. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 751–755, 2005.

PINTO, F.V. *et al. The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium*. ***Applied Catalysis A: General***, v. 388, n. 1–2, p. 15–21, 2010.

POLATO, Carla Maria Salermo. **Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SOx**. 2005. 193 f. Tese de Doutorado - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

REDDY, Ettireddy P.; VARMA, Rajender S. *Preparation, characterization, and activity of Al2O 3-supported V2O5 catalysts. J***ournal of Catalysis**, v. 221, n. 1, p. 93–101, 2004.

RODELLA, Cristiane Barbieri. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 Suportados em TiO2**. 2001. 134 f. Tese de Doutorado - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RONCOLATTO, Rodolfo Eugênio. **Redução de Emissões Gasosas em FCC usando Aditivos ao Catalisador**. 2007. 229 f. Tese de Doutorado - Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SANCHEZ-CANTU, Manuel *et al. Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SOx reduction*. **Catalysis Today**, v. 150, n. 3–4, p. 332–339, 2010.

SANDOVAL-DÍAZ, Luis Ernesto; MARTÍNEZ-GIL, José Manuel; TRUJILLO, Carlos Alexander. *The combined effect of sodium and vanadium contamination upon the catalytic performance of USY zeolite in the cracking of n-butane: Evidence of path-dependent behavior in Constable-Cremer plots. J***ournal of Catalysis**, v. 294, p. 89–98, 2012.

SANTOS, **Luciana Tavares Dos. Reação entre o CO2 e o Coque de Craqueamento Catalítico: Questões Mecanísticas e Busca de Promotores.** 2009. 99 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, Rafael Pereira Dos. **Estudo da Localização Preferencial do Vanádio em Aluminas Modificadas com Elementos dos Grupos 1 e 2 e Avaliação do Desempenho na Remoção Catalítica de SOx sob a Ótica da Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado**. 2011. 73 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWARZ, Oliver *et al. Characterisation and catalytic testing of VOx/Al2O3 catalysts for microstructured reactors*. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 229–233, 2008.

SOUZA, Eliana Carmo De. **Aditivos à Base de Cálcio para Abatimento de Emissões de SOx em Unidades de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado**. 2012. 110 f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SOUZA, Marcelo José Barros De. **Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas. 2001. 145 f. Dissertação de Mestrado** - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

TROVARELLI, Alessandro *et al. The utilization of ceria in industrial catalysis*. **Catalysis Today**, v. 50, n. 2, p. 353–367, 1999.

TRUJILLO, Carlos A. *et al. The Mechanism of Zeolite Y Destruction by Steam in the Presence of Vanadium*. **Journal of Catalysis**, v. 168, n. 1, p. 1–15, 1997.

VALENTE, Jaime S.; QUINTANA-SOLORZANO, Roberto. *Novel SOx removal catalysts for the FCC process: Manufacture method, characterization, and pilot-scale testing.* **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4096, 2011.

WACHS, Israel E *et al. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides.* **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 13–24, 2003.

WANG, J. A. *et al. Evaluation of crystalline structure and SO2 storage capacity of a series of composition-sensitive De-SO2 catalysts.* **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v. 194, n. 1–2, p. 181–193, 2003.

WANG, Jin-an; LI, Cheng-lie. *SO2 adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium–aluminate spinel sulfur-transfer catalyst.* **Applied Surface Science**, v. 161, n. 3–4, p. 406–416, 2000.

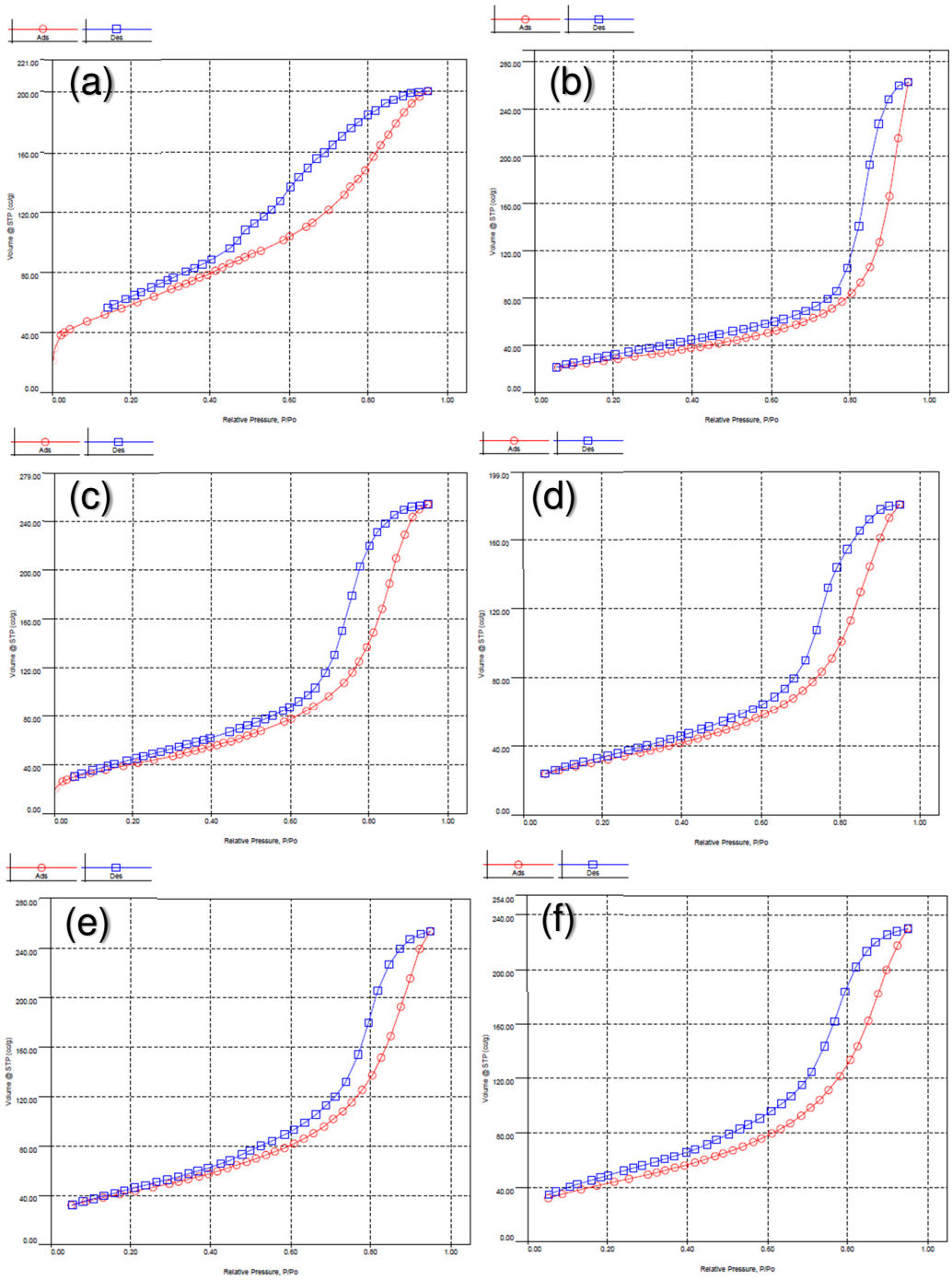
WECKHUYSEN, Bert M.; KELLER, Daphne E. *Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis.* **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 25–46, 2003.

XING, Xinyan; LIU, Zhenyu; YANG, Jianli. *Mo and Co doped V2O5/AC catalyst-sorbents for flue gas SO2 removal and elemental sulfur production.* **Fuel**, v. 87, n. 8–9, p. 1705–1710, 2008.

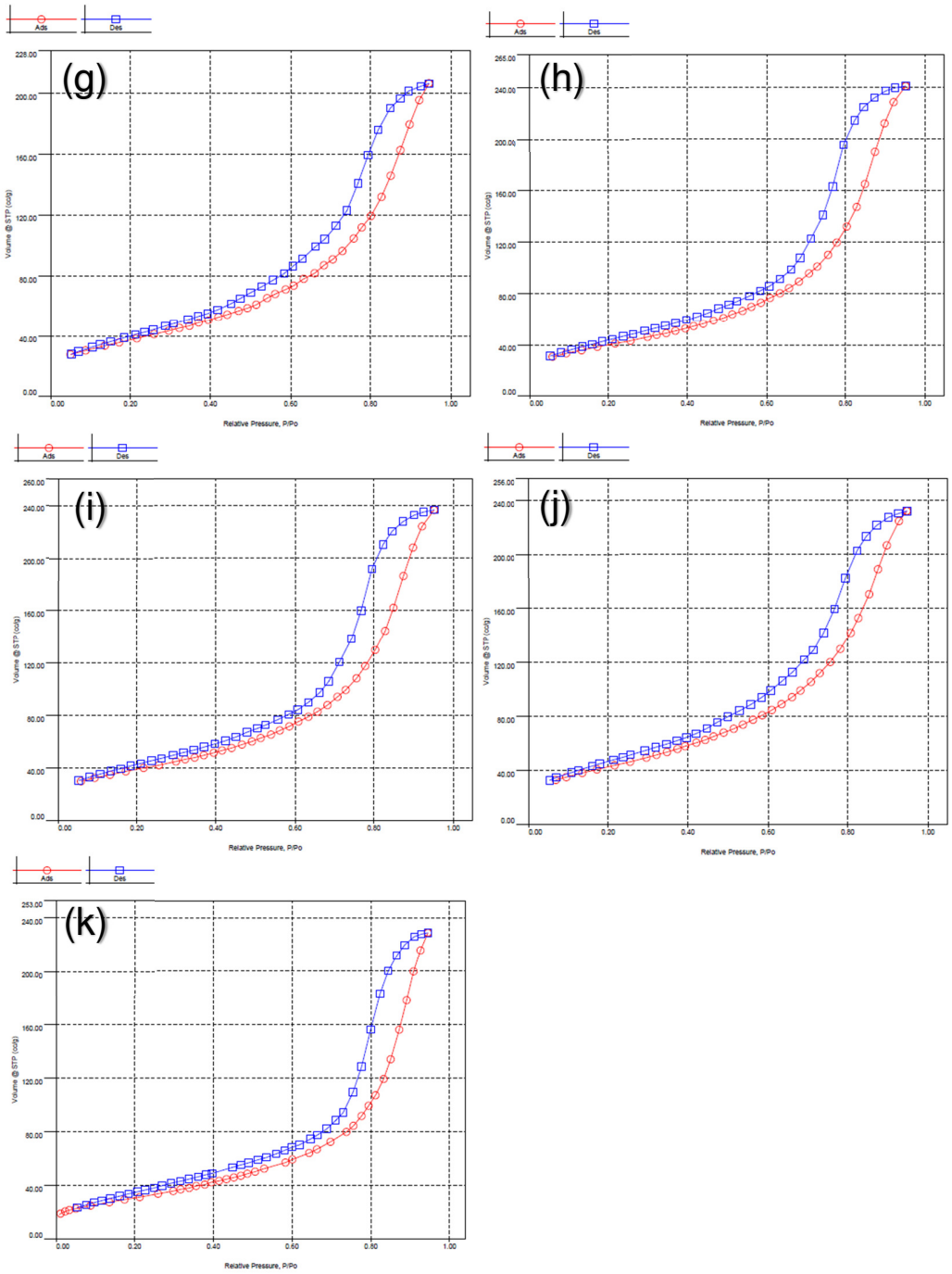
YOO, J. S. *et al. Mixed Spinels With Cerium-SOx Emission Control From Fluid Catalytic Cracking (FCC) Regenerator.* **Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis**, p. 19–24, 1993.

YOO, Jin S.; BHATTACHARYYA, Alak a.; RADLOWSKI, *Cecelia a. De-SOx catalyst: an XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 7, p. 1444–1448, 1991.

APÊNDICE A: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2.

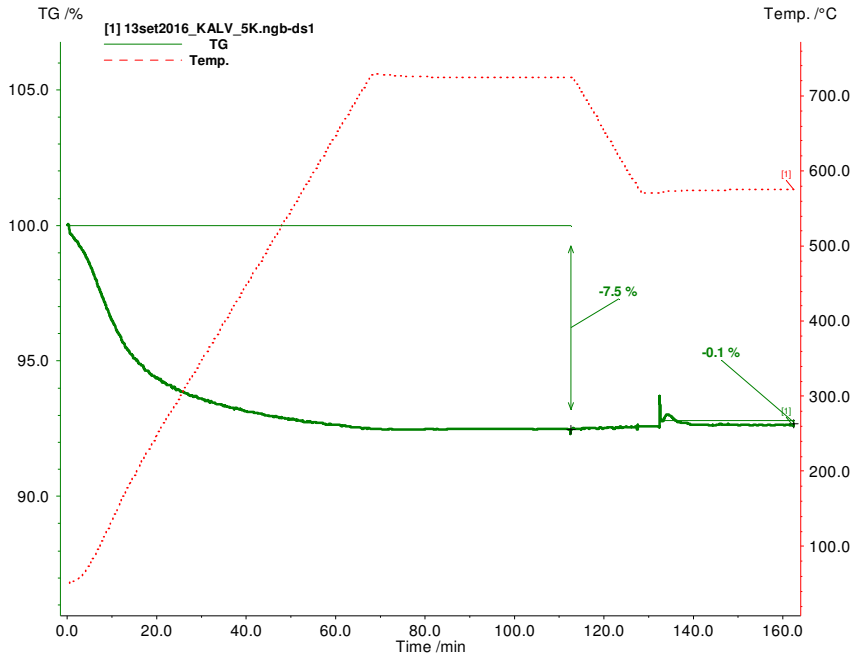


Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores: (a) Catapal, (b) AI, (c) AIV, (d) KAI, (e) KAIV1, (f) KAIV2.

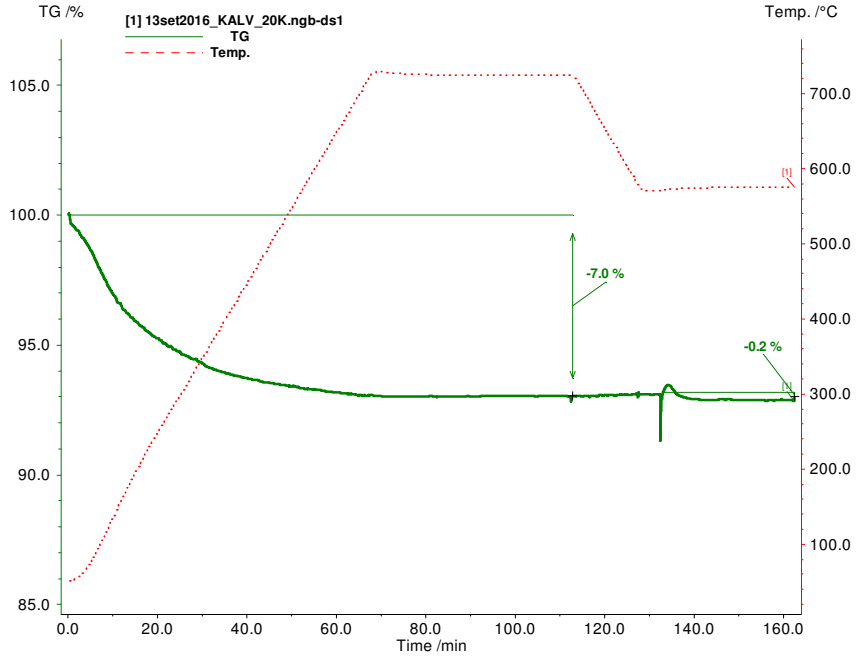


Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores: (g) KAlV3, (h) KAlV4, (i) KALV5, (j) KAlV6 e (k) KVAl.

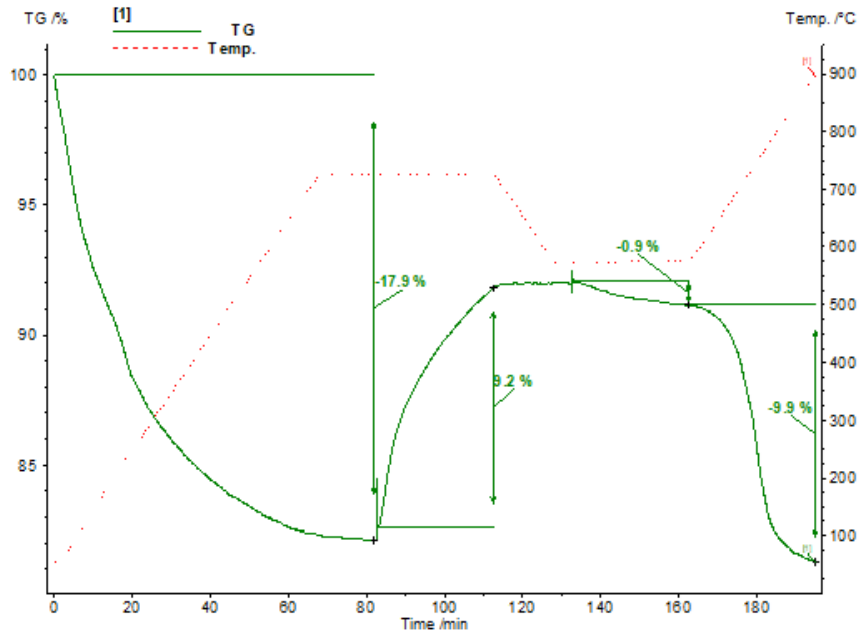
APÊNDICE B – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS



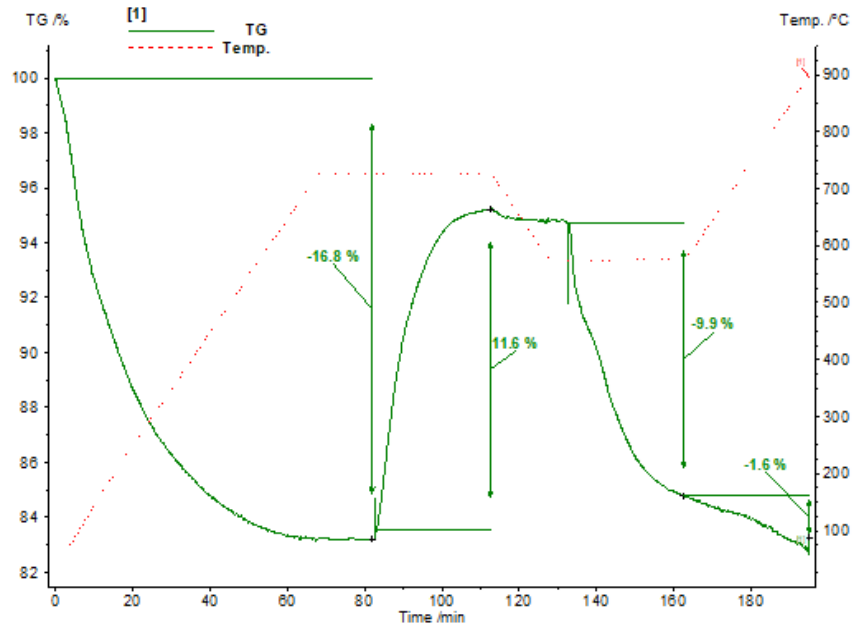
Curva TG da amostra KAIV3 sem a etapa de sulfatação.



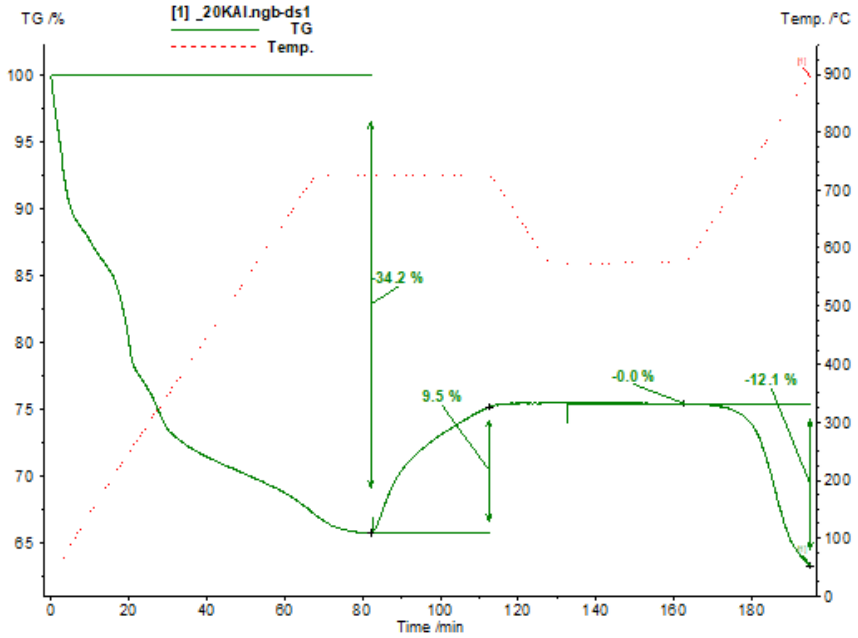
Curva TG da amostra KAIV5 sem a etapa de sulfatação.



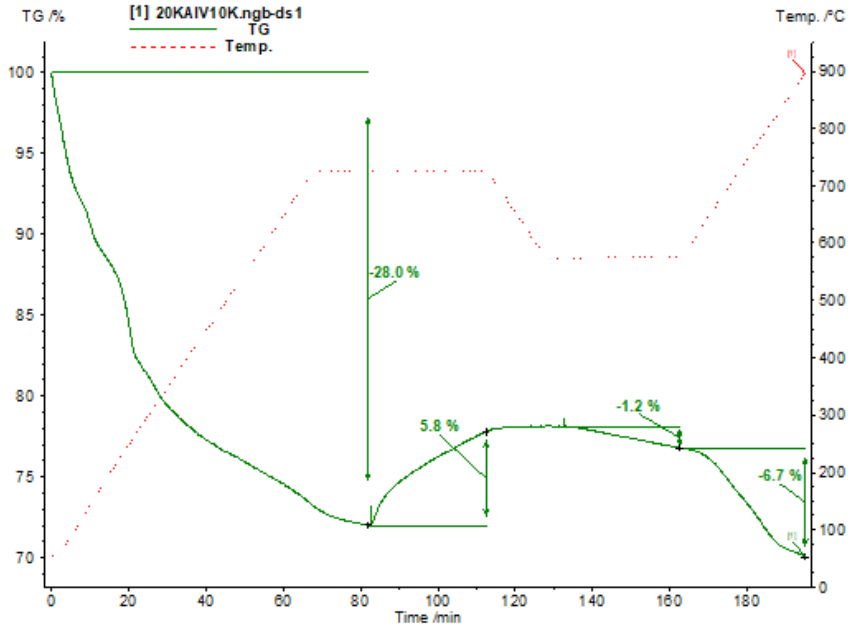
Perfil da curva termogravimétrica para o catalisador 10KAl



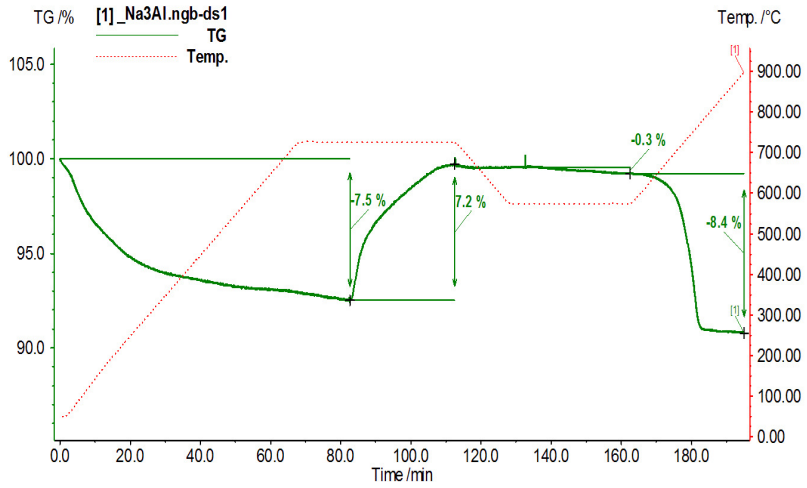
Perfil da curva termogravimétrica para o catalisador 10KAlV



Perfil da curva termogravimétrica para o catalisador 20KAl



Perfil da curva termogravimétrica para o catalisador 20KAlV



Perfil da curva termogravimétrica para o catalisador NaAl

APÊNDICE C – LISTA DE PUBLICAÇÕES

1. **DOS SANTOS, RAFAEL PEREIRA**; GUATIGUABA, BIANCA; HERBST, MARCELO HAWRYLAK; PEREIRA, EVANDRO BRUM; ARANDA, DONATO ALEXANDRE GOMES; PEREIRA, MARCELO MACIEL. Vanadium-Potassium-Alumina Additives for SOx Removal in FCC: Effect of Vanadium Content. **Catalysis Letters**, v. 145, p. 1382-1387, 2015.
2. **Santos, R. P.**; ARANDA, D. A. G.; PEREIRA, M. M. Síntese e avaliação do desempenho de novos aditivos para captura e liberação de enxofre sob a ótica da unidade de FCC. In: 37 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal. Anais da 37 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.
3. DA SILVA, THIAGO CRISPIM; SANTOS, F. M.; ARANDA, D. A. G.; **DOS SANTOS, RAFAEL P**.; BATALHA, NUNO; PEREIRA, M. M. Alumina Modificada com Elementos do Grupo I e II e Vanádio para Promover a Reação de CO2 e Coque no Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado. In: 19 Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise, 2017, Ouro Preto. Anais do 19 Congresso Brasileiro de Catálise, 2017.