UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

MARCO ANTONIO LOGLI

Desenvolvimento de metodologia da avaliação da
resistência ao coqueamento em catalisadores de
reforma a vapor por análise térmica.

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
10/11/2008

MARCO ANTONIO LOGLI

Desenvolvimento da metodologia de avaliação da
resistência ao coqueamento em catalisadores de
reforma a vapor por análise térmica.

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Química (Química Analítica)*

Orientador(a): Prof.. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2008

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Logli, Marco Antonio

L832d Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência
ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise
térmica / Marco Antonio Logli. -- São Paulo, 2008.
205p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Análise térmica : Química analítica 2. Catalisador :
Físico-química 3. Catálise : Físico-química I. T. II. Matos,
Jivaldo do Rosário, orientador.

MARCO ANTONIO LOGLI

Desenvolvimento de metodologia da avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química Analítica

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original."
[Albert Einstein]

"Se você quer ter boas idéias, você precisa ter muitas idéias. A maioria delas estará errada, o que você precisa aprender é quais delas deve descartar."

[Linus Pauling]

Um homem pode morrer, uma nação pode cair, mas uma idéia viverá para sempre.
[John F. Kennedy]

A Deus, que sempre está e esteve presente
sendo sua presença decisiva para a realização
deste trabalho.

Dedico em especial e com carinho este trabalho aos meus filhos Felipe e Fabio que entenderam minha ausência durante a realização deste projeto e me apoiaram.

À minha esposa, Laura, pela compreensão,
carinho, incentivo, dedicação e amor.

Aos meus pais, Jayme e Lydia pelo esforço
empenhado para conceder a educação aos
seus filhos.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela orientação, sugestões, amizade, dedicação com que acompanhou a elaboração desta tese.

A Profa. Dra. Lucildes pelo incentivo, conselho
e sugestões.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente na realização desta tese.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade oferecida para realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Jivaldo do Rosário Matos, por sua orientação, amizade e dedicação na elaboração deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Lucildes Pita Mercuri pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Análise Térmica Prof^o Ivo Giolito: Luís, Florípes, Dulce, Carol, aos colaboradores do laboratório de MEV do IQ-USP.

A Daniela Zanchet do laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pelas sugestões quanto a interpretação dos resultados de MEV.

Ao Roberto Carlos Bittencourt do CENPES-PETROBRAS pelas discussões sobre a metodologia de coqueamento e sobre o processo de reforma a vapor.

À Oxiten, em especial a Valéria Perfeito Vicentini por permitir a realização deste trabalho e por todo apoio e compreensão a mim dispensados e a todos os amigos da GEDEC - Oxiten.

Ao Carlos André Perez do COPPE/UFRJ pela ajuda com relação aos difratogramas de raios X.

.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
CAPITULO 1	
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	2
1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPITULO 2	
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	8
2.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE CATÁLISE E CATALISADOR	8
2.2. COMPONENTES DO CATALISADOR	11
2.2.1. A FASE ATIVA	11
2.2.2. O SUPORTE	12
2.2.3. PROMOTORES	14
2.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO	15
2.3.1. INTRODUÇÃO SOBRE OS PROCESSOS PARA GERAÇÃO GÁS DE SÍNTESE E DE HIDROGÊNIO	15
2.3.2. UNIDADES GERADORAS DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE	21
2.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	28
2.5. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE COM RELAÇÕES FLEXÍVEIS DE H_2/C	29
2.5.1. REFORMA A VAPOR	29
2.5.2. REFORMA AUTOTÉRMICA	32
2.5.3. OXIDAÇÃO PARCIAL	33
2.6. CATALISADORES DE NI PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR	34
2.6.1. ASPECTOS SOBRE OS SÍTIOS ATIVOS DOS CATALISADORES	

DE NI NO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR	34
2.6.2. ASPECTOS SOBRE OS CATALISADORES DE NI NO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR	37
2.7. DESAFIOS PARA A SÍNTESE DO CATALISADOR MAIS ATIVO, SELETIVO E ESTÁVEL PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR	47
2.7.1. ATIVIDADE	49
2.7.2. ENVENENAMENTO POR ENXOFRE	49
2.7.3. FORMAÇÃO DE CARBONO	50
2.7.4. SINTERIZAÇÃO	50
2.8. FORMAÇÃO DE COQUE NOS CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR	51
2.9. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA.	59
2.9.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)	59
2.9.2. TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	61
2.9.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	62
2.9.4. APLICAÇÕES DA ANÁLISE TÉRMICA EM CATÁLISE	65
2.10. CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	66
2.11. CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	66
2.12. CONSIDERAÇÕES SOBRE ESPECTROMETRIA DE MASSA	67
2.13. CONSIDERAÇÕES SOBRE POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	68
2.14. CONSIDERAÇÕES SOBRE TPR (REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA)	68
2.15. CONSIDERAÇÕES SOBRE CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA.	69
2.16. CONSIDERAÇÕES SOBRE MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA)	69
2.17. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

CAPITULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS	79
3.1. CATALISADORES COMERCIAIS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA	79
3.2. REAGENTES	79
3.3. EQUIPAMENTOS	80

3.4. TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS E ANALÍTICAS	81
3.4.1. ANÁLISE ELEMENTAR	82
3.4.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	82
3.4.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	82
3.4.3.1. REDUÇÃO COM H ₂ PURO	83
3.4.3.2. REDUÇÃO COM A MISTURA H ₂ (10%)/ Ar(90%)	83
3.4.3.3. REDUÇÃO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS100	84
3.4.3.4. REDUÇÃO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TGA51	84
3.4.3.5. COQUEAMENTO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS100 (RIGAKU)	85
3.4.3.6. COQUEAMENTO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TGA51 (SHIMADZU) - PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 2 ² .	89
3.4.3.7. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO PROCESSO DE COQUEAMENTO DO CATALISADOR R2- MÉTODO ISOTÉRMICO	91
3.4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	92
3.4.5. ESPECTROMETRIA DE MASSA	92
3.4.6. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	92
3.4.7. REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	92
3.4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	92
3.4.9. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	93
3.4.10. CROMATOGRAFIA GASOSA	93
3.5. ESTRATÉGIA ADOTADA PARA O DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO EM CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR POR ANÁLISE TÉRMICA.	94
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	98

CAPITULO 4

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES VIRGENS	100
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	100
4.2 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	100

4.3.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	103
4.4.	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	107
4.5.	POROSIMETRIA DE MERCÚRIO	109
4.6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	112

CAPITULO 5

5.	REDUÇÃO DOS CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR	115
5.1.	REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO PURO NO SISTEMA TAS 100	117
5.2.	REDUÇÃO DOS COM MISTURA DE H ₂ (10%)/Ar (90%) NO SISTEMA TGA 51 (SHIMADZU).	121
5.3.	REDUÇÃO DOS COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS 100 (RIGAKU)	127
5.4.	COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS TESTADOS I	130
5.5.	REDUÇÃO DOS CATALISADORES COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TGA 51 (SHIMADZU).	131
5.6.	COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS TESTADOS II	132
5.7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

CAPITULO 6

6.	DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO EM CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR POR ANÁLISE TÉRMICA	136
6.1.	PRIMEIRA FASE – UTILIZAÇÃO DO SISTEMA TAS 100 (RIGAKU)	137
6.2.	SEGUNDA FASE – UTILIZAÇÃO DO SISTEMA TGA 51 (SHIMADZU)	150
6.2.1.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 2 ²	150
6.2.2.	TESTE DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO DOS CATALISADORES	164
6.3.	ESTUDO DA CINÉTICA DE COQUEAMENTO (TGA 51 SHIMADZU)	178
6.3.1.	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO COQUEAMENTO DO CATALISADOR R2 - MÉTODO ISOTÉRMICO	180
6.3.2.	AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS COQUEADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA ISOTERMA POR MEV	188
6.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192

CAPITULO 7

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS	195
CURRICULUN VITAE	202

RESUMO

LOGLI, M.A., Desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica. Ano 2008, 210p. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho consiste no desenvolvimento de metodologia para a seleção de catalisadores de maior resistência ao coqueamento para serem aplicados à Tecnologia de Refino e de Petroquímica. Essa metodologia associada a outras determinações ajudará na seleção de catalisadores para as unidades de reforma a vapor e possibilitará maior atividade, estabilidade e menor geração de coque, o que se traduz em otimização do catalisador para a unidade. O catalisador para reforma a vapor é normalmente constituído de uma fase ativa de níquel, promovida ou não com metais refratários, alcalinos e outros, suportado em alumina, aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio. Inicialmente os catalisadores foram submetidos ao processo de redução, permitindo uma percentagem e efeito similar, eliminando, portanto a influência da redução dos catalisadores na conversão dos mesmos.

O desenvolvimento da metodologia empregou as técnicas termoanalíticas e a associação dessas com outras técnicas físico-químicas e analíticas, por exemplo, cromatografia gasosa e/ou espectrometria de massa.

No planejamento experimental 2^2 foram determinados e fixados os seguintes fatores para maximizar a formação de coque e, portanto selecionar os catalisadores mais resistentes ao coqueamento: i) massa de amostra: 10 mg; ii) granulometria: 24-48 mesh/Tyler; iii) temperatura do teste: 650°C ; iv) razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e tempo de coqueamento de 50 minutos; v) velocidade espacial 220 h^{-1} e mistura de alimentação (95) CH_4 /(5) H_2 % mol/mol ; e vi) cadinho de Pt° .

A análise geral dos resultados sugeriu que a metodologia, com os parâmetros selecionados, pode ser utilizada para a seleção de catalisadores mais resistentes ao coqueamento.

No trabalho foram iniciados estudos da cinética do coqueamento, sobre a influência da temperatura no tipo de coque e a avaliação das características do coque nos diferentes catalisadores.

Palavras-chave: reforma a vapor; catalisador de níquel; análise térmica; resistência ao coqueamento; cinética coqueamento.

ABSTRACT

LOGLI, M.A., Development of avaluation methodology of catalyst coke resistant to steam reforming process, Year 2008, 210 p., PhD Thesis –Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de SãoPaulo, São Paulo.

This work consists of the development of a methodology for the selection of catalysts of greater resistance to coking to be applied to the Refining Technology and Petrochemical. This methodology combined with other techniques should help in selection of catalysts for steam reforming units, which have better activity, stability and lower coke production. The catalyst for steam reforming normally is constituted of an active phase of nickel, promoted or not with refractory metals, alkali and others, supported on alumina, calcium aluminate or magnesium aluminate.

Initially, the catalysts were subjected to the reduction process to the same degree, eliminating therefore the influence of this effect in their performance.

The methodology developed here emploies thermoanalytics techniques and associated to other physical-chemistry and analytical techniques, for example, gas chromatography and / or mass spectrometry.

In the experimental 2² planning were certain factors that could influence the results were identified and fixed such as: i) mass of sample: 10 mg; ii) size: 24-48 mesh / Tyler, iii) test temperature: 650 ° C, iv) rate of heating 20 °C.min⁻¹ And the coking time of 50 minutes, v) space velocity 220 h⁻¹ and mixture of (95)CH₄ /(5)H₂% mol/mol; and vi) crucible of Pt.

The general results suggest that the methodology, with the parameters selected, can be used for the selection of catalysts more resistant to coking.

In the work it was initiated studies on the kinetics of coking, influence of temperature on the type of coke and evaluation of the characteristics of coke in different catalysts.

Keywords: steam Reforming, Nickel Catalyst, Thermal Analysis, Coking Resistent, Coking Kinetic.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1- Esquema da diminuição da atividade de um catalisador. [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989]	9
Figura 2.2- Esquema do processo de reforma a vapor.	20
Figura 2.3 - Esquema Típico de uma unidade de geração de hidrogênio.	22
Figura 2.4 - Unidade de geração de hidrogênio com 5 reatores.	24
Figura 2.5 - Unidade de geração de hidrogênio com 4 reatores e leito de pré-tratamento da carga misto (subdivididos em 4 leitos).	24
Figura 2.6 - Esquema do reformador e pré-reformador utilizado na reforma de GN e Nafta [SPERLE et al., 2005].	26
Figura 2.7 - Carta de equilíbrio da formação de carbono [SONG , GUO, 2006].	31
Figura 2.8- Processo SPARG – <i>Haldor Topsoe</i> [SONG , GUO, 2006].	31
Figura 2.9 - Reator de Reforma Autotérmica [SONG , GUO, 2006].	32
Figura 2.10- Cálculos termodinâmicos ATR com CO ₂ (P= 25 bar, Temperatura equilíbrio =1000°C , Gás natural = 100% CH ₄) [SONG , GUO, 2006].	33
Figura 2.11- Energia para as espécies sobre o Ni (211) e Ni (111), todas energias são relativas ao CH ₄ e H ₂ O em fase gasosa, calculados usando os resultados para as espécies individuais.[BENGAARD et al., 2002].	34
Figura 2.12 - Catalisador de Reforma e Reformador Primário	38
Figura 2.13 - Consumo de H ₂ por TPR (Redução com temperatura programada) [JUAN-JUAN et al.,2004]	40
Figura 2.14 - Relação entre forma e perda de carga dos catalisadores de reforma a vapor	46
Figura 2.15 - Empacotamento do leito catalítico, com atenção especial a formação de vazios que podem gerar uma transferência de calor deficiente.	46

Figura 2.16 - Pequenas quantidades de enxofre podem ser adsorvidas sobre a superfície do catalisador envenenando o mesmo de modo que não ocorra a reação de reforma a vapor.	48
Figura 2.17- Imagens de TEM (Microscopia de Transmissão Eletrônica) do catalisador de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ onde a) sinterização por migração de partículas e b) sinterização por maturação ou envelhecimento de Ostwald. As condições experimentais: 706°C, 3,1 bar H_2 , e os tempos relativos de cada Micrografia foram 0 seg. (a1 e b1); 44,5s (a2) e 41s (b2), 65 s (a3) e 44,55s (b3) [SEHESTED, 2003].	51
Figura 2.18- Microscopia de Transmissão Eletrônica do A- Carbono Pirolítico em MgAl_2O_4 ; B- Carbono encapsulante; C- Carbono "Wisker" ou filamentosos em $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ [SEHESTED, 2006].	52
Figura 2.19- Proposta de mecanismo de geração de coque segundo Trimm. [TRIMM, 1997]	54
Figura 2.20- Esquema Ilustrativo da formação de carbono filamental. [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989]	55
Figura 2.21- Esquema representativo do sistema de termogravimetria (TG).	60
Figura 2.22- Ilustração de células DTA: a) clássica e b) moderna	63
Figura 2.23- Variação de temperatura durante a fusão: a) Curvas de aquecimento de uma amostra hipotética e de um material de referência; b) Curva DTA [$\Delta T(T_A - T_R)$ vs T_R], gerada a partir das curvas obtidas em a).	64
Figura 2.24- Representação do processo de incidência do feixe de elétrons na amostra na técnica de MEV.	70
Figura 3.1- Gráfico de pressão de vapor de água (atm) na saída do saturador versus a temperatura do saturador.	87
Figura 3.2- Detalhes do banho termostático(A) e do espectrômetro de massa (B).	87

Figura 3.3-	(A) Vista geral do sistema TG/DTG do equipamento TGA-51 (Shimadzu) e (B) vista geral do Cromatógrafo e do integrador do HP 5880 utilizados nas análises de CH ₄ , CO, H ₂ O e CO ₂ .	90
Figura 3.4-	Detalhe da amostra do catalisador de Reforma pesada para verificação da influencia da granulometria nos testes de coqueamento dos catalisadores de Reforma a vapor.	90
Figura 3.5-	Esquema do equipamento utilizado para o desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica	96
Figura 3.6-	Foto da montagem do sistema TAS 100 (Rigaku).	96
Figura 3.7-	Montagem do reator de coqueamento empregando o sistema TGA51 e banhos de: a) água; b) banho de óleo mineral.	97
Figura 4.1-	Isoterma de adsorção de N ₂ do catalisador R1.	101
Figura 4.2-	Isoterma de adsorção de N ₂ do catalisador R2.	101
Figura 4.3-	Isoterma de adsorção de N ₂ do catalisador R5.	102
Figura 4.4-	Isoterma de adsorção de N ₂ do catalisador R7.	102
Figura 4.5-	Difratograma de raios X do catalisador R1.	104
Figura 4.6-	Difratograma de raios X do catalisador R2.	104
Figura 4.7-	Difratograma de raios X do catalisador R5.	105
Figura 4.8-	Difratograma de raios X do catalisador R7.	105
Figura 4.9-	Perfis de Redução por TPR dos catalisadores R1, R2 e R5.	108
Figura 4.10-	Perfil de Redução por TPR dos catalisadores R7.	108
Figura 4.11-	Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R1.	110
Figura 4.12-	Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R2.	110
Figura 4.13-	Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R5.	111

Figura 4.14-	Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R7	111
Figura 4.15-	% de Intrusão versus diâmetro de poros para os catalisadores de reforma R1, R2, R5 e R7.	112
Figura 5.1-	Resultado de TPR de material previamente seco a 400°C por 1 h em Ar, realizado com mistura H ₂ (10%)/Ar(90%) na vazão de 40 mL.min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C/min até 900°C [http://www.topsoe.com/].	116
Figura 5.2-	Curvas TG/DTA e T do processo de redução do catalisador R1.	118
Figura 5.3-	Curvas TG/DTA e T do processo da redução do catalisador R7.	119
Figura 5.4-	Curvas TG/DTA e T do processo da redução do NiO.	120
Figura 5.5-	Curvas TG/DTG e T obtidas no processo de redução e oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R1.	122
Figura 5.6-	Curvas TG/DTG e T obtidas no processo de redução e oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R2.	123
Figura 5.7-	Curvas TG/DTG e T obtidas no processo de redução e oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R5.	123
Figura 5.8-	Curvas TG/DTG e T obtidas no processo de redução e oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R7	124
Figura 5.9-	Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R1.	125
Figura 5.10-	Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R7.	125
Figura 5.11-	Curvas TG/DTA e T obitidas no processo de redução do catalisador R7.	129
Figura 5.12-	Curva TG da Redução com gás de processo TGA-51 – Catalisador R2 B.	132
Figura 6.1-	Curvas TG/DTA e T do Catalisador R5 (V/C=0,03).	138
Figura 6.2-	Curvas TG/DTA e T do Catalisador R2 (v/c = 0,8)	139
Figura 6.3-	Ilustração do catalisador coqueado R2	139
Figura 6.4-	Curvas TG/DTA e T do Catalisador R7	140
Figura 6.5-	Eliminação de coque no catalisador R2 coqueado.	142
Figura 6.6-	Eliminação de coque no catalisador R5 coqueado.	143

Figura 6.7-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R2 ($V/G= 0,8$ $T= 500^\circ\text{C}$).	144
Figura 6.8-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (2H^*) referente ao catalisador R2 ($V/G= 0,8$ $T= 500^\circ\text{C}$).	144
Figura 6.9-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R5 ($V/G= 0,03$ $T= 500^\circ\text{C}$).	145
Figura 6.10-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (2H^*) para o catalisador R5 ($V/G= 0,03$ $T= 500^\circ\text{C}$).	145
Figura 6.11-	Taxa de Coqueamento por catalisador [$V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; $T= 500^\circ\text{C}$; $V/C=0,8$; $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$, % mol/mol]	146
Figura 6.12-	Taxa de Coqueamento por catalisador [$V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; $T= 500^\circ\text{C}$; $V/C=0,03$; $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$, % mol/mol]	147
Figura 6.13-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 16 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R2 ($V/G=0,03$ e $T=650^\circ\text{C}$).	150
Figura 6.14-	Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 16 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R2 ($V/G=0,03$ e $T=650^\circ\text{C}$).	150
Figura 6.15-	Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra H, $m_{\text{inicial}}= 20 \text{ mg}$.	152
Figura 6.16-	Curvas TG/DTG e T catalisador R2, amostra F, massa inicial= 10 mg.	152
Figura 6.17-	Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra B, $m_{\text{inicial}}= 10 \text{ mg}$.	153
Figura 6.18-	Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra G, $m_{\text{inicial}}= 20 \text{ mg}$.	153
Figura 6.19-	Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra E, $m_{\text{inicial}}= 10 \text{ mg}$.	154
Figura 6.20-	Sobreposição das curvas TG do catalisador R2 para $m_{\text{inicial}}= 10 \text{ mg}$ e $V/C = 0,1$ e $0,9$.	154

Figura 6.21-	Sobreposição das curvas TG do catalisador R2 para $m_{\text{inicial}} = 20 \text{ mg}$ e $V/C = 0,1$ e $0,9$.	155
Figura 6.22-	Diagrama de Pareto indicando o efeito relação V/C como significativo. [Efeito A= massa amostra, B= V/C e C= interação massa amostra e V/C].	157
Figura 6.23-	Erro padrão do planejamento em função da massa da amostra e relação V/C	158
Figura 6.24-	Gráfico de superfície de resposta da taxa de coqueamento em relação a V/C e a massa da amostra, considerando-se o intervalo de 5 minutos de coqueamento.	159
Figura 6.25-	Gráfico de superfície de resposta da taxa de coqueamento em relação a V/C e a massa da amostra considerando-se o ponto central no planejamento do experimento, considerando-se o intervalo de 40 minutos de coqueamento.	161
Figura 6.26-	Taxa de Coqueamento do Catalisador R2 (amostras E e G) em função do tempo de operação	163
Figura 6.27-	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R1, $m_{\text{inicial}} = 9,896 \text{ mg}$.	165
Figura 6.28 -	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R5, $m_{\text{inicial}} = 10,806 \text{ mg}$.	165
Figura 6.29-	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R7 , $m_{\text{inicial}} = 10,806 \text{ mg}$.	166
Figura 6.30-	Gráfico da Taxa de coqueamento do catalisador R1 e R5 em função do tempo.	167
Figura 6.31-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento ($T = 650^{\circ}\text{C}$) executada com o catalisador R1.	170
Figura 6.32-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento ($T = 650^{\circ}\text{C}$) executada com o catalisador R2.	171
Figura 6.33-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento Executada ($T=650^{\circ}\text{C}$) com o catalisador R5.	172
Figura 6.34-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada ($T=650^{\circ}\text{C}$) com o catalisador R7.	173

Figura 6.35-	Curvas TG/DTG e T do processo de redução para o catalisador R2 (massa de amostra de 50,879 mg).	174
Figura 6.36-	Curvas TG/DTG e T do processo de redução para o catalisador R2 (massa de amostra de 20,311 mg).	175
Figura 6.37-	Curvas TG/DTG e T do processo de coqueamento para uma única partícula do catalisador R2 (massa de amostra 10 mg).	176
Figura 6.38-	Gráfico da Taxa de coqueamento em função do tempo para uma única partícula do catalisador R2.	176
Figura 6.39-	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 650°C.	181
Figura 6.40-	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 750°C.	181
Figura 6.41-	Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 850°C.	182
Figura 6.42-	Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2 na temperatura de 650°C.	183
Figura 6.43-	Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, na temperatura de 750°C	183
Figura 6.44-	Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, na temperatura de 850°C.	184
Figura 6.45-	Curvas de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, nas temperaturas de 650, 750 e 850°C.	184
Figura 6.46-	Gráfico do $\ln 1/(t) \times 1/T$ utilizando os dados das isotermas para 10% de ganho de massa	185
Figura 6.47-	Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de coqueamento do catalisador R2.	187
Figura 6.48-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada com o catalisador R2 650°C	189
Figura 6.49-	Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada com o catalisador R2 750 °C	190

Figura 6.50- Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento 191
executada com o catalisador R2 850°C

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1- Mecanismos de desativação catalítica [BARTHOLOMEW, 2001]	10
Tabela 2.2- Classificação das Fases Ativas [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989].	12
Tabela 2.3- Materiais empregados como suportes catalíticos [FIGUEIREDO e RIBEIRO 1989].	13
Tabela 2.4- Promotores comumente empregados em catalisadores. [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989].	14
Tabela 2.5 - Reações para formação do gás de síntese [ROSTRUP-NIELSEN, et al. 2000].	17
Tabela 2.6- Dissociação do metano sobre Ni (111) cálculos a $T = 0$ K [ROSTRUP-NIELSEN, 2000].	36
Tabela 2.7- Impacto do metal alcalino sobre a barreira energética para adsorção do CH_4 sobre o Ni (KJ mol^{-1}) por meio da DFT ($T = 0$ K)[ROSTRUP-NIELSEN, 2000].	37
Tabela 3.1- Relação dos catalisadores empregados.	79
Tabela 3.2- Condições experimentais e codificação das amostras de catalisador R2 utilizadas no planejamento de experimentos 2^2 com ponto central, utilizando temperatura de teste de 650°C , granulometria de 24-48 mesh e cadinho de Pt.	79
Tabela 3.3- Procedimento de redução dos catalisadores de reforma a vapor no sistema TGA 51.	84
Tabela 3.4- Composição da mistura de alimentação com a utilização do gás de processo e gás de purga (N_2).	86
Tabela 3.5- Relação V/C e V/G e da massa da amostra arrastada versus $T_{\text{sat.}}$.	87
Tabela 3.6- Cálculo de equilíbrio para a formação de carbono à 600°C .	88
Tabela 3.7- Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central.	89
Tabela 3.8- Condições Cromatográficas para análise de CO , CO_2 , CH_4 e H_2O (HP 5880A).	93

Tabela 4.1-	Composição Química dos catalisadores virgens, determinada por XRF (teores em %m)	100
Tabela 4.2-	Dados das isotermas de adsorção de nitrogênio	103
Tabela 4.3-	Determinação do tamanho dos cristalitos por DRX (Petrobrás – CENPES).	106
Tabela 4.4-	Comparação do consumo de hidrogênio teórico e experimental por TPR.	109
Tabela 4.5-	Dados da análise de porosimetria de Hg°.	112
Tabela 5.1-	Perdas de massa na redução com Hidrogênio puro.	120
Tabela 5.2-	Variação de massa na redução e oxidação dos catalisadores de reforma a vapor.	124
Tabela 5.3-	Variação de massa na redução e oxidação dos catalisadores de reforma a vapor.	126
Tabela 5.4-	Dados de Redução e Oxidação com os catalisadores de reforma a vapor com a mistura 10% H_2 em Ar e Oxidação com ar sintético.	126
Tabela 5.5-	Análise elementar dos catalisadores utilizados na determinação da metodologia de resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor	127
Tabela 5.6-	Variação de massa na redução dos catalisadores de reforma a vapor	128
Tabela 5.7-	Perdas de massa na redução.	130
Tabela 5.8-	Resumo da % de redução obtida nos procedimentos testados	130
Tabela 5.9-	Redução do catalisador R2, R1 e R5 realizado durante o planejamento de experimentos 2 ² .	132
Tabela 5.10-	Resumo da % de redução obtidos com a redução para os catalisadores de reforma a vapor nos sistemas TAS 100 e no TGA 51 com gás de processo.	133
Tabela 6.1-	Taxa de coqueamento [V.E. = 220 h ⁻¹ ; T= 500°C; V/C=0,8; CH ₄ (95)/H ₂ (5), % mol/mol]	146
Tabela 6.2-	Taxa de coqueamento [V.E.=220 h ⁻¹ ; T=500°C; V/C=0,03; CH ₄ (95)/H ₂ (5), % mol/mol]	147
Tabela 6.3-	Taxa de coqueamento - V.E. =220 h ⁻¹ ; T= 500°C; V/C=0,03; CH ₄ (95)/H ₂ (5), % mol/mol.	148

Tabela 6.4-	Taxa de coqueamento (massa coque.massa catalisador-1.hora-1)- V.E. =220 h ⁻¹ ; T= 500°C e 650°C; V/C=0,03; M.A. (base seca) CH ₄ (95)/ H ₂ (5) % mol/mol.	149
Tabela 6.5-	Resultados do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para os efeitos da massa e da relação V/C na taxa de coqueamento após 5 minutos de reação com o catalisador de Reforma a vapor R2.	156
Tabela 6.6-	Efeitos calculados para o planejamento 2 ² , com ponto central	156
Tabela 6.7-	Análise de variância para o ajuste de um modelo linear aos dados	156
Tabela 6.8-	Resultados do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para os efeitos da massa e da relação V/C na taxa de coqueamento após 40 minutos de reação com o catalisador de Reforma a vapor R2.	160
Tabela 6.9-	Efeitos calculados para o planejamento 2 ² , com ponto central.	160
Tabela 6.10-	Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	160
Tabela 6.11-	Dados de Conversão de CH ₄ por análise dos voláteis coletados no sistema TGA51 (Shimadzu).	162
Tabela 6.12 -	Taxa de Coqueamento do catalisador R2 (amostras E e G)	163
Tabela 6.13 -	Taxa de Coqueamento dos catalisadores R1 e R5.	166
Tabela 6.14-	Coeficiente angular e a equação da reta da taxa de coqueamento para os catalisadores R1, R2 e R5 ente 0 e 5 minutos.	166
Tabela 6.15-	Dados de conversão de CH ₄ por análise dos voláteis coletados no sistema TGA51 (Shimadzu)	167
Tabela 6.16 -	Taxa de coqueamento obtida no TAS 100 Rigaku [m= 20 mg, T= 650°C, V/C= 0,10, VE= 220 h ⁻¹ , mistura CH ₄ (95)/H ₂ (5) % mol/mol].	168
Tabela 6.17 -	Taxa de Coqueamento do catalisador R2	175
Tabela 6.18-	Condições experimentais para a realização do teste de resistência ao coqueamento por TG.	178

Tabela 6.19– Tabela de correlação do ganho de massa com a energia de ativação (E_a) da reação de coqueamento do catalisador R2.	186
Tabela 6.20- Parâmetros cinéticos para o coqueamento do catalisador R2 a partir dos dados obtidos pelo programa <i>Kinetic Analysis Program (Osawa Method)</i> .	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATR	Reforma Autotérmica.
%	Porcentagem.
%m	Porcentagem em massa
%v.	Porcentagem em volume
α	variável para denotar grau de extensão da reação.
(hkl)	Índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros.
$(I_n + I_b)/2$	Comprimento a meia altura do pico
— $\varnothing P$	Diâmetro médio de partícula.
*	corresponde ao sítio ativo de Ni.
A	Fator pré-exponencial ou fator frequência.
Å	Angstron.
Ac.	Grupos acetil.
Bar	Pressão barométrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Barret – Joinner – Halenda
C*	Carbono adsorvido no sítio Ni(111)
CAEM	Microscopia eletrônica com atmosfera controlada
Cal	Caloria
CGL	Cromatografia Gás Líquido
cm/s	Centímetro por segundo.
cm ⁻¹	Comprimento de onda
CMR	reforma catalítica por membrana.
CNPT	Condições Normais de Pressão e Temperatura.
Cos	Função cosseno
CPO	Oxidação Parcial Catalítica
C α	Carbono monoatômico altamente reativo
C β	Carbono monoatômico fracamente reativo
D	Derivada.
d (hkl)	Distância entre os planos inter-reticulares.

DCT	Detector de condutividade térmica
DEA	Dietileno amina.
DEG	Dietileno glicol.
DFT	Teoria da Densidade Funcional
DM	Dispersão metálica.
DRX	Difratometria de raios X.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.
DTA	Análise térmica diferencial.
DTG	Termogravimetria Derivada
E	Energia
ε	Porosidade.
Ea	energia de ativação.
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy.
f (α)	fator de conversão na qual se estabelece a ordem de reação.
F-T	síntese de Fischer-Tropsch
FWHM	Largura a meia altura de um pico
g	Gramas.
Garraste	Gás de Arraste
GN	Gás Natural
h	Hora ou horas
HTS	Reação de deslocamento de alta temperatura (High Temperature Shift).
I (hkl)	Intensidade da reflexão.
ICI	Uma empresa da Akzo Nobel Company
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry.</i>
K	Kelvin
K(T)	constante de velocidade dependente da temperatura.
kJ	Kilo Joule
K α	Radiações empregadas em difração de raio X de comprimentos de onda entre 0,56 e 2,29Å.
L	Tamanho médio do cristalito

lb	Linha de base do pico
Ln	Altura do pico
LTS	Reação de deslocamento de baixa temperatura (<i>Low Temperature Shift</i>).
m	Massa.
m _{cat}	Massa de catalisador
m _{H₂O} arrastada	Massa de água arrastada
m _{coque}	Massa de coque
M	Massa mol/mol.
M.A.	Mistura de alimentação
m ²	Metro quadrado.
m _a	Massa da amostra.
MEA	Monoetilenoamina.
mesh	número de aberturas por polegada linear.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
min	Minutos
mg	Miligramas
m _{inicial}	Massa inicial.
mL	Mililitros
mol/mol	Relação mol/mol
mTorr	<i>Mili Torricelli</i> .
mV	Mili volts.
N	Número de Avogadro.
nλ	Número inteiro de comprimento de onda.
OH*	OH adsorvido no sítio Ni (211)
P	Pressão do sistema.
PFR	Reatores tipo " Plug Flow" reator de fluxo empistonado.
P _{H₂}	Pressão parcial do hidrogênio
P _{H₂O}	Pressão parcial da água
ppb	Parte por bilhão em massa
ppm	Parte por milhão em massa

P_o	Pressão de saturação da substância adsorvida.
psi	(medida de pressão) ou libra por polegada quadrada, é a unidade de pressão no sistema inglês/americano: $\text{Psi} \times 0.07 = \text{Bar}$
$P.V._{T.Sat.H_2O}$	Pressão de Vapor na Temperatura de Saturação da H_2O
R	constante geral dos gases ($1,987 \text{ cal.grau}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e R ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
R1	Catalisador Reforma R1 – Fabricante A.
R2	Catalisador Reforma R2 – Fabricante A.
R5	Catalisador Reforma R5 – Fabricante B.
R7	Catalisador Reforma R7 – Fabricante C.
r_p	Raio de poros.
S_g	Área específica.
s	Segundo
sin	Função seno
SPARG	Reforma com passivação com enxofre
SWOT	Análise de forças, fraquezas, Oportunidades e ameaças
T	Temperatura.
t	Tempo.
TEA	Trietilenoamina.
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
T_f	Temperatura de Tammann
TG	Termogravimetria.
TGA	Analizador Termogravimétrico
TH	Temperatura de Huttig
TOF	Frequência de rotação
TON	Número de rotação – turnover
TPR	Redução termo programada
V.E.	Velocidade espacial em volume (h^{-1})
V/C	Relação mol/mol Vapor/Carbono.
V/G	Relação Vapor/Gás

V_p	Volume de Poros.
Δ	Delta.
$T_{max.}$	Temperatura máxima.
$x \text{ \%}(\text{CH}_4)$	Conversão de metano em porcentagem
[]	concentração.
β	Largura do pico a meia altura em radianos
$\beta \text{ }^\circ\text{C/min}$	Razão de aquecimento
λ_g	Condutividade térmica
θ	Ângulo de Bragg.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo é feita uma breve introdução e descrição dos principais objetivos do trabalho.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A reforma a vapor (*steam-reforming*) é um processo de geração de gás de síntese, consiste na reestruturação de moléculas de hidrocarbonetos em presença de vapor d'água e catalisadores, segundo a equação da reação (1). O gás de síntese é uma mistura de H₂ e CO.

Quando o objetivo do processo é a obtenção do gás de síntese, o mesmo é finalizado nesta etapa, entretanto se o objetivo é a produção de H₂ de alta pureza, o CO reage com excesso de vapor d'água (reação de *Shift* ou deslocamento), em presença de outros catalisadores, gerando uma quantidade adicional de H₂ conforme a equação da reação (2):

Na última etapa, o CO₂ é absorvido em solução de mono etileno amina (MEA) ou Dietileno amina (DEA), gerando uma corrente de hidrogênio de elevada pureza.

O gás de síntese e o H₂ de alta pureza são importantes intermediários químicos. Enquanto o gás de síntese é empregado na síntese de: i) metanol; ii) amônia, iii) Fischer Tropsch, o H₂ de alta pureza é utilizado na desaromatização e isomerização de hidrocarbonetos, na hidrodesnitrogenação e hidrodessulfurização e em processos de hidrocraqueamento [ARMOR , 1999; AASBERG-PETERSEN et al. al., 2001; LANGE, 2001; ROSTRUP-NIELSEN, 2002; ROSS 2005; SONG e GUO, 2006; SEHESTED, 2006].

Industrialmente o processo de reforma a vapor utiliza catalisadores que são basicamente compostos de uma fase ativa de níquel, normalmente na forma

de óxido, e em alguns casos específicos, podendo ainda estar na forma reduzida e passivada. A esses catalisadores podem ser adicionados promotores ou não. A fase ativa é suportada em óxidos refratários que denominamos de suporte. O suporte tem por objetivo a estabilização das fases ativas dos catalisadores nas condições operacionais, que normalmente são muito severas em função das altas temperaturas e da grande pressão de vapor de água no processo. A alumina é o suporte mais utilizado, normalmente na forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando se trabalha a altas temperaturas e quando a área superficial não é um fator limitante. Outros suportes também são utilizados, sendo os mais frequentes: i) Zirconia [GUO, 2006]; ii) Hidrotalcita [SEHESTED, 2006]; iii) Peroviskita [DANTAS et al. al., 2007; SOUZA et. al.], e iv) Outros óxidos cerâmicos [MELO et al. , 2007; URASAKI et al. al. , 2005;.BUENO et al. al., 2007].

Para que a reação ocorra de modo mais produtivo e econômico os catalisadores no processo de reforma a vapor devem superar os seguintes desafios: i) possuir alta atividade; ii) ser resistente ao envenenamento por enxofre, iii) gerar a menor quantidade de coque, e iv) ser resistente à sinterização.

Este trabalho propõe-se ao desenvolvimento da metodologia para selecionar os melhores catalisadores a serem empregados no processo de reforma a vapor que possam conduzir a menor geração de coque, nas condições operacionais normalmente utilizadas no processo, para escolher os melhores catalisadores para utilização no reformador. A análise térmica associada a outras técnicas serão as ferramentas que utilizaremos para obter os resultados desejados.

As técnicas de análise térmica são utilizadas para caracterizar catalisadores heterogêneos [WAN et al., 2007]). A termogravimetria é geralmente utilizada para avaliar o grau de coqueamento dos catalisadores após utilização no processo de reforma a vapor [DANTAS et al., 2007; BUENO et al.,

2007; WAN et al., 2007; KROLL, 1996]. Por exemplo, Borowiecki [BOROWIECKI et. al., 2002] utilizou a análise térmica para avaliação da resistência ao coqueamento de catalisadores promovidos com Mo na reação de reforma a vapor de C_4H_{10} , H_2O e He, alterando a razão vapor/carbono de 0,4, 0,8 e 1,1, na vazão de $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, razão de aquecimento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 700°C e pressão parcial constante de 6,1 KPa, obtendo dados de resistência ao coqueamento do catalisador preparado pelo pesquisador. A utilização da análise térmica acoplada a outras técnicas para verificação tanto do nível de redução, como do acompanhamento da reação de reforma a vapor do metano não foi identificada na literatura.

A presente proposição visa desenvolver a metodologia para avaliação de resistência ao coqueamento via termogravimetria com outras técnicas associadas. Em última análise, permitirá a seleção de catalisadores para unidades industriais específicas, gerando economia de custos e otimização das unidades. Pretende-se obter dados sobre a: i) redução dos catalisadores, ii) formação de coque, iii) quantidade de coque gerado, iv) tipo do mesmo nos catalisadores de reforma a vapor, e v) diferenças na taxa de coqueamento.

Para atingir os objetivos propostos serão utilizadas as condições que simulam aquelas empregadas industrialmente, inclusive usando catalisadores de reforma a vapor comerciais.

Para facilitar aos leitores situando o contexto, importância do desenvolvimento da metodologia proposta e agrupamento dos resultados para a discussão, este trabalho está apresentado por capítulos conforme descrito a seguir.

O capítulo 2 contém algumas considerações sobre catálise e catalisadores, processos de reforma, produção de gás de síntese e hidrogênio, catalisadores de níquel, formação de coque nos catalisadores de reforma a vapor e considerações

sobre análise térmica e outras técnicas utilizadas no desenvolvimento da metodologia de resistência ao coqueamento.

No capítulo 3 foram descritos os materiais e métodos utilizados.

No capítulo 4 (resultados e discussão I) foram apresentados os resultados e discussão da caracterização dos catalisadores virgens utilizados neste desenvolvimento.

No capítulo 5 (resultados e discussão II) foi definido o processo de redução dos catalisadores.

No Capítulo 6 (resultados e discussão III) foram apresentados os resultados e discussão que enfatiza o desenvolvimento da metodologia de resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor. Está apresentada a determinação de parâmetros cinéticos da formação de coque para um dos catalisadores e iniciou-se um estudo sobre o coque gerado no processo em função do catalisador e da temperatura utilizada no teste de coqueamento.

No capítulo 7 procurou-se fazer um apanhado das conclusões parciais apresentadas nos capítulos anteriores e a indicação das possibilidades para trabalhos futuros.

1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K.; HANSEN, J.B.H.; CRISTENSEN, T.S.; DYBKAER, I.; CRISTENSEN, P.S.; NIELSEN, C.S.; MADSEN, S.E.L.W.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis, A: General**, v.221, p.379-387, 2001.

ARMOR, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis, A: General**, v.176, p.159-176, 1999.

BUENO, J.M.C.; CASSINELLI, W.H.; FERRO, L.S.F.; ARAUJO, J.C.S.; HORI, C.; NORONHA, F.B.; MARQUES, C.M.P. Effect of CeO₂ and La₂O₃ loading on the activity of CeO₂-La₂O₃/Al₂O₃ supported Pd catalysis for steam reforming of methane. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 8, Natal, 2007. **Book of abstracts**. Natal: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2007. v.1, p.497-498. [NGCS 8].

BOROWIECKI, T.; DENIS, A.; GRZEGORCZYK, W.; GOLEBIOWISKI, A. Determination of resistance to coking in the steam reforming of hydrocarbons. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v.77, p.163-172, 2002.

CLARKE, S.H.; DICKS, A.L.; POINTON, K.; SMITH, T.A.; SWANN, A. Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. **Catalysis Today**, v.38, p.411-423, 1997.

DANTAS, S.C.; CENTENARO, J.E.; SOARES, R.R.; HORI, C.E. Ni/CeZrO₂ based catalyst for H₂ production. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 8, Natal, 2007. **Book of abstracts**. Natal: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2007. v.1, p.525-526. [NGCS 8].

SONG, X.; GUO, Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. **Energy Conversion and Management**, v.47, n.5, p.560-569, 2006.

JANSSEN, F. The use of thermal analysis techniques in heterogeneous catalysis. **Thermochimica Acta**, v.148, p.137-147, 1989.

KROLL, U.C.H.; SWAAN, H.M.; MIRODATOS, C. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst. I. Deactivation studies. **Journal of Catalysis**, v.161, n.1, p.409-422, 1996.

LANGE, J.P. Methanol synthesis: a short review of technology improvements. **Catalysis Today**, v.64, p.3-8, 2001.

MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; HENRIQUE, D.M.; SOUZA, J.R.; ROJAS, L.O.A.; GOMES, K.K.P.; NAZARÉ, U.S.; SILVA, C.F.; BITTENCOURT, R.C. Nanosized LaNiO₃ Nickelate oxide powder with perovskite structure as catalyst to methane steam reforming. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 8, Natal, 2007. **Book of abstracts**. Natal: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2007. v.1, p.537-538. [NGCS 8].

ROSS, J.R.H. Natural gas reforming and CO₂ mitigation. **Catalysis Today**, v.100, p.151-158, 2005.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Singes in perspective. **Catalysis Today**, v.71, p.243-247, 2002.

SEHESTED, J. Four challenges for niquel steam-reforming catalysis. **Catalysis Today**, v.111, p.103-110, 2006.

SOUZA, M.M.V.M.; RIBEIRO, N.F.P.; NETO MARCONDES O.C.; CRUZ, I.O.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over nickel catalysts prepared from hydrotalcite-like compounds. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 8, Natal, 2007. **Book of abstracts**. Natal: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2007. v.1, p.505-506. [NGCS 8].

URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/Perovskites in steam reforming of methane. **Applied Catalysis, A: General**, v.286, p.23-29, 2005.

WAN, H.; JI, S.; LI, X.; HUANG, B.; WANG, K. Steam reforming of methane over Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂/SBA 15 Catalyst. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 8, Natal, 2007. **Book of abstracts**. Natal: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2007. v.1, p.507-508. [NGCS 8].

WANG, T.J.; CHANG, J.; WU, C.Z.; FU, Y.; CHEN, Y. The steam reforming of naphthalene over nickel-dolomite cracking catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v.28, p.508-514, 2005.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com o objetivo de normalizar o conhecimento e facilitar aos leitores a compreensão dos conceitos e dados, são apresentados nesse capítulo os seguintes tópicos:

- Catálise e catalisadores,
- Componentes do catalisador,
- Processos de Reforma para a produção de gás de síntese e hidrogênio,
- Catalisadores de níquel para reforma a vapor,
- Formação de coque nos catalisadores de reforma a vapor, e
- Considerações sobre Análise Térmica e sobre as técnicas utilizadas neste trabalho.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE CATÁLISE E CATALISADOR

A catálise pode ser definida como o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho a estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo [IUPAC, 1976]. A eficiência de um catalisador pode ser expressa em número de *turnover* ou número de rotação (*TON*), que é a relação entre o mol de substrato convertido pelo mol de catalisador. A atividade de um catalisador pode ser definida pela frequência de rotação (*TOF*), que pode ser expresso como a relação do mol do substrato convertido pelo mol do catalisador por hora, cuja unidade é t^{-1} .

Para reações que ocorrem em sítios metálicos, pode-se expressar a atividade em termos de *TOF*, pois o número de sítios metálicos acessíveis às moléculas dos reagentes pode ser determinado pelos métodos de adsorção química. Entretanto, em sistemas catalíticos mais complexos a medida de *TOF* não é simples de ser calculada, nesses casos, a taxa de reação pode ser expressa como o número de moléculas que reagem por unidade de tempo por unidade de superfície do catalisador ou por unidade de massa.

A seletividade é uma medida importante em reações catalíticas já que a reação principal, aquela que gera o produto desejado, é, em geral, acompanhada por outras reações simultâneas, em série ou em paralelo ou em série-paralelo, que conduzem à formação de produtos considerados indesejáveis. Assim, a definição clássica de seletividade é dada pela formação do produto desejado em relação ao reagente transformado.

A desativação e regeneração de catalisadores são de grande importância para processos industriais.

A Figura 2.1 mostra esquematicamente a diminuição de atividade de um catalisador, que geralmente vai sendo compensada por um aumento de temperatura de operação. A vida útil do catalisador é determinada pela temperatura máxima de operação.

FIGURA 2.1- Esquema da diminuição da atividade de um catalisador. [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989]

A desativação é causada por diferentes fenômenos, que vão desde o envenenamento e sinterização de partículas até a perda das fases ativas. O seu conhecimento é fundamental para avaliar a estabilidade do catalisador em um processo industrial.

Catalisadores podem apresentar os mecanismos de desativação descritos na Tabela 2.1 [BARTHOLOMEW, 2001], essa explanação está focada nos mecanismos de degradação térmica - sinterização, envenenamento e incrustação.

Tabela 2.1. Mecanismos de desativação catalítica [BARTHOLOMEW, 2001]

Mecanismo	Tipo	Descrição
Degradação Térmica	Térmica	Perda de área superficial induzida termicamente do suporte e ou da fase ativa
Envenenamento	Químico	Forte quimissorção de espécies nos sítios catalíticos bloqueando-os para a reação catalítica
Incrustação ou Fouling	Mecânico	Deposição física de espécies da fase do fluído sobre a superfície catalítica e sobre os poros do catalisador
Formação de Vapor	Química	Reação do gás com a fase catalítica produzindo compostos voláteis
Reações Vapor-Sólido e Sólido-Sólido	Química	Reação do Fluído, suporte ou promotor com a fase catalítica produzindo uma fase inativa
Atrito e esmagamento	Mecânico	Perda de material catalítico por abrasão. Perda de superfície interna devido ao esmagamento induzido mecanicamente da partícula catalítica

A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, à diminuição de área específica.

A temperatura é a variável mais importante no controle da sinterização, e sabe-se que esta começa a ter lugar entre as temperaturas de Huttig ($T_H \sim 1/3 T_f$) e de Tammann ($T_T \sim 1/2 T_f$), em que T_f (K) é a temperatura de fusão do metal da fase ativa [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989].

O processo de envenenamento é designado como outra fonte de desativação de catalisadores [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; CIOLA, 1981].

Os compostos de enxofre, que são exemplo de venenos e que influenciam bastante alguns processos catalíticos de grande importância (hidrogenação, metanação, *steam reforming*, síntese de *Fischer-Tropsch*), são indesejáveis na maioria dos processos.

A incrustação ou "*Fouling*" é a denominação dos fenômenos de deposição de coque e de materiais inorgânicos, metais e seus compostos, sobre os catalisadores bloqueando os centros ativos e/ou obstruindo a entrada dos poros. Além disso, a acumulação de coque aumenta a queda de pressão nos reatores, fator que determina em muitos casos a parada de operação do processo, para a regeneração ou troca do leito catalítico.

Por coque entende-se todo um conjunto de substâncias carbonatadas, de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) as praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989].

Longa estabilidade requer que o catalisador seja resistente à desativação por sinterização (perda da superfície ativa devido ao crescimento dos cristais), envenenamento (eliminação dos sítios ativos devido à forte quimissorção de compostos presentes na carga) e "*fouling*" (bloqueio dos poros e da superfície ativa devido à deposição de carbono). Embora seja sensível às condições de processo, a estabilidade pode ser alcançada através da adição de promotores ao catalisador.

2.2. COMPONENTES DO CATALISADOR

Embora alguns materiais catalíticos sejam compostos por uma única substância, a maioria dos catalisadores tem, em geral, três componentes: i) Fase Ativa; ii) Suporte; e iii) Promotores.

2.2.1. A FASE ATIVA

A fase ativa é o componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química. A primeira etapa no desenvolvimento de um novo catalisador corresponde à escolha da fase ativa a ser empregada. À medida que o

conhecimento dos mecanismos catalíticos de diversas reações se acumula, os métodos de seleção deixaram de ser aleatórios e se tornaram mais científicos.

Historicamente, tem sido conveniente classificar as diversas fases ativas em termos de condutividade elétrica dos materiais, conforme mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Classificação das Fases Ativas [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989].

Classe	Condutividade	Reações	Exemplos
Metais	Condutores	Hidrogenação Hidrogenólise	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
Óxidos e Sulfetos	Semicondutores	Hidrogenação seletiva Hidrogenólise Oxidação	NiO, ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃ , MoS ₂
Óxidos	Isolantes	Polimerização Isomerização Craqueamento Desidratação	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Zeólitas

A classificação das fases ativas em termos da condutividade elétrica é feita por pura conveniência, já que nenhuma relação entre atividade catalítica e condutividade elétrica deve ser assumida.

2.2.2. O SUPORTE

Os suportes de catalisadores possuem diversas funções, entretanto a mais importante delas é a manutenção da área específica do componente ativo.

A função do suporte também é de estabilizar a fase ativa sobre a sua superfície, de tal modo a que a sinterização seja reduzida. Um bom suporte deve ser aquele que não sofra sinterização nas temperaturas típicas de reação e, portanto, deve ser constituído por materiais que apresentem elevados pontos de

fusão. A Tabela 2.3 apresenta os pontos de fusão de diversos materiais empregados como suportes, normalmente óxidos.

Tabela 2.3 – Materiais empregados como suportes catalíticos [FIGUEIREDO e RIBEIRO 1989].

Tipo	Óxido	Ponto de Fusão (°C)
Básicos	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca ₃ SiO ₅	2173
Anfóteros	ZrO ₂	2988
	CeO ₂	2873
	Cr ₂ O ₃	2708
	La ₂ O ₃	2588
	α-Al ₂ O ₃	2318
	TiO ₂	2113
Neutros	MgAl ₂ O ₄	2408
	ZnAl ₂ O ₄	2100
	CaSiO ₃	1813
Ácidos	γ-Al ₂ O ₃	2318
	SiO ₂	1973
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1818

Os óxidos listados na Tabela 2.3, bem como outros com elevados pontos de fusão, podem ser candidatos em potencial para serem usados como suporte, os mesmos devem ser passíveis de sofrer tratamentos adequados que possibilitem a sua obtenção com elevados valores de área específica.

O suporte ideal de um determinado catalisador é aquele cuja única função é a de melhorar a dispersão das fases ativas e que não apresente atividade catalítica que gerem reações paralelas.

No caso específico do catalisador de reforma a vapor, os suportes mais utilizados são α-alumina e aluminato de cálcio ou aluminato de magnésio, promovidos ou não com outros metais (promotores).

2.2.3. PROMOTORES

O promotor é o terceiro componente do catalisador, quando adicionado (geralmente em pequenas quantidades), conduz à obtenção de materiais mais ativos, seletivos e estáveis.

A função do promotor tanto pode ser a de melhorar a atividade, a seletividade, estabilizar o suporte, ou a fase ativa. A Tabela 2.4 apresenta os promotores comumente empregados em catalisadores industriais bem como a sua função.

Tabela 2.4- Promotores comumente empregados em catalisadores. [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989].

Catalisador	Promotor	Função
Al ₂ O ₃ (Suporte /Catalisador)	SiO ₂ , ZrO ₂ , P	Aumentar a estabilidade
	K ₂ O	Envenenamento de sítios formadores de coque
	HCl	Aumentar a acidez
	MgO	Retardo de sinterização de fases ativas
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (craqueamento)	Pt	Aumentar a oxidação do CO
Zeólitas(craqueamento)	Terras Raras	Aumentar a acidez e estabilidade térmica
Pt/Al ₂ O ₃ (Reforma)	Re	Diminuir a hidrogenólise e a sinterização.
Mo/Al ₂ O ₃ (HDT)	Ni-Co	Aumentar a hidrogenólise das ligações C-N e C-S
Ni - materiais cerâmicos (Reforma a vapor)	K ₂ O	Aumentar a remoção de Carbono
Cu/Zn/Al ₂ O ₃ (LTS – <i>Low Temperature Shift</i> - Deslocamento de baixa temperatura)	ZnO	Diminuir a sinterização do Cobre

2.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PROCESSOS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO.

2.3.1. INTRODUÇÃO SOBRE OS PROCESSOS PARA GERAÇÃO GÁS DE SÍNTESE E DE HIDROGÊNIO.

Fontes de energia alternativas, mais limpas e que não agredam o meio ambiente, estão entre os desafios atuais mais urgentes, também é crescente a preocupação ambientalmente correta para a geração deste combustível. O hidrogênio figura como a principal fonte alternativa de energia para o século XXI. As células a combustível para geração de energia em fontes estacionárias e móveis [MIERLO et. al., 2006], utilizando principalmente H_2 que minimizam a agressão ao meio ambiente durante sua produção, e tem o conveniente de uma eficiência bem maior que os motores de combustão atuais [MIERLO et. al., 2006; ROCHA, 2005], são exemplos atuais.

O desenvolvimento das indústrias de refino e petroquímica conduziu a novos processos onde o hidrogênio é largamente utilizado. A indústria petroquímica utiliza o hidrogênio em vários processos sendo os mais importantes os de síntese de amônia e metanol [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; CIOLA, 1981; WOLFE, 1970; SONG e GUO, 2006].

As refinarias petroquímicas necessitam do hidrogênio para os processos de hidrotratamento e de hidrocrackeamento, com o objetivo de produzir derivados mais nobres e de melhor qualidade a partir de cargas impuras de hidrocarbonetos.

Muitas refinarias produzem uma quantidade de hidrogênio suficiente para pequenas unidades de hidrotratamento, utilizando o gás residual oriundo da reforma catalítica de nafta (produção de gasolina de alta octanagem ou

aromáticos), mas quando é necessária quantidade maior, ou não se possui uma unidade de reformação catalítica, pode-se fazer uso de dois processos para obtenção de hidrogênio: i) oxidação parcial de frações pesadas, como óleo combustível, ou ii) reforma com vapor de frações leves (gás natural, gás combustível, gás liquefeito ou nafta).

Para a produção de hidrogênio de alta pureza para uso em células de combustível [SONG e GUO, 2006], para a produção de amônia, hidrotratamento, hidrocrackeamento, desaromatização, isomerização, e gás de síntese (que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono basicamente) para a síntese de Fischer Tropsch ou metanol, são utilizados 4 processos que estão estabelecidos [CHOUDHARY e GOODMAN, 2002; ROSTRUP-NIELSEN, 1993], que são: i) Oxidação Parcial Catalítica (CPO), ii) Reforma com CO₂ ou reforma a seco, iii) Reforma a vapor e iv) Reforma Autotérmica (ATR).

A Tabela 2.5, ilustra que a reforma via CO₂ pode ser melhor que a reforma a vapor, entretanto a reforma via CO₂ ou reforma estequiométrica é raramente factível, pois nas pressões de operação das plantas de gás de síntese (20 – 40 bar), a reforma estequiométrica pode resultar numa incompleta conversão do metano devido a razões termodinâmicas. Mas a combinação da reforma a vapor e reforma via CO₂ pode resultar em uma reação estequiométrica para a síntese de metanol (3).

A equação da reação (3) pode ser viável com gás natural contendo CO₂ e com H₂O a custos reduzidos.

O processo de oxidação parcial catalítica (CPO) consiste na queima de hidrocarbonetos pesados por uma corrente de oxigênio de alta pureza, porém

com uma vazão de 30 a 40% da relação estequiométrica ideal. Uma parte dos hidrocarbonetos é totalmente convertida para CO₂ e H₂O segundo a equação da reação (4).

Tabela 2.5- Reações para formação do gás de síntese [ROSTRUP- NIELSEN, et al. 2000].

Reações	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
Reforma a Vapor (Steam reforming)	
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	206
$C_nH_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n + \frac{1}{2} m) H_2$	1175 (para n C ₇ H ₁₆)
$CO + H_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41
Reforma a seco (CO₂ reforming)	
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	247
Reforma Autotérmica - ATR	
$CH_4 + 1 \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2O$	-520
$H_2O + CH_4 \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	206
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	-41
Oxidação Parcial Catalítica - CPO (Catalytical parcial oxidation)	
$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-38

(C_nH_m = C₇H₁₆)

Oxidação Parcial Catalítica (CPO) pode representar a solução ideal, mas o problema está no custo destas unidades, acima de 40 % do custo das unidades ATR, e está relacionado ao custo da planta de oxigênio [ROSTRUP-NIELSEN, 2002]. Rotas baseadas em ar, com eliminação criogênica dos constituintes, são utilizadas na reação e é objeto de estudos [ROSTRUP-NIELSEN, et. al., 1993]. Outra opção é o barateamento da rota de obtenção do oxigênio, que viabilizaria

a produção de hidrogênio e gás de síntese via ATR ou CPO, é a reforma catalítica por membrana (CMR) [ROSTRUP-NIELSEN, 1994].

A equação da reação 4 ocorre até consumo total do oxigênio fornecido liberando quantidade de energia suficiente para elevar a temperatura do forno para 1300-1500°C. A energia liberada é suficiente para que ocorra a segunda etapa do processo, a reforma a vapor (equação da reação 5), que é endotérmica, pois os produtos da reação anterior reagem com o excesso de combustível que não foi queimado segundo a equação da reação (6).

Como o tempo de contato entre os reagentes é extremamente pequeno, as reações acima não atingem o equilíbrio, permanecendo uma quantidade residual de hidrocarboneto e dióxido de carbono no gás produzido. Forma-se também uma quantidade residual (1- 3 % da carga) de carbonos puros, que mais tarde é eliminado nos gases. As cinzas e os metais pesados se acumulam na parte inferior da câmara de combustão e necessitam ser periodicamente removido do processo, o mesmo é denominado de reforma autotérmica - ATR.

Para a produção de gás de síntese em escalas maiores de unidades de Fischer-Tropsch, a Reforma Autotérmica (ATR) é a mais barata alternativa quando a relação mol/mol H₂/CO é igual a 2 [ROSTRUP-NIELSEN, 2002].

O processo mais empregado para produção de gás de síntese e hidrogênio em escala industrial atualmente é a reforma a vapor ("*steam reforming*"). Trata-se de um processo que utiliza diversas etapas catalíticas. Na etapa chamada de "reforma a vapor" as principais reações que ocorrem são mostradas nas

equações 7 a 9 [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989; ROSTRUP-NIELSEN, 1975; TWIGG, 1994; ROSTRUP-NIELSEN, 2000].

Embora a reação 9, também chamada de deslocamento ou “*shift*” seja exotérmica, no balanço global, o processo é altamente endotérmico devido à ocorrência da reação 7 e 8.

Para fornecer o calor necessário às reações, os catalisadores são carregados dentro de tubos, tipicamente de 8 a 12 cm de diâmetro e 12 metros de altura, e os mesmos por sua vez são mantidos suspensos dentro de um forno. O conjunto é denominado de reformador primário. Os reformadores típicos contêm de 40 a 400 tubos.

As condições típicas de operação de um reformador primário são temperatura de entrada nos tubos entre 450 a 500°C e de saída de 750 a 1000°C com relação vapor/carbono em torno de 3,0 a 3,5 (mol/mol) para o caso do uso de gás natural como alimentação, como pode ser visualizado na Figura 2.2.

O desempenho do reformador primário depende de uma complexa interação entre transferência de calor, fluidodinâmica e cinética de reação. Uma baixa atividade catalítica tem como reflexo imediato à elevação da temperatura de parede dos tubos, ocasionando o aparecimento de regiões claras chamadas “manchas”, uma vez que reduz a taxa de remoção de calor pela redução das taxas de reações endotérmicas. A vida útil dos tubos por sua vez, é bastante sensível a pequenas variações de temperatura de parede. Além do custo de

substituição prematura dos tubos, existe o risco de falha mecânica, com grave potencial ruptura dos mesmos e, portanto de ocorrência de acidentes.

Figura 2.2. Esquema do processo de reforma a vapor.

Em condições normais de operação, o catalisador de reforma a vapor tem uma vida útil de tipicamente 3 anos, sem que se observem elevações da perda de carga de mais de $0,5 \text{ kg/cm}^2$ ou a presença de regiões quentes nos tubos, características de baixa atividade e/ou de restrições de fluxo. Uma acentuada perda de atividade durante a operação pode estar relacionada a problemas de envenenamento, formação de coque ou de sinterização da fase ativa e/ou do suporte.

A relação vapor/carbono e a temperatura de saída do leito do catalisador são os principais parâmetros que regem a composição do gás de saída do reformador.

O níquel é considerado o metal mais adequado para o processo de reforma a vapor, e é o componente ativo na maioria das formulações catalíticas disponíveis, embora outros elementos, tais como os metais nobres (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, etc...), são também quimicamente ativos. No entanto, estes materiais são economicamente inviáveis em comparação ao níquel. Apesar de todos os catalisadores comerciais incluírem o níquel na sua formulação, o que tem diferenciado os catalisadores dos vários fabricantes é justamente a modificação dos outros constituintes do catalisador, ou seja, os suportes e promotores. Os catalisadores costumam conter de 5% de níquel sobre alumina (processos cíclicos) até 50 % deste elemento também suportado em alumina (processos contínuos e adiabáticos) . [ROSTRUP-NIELSEN, 2000]

2.3.2. UNIDADES GERADORAS DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE

As unidades de geração de hidrogênio objetivam a produção de hidrogênio para diversos usos nas refinarias, ou em plantas onde é necessária a utilização de hidrogênio, por exemplo, plantas de hidrogenação de óleos vegetais, plantas de fabricação de aço ou plantas de síntese de amônia. Como reagentes são necessários gás natural, nafta leve ou pesada e vapor de água, Figura 2.3, os rendimentos típicos dependem da carga processada e o investimento nestas unidades é de cerca de US\$ 20 a 150 milhões, dependendo da capacidade de produção de hidrogênio.

As unidades de geração de hidrogênio e gás de síntese são constituídas de 5 ou 4 reatores em série para a produção de hidrogênio e de 3 reatores em série para a produção de gás de síntese. A carga que pode ser gás natural ou nafta da destilação direta com um corte especificado (130-200°C), contendo no máximo 300 ppm de cloro, e recebe uma injeção de hidrogênio sendo então encaminhada

para o forno vaporizador seguindo para o reator de pré tratamento. Este reator tem diferentes configurações exemplificadas nas Figuras 2.4 e 2.5.

Figura 2.3- Esquema Típico de uma unidade de geração de hidrogênio.

Na Figura 2.4 o processo está subdividido em dois reatores, onde no primeiro ocorre a reação de hidrodessulfurização e no segundo ocorre a reação de absorção de enxofre segundo as equações descritas nas equações 10 e 11.

Pode-se, ao invés da utilização de dois reatores, selecionar uma configuração de reator onde uma parte do leito catalítico é responsável pela eliminação do enxofre, outra pela eliminação do cloro e metais, formando um leito de quatro sub-divisões (Figura 2.5). Neste caso o primeiro leito é composto de óxido de zinco, pois a carga aquecida à cerca de 400°C possibilita que compostos de enxofre lineares, chamados de compostos reativos, se transformem em H₂S, segundo a equação da reação (10).

O sulfeto de hidrogênio formado é absorvido no 1º leito segundo a equação da reação (11):

Os compostos cíclicos de enxofre, conhecidos como enxofre não reativo, são convertidos a H_2S somente pela hidrogenação com utilização de catalisadores a base de cobalto e molibdênio, utilizados na 2º camada do leito, no caso da Figura 2.5 e no primeiro reator no caso da Figura 2.4, exemplificada na equação da reação (12).

A 3º camada, no caso da configuração da Figura 2.5, é responsável pela absorção do cloro, caso o mesmo exista na carga, ao atravessar a segunda camada será transformado em ácido clorídrico que será absorvido na 3º camada do leito que é composto de alumina ativada, as reações químicas que ocorrem estão ilustradas nas equações de reação 13 e 14.

Os efluentes após este processo de purificação possuem teores de cloro e enxofre menores que 0,5 ppm, podendo deste modo seguir no processo para as reações de reforma a vapor.

Os efluentes sem cloro e enxofre, a uma temperatura de 380°C, recebem antes de entrar no forno reformador um volume cinco vezes maior de vapor d'água superaquecido, a mistura nafta/vapor ou gás natural /vapor são inseridas nos tubos do reformador onde existe um catalisador a base de níquel, ocorrendo à reação de reforma a vapor (15) a temperaturas em torno de 810°C.

Figura 2.4 – Unidade de geração de hidrogênio com 5 reatores.

Figura 2.5 – Unidade de geração de hidrogênio com 4 reatores e leito de pré-tratamento da carga misto (subdivididos em 4 leitos).

O calor necessário a estas reações é fornecido por maçaricos laterais ou superiores dependendo da configuração do reformador, queimando gás combustível, a alta temperatura dos gases de combustão é aproveitada gerando-se vapor d'água a alta pressão, utilizada no próprio processo.

O gás de síntese produzido nos tubos do reformador está à alta temperatura e deve ser resfriado para seguir aos reatores de deslocamento (*Shift Conversion*), esta operação é realizada com a utilização de trocadores de calor. A conversão por deslocamento é realizada de 350 a 400°C no conversor de alta temperatura (HTS – *High Temperature Shift*) e em temperaturas de 200-230°C nos conversores de baixa temperatura (LTS – *Low Temperature Shift*), sendo o teor de CO reduzido de 11 % a 2% nos conversores de alta temperatura (HTS) e de 2% para 0,25% nos conversores de baixa temperatura (LTS), podendo chegar a ppm de CO em condições ótimas de operação.

O primeiro conversor (HTS) é constituído de um catalisador mássico de óxido de ferro e cromo ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$), enquanto que o segundo é formado de uma mistura de óxido de cobre, zinco e alumínio ($\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$), em ambos conversores ocorre segundo a equação da reação (16)

O efluente dos reatores é composto de H_2 e CO_2 sendo necessária a utilização de um tratamento adicional para a remoção do dióxido de carbono formado, esta etapa é realizada pela absorção através de uma solução aquosa de Mono etileno amina (MEA) ou Dietileno amina (DEA), segundo a equação da reação (17).

Com a utilização deste absorvedor obtem-se uma corrente de hidrogênio de elevada pureza (95-99%) e pode ser utilizada nas unidades de hidrotratamento ou hidrocrackeamento.

A solução de MEA ou DEA com alta concentração de CO_2 absorvida é regenerada por aquecimento, onde o CO_2 é liberado.

Nos processos onde o objetivo é a síntese de hidrogênio de alta pureza para produção de amônia, faz-se uso de pré-reformadores (Figura 2.6). O metano, que é o constituinte principal do gás natural, contém também hidrocarbonetos superiores, que podem ser convertidos a metano e óxidos de carbono com a utilização de catalisadores de níquel em pré-reformadores adiabáticos que operam em baixas temperaturas, normalmente 400-550°C.

Traços de enxofre também são adsorvidos seletivamente nos pré-reformadores e a temperatura do reformador principal pode ser incrementada e a razão V/C pode ser diminuída na entrada do mesmo, gerando economia no processo.

Figura 2.6- Esquema do reformador e pré reformador utilizado na reforma de GN e Nafta [SPERLE et al., 2005]

O processo de pré reforma tem alto risco de formação de carbono e de desativação do catalisador tanto por geração de coque como por envenenamento por enxofre, além de problemas de sinterização causada pela temperatura de processo e altas pressões parciais de vapor e hidrogênio [ROSTRUP- NIELSEN et al., 2000].

A pré-reforma é utilizada para gerar metano e gás de síntese para o reformador tubular, mas principalmente para proceder à reforma de hidrocarbonetos mais leves e olefinas.

O pré-reformador tem os seguintes pontos positivos e negativos:

- Opera a 450-550°C, temperatura mais baixa que a utilizada nos reformadores principais.
- Existe maior probabilidade de formação de coque, mas pode-se trabalhar com uma relação V/C maior para evitar a formação de coque.
- S é seletivamente absorvido, o que é uma vantagem, e preserva o reformador principal.
- Pode promover uma maior flexibilidade operacional na alimentação do reformador principal.
- A temperatura do reformador tubular pode ser incrementada.
- O reformador tubular pode trabalhar com relação vapor/carbono (V/C) mais baixa (maior economia).
- Procede à reforma de hidrocarbonetos mais leves convertendo em H_2 e CO, gera metano com a reação de $CO + H_2$, podendo ocorrer ainda a reação de *Shift* gerando CO_2 e H_2 .
- O pré-reformador tem um alto risco de formação de carbono e de desativação do catalisador, que pode ocorrer pelos seguintes motivos [OLBYE et al., 2002]:

- Envenenamento, que pode ser minimizado por tratamento da carga em uma unidade anterior de hidrodessulfurização.
- Por formação de carbono, que inicialmente é formado como carbono filamentosos, normalmente não afeta a atividade dos sítios ativos, mas pode gerar quebra do catalisador, e entupimento dos poros do catalisador.

2.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

A conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos, isentos de compostos sulfurados e com alto índice de cetano ou octano, via síntese de Fischer-Tropsch (F-T) é conhecida desde 1923. Metanol, que é um produto químico muito importante atualmente, juntamente com outros alcóois de maior peso molecular, pode ser simultaneamente produzido via utilização de gás de síntese. Outros produtos químicos como aldeídos ou alcóois contendo um ou mais grupos $-CHO-$ ou $-CH_2OH-$ podem ser obtidos através da reação de hidroformilação (oxo), que consiste da reação direta de uma olefina com gás de síntese. Grupos acetil (CH_3CO denominados como Ac.), que são produzidos pelo processo de carbonilação apresentaram sensível desenvolvimento nos últimos anos [TRIMM, 1999].

As propriedades do gás de síntese são diferentes para a produção dos diversos produtos. Na síntese do metanol, CO e CO_2 são ambos reagentes e o módulo $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ que é derivado de um cálculo estequiométrico deve se situar próximo a 2. Em contraste na síntese de Fischer-Tropsch o mesmo valor é encontrado, pois neste caso a reação de *shift* não é ativa e o CO_2 permanece inerte, a ótima relação H_2/CO deve ser de 1 para o processo de síntese oxo. Normalmente a relação H_2/CO se situa de 1 a 2, e

existem casos onde CO puro é requerido, por exemplo, nas reações de carbonilação.

Para a produção de gás de síntese pode-se partir ou de gás natural e hidrocarbonetos mais pesados, ou de carvão, o investimento para a produção de gás de síntese a partir de gás natural ou hidrocarbonetos é mais baixo comparado com o uso de carvão.

Podem-se minimizar os custos de produção se for realizado o controle da relação H_2/CO ajustando-a para a produção de determinado produto.

A Oxidação parcial catalítica (CPO) (equação 18) e a reforma com CO_2 (equação 19) podem ajudar a produzir gás de síntese com relação H_2/CO diferente. O processo CPO (equação 18) é objeto de pesquisa e seu entendimento ainda é discutido e a reforma a seco com CO_2 (equação 19), tem um apelo ambiental muito grande, pois haveria consumo do CO_2 , mas ainda é um processo raramente praticável devido ao alto custo das instalações industriais.

2.5. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE COM RELAÇÕES FLEXÍVEIS DE H_2/C .

2.5.1. REFORMA A VAPOR

Reforma a vapor é um processo estabelecido de produção de gás de síntese com baixo custo comparado com outros processos. O processo é tipicamente operado com excesso de vapor (H_2O/CH_4 relação de 2 a 5

normalmente) e temperaturas em torno de 750 – 900°C. O gás de síntese produzido industrialmente é uma mistura de CO, CO₂, H₂ e metano não reagido (equação 20), que é regido pelo equilíbrio tanto da reação de reforma como pela equação de *shift* (21), a relação típica de H₂/CO é 2 (equação 22).

Uma alternativa para variar a relação H₂/CO é reciclar ou incrementar a concentração de CO₂, mas esta solução tem como inconveniente a decomposição do metano (equação 23) e a reação de Boudouard (equação 24), que causam a desativação do catalisador.

A relação H₂/CO e o limite termodinâmico de formação de carbono, que é calculado em função da relação O/C e H₂/C na carga e temperatura e pressão de operação do reformador que pode ser visualizada na Figura 2.7. O H₂/CO corresponde à saída do reformado a 900°C e 5 bar.

Pode-se observar que variações de H₂/CO podem ser obtidas com mudanças de condições operacionais, ou seja, variação da relação mol/mol H₂O/CH₄ e CO₂/CH₄, entretanto estas variações estão limitadas pela formação de carbono.

SPARG (reforma com passivação por enxofre) ilustrada na Figura 2.8 foi desenvolvida pela *Haldor Topsoe*, promove o envenenamento seletivo de sítios

ativos por enxofre e através deste processo é possível variar a relação mol/mol H_2/CO com a introdução de CO_2 no sistema de 0,9-1,9.

Figura 2.7 – Carta de equilíbrio da formação de carbono. [SONG , GUO, 2006].

Figura 2.8– Processo SPARG – Haldor Topsoe. [SONG , GUO, 2006].

2.5.2. REFORMA AUTOTÉRMICA

A reforma autotérmica é um processo autônomo que combina a oxidação parcial e a reforma a vapor em um único reator. O processo foi desenvolvido em 1950 pela Haldor Topsoe inicialmente para a síntese de metanol e amônia, e novos desenvolvimentos foram realizados a partir de 1990 que proporcionaram a utilização do processo para uma gama maior de sínteses pela variação da relação H_2/CO obtida por este processo.

O reator de reforma autotérmica é mostrado na Figura 2.9, na parte superior do mesmo ocorre a reação de oxidação parcial e na parte inferior ocorre a reação de reforma a vapor.

A reação de combustão é realizada com oxigênio ou ar para que a geração de CO seja estequiométrica, preferencialmente conforme demonstrado na equação da reação (25). A temperatura da combustão se situa em torno de 1200-1250°C e a temperatura para a reação de reforma se situa em 870-955°C não ocorrendo a formação de carbono.

Figura 2.9 – Reator de Reforma Autotérmica. [SONG , GUO, 2006].

Pode-se operar neste processo com $H_2/CO = 2$ com baixa relação vapor/carbono e altas temperaturas de saída, que podem ser visualizadas na Figura 2.10, e reciclando CO_2 pode-se obter uma gama extensa de variação da relação mol/mol H_2/CO com relações vapor/carbono muito baixas.

Figura 2.10- Cálculos termodinâmicos ATR com CO_2 ($P = 25$ bar, Temperatura equilíbrio = $1000^\circ C$, Gás natural = 100% CH_4) [SONG , GUO, 2006].

2.5.3. OXIDAÇÃO PARCIAL

Este é um processo não catalítico de reação do oxigênio e gás natural a altas temperaturas produzindo gás de síntese. Este reator opera em temperaturas de $1200-1500^\circ C$ e resulta em uma relação H_2/CO de 1,7-1,8, mas pode variar em função da carga admitida no reator de 0,4 (com carga de coque de petróleo) até 1,75 com trabalho com carga de gás natural [ROSTRUP-NIELSEN, 2002].

2.6. CATALISADORES DE NI PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

2.6.1. ASPECTOS SOBRE OS SÍTIOS ATIVOS DOS CATALISADORES DE NI NO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

Bengaard e colaboradores [BENGAARD et al. 2002] e Rostrup-Nielsen [ROSTRUP-NIELSEN, 2002] sugerem que nos catalisadores de Ni existem no mínimo dois sítios ativos para a reforma a vapor: i) superfícies do tipo degraus ou cantos, e; ii) superfícies do tipo terraços, presentes em uma maior quantidade comparativamente.

Pela Teoria da Densidade Funcional (DFT) na ativação do CH_4 para a formação dos intermediários $^*\text{CH}_3$ e $^*\text{H}$ sobre a superfície do Ni (111) e Ni (211) (* corresponde ao sítio ativo de Ni) verifica-se maior estabilidade e menor barreira energética para ativação nos sítios Ni (211), conforme ilustrado na Figura 2.11 [BENGAARD et al., 2002].

Figura 2.11- Energia para as espécies sobre o Ni (211) e Ni (111), todas energias são relativas ao CH_4 e H_2O em fase gasosa, calculados usando os resultados para as espécies individuais.[BENGAARD et al., 2002].

Considerando-se no cálculo e no modelo que a superfície do Ni (111) representa uma superfície sem defeitos, enquanto que a superfície do Ni (211) representa uma superfície com degraus, indicando maior atividade na superfície de Ni com defeitos do que nas superfícies planas.

Bengaard e colaboradores [BENGAARD et al., 2002] verificaram que a formação de $C + 4H$ a partir do CH_4 sobre a superfície de Ni (211) é exotérmica, enquanto que na superfície do Ni (111) é endotérmica (Figura 2.11)

O $*C$ nos sítios de Ni (211) apresenta energia ligeiramente superior ao carbono grafítico em uma monocamada, enquanto que o $*C$ adsorvido no sítio Ni (111) apresenta alta energia relativamente ao Ni (211) e ao carbono grafítico.

Os cálculos de DFT para adsorção de H_2O sobre os dois tipos de sítios na superfície ($H_2O^* + * \rightleftharpoons OH^* + H^*$) sugerem que a água encontra-se fracamente ligada em ambos os sítios catalíticos.

A barreira para ativação da H_2O é de 91 kJ mol^{-1} para o Ni (111) e de 38 kJ mol^{-1} para o sítio Ni (211). O intermediário OH^* quando adsorvido no sítio Ni (211) apresenta-se 70 kJ mol^{-1} mais estável que sobre o Ni (111).

A barreira para a reação $OH^* + * \rightleftharpoons O^* + H^*$ para a superfície plana de Ni (111) é de 96 kJ mol^{-1} , enquanto que para o sítio Ni (211) a barreira energética é de 114 kJ/mol^{-1} .

Energeticamente o oxigênio é similar quando adsorvido sobre os sítios Ni (111) e Ni (211). Estes resultados sugerem que o Ni com baixa coordenação favoreça a ativação do CH_4 com formação de espécies $*C$, as quais apresentam energias próximas ao carbono grafítico em uma monocamada.

Embora a água encontre-se fracamente ligada sobre a superfície do Ni, os sítios de Ni de baixa coordenação favorecem a ativação da água e a formação de espécies OH^* , que são mais estáveis quando adsorvidas nos sítios de baixa

coordenação. Isto favorece um aumento da fração de sítios recobertos com espécies OH^* , as quais são precursoras do O^* que por sua vez reagem com o carbono adsorvido minimizando o coqueamento.

Estudos com $\text{H}_2/\text{D}_2\text{O}$ [ROSTRUP-NIELSEN, 2000] mostraram que a razão de dissociação do vapor foi mais pronunciada sobre MgO . E o fato foi devido ao *hydrogen spillover* (derramamento de hidrogênio) sobre o catalisador, especificamente sobre os sítios de Ni. O derramamento de hidrogênio é um processo dinâmico, o incremento da resistência a formação de carbono sobre catalisadores de níquel suportados em MgO não são causados pelo incremento da constante de equilíbrio de adsorção do vapor sobre o suporte, mas sim pela alta razão de dissociação da água sobre o suporte de MgO . Como resultado pode-se observar que a quantidade de OH^γ presentes sobre o níquel é incrementada sobre o suporte de MgO , aumentando a remoção de CH_x e retardando a dehidrogenação total do CH_x para C^* .

O conhecimento da adsorção de metano sobre o níquel pode ser compreendido pela teoria da densidade funcional que possibilitou quantificar a entalpia e a barreira energética da dissociação do metano sobre o níquel conforme foi descrito anteriormente e apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Dissociação do metano sobre Ni (111) cálculos a $T = K$ [ROSTRUP-NIELSEN, 2000].

Reações	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + \text{H}^*$	-41
$\text{CH}_3^* \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + \text{H}^*$	+3
$\text{CH}_2^* \rightleftharpoons \text{CH}^* + \text{H}^*$	-43
$\text{CH}^* \rightleftharpoons \text{C}^* + \text{H}$	-53

A influência do metal alcalino, que é um aditivo para minimizar a formação de coque, sobre a barreira energética para adsorção do CH₄ sobre o Ni pode ser

Tabela 2.7 – Impacto do metal alcalino sobre a barreira energética para adsorção do CH₄ sobre o Ni (KJ mol⁻¹) por meio da DFT (T= 0 K)[ROSTRUP-NIELSEN, 2000].
visualizado na Tabela 2.7.

Ni (111)	Ni(111) + K	Ni (100)	Ni (100) + K
127	147	115	131

2.6.2. ASPECTOS SOBRE OS CATALISADORES DE Ni NO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

Trimm [TRIMM, 1999] reporta à utilização dos catalisadores a base de níquel para reforma a vapor do CH₄, devido seu baixo custo e a alta atividade deste catalisador.

Entretanto é bem conhecido que os catalisadores de Ni suportados em alumina desativam facilmente durante a reação devido às altas temperaturas de operação, sinterização do níquel ou pela formação da fase inativa NiAl₂O₄. [JEONG, et al. 2006].

Schedsted et al. [SCHESTED et al., 2006] descrevem que a interação do níquel com o suporte é induzida pelo vapor conforme descrito nas equações 26 a 28:

A energia livre da primeira reação depende do tipo de alumina (γ ou α -alumina). A transição a 600°C via reação (28) é termodinamicamente viável numa razão de $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ entre 3,8 a 31,4. As reações (27) e (28) predizem que tanto o MgAl_2O_4 como o $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ não reagem facilmente com o níquel e vapor.

Os catalisadores de níquel utilizados em reforma a vapor são geralmente suportados em um material cerâmico, como ilustrado na Figura 2.12, sendo os mais utilizados: i) óxido de alumínio; ii) aluminato de cálcio; e iii) aluminato de magnésio.

Figura 2.12 – Catalisador de Reforma e Reformador Primário

[<http://www.topsoe.com/site.nsf/vALLWEBDOCID/KVOO-5PGF7B?open&returnid=BBNN-5PFH7N>]

Excelentes suportes como alumina e magnésia são calcinados a 1500°C, aluminato de cálcio pode ser utilizado. Magnésia é mais básica que a alumina e tão refratária quanto à mesma, é deve ser utilizada com cuidado, pois pode hidratar nas condições de partida e parada da unidade levando ao enfraquecimento e quebra do suporte (equação 29)

À temperatura de 425°C nas condições do reformador ainda pode ocorrer à hidratação. Sugere-se alinhar o vapor somente quando a temperatura se situa acima de 500°C, quando da utilização deste suporte. Cuidado similar deve ser prestado ao CaO [WOLFE, 1970].

O uso de CaO, MgO ou La₂O₃ aumenta a resistência ao coqueamento devido a gaseificação das espécies carbônicas superficiais.[WOLFE, 1970].

Foi observado que o potássio pode agir na passivação da superfície da alumina formando uma camada de espécie de potássio e alumina, alternativamente a formação de um complexo Ni-K e pode estabilizar o níquel no suporte prevenindo a segregação dentro do suporte para formar o aluminato de níquel [ZHANG, VERIKIOS, 1994].

Com incremento de K a atividade catalítica passa por um máximo e após decresce. Com altas doses de K ocorre menos coqueamento em presença de menor quantidade de vapor.

Por caracterização do coque formado observa-se que o papel do K é:

- Em baixas concentrações, associado com a alumina, facilitar a formação de carbono filamentar e minimizar a formação de precursores de coque.
- Em altas concentrações é eficaz como veneno da hidrogenólise e do coqueamento, o que é desejável.
- Nos dois casos promove a oxidação do coque.

O papel do K [DEMICHELI et. al, 1994] na hidrogenólise e no coqueamento pode ser resumido como sendo atuante na:

- Modificação da interação metal – suporte, reduzindo a adesão da partícula de Ni na Al₂O₃.
- Formação e oxidação do carbono filamentar.

- Redução da acidez do suporte que é necessária para a geração dos precursores do coque.
- Quimissorção do Hidrocarboneto sobre o Ni, ou no derramamento de H_2 (Spillover) no suporte.

O K facilita a redução do catalisador Ni/Al_2O_3 [JUAN-JUAN et. al.,2004], nos catalisadores de Ni/Al_2O_3 pode-se observar que o pico de redução se situa a $600^\circ C$. O catalisador $Ni/K/Al_2O_3$ apresenta dois picos de redução a 400 e $700^\circ C$, como mostrado na Figura 2.13, o que sugere diferentes graus de interação Ni - suporte por influência do K.

Figura 2.13 – Consumo de H_2 por TPR (Redução com temperatura programada) [JUAN-JUAN et al.,2004]

No desenvolvimento dos catalisadores de níquel para a reforma a vapor deve-se levar em consideração: i) maior performance, ii)baixo coqueamento, iii)alta estabilidade da fase ativa de níquel, e iv) menor sinterização durante a operação.

Muitos pesquisadores tiveram sucesso com a utilização de MgO e CaO como promotores do Ni/Al_2O_3 , estes óxidos mesmo em pequenas quantidades, inibem a redução do NiO .

Comercialmente há os catalisadores de níquel no suporte de CaAl_2O_4 e MgAl_2O_4 promovido com K_2O . Existem duas versões deste catalisador, uma com alto teor de metal alcalino e outra com menor teor de metal alcalino. O catalisador promovido com baixo teor de metal alcalino possui aproximadamente 0,5% de K_2O e é específico para processos com o uso de gás natural pesado. A outra versão, com aproximadamente 1% de K_2O é mais utilizada com naftas com ponto de ebulição acima de 200°C e com conteúdo de aromáticos maior de 20% [SEHESTED, 2006]. Este último produzido especialmente para pré-reforma de hidrocarbonetos pesados e conteúdo de aromáticos maior de 30%, pode operar com baixa relação vapor/carbono = 1,5, para carga de gás natural e é apresentado em duas versões tabletes ou pastilhas com 7 furos [CLARKE et. al., 1997].

Jeong e colaboradores [JEONG et al., 2006] utilizaram catalisadores de níquel suportado em Al_2O_3 e MgAl_2O_4 dopados com Ru para a reação de reforma a vapor do metano. O promotor Ru incrementou a atividade, suprimiu a deposição de carbono e promoveu a redução in situ do catalisador, o catalisador obtido no suporte de MgAl_2O_4 foi mais ativo que o catalisador no suporte de Al_2O_3 e a maior parte do níquel no suporte de MgAl_2O_4 estava dispersa na forma de NiO enquanto que o níquel no suporte de Al_2O_3 estava na fase de NiAl_2O_4 , de difícil redução. A presença de Ru favorece a redução, particularmente no suporte de MgAl_2O_4 , e decresce a formação de coque durante o processo de reforma.

Ishihara e colaboradores [ISHIHARA et al., 2005] sugerem que o catalisador com 15% Ni, 2% Ru, 83% $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (m/m) como sendo o mais efetivo e que possui uma geração de coque muito menor quando comparado aos catalisadores comerciais testados.

Segundo Rostrup-Nielsen [ROSTRUP-NIELSEN, 1984] que estudou a atividade de vários catalisadores suportados em MgO no processo de reforma a vapor na faixa de temperatura de 550-650°C, na pressão atmosférica e relação V/C=4, propôs a seguinte sequência de atividade Ru,Rh>Ir>Ni,Pt. Foi verificado pelo autor que catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/MgAl₂O₄ tiveram substancial incremento da atividade com menor geração de coque com a introdução de 0,5 a 1% m. de Rutênio. Foi verificado que os catalisadores não necessitavam da pré-redução com H₂, pois se auto-reduziam a temperaturas de 650 e 700°C respectivamente. O catalisador suportado em MgAl₂O₄ contendo Ru(0,5)/Ni (20)/MgAl₂O₄ apresentou os melhores resultados catalíticos, pois apresentou espécies de NiO redutíveis mais dispersas e finamente divididas [ROSTRUP-NIELSEN, 1984].

A reação de redução $[\text{NiO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^\circ + \text{H}_2\text{O}]$ (equação 30) é praticamente isotérmica [$\Delta H^\circ_{298} = -1.2 \text{ kJ/mol}$]. O equilíbrio de redução depende da relação H₂/H₂O, da temperatura e da natureza do catalisador. A taxa de redução é fortemente influenciada pela natureza das espécies presentes. Em condições de laboratório é reportado o uso de H₂ puro ou misturas H₂/Vapor d'água para a etapa de redução. Foi observado que a presença de vapor d'água e o aumento da temperatura reduzem significativamente a área metálica durante o procedimento de redução [SEHESTED, 2003]. Segundo Rostrup [ROSTRUP-NIELSEN, 1984] mesmo pequenos teores de vapor d'água formados durante o procedimento de ativação podem causar uma redução na área superficial do níquel. A presença de água pode acarretar ainda um menor grau de redução das espécies de níquel. Em catalisadores do tipo Ni/MgO foi notado que a atividade passa por um máximo em função da temperatura de redução (em torno de 700°C) [SEHESTED, 2006]. As reações do NiO com MgO ou com Al₂O₃,

equações 31 e 32, são facilitadas com o tratamento do catalisador com água e altas temperaturas, e esta situação deve ser evitada.

Durante o processo de ativação, pode ocorrer ainda a perda de área superficial do suporte, que contribui para a perda de área metálica [LEVENT, et al., 2003].

Pelo exposto até o momento um caminho efetivo para o desenvolvimento de catalisadores de Ni com a intenção de maior atividade e menor geração de coque deve ser baseado na seleção e modificação dos suportes catalíticos.

É de consenso que a adição de metais alcalinos e óxidos de metais alcalinos e mesmo óxidos de terras raras incrementam a resistência ao coqueamento em catalisadores de níquel suportado em alfa alumina, este efeito hoje é entendido como sendo relativo ao aumento da adsorção de vapor e no conseqüente aumento da taxa de oxidação dos fragmentos de CH_x adsorvidos sobre o níquel metálico e da redução da ativação/dissociação do metano [URASAKI et al., 2005].

Ni normalmente é suportado em óxidos refratários, cujo objetivo é estabilizar o mesmo nas condições operacionais. A alumina é mais utilizada na forma de alfa alumina, quando se trabalha a altas temperaturas e quando a área superficial não é um fator limitante. Coprecipitação de Ni/Al com hidroxicarbonatos (K_2CO_3) é outra rota que gera catalisadores de mais alta área superficial (gama alumina) que é termicamente mais instável que a alfa, mas que em condições de processo devido a altas pressões parciais de vapor e altas

temperaturas acabam se transformando em alfa alumina. Muitos suportes são utilizados sendo os mais freqüentes: alumina, magnésia, zirconia e outros óxidos cerâmicos [CLARKE et.al., 1997].

O MgAl_2O_4 , cerâmica inerte da família do espinélio, é conhecido pela excelente estabilidade a uma grande variação de temperaturas. É um óxido menos ácido que a alumina e sugere-se que haja menor formação de carbono grafítico [BOLETIM DA HALDOR TOPSOE].

Além de apresentar estabilidade o suporte deve prover a resolução do problema que nesta reação é primordial, ou seja, a transferência de calor, pois sendo a reação exotérmica, pode ocorrer a formação de uma fase gasosa estacionária no tubo do reator reduzindo a transferência de calor. A espessura desta fase estacionária pode ser minimizada com a utilização de partículas de catalisadores menores. Mas estas partículas de catalisadores devem ser dimensionadas de tal maneira a não decrescer acentuadamente a passagem do gás pelo tubo, pois pode gerar um delta de pressão entre a entrada e saída. Os formatos dos catalisadores devem proporcionar uma boa transferência de calor e uma menor perda de carga.

Foram propostos além dos suportes anteriores os suportes de peroviskita [PROVENDIER et al., 2001]. Takehira et al. [TAKEHIRA et al. 2002] observaram que óxidos tipo peroviskita utilizados como suportes para catalisadores de níquel apresentavam alta atividade e menor geração de coque, foram testados os suportes SrTiO_3 , CaTiO_3 e BaTiO_3 . Mais recentemente, Urasaki e colaboradores [URASAKI et. al., 2005] acrescentaram os seguintes suportes também a base de óxidos de peroviskita: i) LaAlO_3 , ii) LaFeO_3 , iii) SrTiO_3 , e iv) $\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$. Os autores compararam o desempenho com um catalisador à base de alumina, foram observados que os catalisadores de níquel utilizando estes suportes

apresentavam alta atividade e alta resistência ao coqueamento, tanto para a oxidação parcial do metano como para a reforma à seco do metano. Sugeriram ainda que este fato era devido à alta dispersão do níquel nos suportes e a alta mobilidade do oxigênio no suporte de peroviskita para as partículas metálicas de níquel.

Hidrotalcitas [MORIOKA et. al.,2001; FONSECA e ASSAF, 2005] obtiveram maior dispersão de Ni, com maior atividade e menor formação de coque.

Normalmente os catalisadores de reforma a vapor possuem a forma de anéis. O formato do suporte deve conceber: i) uma eficiente troca térmica; ii) a menor geração de perda de carga nos tubos do reator, que podem gerar um superaquecimento dos tubos; iii) uma elevada área superficial para que ocorra uma melhor dispersão da fase ativa do catalisador. Para aumentar a área superficial, incrementam-se no suporte quatro ou mais furos passantes que elevam muito a área superficial e minimizaram a geração de perda de carga nos tubos, como ilustrado na Figura 2.14. A área superficial do suporte catalítico normalmente encontra-se entre 250 a 400 m² g⁻¹.

O carregamento dos catalisadores nos tubos dos reatores de reforma a vapor também é objeto de cuidados especiais, pois o empacotamento dos mesmos pode gerar perda de carga e conseqüente superaquecimento gerando pontos quentes no reator, incrementando a geração de coque e, por conseguinte, desativando o catalisador.

A forma adequada do suporte e possuindo furos passantes, promove um incremento da área superficial e ao mesmo tempo minimiza-se a perda de carga, pois existe a geração de vazios que auxiliam tanto a troca térmica como minimizam a perda de carga no sistema, resultando em uma ótima distribuição da vazão gasosa nos tubos do reator, como mostrado na Figura 2.15.

Forma	Perda de Carga
1
0.9
0.9
0.8

Figura 2.14 – Relação entre forma e perda de carga dos catalisadores de reforma a vapor

[<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch4pg5.html>].

Figura 2.15 – Empacotamento do leito catalítico, com atenção especial a formação de vazios que podem gerar uma transferência de calor deficiente.

[<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch4pg5.html>].

Todo o catalisador de reforma a vapor sofre quebras durante o uso, isto ocorre principalmente pelas condições extremas de operação no sistema. Mas o principal fator de geração de quebras são a partida e parada das unidades, pois na partida existe uma dilatação dos tubos com a temperatura e o catalisador se acomoda dentro dos tubos, quando ocorre à parada da unidade os tubos se contraem ocorrendo neste instante a quebra dos catalisadores.

Estas paradas e repartidas conduzem a um incremento de perda de carga de aproximadamente 10% ao ano, por isso a preocupação é que haja a menor perda de carga inicial no sistema.

Outro problema comum no processo de reforma a vapor são os venenos, os quais afetam o catalisador de reforma a vapor, sendo os principais: i) enxofre; ii) metais; iii) haletos; e iv) fosfatos. O enxofre é sem dúvida o veneno mais comum por que:

- ✓ níquel é um bom adsorvente do mesmo.
- ✓ pequenas quantidades de enxofre podem desativar completamente o catalisador.

Mas a adsorção pode ser revertida com a passagem de vapor no leito catalítico, como pode ser observado na Figura 2.16, mas uma perda de atividade normalmente tem lugar mesmo com esta operação. Deve-se, portanto prevenir a desativação por enxofre, eliminar preventivamente o enxofre na carga que será enviada ao reformador.

2.7. DESAFIOS PARA A SÍNTESE DO CATALISADOR MAIS ATIVO, SELETIVO E ESTÁVEL PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

Pode-se dizer que existem quatro desafios a serem superados para obtermos um catalisador de Ni para reforma a vapor mais eficiente e com maior produtividade [SEHESTED , 2006]:

- Atividade
- Envenenamento por enxofre
- Formação de carbono e
- Sinterização

Em unidades modernas um pré-reformador (adiabático) é colocado antes do reformador primário, com o objetivo de reduzir a carga de hidrocarboneto mais pesado, evitar o risco de envenenamento por enxofre e formação de carbono no reformador primário.

Figura 2.16 – Pequenas quantidades de enxofre podem ser adsorvidas sobre a superfície do catalisador envenenando o mesmo de modo que não ocorra a reação de reforma a vapor .[<http://www.schoolscience.co.uk/content/5/chemistry/catalysis/catsch4pg5.html>].

O processo de reforma a vapor é fortemente endotérmico e conduz a uma expansão do gás, o processo deve ser conduzido a altas temperaturas, baixas pressões e alta relação mol/mol V/C para máximas conversões.

A combinação de alta temperatura, da presença de hidrocarboneto e alta pressão de vapor cria um meio severo para o catalisador de níquel, e os quatro desafios se tornam maiores.

No reformador primário o envenenamento por enxofre ou a sinterização são as principais razões para a perda de atividade, que resultam em temperaturas maiores dos tubos e formação de carbono.

No pré-reformador a atividade é um parâmetro crucial para o tempo de vida da carga do reator.

2.7.1. ATIVIDADE

A relação entre a atividade e a área superficial não é muito satisfatória, pode ser razoavelmente explicada para os casos onde o catalisador é promovido por potássio. O decréscimo tanto dos sítios mais ativos (degraus ou cantos) estão ligados com a diminuição da área superficial e com o incremento do teor de potássio, estes dados são confirmados pela teoria da densidade funcional que confirma a forte ligação do potássio com os sítios tipo degraus ou cantos.

A densidade dos sítios tipo degraus ou cantos incrementam com o decréscimo do tamanho de partícula. Por considerações geométricas [SEHESTED, 2006] descreveram o forte decréscimo do número de sítios tipo degraus ou cantos por superfície de área com o incremento do tamanho de partícula do níquel. É importante segundo os autores mencionar que o aumento do tamanho de partícula do níquel conduz ao decréscimo de atividade.

A concentração de níquel no catalisador aumenta a atividade, a partir de concentrações maiores de 30% ocorre o decréscimo da atividade [SEHESTED, 2006].

2.7.2. ENVENENAMENTO POR ENXOFRE

Mesmo em pequenas concentrações, da ordem de ppb, pode ocorrer o envenenamento por enxofre, quando realizado de modo controlado, pode entretanto, melhorar a atividade do catalisador por proceder a um envenenamento seletivo do catalisador, fazendo com que os sítios mais ativos (degraus ou cantos) sejam primordialmente envenenados de modo que possa-se ter um maior controle do processo, minimizando o coqueamento catalítico.

Mas normalmente a desativação por envenenamento por enxofre não é desejada, e para tanto a carga para reforma deve ser antes hidrodesulfurizada.

2.7.3. FORMAÇÃO DE CARBONO

É consenso que o decréscimo da formação de carbono é primordial para que se tenha um catalisador mais ativo e estável. Vários métodos para minimizar este problema foram propostos, como por exemplo: i) a adição de sais de metais alcalinos, que reconhecidamente são redutores destes problemas, mas com redução da cinética da reação; ii) A adição contínua de enxofre na carga levando a um recobrimento da superfície catalítica, também impede a formação de carbono as custas também da redução da velocidade da reação; iii) A introdução de ouro no catalisador incrementou a resistência ao coqueamento [ROSTRUP-NIELSEN, 2002]

2.7.4. SINTERIZAÇÃO

Sinterização é o processo de coalescimento de partículas menores gerando partículas maiores, este crescimento é acompanhado de uma diminuição da área superficial do metal.

A sinterização do Ni em catalisadores de reforma a vapor, influencia os outros três desafios que os catalisadores devem superar para que o mesmo seja mais ativo, estável e mais seletivo. O limite de coqueamento e de envenenamento por enxofre são afetados pela menor área superficial do catalisador e a atividade é diretamente afetada pelo aumento do tamanho da partícula.

Há 2 mecanismos que explicam o crescimento das partículas metálicas: i) Migração das partículas, onde os cristalitos menores migram na superfície do suporte seguido de coalescência dos mesmos, e; ii) Envelhecimento ou Maturação de Ostwald onde o transporte das espécies metálicas de um cristalito migram sobre o suporte ou via transporte gasoso ou via captura por outros cristalitos. Os dois processos estão ilustrados na Figura 2.17.

A sinterização do Níquel ocorre na temperatura de 591°C. A sinterização do suporte não é significativa.

Figura 2.17 –Imagens de TEM (Microscopia de Transmissão Eletrônica) do catalisador de Ni/MgAl₂O₄ onde a) sinterização por migração de partículas e b) sinterização por maturação ou envelhecimento de Ostwald. As condições experimentais: 706°C, 3,1 bar H₂, e os tempos relativos de cada Micrografia foram 0 seg. (a1 e b1); 44,5s (a2) e 41s (b2), 65 s (a3) e 44,55s (b3) [SEHESTED, 2003].

2.8. FORMAÇÃO DE COQUE NOS CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR

A necessidade de se operar nos processos de reforma a vapor em temperaturas da ordem de 450 a 950°C causam muitos problemas tanto de ordem de manufatura dos reatores como de ordem de produção de catalisadores estáveis à sinterização, inegavelmente o maior problema é a geração de coque no processo, equações das reações 33 e 34.

Minimizar o coqueamento é o maior desafio do desenvolvimento de catalisadores para o processo de reforma a vapor. A termodinâmica do processo dita que a formação de coque é favorecida e não pode ser evitada, mas as condições operacionais podem ser mudadas para minimizar a formação de coque. O caminho mais óbvio é incrementar a relação vapor/hidrocarboneto, que é muito onerosa, pois haverá a necessidade de geração de mais calor para vaporizar a água para o processo ou aumentar a relação dióxido de carbono/hidrocarboneto para favorecer as reações reversas [DEMICHELI et al., 1994; JUAN-JUAN et al. 2004].

Coque pode ser definido como vários tipos de depósitos carbonáceos que se formam durante o processo de reforma a vapor.

Rostrup-Nielsen et al. identificaram os seguintes tipos de coque nos catalisadores e nos tubos de reforma a vapor: i) carbono pirolítico; ii) coque encapsulado; e iii) coque wisker [ROSTRUP-NIELSEN, TOTTRUP, 1979], apresentados nas Figuras 2.18 e 2.19.

Figura 2.18 – Microscopia de Transmissão Eletrônica do A- Carbono Pirolítico em MgAl_2O_4 ; B- Carbono encapsulante; C- Carbono “Wisker” ou filamentosos em $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ [SEHESTED, 2006].

O coque pirolítico tem origem no *cracking* de hidrocarbonetos em temperaturas acima de 600°C (para o metano) com encapsulação do catalisador e deposição nas paredes internas dos tubos do reformador [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989]. O processo de minimização envolve impedir a geração de pontos quentes no leito (*hot spot*) e reduzir a concentração de radicais livres, por exemplo, diluindo com vapor.

A origem do coque encapsulado e do coque whisker é catalítica. O decréscimo na formação do coque formado por processos catalíticos é mais difícil e complexo.

A formação de carbono sobre o níquel é razoavelmente entendida, mas nem todos os aspectos são completamente claros. Acredita-se que a dissociação dos hidrocarbonetos produza o carbono monoatômico ($C\alpha$) altamente reativo [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989]. O $C\alpha$ é facilmente gaseificado [CLARKE et al., 1997] formando o CO, conforme equação da reação 35.

Entretanto se existir excesso de $C\alpha$, ou se a gaseificação for lenta, pode ser formado o $C\beta$, por polimerização do $C\alpha$. O $C\beta$ é muito menos reativo que o $C\alpha$ e a gaseificação é muito lenta, conseqüentemente, o $C\beta$ pode se acumular sobre a superfície do catalisador ou dissolver o níquel formando soluções sólidas de carbeto de níquel.

Na Figura 2.19 ilustra a proposta de mecanismo de geração de coque sugerida por Trimm [TRIMM, 1997].

Figura 2.19 – Proposta de mecanismo de geração de coque segundo Trimm. [TRIMM, 1997]

A dissolução do carbono sobre o níquel é essencial para a formação do coque *wiskers* [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989], o processo se inicia com a formação de carbeto de níquel, após a difusão através dos grãos de níquel.

A explicação proposta para este comportamento baseia-se na difusão do carbono sobre a superfície através do metal. A acumulação contínua de carbono sob partículas de níquel, originando o crescimento de filamentos, foi filmado em estudos de microscopia eletrônica sob atmosfera controlada (CAEM) dando credibilidade a esta explicação. A Figura 2.20 ilustra esquematicamente o processo de formação de carbono filamentar (Wisker) em níquel.

Figura 2.20– Esquema Ilustrativo da formação de carbono filamental. [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989]

O esquema ilustrativo da Figura 2.20 pode então ser assim explicado:

- O hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos;
- Estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, cristalitos metálicos são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não se acumula sobre ela;
- É também possível a nucleação a superfície, conduzindo á formação de filmes de carbono que efetivamente desativam o catalisador – carbono “encapsulante”. Este processo pode ser evitado se o metal conseguir hidrogenar os intermediários ao longo da seqüência reacional na superfície.

Nem todo o coque formado se dissolve no níquel, uma quantidade permanece na superfície e acaba por encapsular o níquel [BROWN, 1988; HAINES, 1995]. Não é certo que o encapsulação envolva somente o C β , acredita-se também que inclua polímeros originados parcialmente na fase gasosa. Depósitos formados sobre a superfície podem conter estruturas longas ordenadas, possivelmente formadas pela dehidrogenação, migração na superfície e crescimento. Os depósitos formados desativam o catalisador e apresentam dificuldade na gaseificação dos mesmos.

Nos catalisadores de reforma o suporte tem um papel importante provendo a estabilidade térmica do catalisador e ajudando na remoção do coque. Também a adição de promotores, especificamente metais alcalinos e alcalino terrosos, promovem a reação do carbono com o vapor, fabricantes de catalisadores de reforma utilizam potássio na forma de KOH com a intenção de minimizar a formação de coque, outros utilizam o magnésio com o mesmo objetivo. O KOH favorece a gaseificação do coque, mas pode reduzir a atividade catalítica. Um problema solucionado pelos fabricantes (ICI) era a perda do potássio a altas temperaturas utilizadas no processo, foi resolvido com a utilização de um complexo de potássio aluminosilicato e cálcio magnésio silicato. O potássio é liberado de forma gradual como K₂CO₃, não volátil, que é hidrolizado a hidróxido, apresentando mobilidade na superfície e promovendo o contato álcali-coque gerando uma rápida gaseificação.

Uma nova abordagem foi sugerida pela *Haldor Topsoe* onde o magnésio foi adicionado não somente como metal para incrementar a gaseificação do coque, mas como suporte na forma de espinélio, gerando uma maior estabilidade térmica ao catalisador. Entretanto devido a especificidade do magnésio o aquecimento do reator devia ser realizado com cuidado para evitar a hidrólise do

MgO, favorecida termodinamicamente a temperaturas abaixo de 425°C, apresentada na equação (36), pois a mesma pode gerar um decréscimo da resistência estrutural do suporte. Portanto se fez necessária a introdução de vapor somente quando a temperatura for superior a 425°C.

Os estudos e sugerem três tipos mais comuns de mecanismos de formação de coque em condições industriais de reforma a vapor: carbono pirolítico, carbono encapsulante e carbono do tipo “whisker”:

A formação de coque é associada à ocorrência das reações reversíveis 37 e 39 [ROSTRUP-NIELSEN, 1984]:

Um critério muito utilizado para garantir a operação em condições termodinâmicas, que não favoreçam a formação de coque, é o “princípio do gás equilibrado” [ROSTRUP-NIELSEN et al., 1984; ROSTRUP-NIELSEN, 1984; TRIM, 1999]. A formação de carbono deve ocorrer se o gás mostra afinidade neste processo após o estabelecimento do equilíbrio das reações de reforma a vapor e de *shift* (40)

Considerando-se que o gás esteja em equilíbrio é necessário considerar somente uma das reações formadoras de carbono, normalmente a equação de Boudouart. O princípio do gás equilibrado é justificado para a reação de reforma

a vapor em condições industriais devido ao rápido equilíbrio e ao baixo fator de efetividade dos catalisadores.

Os dados termodinâmicos envolvendo a formação de carbono são apresentados por Colton [COLTON, 1981] para a formação de grafite ou de carbono amorfo.

Pode-se considerar a existência de várias dificuldades para o desenvolvimento de uma metodologia de avaliação da resistência à formação de coque em reatores “*plug flow*” (PFR) na reação de reforma a vapor:

A formação de coque é em geral associada à queda da atividade, no entanto, a formação de carbono do tipo “whisker” não é associada à mesma [COLTON, 1981]. Para contornar este efeito, pode-se utilizar a perda de carga no leito e/ou o teor de coque formado após a reação.

Pelo princípio do gás equilibrado o potencial termodinâmico para formação de coque depende da composição mol/mol, que é função do grau de conversão. Uma comparação rigorosa deveria, portanto trabalhar no mesmo grau de conversão para os diferentes catalisadores testados [HOOK, 1980].

Na reforma a vapor, coque pode ser formado abaixo de uma razão V/C, o que significa em muitos casos que o reformador necessita operar com um excedente de vapor. Quando se usa um catalisador que aumenta a adsorção de vapor, a relação crítica V/C pode ser reduzida. Isto pode ser obtido com a adição de metais alcalinos ou utilizando um suporte de MgO.

O hidrogênio é um importante retardador de coqueamento, em essência ele reduz a formação de olefinas intermediárias.

Em reformadores tubulares, não é desejável a formação de coque, pois pode gerar quebra dos catalisadores e geração de perda de carga com a consequência de má distribuição do fluxo e geração de pontos quentes no leito.

Trim [TRIM, 1999] sugere algumas estratégias para minimizar a formação de coque: i) Operar com relação V/C no limite do coqueamento das reações:

ii) Uso de catalisadores alternativos, notadamente os catalisadores de metais nobres, ou mesmo catalisadores promovidos com ródio e rutênio que são inibidores de coqueamento; e

iii) Controlar a superfície reacional com utilização de : 1) Envenenamento seletivo dos sítios mais ativos com enxofre; ou 2) Envenenamento seletivo dos sítios mais ativos com um metal que é veneno para os catalisadores de níquel , por exemplo traços de bismuto.

2.9. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA.

O termo análise térmica refere-se a um grupo de técnicas a partir das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função do tempo ou da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [WENDLANDT, 1986].

A termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as técnicas termoanalíticas mais difundidas e empregadas para o desenvolvimento de diferentes estudos e aplicações a uma grande variedade de materiais [WENDLANDT, 1986; MATOS e MACHADO, 2004].

2.9.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A termogravimetria é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação

controlada de temperatura [OZAWA, 2000; WENDLANDT, 1986; MATOS e MACHADO, 2004]

É importante observar que as técnicas termoanalíticas são complementares entre si no que diz respeito à avaliação do comportamento térmico dos materiais. Dentre os fenômenos físicos detectados por esta técnica podem-se destacar: desidratação, vaporização, sublimação, adsorção, dessorção e absorção. Em relação aos fenômenos químicos pode-se destacar: quimissorção, dessolvatação, decomposição, degradação oxidativa, degradação redutiva, reações em estado sólido, etc.

Os experimentos para se avaliar as variações na massa de um material em função da temperatura são executados por meio de uma termobalança (Figura 2.21), que deve permitir os trabalhos sob variadas condições experimentais.

Figura 2.21- Esquema representativo do sistema de termogravimetria (TG).

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, mais comumente empregado, são registradas as curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t) (equação 43):

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (43)$$

Nessas curvas, os degraus em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

2.9.2. TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

Na DTG, a derivada da curva de variação de massa em função do tempo, dm/dt , é dada em função do tempo (t) ou temperatura (T). Em outros casos, a derivada da variação de massa com relação à temperatura, dm/dT , é registrada como função do tempo ou da temperatura. Nestes casos, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG, em que uma série de picos é obtida em função das etapas de variação de massa. Um patamar horizontal na curva TG corresponde, também, a um patamar horizontal na curva DTG uma vez que $dm/dt = 0$. Um ponto de máximo na curva DTG é obtido quando a curva TG apresenta um ponto de inflexão em que a massa está sendo perdida ou acrescida mais rapidamente. A curva DTG, geralmente, apresenta as informações de forma visualmente mais acessível (maior resolução), além de permitir, a partir da altura do pico, a qualquer temperatura, obter a razão de Δm naquela temperatura, como também, permitir a pronta determinação da $T_{\text{máx}}$ (onde Δm ocorre mais rapidamente).

Dentre as principais características de uma termobalança moderna, pode-se destacar: sensibilidade, reprodutibilidade, insensibilidade às variações de temperatura ambiente, estabilidade eletro-mecânica e resposta rápida às variações de massa.

Vale ainda destacar que nesta técnica diversos fatores relacionados com o instrumento e as características da amostra podem afetar os perfis das curvas TG/DTG e os resultados. Os fatores os mais freqüentemente estudados são: a

razão de aquecimento, a natureza da atmosfera, a vazão do gás, a massa de amostra, o tamanho das partículas, a cristalinidade, a geometria, a composição do cadinho e o calor de reação envolvido no processo.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas termoanalíticas envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações encontram-se descritas por Wendlandt [WENDLANDT, 1986]; Osawa [OZAWA, 2000]; Giolito [GIOLITO, 1988]; Brown [BROWN, 1988]; Haines [HAINES, 1995]; e Cammenga & Epple [CAMMENGA, EPPLE, 1995]. Outras indicações sobre análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares, do periódico Analytical Chemistry.

2.9.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (*termicamente estável*) é medida em função da temperatura da referência (forno), enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [WENDLANDT, 1986]. A Figura 2.22 ilustra o esquema de células DTAs clássica e moderna.

A Figura 2.23 (a) e (b) ilustra as variações de temperatura de uma amostra hipotética e de um material de referência numa célula DTA. O resultado é devido às transições entálpicas ou reações, conhecidas como endotérmicas ou exotérmicas. A Figura 2.23(a) ilustra a variação de temperatura em função do tempo, onde a linha estritamente reta representa o resultado do aquecimento do material de referência que é termicamente estável e de maneira geral corresponde à elevação de temperatura da fonte de aquecimento, T_R (temperatura da referência) ou T_F (temperatura do forno). A outra linha

corresponde ao processo de aquecimento da amostra expressa T_A (temperatura da amostra) em função do tempo. O desnível de T_A em relação a T_R indica a fusão da amostra. Durante o processo de fusão a T_A é mantida constante e ao final do processo T_A volta a se elevar e num determinado tempo apresentará a mesma razão de aquecimento (β) do material de referência ou da fonte de aquecimento. O desnível de T_A e seu retorno a β do material de referência gera uma área que é diretamente proporcional ao ΔH de fusão da amostra.

Figura 2.22 – Ilustração de células DTA: a) Clássica; b) Moderna

A Figura 2.23(b) ilustra a curva DTA, que expressa ΔT ($T_A - T_R$) em função da T_R . A linha pontilhada representa o zero diferencial (linha base) enquanto a linha cheia corresponde à curva de aquecimento da amostra em relação ao material de referência. O desnível observado na linha de T_A em (a) é devido ao evento endotérmico, processo de fusão. Já na curva DTA em (b) esse desnível corresponde ao pico descendente e a área desse pico é diretamente proporcional ao ΔH de fusão da amostra. Assim, a curva DTA representa os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos

exotérmicos, enquanto os descendentes, os endotérmicos. A análise térmica diferencial é uma técnica simples e juntamente com a termogravimetria é mais largamente utilizada das técnicas de análise térmica. A área da curva DTA (picos endo ou exotérmicos) é relativa à mudança de entalpia, ΔH , para um evento térmico.

Figura 2.23- Variação de temperatura durante a fusão: a) Curvas de aquecimento de uma amostra hipotética e de um material de referência; b) Curva DTA [$\Delta T(T_A - T_R)$ vs T_{R1}], gerada a partir das curvas obtidas em a).

O material de referência deve ter as seguintes características: ser inerte e não sofrer eventos endo ou exotérmicos na faixa de temperatura empregada; não deve reagir com a amostra, suporte de amostra ou com o termopar; a condutividade térmica e a capacidade de aquecimento devem ser similares a da amostra. Alumina, carborundun (SiC), tem sido extensivamente utilizados como materiais de referência.

Tanto a amostra como o material de referência são utilizados na forma de pó. O tamanho de partícula e o empacotamento no interior do porta amostra influenciam no resultado.

Existe similarmente ao que ocorre com a técnica de TG a utilização de atmosferas diversas para os diferentes estudos.

2.9.4. APLICAÇÕES DA ANÁLISE TÉRMICA EM CATÁLISE

Na literatura há vários trabalhos que reportam o uso da análise térmica em catálise. Podem ser destacados: a síntese de precursores, a otimização dos procedimentos de síntese dos catalisadores (processos de calcinação, redução ou oxidação), a simulação da desativação e regeneração de catalisadores, a determinação de sítios ácidos, área superficial, volume de poros, os testes de reação modelo, a cinética de reação, etc. A seguir estão mencionados alguns trabalhos.

Estudo e desenvolvimento de catalisadores heterogêneos [JANSSEN , 1989; DAZO et al.,2008]

Acompanhamento da decomposição de precursores catalíticos [JANSSEN , 1989; MUHAMAD et al, 2008; MUSIALIK-PIOTROWSKA, LANDMESSER,2008; ALBERTAZZI et al, 2008].

Determinação de propriedades texturais de catalisador como a determinação de área superficial específica e volume de poros de suportes catalíticos mesoporosos [MERCURI , MATOS, 2002]

Avaliação das propriedades ácidas de suportes e catalisadores [LOGLI, MATOS , 2004]

Avaliação do teor de coque em catalisadores [LOGLI , MATOS, 2006; ALBERTON et al, 2008] e a possibilidade de regeneração de inventários catalíticos.

No estudo cinético de catalisadores [GRAVELLA, 1985] e no desenvolvimento dos processos de regeneração de catalisadores [REDWAN, 1995].

2.10. CONSIDERAÇÕES SOBRE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A determinação das isotermas de adsorção pode ser realizada por dois métodos: estático e dinâmico [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989; SING et al., 1985]. Em ambos os casos é necessário um tratamento preliminar para remoção de espécies fisicamente adsorvidas no sólido (degaseificação). Este procedimento normalmente é realizado por elevação da temperatura sob pressão reduzida. Entre esses métodos o mais usual é o estático, no qual quantidades sucessivas de substância a ser adsorvida (adsorbato), são adicionadas a um volume, previamente submetido à pressão reduzida, onde se encontra a amostra de sólido (adsorvente) e determina-se a quantidade adsorvida ao atingir o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada por gravimetria ou por volumetria, e é normalmente expressa em n_a (mols por grama de sólido degaseificado).

As isotermas são, normalmente, apresentadas na forma gráfica como n_a em função da pressão relativa (P/P_0), onde P_0 é a pressão de saturação da substância adsorvida na temperatura do ensaio, ou em função da pressão P , quando o ensaio é realizado a temperatura superior a crítica, são também obtidos os seguintes dados: i) área superficial (BET), ii) área de microporos, iii) volume de poros, e iv) diâmetro médio dos poros (utilizando as isotermas de dessorção).

2.11. CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os raios X são produzidos a partir da colisão entre um ânodo e elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem. São radiações eletromagnéticas que, por sua vez, podem ser polarizadas, refratadas e refletidas. Em difratometria

utilizam-se raios X “moles” (de comprimento de onda relativamente grande) e raios X “duros” que são empregados em macro radiografia. As radiações mais usadas em difração de raios X são as $K\alpha$, com comprimentos de onda entre 0,56 e 2,29 Å. É indispensável uma radiação monocromática e, normalmente algumas linhas ($K\alpha$ e $K\beta$), são emitidas de forma simultânea. Portanto, há a necessidade de eliminar radiações indesejadas através de filtros [WILLARD et al., 1979; FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989].

Pela Lei de Bragg, Equação 44, sabendo-se o comprimento de onda dos raios X (λ), pode-se conhecer o espaçamento interplanar dos materiais cristalinos (d_{hkl}), um princípio utilizado na difração de raios X. Inversamente, conhecendo o cristal e seu espaçamento interplanares pode medir e determinar o comprimento de onda de uma radiação (princípio utilizado na espectroscopia por fluorescência de raios X).

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (44)$$

Os compostos são identificados medindo-se as distâncias interplanares e as intensidades relativas. Tais valores são comparados com difratogramas de raios X de padrões ou dispostos em tabelas para a identificação dos compostos, ou quaisquer fases em geral. Sendo esta uma das aplicações mais importantes da difratometria, a identificação de fases presentes em um material. O difratograma de raios X de uma fase é como uma impressão digital dela, e o difratograma de uma mistura de fases é a soma dos difratogramas constituintes.

2.12. CONSIDERAÇÕES SOBRE ESPECTROMETRIA DE MASSA

Um espectrômetro de massa é um instrumento onde um composto é bombardeado com um feixe de elétrons e registra quantitativamente o resultado na forma de um espectro de fragmentos iônicos positivos. Um registro obtido

desta forma é um espectro de massas. A separação dos íons positivos é realizada em função de suas massas, mais precisamente pela razão massa/carga [WILLARD et.al., 1979]

2.13. CONSIDERAÇÕES SOBRE POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

A técnica da porosimetria de Hg^0 foi desenvolvida para determinar a distribuição de tamanhos dos macroporos; contudo, com os instrumentos modernos também é possível obter a distribuição de mesoporos [WEBB e ORR, 1997].

A técnica consiste em medir o volume de Hg^0 que penetra no sólido em função da pressão hidrostática aplicada. Vai-se incrementando a pressão e registrando os acréscimos de volume de Hg^0 que penetra nos poros, de raio cada vez menor, até o limite correspondente à pressão máxima do equipamento.

2.14. CONSIDERAÇÕES SOBRE TPR (REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA)

Os termos TPR (Redução com temperatura Programada), TPO (Oxidação com temperatura Programada) e TPD (Dessorção com temperatura Programada) indicam que os processos não são isotérmicos e sim realizados com uma programação de temperatura. Usa-se o TPR para acompanhar a redução de óxidos e verificar as interações entre o óxido e os outros materiais constituintes do catalisador, bem como avaliar a facilidade ou dificuldade de redução dos mesmos ocasionada por estas interações. A TPO é utilizada para espécies de baixa valência, particularmente carbono e TPD é utilizada principalmente na dessorção de moléculas, por exemplo amônia em centros ácidos [WEBB e ORR, 1997].

2.15. CONSIDERAÇÕES SOBRE CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

A cromatografia pode ser conceituada como um método físico-químico de separação, na qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária e de grande área superficial, e a outra um fluido insolúvel que percola na primeira [WILLARD et al., 1979].

2.16. CONSIDERAÇÕES SOBRE MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA)

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra, a Figura 2.24 representa o processo de incidência do feixe de elétrons na amostra na técnica de MEV.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto *hardware* e *software* do sistema geram o espectro relativo ao

número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Os átomos a partir do boro são identificáveis, uma vez que o detector possui filtro de NORVAR ao invés de berílio. Além dos espectros, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem obtida da amostra, gerando o mapa dos elementos sobre a imagem obtida.

Figura 2.24- Representação do processo de incidência do feixe de elétrons na amostra na técnica de MEV.

2.17. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTAZZI S.; BASILE F.; BENITO P.; DEL GALO P.; FORNASARI G.; GARY D.; ROSETTI V.; VACCARI A., Effect of silicates on the structure of Ni-containing catalysts obtained from hydrotalcite-type precursors. **Catalysis Today**, v.128, p.258-263, 2008.

ALBERTON A.L.; SOUZA M.M.V.M.; SCHMAL M., Carbon Formation and its influence on the ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v.123, p.257-2644, 2008.

BARTHOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis, A: General**, v.212, p.17-60, 2001.

BELLAMY, L.J. **The infra-red spectra of complex molecules**. 3.ed. London, New York: John Wiley, 1975. v.1, p.433.

BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam reforming and carbon formation on Ni catalyst. **Journal of Catalysis**, v.209, n.2, p.365-384, 2002.

HALDOR TOPSOE. Products & Services. Catalysts. Ammonia. Reforming. Tubular Reforming. Disponível em: <http://www.topsoe.com/site.nsf/all/BBNN-5PFGSE?OpenDocument>. Acesso em: 14 maio 2008.

HALDOR TOPSOE. Brochures. Steam Reforming Catalyst RK-200 Series. Disponível em: <http://www.topsoe.com/site.nsf/vALLWEBDOCID/KVOO-5PGF7B?open&returnid=BBNN-5PFH7N>. Acesso em: 15 maio 2008.

BOROWIECKI, T.; GOLEBIEWSKI, A. Influence of molybdenum and tungsten additives on the properties of nickel steam reforming catalysts. **Catalysis Letters**, v.25, p.309-313, 1994.

BOBROVA, I.I.; CHESNOKOV, V.V.; BOBROV, N.N.; ZAIKOUSKII, V.I.; PARMON, V.N. New data on gas-phase radical reactions in the steam reforming of

methane in the presence of catalysts. I. Nickel catalysts. **Kinetics and Catalysis**, v.41, n.1, p.19-24, 2000.

BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. London: Chapman and Hall, 1988. 150p.

CAMMENGA, H.K.; EPPLE, M. **Basic principles of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry**. Angewandte Chemie, International Edition in English, v.34, n.11, p.1171-1187, 1995.

CHOUDHARY, T.V.; GOODMAN, D.W. CO-Free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v.72, p.65-78, 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, EDUSP, 1981. p.91-96.

CLARKE, S.H.; DICKS, A.L.; POINTON, K.; SMITH, T.A.; SWANN, A. Catalytic aspects of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. **Catalysis Today**, v.38, p.411-423, 1977.

COLTON, J.W. Pinpoint carbon deposition. **Hydrocarbon Processing**, v.60, n.1, 177-184, 1981.

DAZO C.E.; GALLEGÓ J.; MORENO J.A.; MONDRAGÓN F.; MORENO S.; MOLINA R., CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. **Catalysis Today**, v.133 - 135, p.357-366, 2008.

DEMICHELI, M.C.; DUPREZ, D.; BARBIER, J.; FERRETTI, O.A.; PONZI, E.N. Deactivation of steam-reformed model catalysts by coke formation. II. Promotion with potassium and effect of water. **Journal of Catalysis**, v.145, n.2, p.437-449, 1994.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. cap.7, p.252-280.

FONSECA, A.; ASSAF, E.M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Journal of Power Sources**, v.142, p.154-159, 2005.

GIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. **Revista de Química Industrial**, v.56, n.663, p.12-20, 1988.

GRAVELLA P.C., Termokinetic studies in adsorption and heterogeneous catalysis. **Termochimica Acta**, v.83, p.117-119, 1985.

HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. London: Blackie Academic and Professional, 1995. 286p.

HOOK, J.P.V. Methane-steam reforming. **Catalysis Reviews – Science and Engineering**, v.21, p.1-51, 1980.

ISHIHARA, A.; QIAN, E.W.; FINAHARI, I.N.; SUTRISMA, I.P.; KABE, T. Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts. **Fuel**, v.84, p.1462-1468, 2005.

ITO, M.; TOMOHIKO, T.; GOTO, S. Suppression of carbonaceous depositions on nickel catalyst for the carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis, A: General**, v.177, p.15-23, 1999.

JANSSEN, F. The use of thermal analysis techniques in heterogeneous catalysis. **Termochimica Acta**, v.148, p.137-147, 1989.

JEONG, J.H.; LEE, J.W.; SEO, D.J.; SEO, Y.; YOON, W.L.; LEE, D.K.; KIM, D.H. Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂. **Applied Catalysis, A: General**, v.302, p.151-156, 2006.

JEONG, J.H.; LEE, J.W.; SEO, D.J.; SEO, Y.; YOON, W.L.; LEE, D.K.; KIM, D.H. Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂. **Applied Catalysis, A: General**, v.302, p.151-156, 2006.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. **Applied Catalysis, A: General**, v.264, p.169-174, 2004.

LEVENT, M.; GUNN, D.J.; BOUSIFFI, A.E. Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor.

International Journal of Hydrogen Energy, v.28, p.945-959, 2003.

LOGLI, M.A.; MATOS, J.R. Avaliação termogravimétrica de catalisadores de hidrodesulfurização e hidrodesnitrogenação contendo coque. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5, Poços de Caldas, 2006. Livro de resumos. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. [V CBRATEC].

LOGLI, M.A.; MATOS, J.R. Determinação da propriedade ácida dos alumino-silicatos meso-estruturados do tipo AL-MCM-41 usando as técnicas de análise termogravimétricas (TG/DTG). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4, Poços de Caldas, 2006. Anais. Alfenas: ABRATEC, 2004. p.281.

MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Potential of thermal analysis in preparation and characterization of solid catalysts. **Journal of Thermal Analysis**, v.48, n.3, p.611-622, 1997.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR., S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MERCURI, L.P.; MATOS, J.R.; JARONIEC, M. Improved thermogravimetric determination of the specific surface area for cerium-incorporated MCM-41 materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1/2, p.190-194, 2002.

MIERLO, J.V.; MAGGETO, G.; LATAIRE, PH Wich energy source for road transport the future?: a comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles. **Energy Conversion and Management**, v.47, p.2746-2760, 2006.

MORIOKA, H.; SHIMIZU, Y.; SUKENOBU, M.; ITO, K.; TANABE, E.; SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K. Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni/Ca-Al Layered double hydroxide. **Applied Catalysis**, A: General, v.215, p.11-19, 2001.

MUHAMAD E.N.;IRMAWATI R.;TAUFIQ-YAP Y.H; ABDULLAH A.H.; KNIEP B.L.;GIRGSDIES F.; RESSLER T., Comparative study of Cu/ZnO Catalysts derived from different precursors as a function of aging. **Catalysis Today**, v.131, p.118-124, 2008.

MUSIALIK_PIOTROWSKA A.; LANDMESSER H., Noble metal-doped perovskites for the oxidation of organic air pollutants. **Catalysis Today**, v.137, p.357-361, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4.ed. New York: Wiley-Interscience Publications, John Wiley, 1986. 484p.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5.ed. New York: Wiley-Interscience Publications, John Wiley, 1997. p.116-274. **[Part A: theory and applications in inorganic chemistry]**.

OLSBYE, U.; MOEN, O.; SLAGTERN, A.; DAHL, I.M. An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions. **Applied Catalysis**, A: General, v.228, n.1, p.289-303, 2002.

OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v.355, p.35-42, 2000.

PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites: reactivity and characterization after test. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences**, Serie IIc: Chemie, v.4, n.1, p.57-66, 2001.

REDWAN D.S., Application of thermal analysis for regeneration of reforming catalyst., **Fuel Science & Technology International**, v.13, p.431-449, 1995.

ROCHA, K.O. Catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com Au e Ag aplicados a reforma a vapor do metano. São Carlos, 2005. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos.

- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming Catalysts: an investigation of catalysts for tubular steam reforming of hydrocarbons: a contribution from the Research Laboratory of Halbor Topsoe. Copenhagen: Teknisk Forlag, 1975. 240p.
- TWIGG, M.V. **Catalyst handbook**. 2.ed. London: Manson, 1994. 608p.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Industrial relevance of coking. **Catalysis Today**, v.37, p.225-232, 1997.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Productions of synthesis gas. **Catalysis Today**, v.18, p.305-324, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Syngas in perspective. **Catalysis Today**, v.71, p.245-247, 2002.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic steam reforming. In: ANDERSON, J.R.; BOUDART, M., eds. **Catalysis: science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. v.5, p.1-117.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today**, v.63, p.159-164, 2000.
- SCHESTED, J.; GELTEN, J.A.P.; HELVEG, S. Sintering of nickel catalysts effects of time, atmosphere, temperature, nickel carrier and dopants. **Applied Catalysis A: General**, v.309, p.237-246, 2006.
- SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam reforming catalysts. **Catalysis Today**, v.111, p.103-110, 2006.
- SEHESTED, J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, v.217, p.417-426, 2003.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HANL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
- SONG, X.; GUO, Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO. **Energy Conversion and Management**, v.47, p.560-569, 2006.

SPERLE, T.; CHEN, D.; LODENG, R.; HOLMEN, A. Pre reforming of natural gas on Ni catalyst criteria for carbon free operation. **Applied Catalysis**, A: General, v.282, p.195–204, 2005.

TAKEHIRA, K.; SISHIDO, T.; KONDO, M. Partial oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ catalyst prepared by solid-phase crystallization method. **Journal of Catalysis**, v.207, p.307–316, 2002.

TRIMM, D.L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v.49, p.3–10, 1999.

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v.37, p.233–238, 1997.

URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. **Applied Catalysis**, A: General, v.286, p.23–29, 2005.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Norcross: Micromeritics Instruments Corporation, 1997. 301p.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**. 3.ed. New York, Chichester: Wiley, 1986. 814p. (Chemical analysis, v.19).

WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L.; DEAN, J.A. **Análise instrumental**. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. p.301–351.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES. Agricultural Division. **Catalyst handbook: with special reference to unit processes in ammonia and hydrogen manufacture**. London: Wolfe, 1970. 235p.

ZHANG, Z.; VERIKIOS, X.E. Carbon dioxide reforming of methane synthesis gas over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v.21, p.589–595, 1994.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na caracterização dos catalisadores e no desenvolvimento da metodologia de avaliação da resistência ao coqueamento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CATALISADORES COMERCIAIS UTILIZADOS NO DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Utilizou-se durante o desenvolvimento quatro catalisadores comerciais que foram codificados segundo a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Relação dos catalisadores empregados

Procedência	Descrição	Código
Fabricante A	Catalisador Reforma R1	R1
Fabricante A	Catalisador Reforma R2	R2
Fabricante B	Catalisador Reforma R5	R5
Fabricante C	Catalisador Reforma R7	R5

Para os testes onde foi utilizado o planejamento de experimentos para determinação da melhor condição para avaliação da resistência ao coqueamento, foi empregado o catalisador R2 adotando as condições experimentais e codificação das amostras conforme listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Condições experimentais e codificação das amostras de catalisador R2 utilizadas no planejamento de experimentos 2^2 com ponto central, utilizando temperatura de teste de 650°C, granulometria de 24-48 mesh e cadinho de Pt.

Codificação	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Massa de amostra (mg)	10	10	20	20	10	10	20	20	15	15
Relação V/C	0,10	0,10	0,10	0,10	0,92	0,92	0,92	0,92	0,40	0,40

3.2. REAGENTES

Nos diferentes experimentos executados foram empregados como reagentes vários gases ou misturas gasosas. Na primeira fase do trabalho, foram utilizados cilindros contendo: a) gás metano puro (99,99% m); b) hidrogênio

puro (99,99%*m*); e c) nitrogênio puro (99,99%*m*). Todos de procedência da Air Liquide do Brasil Ltda.

Os gases foram misturados para obtenção do gás de processo utilizando válvulas reguladoras e utilizando o sistema de controle gasoso do equipamento de análise térmica TAS 100 (Rigaku Co.) e TGA51 (Shimadzu Co.). As vazões foram controladas e mantidas constantes com o auxílio de um fluxímetro de filme e um cronômetro. As vazões foram corrigidas para CNPT com a utilização de um barômetro considerando-se a temperatura ambiente.

Na segunda fase do trabalho foi adquirido, também da Air Liquide do Brasil Ltda, um cilindro tipo B-10 de 1,2 m³ a 21°C e 1 atm, com pressão de 100 Kgf/cm², contendo uma mistura de padrão primário constituída por CH₄ (95% mol/mol) e H₂ (5,0 % mol/mol). A empresa disponibilizou o certificado do fornecedor Air Liquid nº 4506, mencionando que a composição da mistura foi verificada por cromatografia gasosa com precisão relativa de 1%.

Para a determinação de CO e CO₂ no efluente gasoso por cromatografia gasosa, foi utilizada a mistura gasosa padrão (procedência Air Liquide do Brasil Ltda) de CO (10,47% mol/mol) e CO₂ (10,56% mol/mol), diluída em 78,97% mol/mol de H₂.

3.3. EQUIPAMENTOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos no desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica:

TG/DTA no equipamento Rigaku TAS-100 e TG/DTG no equipamento Shimadzu TGA51

Espectrômetro de massa OmniStar - Pfeiffer

Cromatografo Gasoso HP 5880A, com integrador HP acoplado.

Coluna cromatográfica Chromosorb, 80 mesh/Tyler, com diâmetro de 1/8" e comprimento de 1,5 mts, de aço inox 304.

Termobalança Shimadzu TGA51

Chapa de aquecimento com agitador magnético

Termômetro com escala de -10 a 150°C

Banho Haake com controlador de temperatura.

Fita de aquecimento autoregulável com temp. mantida em 60-90 °C.

Seringa cromatográfica para gases de 5 mL de capacidade.

Balões de polietileno providos de válvulas para acondicionamento do padrão de CO e CO₂.

3.4. TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS E ANALÍTICAS

A caracterização físico-química e analíticas dos catalisadores é fundamental para prever a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores. Elas envolvem as determinações da composição química, a verificação da natureza e estrutura de seus compostos e as determinações das propriedades texturais [FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989].

Para avaliação da composição química utilizou-se a técnica de fluorescência de raios X e análise elementar. A determinação da natureza e estrutura de seus compostos foi executada por difratometria de raios X. A avaliação das propriedades texturais foi realizada por medidas de isothermas de adsorção de N₂, porosimetria de Hg⁰, Redução por temperatura programada (TPR) e microscopia eletrônica de varredura.

Para o desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica utilizou-se os equipamentos de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e

análise térmica diferencial (DTA) e acoplando as mesmas ao espectrômetro de massa ou ao cromatógrafo gasoso.

As condições experimentais empregadas em cada caso estão descritas nos itens 3.4.3.1 a 3.4.3.7.

3.4.1. ANÁLISE ELEMENTAR

As determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos catalisadores, após teste catalítico, foram realizadas utilizando o equipamento micro analisador PerkinElmer Modelo 240 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.4.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas a partir do equipamento modelo TriStar 3000 v.4.00 (Micromeritics) empregando 20 a 400 mg da amostra, previamente tratadas a 200°C sob pressão reduzida (degaseificação) entre 70-90 mTorr no equipamento VacPrep 061 da Micromeritics, na Empresa Oxiten. As medidas de adsorção/dessorção foram obtidas até a pressão relativa de 1, ou seja, saturação do sistema, gerando as isotermas de adsorção de nitrogênio.

3.4.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As técnicas termoanalíticas foram empregadas em várias fases do trabalho. As condições experimentais escolhidas dependeram do tipo de estudo, os subitens a seguir especificam cada caso.

3.4.3.1. REDUÇÃO COM H₂ PURO

A redução dos catalisadores comerciais (R1, R2, R5 E R7) com H₂ de alta pureza (99,99%) foi realizada com o acompanhamento das curvas TG/DTA no equipamento TG8110 acoplado ao *Thermal Analysis Station* TAS-100 de procedência Rigaku. As curvas TG/DTA foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 500°C, empregando razão de aquecimento de 5°C min⁻¹, atmosfera dinâmica de H₂ (50 mL min⁻¹), cadinho de Pt^o contendo aproximadamente 20 mg de amostra e como gás de purga N₂ na vazão de 50 mL min⁻¹. As amostras foram, previamente, moídas e classificadas entre 20 a 48 mesh/Tyler. Para as curvas TG utilizou-se uma escala variável de 10 a 50 mg e para as curvas DTA uma escala de 50 µV.

3.4.3.2. REDUÇÃO COM A MISTURA H₂(10%)/Ar(90%)

Neste caso o procedimento proposto para a redução dos catalisadores de reforma a vapor (R1, R2, R5 E R7) consistiu na utilização da H₂(10%)/Ar(90%), mol/mol. Para se certificar da ocorrência da redução a amostra foi submetida à oxidação sob atmosfera de ar. Porém, esse teste deve ser executado com extremo cuidado, visto que após a redução em H₂ a amostra deve ser mantida em N₂ por um tempo suficiente que garanta a eliminação completa de traços de H₂, para que em seguida a atmosfera seja trocada para ar e finalize o teste com o processo de oxidação. Para realizar esses testes foi empregado o sistema TGA51 de procedência Shimadzu e foram adotadas as condições experimentais listadas na Tabela 3.3. Inicialmente foram executados os testes empregando a isoterma na temperatura de 650°C e massas de amostras de aproximadamente 100 mg. Para os catalisadores R1 e R7 os ensaios foram repetidos empregando a isoterma na temperatura de 900°C e massas de amostras de cerca de 50 mg.

Tabela 3.3 – Procedimento de redução dos catalisadores de reforma a vapor no sistema TGA51.

T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	β (°C/min)	T _{isoterma} (min.)	Gás utilizado	Vazão do Gás (mL min ⁻¹)	Tempo Total (min.)
25	650 (900)	20	45	N ₂	50	77,5 (88,8)
650 (900)	650 (900)	-	30	H ₂ /Ar (10/90)	50	107,5 (118,8)
650 (900)	650 (900)	-	15	N ₂	50	122,5 (133,8)
650 (900)	650 (900)	-	30	AR	50	152,5 (163,8)

3.4.3.3. REDUÇÃO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS-100

Outro procedimento testado para a redução dos catalisadores de reforma a vapor (R1, R2, R5 e R7) foi empregando o gás de processo. Os experimentos foram conduzidos pelo acompanhamento das curvas TG/DTA no sistema Rigaku TAS-100. As curvas TG/DTA foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 500°C, com razão de aquecimento de 10°C/min e isoterma de 150 minutos em 500°C, sob atmosfera dinâmica (50 mL min⁻¹) de gás de processo [CH₄(95%)/H₂(5%), mol/mol, e relação V/C de aproximadamente 0,8]. Empregou-se cadinho de Pt contendo aproximadamente 20 mg de amostra e como gás de purga N₂ na vazão de 50 mL min⁻¹. As amostras foram, previamente, moídas e classificadas entre 20 a 48 mesh/Tyler. Para as curvas TG utilizou-se uma escala variável de 10 a 50 mg e para as curvas DTA uma escala de 50 μ V.

3.4.3.4. REDUÇÃO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TGA51

Utilizou-se o planejamento de experimentos 2² para verificar se a redução dos catalisadores de reforma a vapor (R1, R2, R5 e R7) foi equitativa com o gás

de processo. Os experimentos foram conduzidos pelo acompanhamento das curvas TG/DTG no sistema Shimadzu TGA51. As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 650°C, com razão de aquecimento de 20°C/min e isoterma de 50 minutos em 650°C, sob atmosfera dinâmica (50 mL min⁻¹) de gás de processo [CH₄(95%)/H₂(5%), mol/mol, e relação V/C de 0,1 ou 0,9]. Empregou-se cadinho de Pt contendo 10 ou 20 mg de amostra e como gás de purga N₂ na vazão de 50 mL min⁻¹. As amostras foram, previamente, moídas e classificadas entre 20 a 48 mesh/Tyler.

3.4.3.5. COQUEAMENTO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS 100 (RIGAKU)

Os testes de Reforma, com a redução com gás de processo, na primeira fase do projeto foram conduzidos com o acompanhamento das curvas TG/DTA no sistema Rigaku TAS-100. Foram utilizada vazão de H₂ de 2,5 mL min⁻¹ e 50 mL min⁻¹ de vazão de CH₄. Estes gases foram introduzidos em um saturador, constituído de um frasco kitassato de 250 mL com 50 mL de H₂O, acondicionado a um banho termostático Haake DC 30. Foi utilizada a Tabela 3.5 com o objetivo de determinar a temperatura do banho para obtermos a relação V/C e V/G desejada e a vazão de gás de arraste, a montagem é mostrada na Figura 3.2(A).

A relação V/C ou V/G de 0,03 ou 0,9 foi utilizada no teste de coqueamento, condição termodinamicamente favorável ao coqueamento. Foi usado o N₂ como gás de purga na vazão de 50 mL min⁻¹. O aquecimento do forno da temperatura de 25 até 500°C foi realizado com $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$. A amostra foi mantida na temperatura de 500°C por um intervalo de aproximadamente 150 minutos, para que ocorresse o coqueamento, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e foi realizada a queima do coque, com uso de ar sintético

a uma vazão de 100 mL min^{-1} , procedendo-se ao aquecimento de 25 a 700°C com uma razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, obtendo-se novamente o catalisador livre de coque na forma oxidada.

Nos experimentos foi usado cadinho de Pt° , massa de amostra de aproximadamente 20 mg. A amostra se apresentava previamente moída e classificada entre 20 a 48 mesh. Para as curvas TG usou-se uma escala variável de 10 a 50 mg e para as curvas DTA uma escala de 50 a $100 \mu\text{V}$.

As concentrações das misturas de alimentação para a realização do teste de resistência ao coqueamento no sistema TAS 100 da Rigaku Co., na base seca e úmida estão listadas na Tabela 3.4, e são válidas para os testes da 1ª fase e 2ª fase do desenvolvimento, para obtermos a variação da relação V/C e V/G foi utilizado o gráfico de pressão de vapor de água (atm) na saída do saturador versus a temperatura do saturador – Figura 3.1, sendo possível, através do mesmo, calcular a massa de água arrastada que pode ser visualizada na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 – Composição da mistura de alimentação com a utilização do gás de processo e gás de purga (N_2).

relação V/C	0,03	0,11	0,41	0,92
% v.(b. seca)				
H_2	2,38	2,38	2,38	2,38
N_2	50,00	50,00	50,00	50,00
CH_4	47,62	47,62	47,62	47,62
total	100,00	100,00	100,00	100,00
%v.(b.úmida)				
H_2	2,34	2,25	1,97	1,62
N_2	50,85	52,65	58,55	65,98
CH_4	46,81	45,09	39,48	32,40
total	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 3.5 – Relação V/C e V/G e da massa de água arrastada versus $T_{\text{Saturador}}$

$T_{\text{Saturador}} (^{\circ}\text{C})$	25	45	60	70	80
Pv H_2O na $T_{\text{Saturador}}$ (atm)	0,031	0,095	0,197	0,278	0,467
$[\text{CH}_4]$ (%mol)	95	95	95	95	95
V/C	0,03	0,11	0,26	0,41	0,92
V/G	0,03	0,10	0,24	0,38	0,88
Gás de processo ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	50	50	50	50	50
$m_{\text{H}_2\text{O}}$ arrastada (g/h)	0,08	0,25	0,59	0,93	2,11

Figura 3.1 - Gráfico de pressão de vapor de água (atm) na saída do saturador versus a temperatura do saturador

Figura 3.2- Detalhes do banho termostático (A) e do espectrômetro de massas (B).

Obtidas as condições de V/C e V/G com utilização do saturador, foi utilizada uma fita de aquecimento, auto-regulável a 60-90°C da saída do kitassato até a entrada do equipamento de análise térmica TAS 100 da Rigaku, Figura 3.2(A), esta fita teve a função de evitar a condensação do vapor na linha de 1/8" de aço inox que interliga o saturador à entrada do TAS 100, a mesma foi também isolada com uma manta de amianto.

Os cálculos de equilíbrio para a formação de carbono, segundo os dados de Mediondo [MEDIONDO et al., 1994] e Colton [COLTON, 1981] para uma temperatura de 600°C podem ser visualizados na Tabela 3.6, indicam a necessidade de se proceder ao teste com relação V/C menor de 1,5 para que o coqueamento ocorra. Em função destes dados, os testes de coqueamento foram realizados em relações V/C menor que 1 e com temperatura de 500 a 650°C.

Tabela 3.6 – Cálculo do equilíbrio para formação de carbono a 600°C.

V/C	4,2	3,5	3	2	1,5	1
T (°C)	600	600	600	600	600	600
T (R)	1572	1572	1572	1572	1572	1572
T (°F)	1112	1112	1112	1112	1112	1112
P (atm)	1	1	1	1	1	1
y CH ₄	0,018	0,029	0,040	0,082	0,22	0,19
y CO	0,041	0,049	0,055	0,072	0,077	0,096
y CO ₂	0,085	0,085	0,085	0,079	0,062	0,059
y H ₂	0,462	0,487	0,504	0,531	0,482	0,524
y H ₂ O	0,394	0,35	0,316	0,236	0,158	0,131
Total	1	1	1	1	0,999	1
K(T) _{coque} (*)	0,095	0,095	0,095	0,095	0,095	0,095
K(T) _{coque} grafítico (**)	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083	0,083
K(T) _{coque} amorfo (**)	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123	0,123
K(T) _{gás} equilibrado	0,020	0,028	0,036	0,066	0,096	0,156
	K(T) _{gas} < K(T) _{coque}	K(T) _{gas} < K(T) _{coque}	K(T) _{gas} < K(T) _{coque}	K(T) _{gas} < K(T) _{coque}	K(T)_{gas} > K(T)_{coque}	K(T)_{gas} > K(T)_{coque}
Forma coque?	não	não	não	não	sim	sim

(*) Mediondo (**) Colton)

3.4.3.6. COQUEAMENTO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TGA51 (SHIMADZU) - PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 2²

Após a finalização da primeira fase dos testes foi realizado um planejamento de Experimento Fatorial 2², Tabela 3.7, para o desenvolvimento mais sistemático da metodologia de verificação da resistência ao coqueamento dos catalisadores de Reforma a vapor, fixando os seguintes parâmetros: i) Granulometria (24-48 mesh); ii) Utilização de Cadinho Pt°; iii) Catalisador R2; iv) Temperatura do ensaio em 650°C, foram variados os seguintes fatores: i) Massa da amostra (10 – 20 mg); ii) relação V/C e V/G (0,1 e 0,9), foi utilizada a mesma configuração inicial utilizada para os testes da primeira fase no que tange a instrumentação, que pode ser visualizado na Figura 3.3(A).

Tabela 3.7 - Planejamento Fatorial 2² com ponto central.

Fatores	(-)	0	(+)
1 Massa da amostra (mg)	10	15	20
2 relação V/C e V/G	0,10	0,4	0,9

Código das amostras	Fatores		Resposta: Taxa de Coqueamento [mg coque.(g catalisador * hora) ⁻¹]
	1	2	
(A-B)	-1	-1	
(C-D)	+1	-1	
(E-F)	-1	+1	
(G-H)	+1	+1	
(I-J)	0	0	

Após definida a metodologia segundo o planejamento de experimento fatorial 2², os catalisadores de Reforma R1, R5, R7, foram testados com a utilização da metodologia sugerida.

Na segunda fase do desenvolvimento da metodologia também foram avaliadas a cinética de formação do coque com a utilização do catalisador R2 nas temperaturas de 650, 750°C e 850°C, pelo método isotérmico.

Foto- Marco Antonio Logli

Figura 3.3 - (A) Vista geral do sistema TG/DTG do equipamento TGA-51 (Shimadzu) e (B) vista geral do Cromatógrafo e do integrador do HP 5880 utilizados nas análises de CH_4 , CO , H_2O e CO_2 .

Foi retomado o estudo da influência da massa de catalisador na avaliação da redução e da taxa de coqueamento com o uso do catalisador R2 na temperatura de 500°C .

O estudo de influência da granulometria foi realizado utilizando-se além da granulometria 24-48 mesh, a realização do teste de coqueamento com um único “pedaço” de catalisador, Figura 3.4, para as condições de temperatura de 650°C , $V/C = 0,1$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; M.A. (base seca) CH_4 (95)/ H_2 (5) % mol/mol para o catalisador R2 com massa de amostra de 10 mg.

Foto- Marco Antonio Logli

Figura 3.4- Detalhe da amostra do catalisador de Reforma pesada para verificação da influencia da granulometria nos testes de coqueamento dos catalisadores de Reforma a vapor.

O tipo de cadinho utilizado não foi avaliado, devido ao fato de não obtermos reação com o cadinho de Pt° quando realizamos os ensaios em branco, ou seja, sem a amostra nas mesmas condições do teste de coqueamento.

A determinação da taxa de coqueamento foi realizada utilizando-se o sistema TGA-51 da Shimadzu Co., Figura 3.3 (A) , a determinação da conversão foi realizada por CG com o auxílio do cromatógrafo HP 5880, Figura 3.3 (B), utilizando uma coluna empacotada de 1/8" de 30 mts. Porapak com detector de condutividade térmica, utilizando as condições listadas na Tabela 3.8.

3.4.3.7. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO PROCESSO DE COQUEAMENTO DO CATALISADOR R2- MÉTODO ISOTÉRMICO

As curvas TG/DTG foram obtidas a partir do sistema TGA51 (Shimadzu) na faixa de temperatura entre 25 e $T_{isoterma}$ (650, 750 e 850°C). A amostra foi mantida em condições isotérmicas, na $T_{isoterma}$, durante um intervalo de 50 e 80 minutos. Para atingir a $T_{isoterma}$, as amostras foram aquecidas a 20°C.min⁻¹, em cadinho de Pt contendo cerca de 20 mg de amostra e sob atmosfera dinâmica de N₂ (como gás de purga, 50 mL.min⁻¹) e da mistura de alimentação composta por CH₄, H₂ e vapor H₂O [(95)CH₄/ (5) H₂ % mol/mol e vapor H₂O V/C = 0,1]. O sistema saturador descrito no item 3.4.3.5 e os dados da Tabela 3.5 foram empregados para a determinação da temperatura do banho de forma que a relação V/C ou V/G fosse de 0,1. Antes dos ensaios verificou-se a calibração do instrumento empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio mono hidratado conforme norma ASTM (1582 – 93).

3.4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X, método do pó, das amostras dos catalisadores comerciais foram obtidos utilizando o equipamento MPD 1880 (Phillips), na radiação Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), varredura contínua com ângulo inicial de 5° e final de 90° tamanho do passo de 0,02°, kV/mA tubo = 40-40.

3.4.5. ESPECTROMETRIA DE MASSA

Para a identificação e quantificação dos voláteis libertados durante a reação de reforma, correspondente ao coqueamento e obtidos nos equipamentos de termogravimetria, foi utilizado o espectrômetro de massa OMNISTAR PFEIFER VACCUM e o software Quadstar 32 Bit Versão 7.01 (2003).

3.4.6. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

Foi utilizado o porosímetro de Hg⁰ Autopore IV e o software 9500 versão VI. 07 da Micromeritics, empregando massas adequadas para a realização da medida em função do penetrômetro utilizado e de seu capilar.

3.4.7. REDUÇÃO COM TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Foi utilizado o equipamento Micromeritics Autochem II 2920 Automated Catalyst Characterization System, empregando 50 mg de amostra e vazão de 40 mL.min⁻¹ da mistura gasosa 10% H₂(10%)/Ar(90%), mol/mol, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 900°C.

3.4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV das amostras coqueadas dos catalisadores de reforma a vapor testados no TGA51 foram obtidas no equipamento JEOL JSM 7401F, *Field Emission Scanning* – Electron Microscope, sendo as amostras suportadas em uma fita de cobre.

3.4.9. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Foi utilizado um difratometro de raios X fabricado pela Rigaku Co. modelo RX 3100 (Núcleo de Catálise –NUCAT da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ)

3.4.10. CROMATOGRAFIA GASOSA

A determinação do teor de CH₄, CO e CO₂, para obtenção de dados de conversão e de reações paralelas de *shift* foi realizada por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT) no cromatógrafo HP 5880A. Foi utilizada a coluna cromatográfica empacotada *Chromosorb*, 80 mesh/Tyler, com diâmetro de 1/8" e comprimento de 1,5 mts, de aço inox 304, os parâmetros analíticos estão listados na Tabela 3.7. Inicialmente foram realizadas calibrações com padrões externos de CO, CO₂ e CH₄ e após análise da mistura de alimentação (CH₄, H₂ e H₂O) do reator montado no sistema termogravimétrico TGA51, seguiu-se as determinações dos teores das espécies CH₄, CO e CO₂ nos efluentes da reação por padronização externa.

Tabela 3.8- Condições Cromatográficas para análise de CO, CO₂, CH₄ e H₂O (HP 5880A).

Coluna Cromatográfica	terra diatomácea (Chromosorb)
Temperatura de isoterma do forno (°C)	40
Temperatura do Injetor (°C)	100
Temperatura do Detector (°C)	100
Detector	Condutividade Térmica (DCT)
Atenuação	X10
Velocidade da carta cromatográfica (cm min ⁻¹)	1,0
Gás de arraste	H ₂
Vazão de gás de arraste (cm min ⁻¹)	50
Make-up	N ₂
Vazão Make-up (cm min ⁻¹)	30
Pressão H ₂ (psi)	34
Pressão N ₂ (psi)	34

3.5. ESTRATÉGIA ADOTADA PARA O DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO EM CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR POR ANÁLISE TÉRMICA

Inicialmente foi realizado o processo de redução do catalisador, para escolha do melhor processo, ou seja, aquele que possibilitava o maior nível de redução nas amostras. Os seguintes procedimentos foram testados: i) Redução com uma mistura de $H_2(10\%)/Ar(90\%)$, mol/mol; ii) Redução com 100% de H_2 ; ou iii) Redução com gás de processo [$CH_4(95\%)/H_2(5\%)$, mol/mol, e relação V/C de 0,03 a 0,9].

Após definido o procedimento que possibilitava uma redução similar em todos os sistemas catalíticos utilizados, que causava menor interferência deste fator no desempenho catalítico e geração de coque, realizou-se os testes de reforma variando: i) a relação V/C de 0,8 para 0,03; ii) a temperatura do teste de 500 para 650°C; e iii) a massa de amostra utilizada de 20 para 40 mg.

Os testes de reforma e o processo de redução foram conduzidos acompanhando as curvas TG/DTA no sistema Rigaku TAS-100, utilizando uma vazão de H_2 e de CH_4 , respectivamente, de 2,5 e 50 mL min⁻¹. Ambos os gases eram introduzidos num frasco lavador contendo água a temperatura de 25°C para que a relação V/C fosse de 0,03, ou, aquecida a 80°C para que a relação V/C fosse de 0,8. Neste caso, foi utilizado como gás de purga o N_2 na vazão de 50 mL min⁻¹. Esse gás foi empregado para proteger as partes sensíveis do equipamento. O forno foi aquecido a 10 ou 20°C min⁻¹ de 25 até $T_{isoterma}$ (500, 650 ou 900°C). A amostra foi mantida na $T_{isoterma}$ por um intervalo de 50 a 150 minutos para que ocorresse o processo de coqueamento. Após o intervalo de coqueamento adequado foi realizada a queima do coque formado com uso de ar

sintético a uma vazão de 100 mL min^{-1} , regenerando o catalisador na forma oxidada.

Nestes experimentos foram utilizados cadinho de Pt, massa de amostra de 10 a 50 mg. As amostras foram previamente moídas e classificadas entre 20 a 48 mesh/Tyler. Para as curvas TG utilizou-se uma escala variável de 10 a 50 mg e para as curvas DTA uma escala adequada de μV . A Figuras 3.5 ilustra o esquema da aparelhagem empregada.

Outra sequência de experimentos foi realizada após obtenção dos dados iniciais pelo processo descrito para o equipamento TAS 100 (Figura 3.6). Nesse caso o objetivo foi: i) confirmar os dados de resistência ao coqueamento dos catalisadores testados, utilizando um planejamento de experimentos. Esse procedimento visou avaliar com maior profundidade e com menor número de experimentos a influência causada pela variação da relação V/C e da massa no processo de coqueamento. Dessa forma os parâmetros experimentais poderiam ser definidos para a elaboração da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor; ii) avaliar a cinética de formação de coque, com catalisador R2, nas temperaturas de 500, 650, 750 e 850 °C pelo método isotérmico; iii) avaliar influência da massa com catalisador R2 nas temperaturas de 500°C pelo método isotérmico, e iv) avaliar influência da temperatura de coqueamento para o catalisador R2.

O Planejamento de Experimento 2² para verificação da resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor foi realizado a 650°C empregando o sistema TGA51 (Shimadzu Co.), utilizando o catalisador R2 com granulometria 24-48 mesh/Tyler) em cadinho Pt e os fatores descritos na Tabela 3.7.

Figura 3.5 – Esquema do equipamento utilizado para o desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica

Figura 3.6 – Foto da montagem do equipamento utilizado TAS 100 – Rigaku.

Após finalizar o planejamento experimental, a metodologia foi consolidada e então foi aplicada para os catalisadores R1, R5, R7, objetivando obter a ordem de resistência ao coqueamento dos mesmos.

O triplete cinético de formação de coque pelo método isotérmico foi obtido utilizando o catalisador R2 nas temperaturas de 500, 650, 750 e 850°C , empregando 20 mg de amostra, relação V/C de 0,1 e cadinho de Pt.

A influência da massa durante o processo de coqueamento pelo método isotérmico, num nível acima do utilizado no planejamento de experimentos, também foi avaliada com catalisador R2, utilizando massas de 20 e 50 mg, temperatura de reação de 500°C, relação V/C de 0,1 e cadinho de Pt.

Para avaliar a influência da granulometria da amostra, também foi realizado um teste alterando a granulometria do catalisador na temperatura de 650°C e com relação V/C de 0,1.

Para os testes com relação V/C de 0,1 foi utilizado um banho de água, enquanto que para os testes realizados com V/C de 0,5 e 0,9 foi empregado um banho de óleo mineral automotivo. O equipamento montado para a realização dos testes está ilustrado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Montagem do reator de coqueamento empregando o sistema TGA51 e banhos de: a) água; b) banho de óleo mineral.

Por questões didáticas os resultados e discussões foram apresentados em três capítulos distintos. No **Capítulo 4** estão apresentados os resultados e discussão envolvendo a **CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES VIRGENS**. No **Capítulo 5** estão apresentados os resultados e a discussão dos processos de **REDUÇÃO DOS CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR**. No **Capítulo 6**

estão os resultados e discussão que conduziram ao **DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO EM CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR POR ANÁLISE TÉRMICA.**

3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLTON, J.W. Pinpoint carbon deposition. **Hydrocarbon Processing**, v.60, n.1, 177-184, 1981.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.119-128.

MENDIONDO, C.H.; RUSSO, R.H. E CIANCI, D.D. Estudio del catalizador de steam-reforming impacto en la unidad comercial. Boletín de Informaciones Petroleras, v.10, p.50-63, 1994.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO I

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES VIRGENS

Neste capítulo estão apresentados os resultados e discussão da caracterização físico-química e analítica dos catalisadores virgens para reforma a vapor. Os resultados de caracterização permitiram fazer correlações entre os diferentes catalisadores empregados para o desenvolvimento da metodologia de resistência ao coqueamento.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES VIRGENS

4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise da composição química dos catalisadores virgens (comerciais) para a reforma a vapor (R1, R2, R5 e R7) foi realizada por fluorescência de raios X (XRF), pelo CENPES - Petrobras e os dados obtidos estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Composição Química dos catalisadores virgens, determinada por XRF (teores em %m)

Catalisador	NiO	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cl
R1	14,32	80,51	4,12	0,07	0,20	0,08	0,54	0,11	0,00
R2	18,48	75,53	5,31	0,08	0,14	0,04	0,27	0,09	0,01
R5	18,09	76,84	4,23	0,09	0,36	0,07	0,09	0,12	0,02
R7	20,27	62,67	0	13,52	0,09	2,65	0,18	0,26	0,05

(Petrobrás – CENPES)

As amostras R1, R2 e R5 são catalisadores de Ni/Al₂O₃, essencialmente promovidos com La₂O₃, com traços de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) e alcalinos terrosos (CaO). O catalisador R7 é um catalisador de Ni suportado em CaAl₂O₄, contendo também quantidade apreciável de K₂O.

Os catalisadores possuem ainda pequenos traços de Fe₂O₃, SiO₂ e Cl⁻, este último, que é sabidamente veneno para estes catalisadores.

4.2. ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As Figuras 4.1 a 4.4 ilustram as isotermas de adsorção de N₂ das amostras de catalisadores virgens (comerciais) para reforma a vapor (R1, R2, R5 e R7).

As isotermas de adsorção dos catalisadores se apresentaram como do tipo II, exceto para o catalisador R5 que se mostrou como do tipo III

[KRESGE et. al., 1992; SING et al., 1985; CAI et al., 1999.]. Foi observado o fenômeno de histerese (H3) para os catalisadores R1, R2 e R7, caracterizada por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente à vertical $P/P_0 \rightarrow 1$ [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989], que está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989]. No cálculo da distribuição de tamanhos de poros devemos usar um modelo de fendas em placas paralelas [KRESGE et. al., 1992].

Figura 4.1 - Isotherma de adsorção de N_2 do catalisador R1.

Figura 4.2 - Isotherma de adsorção de N_2 do catalisador R2.

Figura 4.3 - Isotherma de adsorção de N_2 do catalisador R5.

Figura 4.4- Isotherma de adsorção de N_2 do catalisador R7.

A área superficial, volume de poros e diâmetro médio dos poros dos catalisadores são característicos de materiais macroporosos. Encontrou-se um diâmetro médio de poros entre 9,5 a 24 nm, característicos de materiais mesoporosos. Em todos os materiais foi identificada a presença de microporos, sendo mais acentuada no catalisador R7, onde a área dos microporos

correspondeu a aproximadamente a 31% da área BET total, estes dados estão listados na Tabela 4.2.

Os dados obtidos das isotermas de adsorção de N₂ referentes à área superficial e volume de poros foram obtidos pelo método BJH, na adsorção e dessorção entre 1,70 a 300,00 nm de diâmetro. O diâmetro médio de poros foi obtido pela relação 4 V/A utilizando o método BJH na adsorção e dessorção. Estes parâmetros foram adotados para todos os catalisadores analisados.

Tabela 4.2- Dados das isotermas de adsorção de nitrogênio

Catalisador de Reforma a Vapor	S BET (m ² g ⁻¹)	S (microporos) (m ² g ⁻¹)	Vp ads. (1,7-300 nm) (cm ³ g ⁻¹)	Vp dess. (1,7-300 nm) (cm ³ g ⁻¹)	ØP ads. (nm)	ØP ads. (nm)
R1	5,5	0,78	0,0078	0,008	9,51	7,69
R2	7,0	0,61	0,0150	0,015	11,08	9,73
R5	6,5	0,44	0,040	0,040	23,84	23,07
R7	44,7	13,71	0,086	0,089	12,31	9,88

S BET=Área Superficial; Vp =Volume de poros; ØP = Diâmetro médio de poros; ads. = adsorção; dess. = dessorção

4.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nas Figuras 4.5 a 4.8 estão representados os difratogramas de raios X (DRX) das amostras dos catalisadores virgens (comerciais) para reforma a vapor (R1, R2, R5 e R7) que foram utilizadas para identificar as fases presentes.

O DRX ilustrado Figura 4.5 indica que a amostra R1 contém somente α -Al₂O₃ (estrutura romboédrica) e NiO (estrutura cúbica). O padrão difratométrico da amostra R5, Figura 4.7, é muito semelhante ao do catalisador R1, exceto pelo aparecimento de outra fase, o aluminato de lantânio (La₂Al_{24,4}O_{39,6}), de estrutura hexagonal. No caso do catalisador R1, o La₂O₃ está provavelmente dissolvido na rede da α -Al₂O₃, não havendo deste modo nenhuma contribuição desta fase ao difratograma.

A amostra R2, que contém um teor de La_2O_3 mais elevado, apresenta maior formação de aluminato de lantânio. Isto pode ser verificado comparando nos DRX (Figuras 4.6 e 4.7) as intensidades das raia de reflexão referentes a essa espécie em relação à raia de maior intensidade que identifica $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e NiO .

Figura 4.5- Difratoograma de raios X do catalisador R1 (Petrobrás – CENPES).

Figura 4.6- Difratoograma de raios X do catalisador R2(Petrobrás – CENPES)

Figura 4.7- Difratoograma de raios X do catalisador R5 (Petrobrás – CENPES)

Na Figura 4.8 está ilustrado o DRX do catalisador R7, promovido com CaO. Neste caso além das raia de reflexão referentes à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ao NiO, aparecem também as fases de aluminato de cálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, estrutura ortorrômbica) e aluminato de níquel ($\text{NiO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3$, estrutura tetragonal).

Figura 4.8- Difratoograma de raios X do catalisador R7(Petrobrás – CENPES)

Os catalisadores R1, R2 e R5 apresentam teores de Ni semelhantes ao catalisador R7, mas somente neste último foi identificada a fase de aluminato de níquel; Sugere-se que o La_2O_3 minimiza a interação do Ni com a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, devido provavelmente a própria interação do La com a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer, segundo a equação (44) e estão listados na Tabela 4.3.

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (44)$$

Onde:

$\langle L \rangle$ = tamanho médio do cristalito

λ = comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu Ka, $\lambda = 0,15 \text{ nm}$)

β = largura do pico a meia altura

Para o cálculo foi utilizado como base o pico de $37,2^\circ$, correspondente ao plano hkl (111), para a amostra R2 e R5 foi necessário proceder a desconvolução dos difratogramas na região de $37,2^\circ$ devido à sobreposição de picos. O tamanho dos cristalitos de NiO variam de 14 a 32 nm, não havendo uma correlação significativa entre o teor de NiO e o tamanho do cristalito.

Tabela 4.3 – Determinação do tamanho dos cristalitos por DRX (Petrobrás – CENPES).

Catalisador de Reforma a vapor	Cristalito (L) nm
R1	15,6
R2	31,8
R5	14,1
R7	17,5

4.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores virgens (comerciais) para reforma a vapor (R1, R2 e R5) promovidos com Lantânio, ilustrados nas Figuras 4.9 e 4.10, mostraram que:

- ✓ O catalisador R1, Figura 4.9, apresentou um pico de consumo de H_2 , com máximo em $338^\circ C$, que pode ser atribuído à redução do NiO com fraca interação com o suporte. Observou-se outro consumo de H_2 , não tão bem definido que vai de 400 a $900^\circ C$, indicado na curva de redução como um ombro em $500^\circ C$ e um pico em $805^\circ C$, provavelmente devido a redução do NiO com forte interação com o suporte.
- ✓ Os catalisadores R2 e R5, Figura 4.9, apresentaram um perfil de redução semelhante com picos largos, exceto pelo fato de deslocamento do pico máximo de consumo de H_2 que se situou em 580 e $661^\circ C$, respectivamente, atribuídos à redução do NiO com diferentes graus de interação com o suporte.
- ✓ O Catalisador R7, que é constituído de $NiO/Al_2O_3/CaO$, conforme evidenciado por difratometria de raios X mostrou a formação de $CaAl_2O_4$ e $NiAl_2O_4$. O seu perfil de redução ilustrado na Figura 4.10 evidenciou a sobreposição de picos de redução, onde o mais intenso aparece $825^\circ C$ e pode ser associado à redução do NiO e do $NiAl_2O_4$. Sabe-se da literatura que a redução do $NiAl_2O_4$ ocorre a temperaturas acima de 1000 K [MATURANO et al., 1999]

Segundo Alberton e colaboradores [ALBERTON et. al., 2007] a redução de NiO é realizada a $503^\circ C$. A adição de alumínio e a presença de 8 e 16% de NiO são observados picos de redução na faixa de 447 a $573^\circ C$ e 415 a $540^\circ C$. Esses

picos podem estar deslocados para temperaturas maiores, tanto quanto maiores forem as interações entre o suporte e o NiO.

Figura 4.9 – Perfis de Redução por TPR dos catalisadores R1, R2 e R5.

Figura 4.10 - Perfil de Redução por TPR dos catalisadores R7.

Na Tabela 4.4, está apresentada a comparação entre o consumo teórico de H_2 e o obtido por TPR para a redução do $NiO \rightarrow Ni^0$, em todos os casos estudados. O consumo experimental foi menor que o consumo teórico esperado para total redução do NiO , o que está em concordância com a literatura [WANG, LU, 1998; LEMONIDOU, VASALOS, 2002]

Segundo Richardson e colaboradores [RICHARDSON et al., 1996] a presença de aditivos hidrofílicos, como La_2O_3 e CaO , dificulta a redução do NiO devido a retenção de moléculas de água ou grupos hidroxila na superfície do catalisador. A temperatura de redução aumenta na ordem: $Ni/Al_2O_3 < Ni/La_2O_3/Al_2O_3 < Ni/CaO/Al_2O_3$. Segundo os autores quanto maior a relação NiO/CaO maior a dificuldade de redução, e isso foi o que ocorreu com os nossos resultados.

Tabela 4.4 – Comparação do consumo de hidrogênio teórico e experimental por TPR.

Catalisador	Aditivo/ NiO m/m	$NiO \rightarrow Ni^0$ (mmol $H_2 \cdot g_{cat}^{-1}$) ^a	$NiO \rightarrow Ni^0$ TPR (mmol $H_2 \cdot g_{cat}^{-1}$) ^b	% de redução
R1	0,29	1,91	0,08 e 1,22b	4,2 e 64b
R2	0,29	2,41	1,54	63,9
R5	0,23	2,42	1,95	80,9
R7	0,66	2,71	1,78	65,4

^acalculado baseado no teor de Ni determinado por FRX; ^bobtido pela integração do 1º e 2º picos de redução

4.5. POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

Os resultados de porosimetria de Hg^0 das amostras dos catalisadores virgens (comerciais) para reforma a vapor (R1, R2 e R5) estão ilustrados nas Figuras 4.11 a 4.14, onde o incremento de Hg^0 versus o diâmetro de poros pode ser visualizado. A Tabela 4.5 lista a distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores e os dados disponíveis no relatório emitido pelo equipamento.

Figura 4.11 – Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg^0 do catalisador de reforma R1.

Figura 4.12 – Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg^0 do catalisador de reforma R2.

Figura 4.13 – Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R5.

Figura 4.14 – Curva de Intrusão diferencial versus tamanho de poros – Porosimetria de Hg° do catalisador de reforma R7.

A Figura 4.15 ilustra os gráficos de distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores. Esse resultado indica que permitem classificá-los entre 30-100Å, 100-500Å, 500-2500Å, 2500-120000Å e maior que 120000Å

Figura 4.15 - % de Intrusão versus diâmetro de poros para os catalisadores de reforma R1, R2, R5 e R7.

Tabela 4.5 – Dados da análise de porosimetria de Hg°.

Catalisador	Volume de Intrusão (mL.g ⁻¹)	Área Total dos Poros (m ² .g ⁻¹)	Ø Médio dos Poros (4V/A) (nm)	Densidade Bulk (g.mL ⁻¹)	Porosidade (%)
R1	0,18	2,41	29290	2,17	45
R2	0,20	5,67	14170	2,16	43
R5	0,22	5,68	15200	2,27	49
R7	0,08	13,50	2470	0,88	7

4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, A.L.; SOUZA, M.V.M.; SCHMAL, M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysis. **Catalysis Today**, v.123, p.257-264, 2007.

CAI, Q.; LIN, W.Y.; XIAO, F.S.; PANG, W.Q.; CHEN, X.H.; BZOU, B.S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.32, p.1-2, 1999.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.119-128.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; BECK, J.S.; VARTULI, C.; ROTH, W.J. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v.359, p.710-712, 1992.

LEMONIDOU, A.A.; VASALOS, I.A. Carbon dioxide reforming of methane over 5%wt. Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis, A: General**, v.228, p.227-235, 2002.

RICHARDSON, J.T.; TURK, B.; TWIGG, M.V. Reduction of model steam reforming catalyst: effect of oxide additives. **Applied Catalysis, A: General**, v.148, p.97-112, 1996.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, p.603-619, 1985.

WANG, S.; LU, G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst: Effect of nickel precursor. **Applied Catalysis, A: General**, v.169, p.271-280, 1998.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO II

REDUÇÃO DOS CATALISADORES

DE REFORMA A VAPOR

Neste capítulo são mostrados os processos testados para consolidar o modo de redução dos catalisadores de reforma a vapor. Nessa etapa buscou-se a máxima redução dos catalisadores para que fosse possível minimizar a influência desta nos resultados de coqueamento.

5. REDUÇÃO DOS CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR

Os catalisadores a base de níquel utilizados no processo de reforma a vapor, encontram-se normalmente na forma oxidada.

O catalisador de níquel suportado em alumina não é completamente reduzido ao estado metálico devido à forte interação óxido-suporte. A redução depende da concentração do metal no catalisador e do processo de calcinação a que este é submetido durante a sua preparação. No processo de calcinação pode haver a formação de espinélio de níquel (aluminato de níquel, NiAl_2O_4), introdução de íons níquel em sítios tetraédricos ou octaédricos da alumina, ou mesmo a modificação das propriedades eletrônicas do NiO devido a interação com a alumina [LI e CHEN, 1995].

O níquel pode estar na superfície da alumina em dois estados: i) na forma de NiO livre, e ii) na forma fixa estequiométrica ou não estequiométrica de NiAl_2O_4 [LI e CHEN, 1995].

Em geral a interação entre o óxido metálico e o suporte pode ser classificada em três categorias: i) interação muito fraca – o suporte atua como um meio de dispersão da fase ativa; ii) existe a formação de uma solução sólida entre o metal e o suporte; e iii) existe uma forte interação ou formação de um composto estável de superfície [LI e CHEN, 1995].

A Figura 5.1 ilustra o resultado de TPR de NiO e do NiAl_2O_4 , na ausência de suporte, onde se observa que a redução do NiO ocorre em 220°C e do NiAl_2O_4 em 790°C [LI e CHEN, 1995].

Marturano et al. [MARTURANO et al., 1999] estudaram a redutibilidade de vários catalisadores de níquel utilizados em diversos processos industriais preparados por diversas técnicas e concluíram que existe uma correlação entre a rota de preparação e a interação do Ni-Al. Nos processos de co-precipitação, co-

impregnação, dispersão e precipitação, existe a formação de uma fase de níquel que apresenta maior dificuldade de redução, esta forte interação é fruto da formação de óxidos mistos, espinélios do tipo não estequiométricos, que se formam principalmente quando a relação atômica Al/Ni= 0,5. Nestas condições em que existe uma forte interação, há também uma forte estabilidade térmica do catalisador.

Figura 5.1 – Resultado de TPR de material previamente seco a 400°C por 1 h em Ar, realizado com mistura H₂(10%)/Ar(90%) na vazão de 40 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C/min até 900°C [<http://www.topsoe.com/>].

Para os testes de coqueamento faz-se necessário proceder à redução dos catalisadores de NiO para a fase ativa de Ni⁰. A estratégia para se conseguir a redução uniforme dos catalisadores de níquel consistiu na utilização de: i) H₂ puro; ii) mistura H₂(10%)/Ar(90%); iii) gás de processo com relação V/C de 0,8, 0,03 e 0,1.

5.1. REDUÇÃO COM H₂ PURO NO SISTEMA RIGAKU TAS-100

As condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.1. A Tabela 5.1 lista os valores de perda de massa calculados, bem como os eventos endotérmicos e exotérmicos observados. As Figuras 5.2 a 5.4 mostram os perfis das curvas TG/DTA e T obtidas.

Para efeito de comparação, também, foi realizada a redução de uma amostra de NiO e os dados estão listados na Tabela 5.1.

A Figura 5.2 ilustra as curvas TG/DTA e T para o processo de redução do catalisador R1. Como foi observado nas medidas de TPR (Figura 4.10), os resultados de análise térmica indicaram que, inicialmente em temperaturas abaixo de 300°C, houve a redução de NiO com fraca interação. Neste caso, a redução do NiO se processou no máximo a 500°C de modo incompleto, apenas 15,3% do níquel presente no catalisador foi levado ao estado elementar. Esta redução incompleta pode ser atribuída a forte interação do NiO com o suporte.

As curvas TG/DTA e T, Figura 5.3, ilustram o processo de redução do catalisador R7. A primeira etapa de perda de massa ocorre entre 250 e 370°C e efetivamente corresponde a redução do NiO para Ni⁰. Os resultados de TPR, Figura 4.11, indicaram que a redução dos catalisadores de aluminato de cálcio ocorreu em temperaturas a partir de 400°C com o pico mais intenso em 825°C. Já o aluminato de níquel é reduzido em temperaturas superiores a 600°C. Os experimentos de análise térmica foram executados numa temperatura máxima de 500°C, essa condição promoveu uma redução parcial do níquel.

Para efeitos de comparação e avaliação da temperatura de redução de catalisadores sem interação com o suporte, foi executado um ensaio de TG/DTA empregando uma amostra de NiO (Merck A.G.). As curvas TG/DTA e T (Figura

5.4) evidenciam que o processo de redução ocorre em aproximadamente 240°C e é fracamente exotérmica.

Neste processo de redução não se conseguiu obter uma redução de mesma ordem para todos os catalisadores.

Figura 5.2 – Curvas TG/DTA e T obtidas no processo de redução do catalisador R1.

Figura 5.3 – Curvas TG/DTA e T obtidas no processo da redução do catalisador R7.

Figura 5.4 – Curvas TG/DTA e T obtidas no processo de redução do NiO.

Tabela 5.1 – Perdas de massa na redução com Hidrogênio puro.

Catalisador	Δm_1 (%) e [T _{pico} DTA($^{\circ}C$)]	Δm_2 (%) e [T _{pico} DTA($^{\circ}C$)]	Δm_3 (%) e [T _{pico} DTA($^{\circ}C$)]	Teor de NiO (%)
R1	0,76 [280](Exo)	0,77 [250](Exo)	3,27 [420](Exo)	15,3
R2	0,01 [50](Endo)	0,54 [500](Exo)	-	2,5
R5	8,61 [480](Exo)	-	-	40,2
R7	6,89 [250](Exo)	6,69 [370](Exo)	-	63,3
NiO	2,07 [80](Exo)	22,76 [240](Exo)	-	106,0

(Exo= Exotérmico, Endo= Endotérmico)

5.2. REDUÇÃO COM A MISTURA $H_2(10\%)/Ar(90\%)$ NO SISTEMA SHIMADZU TGA51

As condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.2. As Figuras 5.5 a 5.8 ilustram as curvas TG/DTG correspondentes aos processos de redução e oxidação dos catalisadores de reforma R1, R2, R5 e R7. As curvas TG/DTG evidenciam, em todos os casos no processo de aquecimento dinâmico até 650°C, perdas de massa (Δm_1) que podem ser atribuídas a eliminação de água de umidade e/ou decomposição térmica de precursores presentes nos catalisadores, não eliminados, previamente, durante o processo de síntese, no momento da calcinação. A Tabela 5.2 lista os valores de variação de massa extraídos das curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG evidenciam perdas de massa (Δm_2) atribuídas à redução parcial nos catalisadores R2 e R5 (Figuras 5.6 e 5.7), processo que não ocorreu nos catalisadores R1 e R7 (Figuras 5.5 e 5.8). Esse resultado é confirmado a partir da posterior troca da atmosfera para ar sintético, apenas para os catalisadores R2 e R5 ocorreu ganho de massa (Δm_3) devido ao processo oxidativo. Os cálculos estequiométricos considerando a redução NiO a Ni^0 e a oxidação posterior do Ni^0 a NiO mostram que o processo de redução foi parcial. O percentual de redução de Ni em cada caso está listado na Tabela 5.2. Estes resultados corroboram com os aqueles de TPR para os catalisadores em questão.

A partir dos resultados de TPR, o catalisador R1 (Figura 4.10) possui uma pequena concentração de espécie de NiO que se reduz a temperaturas baixas (338°C). Porém, a maior parte das espécies de Ni tem forte interação com o suporte e só é reduzida na faixa de temperatura de 400 a 900°C e, portanto, é condizente com os dados obtidos.

Para os catalisadores R2 e R5, os resultados de TPR mostraram a presença de picos largos (T_{pico} de 580 e 661°C, respectivamente), que foram atribuídos ao processo de redução de espécies de NiO com diferentes graus de interação com o suporte, o que conduz a diferentes graus de redução nas condições desta metodologia.

Os resultados de TPR para o catalisador R7 (Figura 4.11) mostraram a sobreposição de picos de redução, sendo o mais intenso em 825°C, que foi atribuído à redução do aluminato de níquel. Esta espécie foi identificada no catalisador por difratometria de raios X e, normalmente, só é reduzida a temperaturas acima de 600°C [NUMAGUCHI et al, 1997] por esta razão não foi possível observar sua redução nas condições do teste.

Figura 5.5 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R1.

Figura 5.6 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R2.

Figura 5.7 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R5.

Figura 5.8 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R7.

Tabela 5.2 – Variação de massa na redução e oxidação dos catalisadores de reforma a vapor.

Catalisador	Δm_1 (%) [25-650°C]	Δm_2 (%) na redução em 650°C	Δm_3 (%) na oxidação em 650°C	% Redução
R1	-1,35	-0,056	-	2
R2	-1,058	-1,465	+1,389	35
R5	-0,937	-2,737	+2,504	71
R7	-13,09	-	-	25

Como na temperatura de 650°C não foi possível promover a redução dos catalisadores R1 e R7, um outro teste por termogravimetria foi executado na temperatura de 900°C. As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 5.9 e 5.10 evidenciam que nessas condições, foi possível promover a redução e posterior oxidação desses catalisadores. A Tabela 5.3 lista os valores de variação de massa extraídos dessas curvas TG/DTG.

Figura 5.9 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R1.

Figura 5.10 – Curvas TG/DTG e T obtidas nos processos de redução e de oxidação do catalisador de Reforma a Vapor R7.

Tabela 5.3 – Variação de massa na redução e oxidação dos catalisadores de reforma a vapor.

Catalisador	Δm_1 (%) [25-900°C]	Δm_2 (%) na redução em 900°C	Δm_3 (%) na oxidação em 900°C	% Redução
R1	-1,032	-1,977	+1,609	57
R7	-18,887	-2,795	+2,52	64

O processo de redução realizado com isoterma a 900°C foi efetivo, o que pode ser observado pelos resultados de perda e ganho de massa referente à redução e, posterior, oxidação sob atmosfera de ar.

A Tabela 5.4 lista os resultados obtidos, sumarizando aqueles apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, tanto na redução como na oxidação. Os valores de redução são normalmente maiores devido à possibilidade de ocorrer juntamente com a redução a desidroxilação da alumina, enquanto que os valores de oxidação correspondem somente a oxidação do Ni°. Yeboah et al. [YEBOAH et al. , 1991] utilizaram somente o ganho de massa para propor uma metodologia para verificar a oxidação do níquel e a extensão da redução, ou seja, o processo de oxidação.

Tabela 5.4 – Dados de Redução e Oxidação com os catalisadores de reforma a vapor com a mistura 10%H₂ em Ar e Oxidação com ar sintético.

Catalisador	(%) Redução	% Oxidação
R1	57	52
R2	37	35
R5	71	65
R7	64	58

Foram realizadas análises elementares dos catalisadores virgens e os resultados estão listados na Tabela 5.5. O objetivo foi verificar a presença de

compostos de nitrogênio, carbono e hidrogênio que poderiam sugerir a eliminação parcial dos precursores durante a calcinação, na etapa de preparação dos catalisadores. Provavelmente, nitratos, compostos carbonatados ou mesmo carbono elementar formado durante a calcinação dos catalisadores, e/ou a presença de água ou mesmo devido a hidroxilas que podem conferir acidez aos catalisadores.

Os resultados sugerem que o catalisador R7, que apresenta como suporte aluminato de cálcio, possui entre 1 e 1,5% de C e H, que devem estar associados a carbonatos e hidroxilas (OH^-).

No caso dos outros catalisadores os valores de percentagens são baixos e não são significativos para serem discutidos.

Tabela 5.5 – Análise elementar dos catalisadores utilizados na determinação da metodologia de resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor

Amostra	%C	%H	%N
R7	1,18	1,52	0,11
R5	0,12	0,04	0,13
R2	0,10	0,08	0,27
R1	0,04	0,18	0,16

5.3. REDUÇÃO COM GÁS DE PROCESSO NO SISTEMA TAS 100 (RIGAKU)

As condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.3. As curvas TG/DTG evidenciam, em todos os casos no processo de aquecimento dinâmico até 500°C, perdas de massa (Δm_1) que podem ser atribuídas a eliminação de água de umidade e/ou decomposição térmica de precursores presentes nos catalisadores, não eliminados, previamente, durante o processo de síntese, no momento da calcinação. A Tabela 5.6 lista os valores de variação de massa extraídos das curvas TG/DTG.

As curvas TG/DTG evidenciam perdas de massa (Δm_4) atribuídas à redução parcial nos catalisadores R1, R2, R5 e R7, representadas na Figura 5.11. Os cálculos estequiométricos considerando a redução NiO a Ni⁰ mostram que o processo de redução foi parcial. O percentual de redução de Ni em cada caso está listado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Variação de massa na redução dos catalisadores de reforma a vapor

Catalisador	Δm_1 (%) e [T _{pico} DTA(°C)]	Δm_2 (%) e [T _{pico} DTA(°C)]	Δm_3 (%) e [T _{pico} DTA(°C)]	Δm_4 (%) NiO para Ni ⁰	(%) Redução
R1		1,76 [340](Endo)	1,18 [500](Endo)	2,94	96
R1	1,15 [90](Endo)	0,77 [248](Endo)	0,77 [450](Endo)	1,54	50
R1	0,74 [44](Endo)	1,85 [345](Exo)	1,85 [345](Exo)	1,85	60
R2	0,98 [90](Endo)		2,94 [400](Endo)	2,94	74
R5	0,72 [140](Endo)	0,36 [270](Endo)	2,90 [470](Endo)	2,90	75
R5	1,14 [190](Endo)		3,03 [470](Endo)	3,03	78
R7	2,45 [180](Endo)	3,43 [270](Endo)	6,18 [470](Exo)	12,06	142

(Endotérmico= Endo; Exotérmico = Exo)

Foi possível observar que a redução com gás de processo a 500°C não foi reproduzível para o catalisador R1, Tabela 5.6. Este catalisador por TPR apresentou dois picos de redução. O primeiro foi sugerido ser devido a NiO com fraca interação com o suporte que ocorre a 338°C. O segundo devido a várias espécies de Ni que se reduzem numa ampla faixa de temperatura, ou seja, de 400 a 900°C. Sugere-se que este seja o motivo da não repetibilidade dos dados, pois dependendo da amostra, que por não ser homogênea, têm-se espécies

diferentes se reduzindo. No caso dos catalisadores R2 e R5 foi observado, por TPR, que a redução se processa, respectivamente, com temperaturas de pico em 661 e 580°C, muito próximas, portanto, da temperatura utilizada na redução. Não houve dificuldade no processo de redução, conforme pode ser constatado a partir da repetibilidade dos dados, no caso do catalisador R5.

Para o catalisador R7, como foi verificado anteriormente, são observadas várias perdas de massa não associadas à redução e isso não permite proceder à diferenciação, portanto, o cálculo a partir da perda de massa releva uma percentagem de redução (142%) incoerente.

Figura 5.11. Curvas TG/DTA e T obtidas no processo de redução do catalisador R7.

O mesmo procedimento foi utilizado para determinação da redução com a variação da relação V/G de 0,8 para 0,03. As perdas de massa e as % de redução estão listadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Perdas de massa na redução

Catalisador	Δm_1 (%) e [T _{pico} DTA(°C)]	Δm_2 (%) e [T _{pico} DTA(°C)]	Δm_4 (%) NiO para Ni°	(%) Redução
R2	0,94 [135](Exo)	3,77 [135-440](Endo)	3,77	85
R1	2,23 [120](Exo)	2,64 [275](Endo)	2,64	95
R5	-	4,00 [20-500](Endo)	4,00	97

(Endotérmico= Endo; Exotérmico = Exo)

As reduções, nas condições utilizadas nesta etapa, levaram aos melhores resultados, ou seja, para os catalisadores R1, R2 e R7 a redução foi praticamente total. Isso implica que, os dados de coqueamento não serão influenciados por maior ou menor grau de redução dos catalisadores.

5.4. COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS TESTADOS I

Os dados da Tabela 5.8 indicaram que a redução se processou de maneira mais efetiva com gás de processo e especificamente com relação V/G = 0,03.

Tabela 5.8- Resumo da % de redução obtida nos procedimentos testados

Catalisador	(%) Redução com 100% H ₂	(%) Redução com 10% H ₂ /Ar	(%) Redução Gás Processo V/C=0,8	(%) Redução Gás Processo V/G=0,03
R1	15	2 (650°C) e 57 (900°C)	96/50/60	85
R2	2,5	35	74	95
R5	40	71	75/78	97
R7	63	25 (650°C) e 64 (900°C)	142	-

5.5. REDUÇÃO DOS CATALISADORES COM GÁS DE PROCESSO UTILIZANDO O TGA 51 (SHIMADZU)

As condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.4. Após identificar que a melhor forma de redução foi com o gás de processo, optou-se por realizar a avaliação, tanto da redução como da resistência ao coqueamento, utilizando o planejamento de experimento 2^2 , com a variação dos fatores: i) massa de amostra, e ii) relações V/C de 0,1 e 0,9.

A perda de massa referente à redução do NiO à Ni⁰ está exemplificada na curva TG, ilustrada na Figura 5.12. Os dados obtidos no planejamento de experimentos estão apresentados na Tabela 5.9. Pode ser observado que a relação V/G e V/C influencia no processo de redução dos catalisadores com gás de processo, provavelmente devido ao fato da geração de CO, e que houve repetibilidade na redução da ordem de 45-50% para o catalisador R2. O valor médio e a incerteza do teor de níquel reduzido se situaram em $47,3 \pm 4,6\%$ para 10 testes realizados.

Pode-se inferir que a redução realizada com gás de processo não deverá afetar de forma significativa o teste de resistência ao coqueamento. Os catalisadores R1, R2 e R5 apresentam praticamente a mesma percentagem de redução do NiO para Ni⁰. Esta percentagem de redução, exceto para o catalisador R7, que é suportado em aluminato de cálcio e alumina, não oferecerá problemas significativos que poderiam inviabilizar o teste de resistência ao coqueamento.

Figura 5.12 – Curva TG da Redução com gás de processo TGA-51 –Catalisador R2 B

Tabela 5.9 – Redução do catalisador R2, R1 e R5 realizado durante o planejamento de experimentos 2².

Código dos catalisadores		% de redução $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$	Relação V/C
R2	A	50	0,10
	B	45	0,10
	C	44	0,10
	D	49	0,10
	E	63	0,92
	F	35	0,92
	G	47	0,92
	H	47	0,92
R1		49	0,10
R5		39	0,10

5.6. COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS TESTADOS II

Analisando os dados da Tabela 5.10 fica evidente, pelas % de reduções obtidas em todos os procedimentos testados, que o catalisador R1 apresentou maior facilidade de redução, praticamente em todos os procedimentos testados. No entanto, o mesmo não ocorreu com o catalisador R7 que apresentou dificuldades de redução e inclusive decomposição durante o processo.

Tabela 5.10 - Resumo da % de redução obtidos com a redução para os catalisadores de reforma a vapor nos sistemas TAS 100 e no TGA 51 com gás de processo.

Catalisador	(%) V/G=0,8 500°C *	(%) V/G=0,03 500°C *	(%) V/G=0,92 650°C **	(%) V/G=0,03 650°C **	(%) V/G=0,10 650°C**
R1	96/50/60	85	-	64	49
R2	74	95	43	36	47
R5	75/78	97	-	39	39
R7	142	-	-	-	-

*= TAS 100 **= TGA51

As diferenças observadas na redução, fundamentalmente, podem ser atribuídas a distribuição da amostra no cadinho, visto que a área exposta no sistema TAS 100 é maior que aquela no sistema TGA 51. A relação V/C ou V/G e a temperatura de redução também influenciam no processo de redução.

A partir dos dados obtidos pode-se sugerir que os melhores resultados de redução foram obtidos com gás de processo, nas condições: a) V/G=0,03 e T=500°C, para o equipamento TAS 100; b) V/G=0,10 e T=650°C, para o equipamento TGA 51.

5.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HALDOR TOPSOE. Products & Services. Catalysts. Ammonia. Reforming. Disponível em: <http://www.topsoe.com/site.nsf/all/BBNN-5PFGPQ?OpenDocument>. Acesso em: 14 maio 2008.

LI, C.; CHEN, Y.-W. Temperature programmed reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Termochimica Acta**, v.256, n.2, p.457-465, 1995.

MARTURANO, M.A.; AGLIETTI, E.F.; FERRETTI, O.A. Nature of Ni Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques. Part

II. Reduction and catalytic properties. **Thermochimica Acta**, v.335, p.55-60, 1999.

NUMAGUCHI, T.; EIDA, H.; SHOJI, K. Reduction of NiAl_2O_4 containing catalysts for steam methane reforming reaction. **Int. J. Hydrogen Energy**, v.22, n°12, p.1111-1115, 1997

YEBOAH, Y.D.; MAADHAH, A.G.; AITANI, A.M. The measurement of the extent of reduction of steam reforming catalyst using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.185, p.73-82, 1991.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO III

TESTES DE REFORMA A VAPOR

Neste capítulo são mostrados os testes de Reforma efetuados tanto no sistema termogravimétrico TAS 100 (Rigaku), como no sistema TGA51 (Shimadzu). Foram realizadas variações que permitissem definir as condições do teste de Reforma a vapor e a metodologia para que fosse possível identificar o catalisador mais resistente ao coqueamento. Utilizando o catalisador R2, foram realizados testes, para a: a) avaliação cinética de formação de resíduos carbonáceos; b) verificação da influência da temperatura na formação do coque durante a reação de reforma a vapor. Também, avaliou-se as características do coque formado em função do tipo de catalisador.

6. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO EM CATALISADORES DE REFORMA A VAPOR POR ANÁLISE TÉRMICA

O processo de redução dos catalisadores foi definido com a utilização de gás de processo, visto que a percentagem de redução independe do catalisador testado. Os testes que possibilitaram a definição e a escolha deste processo foram discutidos no capítulo 5. Este estudo foi importante para normalizar o desempenho catalítico e a geração de coque, sem a influência direta do grau de redução dos catalisadores testados.

Na primeira fase do desenvolvimento da metodologia, utilizando o sistema TAS100 (Rigaku), foram realizados os testes de Reforma a vapor variando seguintes parâmetros: i) relação V/C de 0,03 para 0,8-0,9; ii) temperatura do teste de 500 para 650°C; e iii) massa de amostra de 20 para 40 mg.

Na segunda etapa do desenvolvimento da metodologia, utilizando o sistema TGA51 (Shimadzu), foram estudados os seguintes aspectos:

- A partir do planejamento de experimento 2^2 , usando o catalisador R2, foram determinados os fatores que podem influenciar nos resultados de resistência ao coqueamento dos catalisadores de Reforma a vapor.
- Verificação da influência da massa na redução do catalisador e no teste de coqueamento.
- Influência da granulometria do catalisador nos resultados dos testes de coqueamento.
- Avaliação da cinética de formação do resíduo carbonáceo com catalisador R2 nas temperaturas de 650, 750 e 850°C pelo método isotérmico e verificação da influência da temperatura no tipo de coque formado.

- Avaliação das características do coque formado nos diferentes catalisadores testados.

6.1. PRIMEIRA FASE – UTILIZAÇÃO DO SISTEMA TAS100 (RIGAKU)

Na primeira fase do trabalho, os testes de Reforma a vapor, empregando na redução o gás de processo, foram conduzidos com o acompanhamento das curvas TG/DTA registradas no sistema Rigaku TAS-100. As condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.5.

Inicialmente, a redução do níquel, que ocorre a partir da equação de reação:

envolve baixa variação entálpica ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -1.2 \text{ kJ/mol}$).

As curvas TG/DTA e T referentes aos catalisadores R2 e R5 (Figuras 6.1 e 6.2) evidenciaram um evento altamente endotérmico, indicativo do início da reação de Reforma a vapor com geração de coque, o que pode ser confirmado pelo ganho de massa nas curvas TG e visualização direta a partir da ilustração apresentada na Figura 6.3. No caso do catalisador R2 (Figura 6.1) observa-se, claramente, que na redução há decréscimo de massa, o qual é seguido por acentuado ganho de massa correspondente ao coqueamento. Por outro lado, em relação ao catalisador R5, não é observado a perda de massa que indicaria a redução, porém o acentuado ganho de massa, devido ao coqueamento, não deixa dúvidas que anteriormente ocorreu o processo de redução.

Em ambos os casos, as amostras foram mantidas na temperatura de 500°C por um intervalo de até 150 minutos, para que ocorresse o coqueamento. Após o intervalo de coqueamento adequado, as amostras foram resfriadas à temperatura de 25°C, e então submetidas ao aquecimento, sob atmosfera

dinâmica de ar sintético para que ocorresse a queima do coque. Nessas condições os catalisadores foram recuperados, livres de coque, porém na forma oxidada. Observou-se que para os catalisadores R2 e R5 o processo de redução ocorre em temperaturas próximas a 450°C, com pequenas diferenças entre eles. Enquanto a curva DTA do catalisador R5 mostra dois eventos endotérmicos antes do processo de redução, o mesmo não ocorre para o catalisador R2. Esses eventos podem estar associados à eliminação de água e a decomposição térmica de produtos não eliminados completamente no processo de calcinação desse catalisador.

Figura 6.1 – Curvas TG/DTA e T do Catalisador R5 (V/C=0,03).

Figura 6.2 – Curvas TG/DTA e T do Catalisador R2 (V/C = 0.8) .

Figura 6.3– Ilustração do catalisador R2 coqueado.

O catalisador R7 se comportou diferentemente em relação aos catalisadores R2 e R5 nas condições testadas. As curvas TG/DTA e T (Figura 6.4) evidenciaram eventos endotérmicos e perdas de massa consecutivas, indicando que para o catalisador R7 não ocorreu o processo de redução, apenas a sua decomposição térmica. Após o ensaio foi observado, visualmente, um aspecto completamente disforme e também, que não ocorreu à formação de coque, visto que a curva TG para esse catalisador não mostrou ganho de massa.

Figura 6.4 – Curvas TG/DTA e T do Catalisador R7.

Após o processo de coqueamento, as amostras coqueadas foram submetidas aos ensaios térmicos de TG/DTA sob atmosfera dinâmica de ar, empregando o sistema TAS100. Nessas condições o coque formado é queimado via reação oxidativa. Os dados não foram comparáveis devido à decomposição do catalisador, visto que o aquecimento foi promovido a 500 ou 700°C, como temperatura de sua regeneração oxidativa. As curvas TG/DTA e T que representam esses processos térmicos estão ilustradas nas Figuras 6.5 e 6.6. As curvas TG evidenciam que o coque formado é estável termicamente até próximo a 320°C. Na queima do material ocorre grande perda de massa, entre 320 e 500°C, para a amostra contida junto com o catalisador R2 e entre 366 e 420 para a amostra existente em R5. A curva DTA mostra um evento exotérmico na mesma faixa de temperatura devido à queima do coque.

Os gases libertados durante a reação de coqueamento foram direcionados para um espectrômetro de massa, conforme descrito no item 3.4.5. Na reação de reforma a vapor o CH_4 reage com vapor de H_2O gerando o gás de síntese (mistura de H_2 e CO). A partir da espectrometria de massa foi possível observar tanto o consumo de CH_4 , como a formação de H_2 . Nas Figuras 6.7 e 6.9, pode-se observar o consumo de CH_4 , respectivamente, nos catalisadores R2 e R5. Nas condições operacionais testadas, o catalisador R2 mostrou um maior consumo relativo de CH_4 . As Figuras 6.8 e 6.10, indicam inicialmente o consumo de H_2 , relativo à redução do NiO à Ni^0 , seguido do aumento da concentração de H_2 , respectivamente, nos catalisadores R2 e R5. Porém, o consumo inicial de H_2 só ficou evidente para o catalisador R2, visto que a partir da redução do NiO , simultaneamente, inicia-se a reação de reforma a vapor com a conseqüente formação de H_2 . Esses efeitos contrários se sobrepõem e prevalece é a reação de

reforma a vapor e, portanto, o que se observa como resultado final é a elevação da concentração de H_2 .

Figura 6.5 – Eliminação de coque no catalisador R2 coqueado.

Figura 6.6 – Eliminação de coque no catalisador R5 coqueado.

Figura 6.7- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R2 ($V/G= 0,03$ e $T= 500^\circ\text{C}$).

Figura 6.8- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 2 u.m.a (2H^*) referente ao catalisador R2 ($V/G= 0,03$ e $T=500^\circ\text{C}$).

Figura 6.9- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 15 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R5 ($V/G=0,03$ e $T=500^\circ\text{C}$).

Figura 6.10- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 2 u.m.a (2H^+) referente ao catalisador R5 ($V/G=0,03$ e $T=500^\circ\text{C}$).

As Tabelas 6.1 e 6.2 listam as taxas de coqueamento (massa coque por massa de catalisador em função do tempo, ou seja, $m_{\text{coque}} \cdot m_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) obtidas por TG nos testes de redução a 500°C com relação $V/C = 0,8$ e $V/C=0,03$. A partir desses dados foi possível construir os gráficos apresentados nas Figuras 6.11 e 6.12.

Os dados foram similares para as replicatas dos catalisadores quando o teste foi realizado com relação $V/C = 0,8$, e indicaram uma tendência de coqueamento, nas condições de temperatura de 500°C , $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$ e mistura de alimentação $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ na base seca (%mol/mol), o que sugerem a seguinte ordem de resistência ao coqueamento:

Catalisador $\text{R1} < \text{R2} < \text{R5} < \text{R7}$

Tabela 6.1- Taxa de coqueamento [$V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; $T = 500^{\circ}\text{C}$; $V/C=0,8$; $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$, % mol/mol]

Catalisador	Taxa de coqueamento ($m_{\text{coque}} \cdot m_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
R1	0,96
R1	0,55
R2	0,62
R2	0,52
R5	0,15
R5	0,15
R7	0,00

Figura 6.11- Taxa de Coqueamento por catalisador [$V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; $T = 500^{\circ}\text{C}$; $V/C=0,8$; $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$, % mol/mol]

Tabela 6.2 - Taxa de coqueamento [V.E.=220 h⁻¹; T=500°C; V/C=0,03; CH₄(95)/H₂(5), % mol/mol]

Catalisador	Taxa de coqueamento (m _{coque} ·m _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)
R.1	0,58
R.1	0,95
R.2	0,79
R.2	0,96
R.5	0,09
R.5	0,70
R.7	0,12
R.7	0,20

Figura 6.12- Taxa de Coqueamento por catalisador [V.E. = 220 h⁻¹; T = 500°C; V/C=0,03; CH₄(95)/H₂(5), % mol/mol]

Para os testes realizados na condição de temperatura de 500°C, V/C= 0,03, V.E. = 220 h⁻¹; T = 500°C e mistura de alimentação CH₄(95)/H₂(5) na base seca (% mol/mol), não se observou com clareza uma ordem de coqueamento, pois os resultados variaram muito nas replicatas. Desconsiderando os menores valores de cada replicata, chega-se a uma ordem de coqueamento similar à observada no teste com V/C=0,8, porém sem a diferenciação entre as amostras

dos catalisadores R1 e R2. Assim, tem-se a seguinte ordem de resistência de coqueamento:

Catalisador R1=R2<R5<R7

Nesta primeira fase de testes foi realizada a verificação da influência da massa da amostra do catalisador na taxa de coqueamento. O teste foi realizado à temperatura de 500°C, V/C= 0,8, V.E. = 220 h⁻¹; T= 500°C e mistura de alimentação CH₄(95)/H₂(5) na base seca (% mol/mol). Os dados estão listados na Tabela 6.3 e o acompanhamento da ocorrência da reação de reforma a vapor por espectrometria de massa já foi ilustrado, anteriormente, nas Figuras 6.7 e 6.8.

A verificação da influência da massa do catalisador na taxa de coqueamento não foi significativa, visto que o ensaio realizado com massa maior foi interrompido após 90 minutos do início do processo, que por limitação do tamanho do cadinho houve um derramamento de coque, o que impediu a obtenção de um resultado mais conclusivo. Por outro lado, deve-se levar em conta que a área exposta do catalisador acondicionada no cadinho do equipamento de TG, é constante, visto que o trabalho foi executado com o mesmo cadinho. Então se for aumentada a área exposta do catalisador provavelmente o resultado será diferente.

Tabela 6.3- Taxa de coqueamento - V.E. =220 h⁻¹; T= 500°C; V/C=0,03; CH₄(95)/H₂(5), % mol/mol.

Catalisador	M _{amostra} (mg)	m _{coque} (mg)	Taxa de coqueamento (m _{coque} ·m _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)
R2	21,6	48,8	0,96
R2	40,2	51,6*	0,86

*Esse teste foi realizado em 90 min.devido ao derramamento de coque.

Ainda nesta primeira fase de testes, foi realizada a comparação da taxa de coqueamento em função da temperatura reacional, ou seja, procedeu-se o teste a 500 e a 650°C. As seguintes condições experimentais foram mantidas constantes: i) V.E. = 220 h⁻¹; ii) T= 500°C; iii) V/C=0,03; e, iv) mistura de alimentação CH₄(95)/H₂(5) na base seca (% mol/mol). Os dados obtidos estão mostrados na Tabela 6.4 para o catalisador R2. O consumo de CH₄ e a formação de H₂ foram monitorados por espectrometria de massa. As curvas de degradação dos fragmentos de massa estão ilustrados nas Figuras 6.13 e 6.14, para o teste realizado a 650°C. Para o teste realizado a 500°C as curvas já foram ilustradas nas Figuras 6.7 e 6.8. Observa-se um decréscimo da taxa de coqueamento e isto pode ser explicado pela geração de coque encapsulante (carbono pirolítico), que se origina do craqueamento térmico de hidrocarbonetos (para o metano T> 600°C) e leva a encapsulação das partículas de catalisador e ao aumento da perda de carga. Este processo é favorecido por alta temperatura, baixa razão V/C, alta pressão, acidez do catalisador e alta fração de vazios no leito.

Tabela 6.4- Taxa de coqueamento (massa coque.massa catalisador⁻¹.hora⁻¹)- V.E. =220 h⁻¹; T= 500°C e 650°C; V/C=0,03; M.A. (base seca) CH₄ (95)/ H₂ (5) % mol/mol.

Catalisador	Temperatura Reacional (°C)	Taxa de coqueamento (massa coque.massa catalisador ⁻¹ .hora ⁻¹)
R2	500	0,96
R2	650	0,45

Figura 6.13- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 16 u.m.a (CH_3^+) referente ao catalisador R2 ($V/G=0,03$ e $T=650^\circ\text{C}$).

Figura 6.14- Curvas de degradação obtidas para o fragmento de massa 2 u.m.a (2H^*) referente ao catalisador R2 ($V/G=0,03$ e $T=650^\circ\text{C}$).

6.2. SEGUNDA FASE – UTILIZAÇÃO DO SISTEMA TGA51 (SHIMADZU)

6.2.1. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTO FATORIAL 2^2

Após a finalização da primeira fase dos testes foi realizado um planejamento de experimento fatorial 2^2 com ponto central para o

desenvolvimento mais sistemático da metodologia de verificação da resistência ao coqueamento dos catalisadores de reforma a vapor. Os fatores escolhidos e as condições experimentais estão descritas no item 3.4.3.6.

As curvas TG/DTG das amostras do catalisador R2 (codificadas conforme as Tabelas 3.2 e 3.7), para a reação de coqueamento, foram obtidas sob atmosfera dinâmica do gás de processo no sistema termogravimétrico TGA51 (shimadzu) e estão apresentadas nas Figuras 6.15 a 6.19. Inicialmente, na etapa dinâmica (aquecimento a 20°C/min), até próximo a temperatura da isoterma (T_{iso}) não ocorreu variação de massa significativa. Próximo ao início da isoterma, as curvas DTG evidenciam um pico, variando entre as amostra de 560 a 650°C, que caracteriza a ocorrência da redução do catalisador seguida do início do coqueamento. A reação de coqueamento é caracterizada pelo ganho de massa nas curvas TG, que dependendo da condição do teste pode gerar quantidades de coque que variam, em relação à massa de amostra do catalisador amostra, entre 100 e 225%.

As Figuras 6.20 e 6.21 ilustram as sobreposição das curvas TG para massa de catalisador de 10 e 20 mg e empregando a razão V/C 0,1 e 0,9. Esse resultado evidenciou que a reação de coqueamento ocorre independente da massa de catalisador ou da razão V/C empregada.

Considerando esses resultados, foram executados os cálculos dos efeitos, a estimativa do erro experimental para uma taxa de coqueamento com 5 e 40 minutos de formação de coque, a determinação dos modelos estatísticos e a construção dos gráficos da superfície de resposta, com a utilização dos *softwares Design-Expert 7.1.5* e *Mintab® 15.1.1.0*. Também foi construído o diagrama de Pareto e o gráfico do Erro padrão do planejamento em função da massa da

amostra e da relação V/C realizados somente para a taxa de coqueamento com 5 minutos de formação de coque.

Figura 6.15- Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra H, $m_{\text{inicial}} = 20$ mg.

Figura 6.16- Curvas TG/DTG e T catalisador R2, amostra F, massa inicial = 10 mg.

Figura 6.17- Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra B, $m_{\text{inicial}} = 10$ mg.

Figura 6.18- Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra G, $m_{\text{inicial}} = 20$ mg.

Figura 6.19- Curvas TG/DTG e T do catalisador R2, amostra E, $m_{\text{inicial}} = 10$ mg.

Figura 6.20- Sobreposição das curvas TG do catalisador R2 para $m_{\text{inicial}} = 10$ mg e $V/C = 0,1$ e $0,9$.

Figura 6.21- Sobreposição das curvas TG do catalisador R2 para $m_{\text{inicial}} = 10 \text{ mg}$ e $V/C = 0,1$ e $0,9$.

Nas Tabelas 6.5 a 6.7 e nas Figuras 6.22 a 6.24 estão apresentados os dados do estudo para a reação de reforma a vapor considerando 5 minutos após o início do coqueamento. Após este tempo existem outros fatores que contribuem para o decréscimo da taxa de coqueamento (Por exemplo, formação de carbono encapsulante, variação da difusão do reagente devido ao coqueamento, etc.), o que não permite a diferenciação entre os catalisadores. Também, foi executada a determinação do coeficiente angular da reta obtida nos 5 primeiros minutos de coqueamento. Os dados confirmam que, as avaliações pela determinação da taxa após 5 minutos do início do coqueamento, ou por determinação do coeficiente angular da reta nos cinco minutos iniciais de coqueamento, conduzem ao mesmo resultado.

Não foi utilizada a quantidade adequada e recomendada de pontos centrais para o cálculo da curvatura. Por outro lado, os testes foram realizados em duplicata em cada nível e 2 pontos centrais.

Tabela 6.5 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para os efeitos da massa e da relação V/C na taxa de coqueamento após 5 minutos de reação com o catalisador de Reforma a vapor R2.

Código da amostra	Ordem de Realização do ensaio	Fator 1 $M_{cat.}$ (mg)	Fator 2 Relação V/C	Taxa de Coqueamento ($m_{coque} \cdot m_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
A	4	10	0,10	2,30
B	8	10	0,10	2,48
C	7	20	0,10	1,75
D	2	20	0,10	2,63
E	1	10	0,92	1,28
F	3	10	0,92	2,10
G	5	20	0,92	0,50
H	6	20	0,92	1,06
I	10	15	0,40	0,56
J	9	15	0,40	1,22

Tabela 6.6 – Efeitos calculados para o planejamento 2^2 , com ponto central

Média Global	$1,76 \pm 0,17$
Efeitos Principais	
Massa da amostra (mg) (Fator 1)	$-0,56 \pm 0,35$
Relação V/C (Fator 2)	$-1,05 \pm 0,35$
Efeito de interação	
Fator1.Fator2	$-0,35 \pm 0,35$

Tabela 6.7 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear aos dados

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Valor F	Prob>F
Modelo	2,21	1	2,21	7,82	0,0267
B (Relação V/C)	2,21	1	2,21	7,82	0,0267
Curvatura	1,23	1	1,23	4,33	0,076
Resíduos	1,98	8	0,28		
Falta de Ajuste	0,86	1	0,43	1,93	0,239
Erro puro	1,12	7	0,22		
Total	5,42	9			

O valor de F indica que o Modelo é significativo.

Valores de probabilidade F menores que 0,05 indicam que o modelo é significativo, B (relação V/C) é um termo significativo no modelo. Valores maiores que 0,1 indicam que os termos não são significativos para o modelo. Pelo diagrama de Pareto, Figura 6.22, confirma-se que o efeito B (relação V/C) é significativo.

Figura 6.22 – Diagrama de Pareto indicando o efeito relação V/C como significativo. [Efeito A= massa amostra, B= V/C e C= interação massa amostra e V/C].

A equação para o cálculo da taxa de coqueamento (TC) é descrita como:

$$TC = 1,756 - 0,526 * x - 0,277 * y - 0,1756 * z$$

onde, x (Fator 1) é o termo codificado da relação V/C; y (fator 2) é o termo codificado da massa; z (fator 1.fator 2) é o termo codificado da interação massa e relação V/C.

O valor de F de 4,33 indica que existe curvatura, há somente 7,6% de chance de o valor de F para curvatura ser maior que o ruído, na Figura 6.23 está ilustrado a distribuição do erro padrão do experimento em função da relação V/C e da massa da amostra.

Figura 6.23 – Erro padrão do planeamento em função da massa da amostra e da relação V/C.

O valor de F de 1,93 para a falta de ajuste indica que o termo não é significativo em relação ao erro puro. Há 23,89% de chance que o valor de F para falta de ajuste seja maior que o ruído.

Para maximizar a taxa de coqueamento, considerando-se 5 minutos do início da reação, deve-se trabalhar com a menor relação V/C, nesse caso a massa testada não influenciou significativamente nos resultados, conforme ilustrado na Figura 6.24.

Figura 6.24- Gráfico de superfície de resposta da taxa de coqueamento em relação a V/C e a massa da amostra, considerando-se o intervalo de 5 minutos de coqueamento.

A determinação da taxa de coqueamento, também foi realizada para um período de coqueamento de 40 minutos. Este estudo visou determinar se a taxa de coqueamento variava significativamente com a desativação do catalisador. Após 40 minutos de coqueamento a quantidade de centros ativos do catalisador será inferior a do início do coqueamento e assim a metodologia poderia sofrer influência da diminuição da atividade do catalisador. Portanto, o objetivo foi

verificar se o parâmetro $V/C=0,1$ confirma-se como gerador da maior taxa de coqueamento.

Na Figura 6.25 e nas Tabelas 6.8 a 6.10 estão apresentados os dados deste experimento.

Tabela 6.8 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para os efeitos da massa e da relação V/C na taxa de coqueamento após 40 minutos de reação com o catalisador de Reforma a vapor R2.

Código da amostra	Ordem de Realização do ensaio	Fator 1 $M_{cat.}$ (mg)	Fator 2 Relação V/C	Taxa de Coqueamento ($m_{coque} \cdot m_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
A	4	10	0,10	2,45
B	8	10	0,10	3,10
C	7	20	0,10	2,21
D	2	20	0,10	1,48
E	1	10	0,92	1,89
F	3	10	0,92	2,61
G	5	20	0,92	1,68
H	6	20	0,92	2,41
I	10	15	0,40	0,73
J	9	15	0,40	2,55

Tabela 6.9 – Efeitos calculados para o planejamento 2^2 , com ponto central.

Média Global	$2,24 \pm 0,26$
Efeitos Principais	
Massa da amostra (mg) (Fator 1)	$-0,30 \pm 0,26$
Relação V/C (Fator 2)	$-0,07 \pm 0,26$
Efeito de interação	
Fator 1.Fator 2	$0,17 \pm 0,26$

Tabela 6.10 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Valor F	Prob>F
Modelo	0,71	1	0,71	1,63	0,2426
A ($m_{amostra}$)	0,71	1	0,71	1,63	0,2426
Curvatura	0,57	1	0,57	1,3	0,2916
Resíduos	3,04	8	0,43		
Falta de Ajuste	0,28	1	0,14	0,26	0,7827
Erro puro	2,76	7	0,55		
Total	4,32	9			

O valor de F indica que o Modelo não é significativo.

O valor de F indica que todos os parâmetros não são significativos.

A equação para o cálculo da taxa de coqueamento (TC) é descrita como:

$$TC = 2,24 - 0,15*y - 0,035*x - 0,085*z$$

onde, x (Fator 1) é o termo codificado da relação V/C; y (fator 2) é o termo codificado da massa; z (fator 1.fator 2) é o termo codificado da interação massa e relação V/C.

Para maximizar a taxa de coqueamento após 40 minutos de reação deve-se minimizar a quantidade de amostra (Figura 6.25) e trabalhar com V/C =0,9 ou 0,1, pois a relação V/C não influenciou significativamente nesta fase do teste.

Figura 6.25- Gráfico de superfície de resposta da taxa de coqueamento em relação a V/C e a massa da amostra, considerando-se o intervalo de 40 minutos de coqueamento.

A partir da determinação do CH_4 nos voláteis liberados no sistema TGA51 por CG-HP 5880 foi possível calcular as conversões de CH_4 . Os dados mostraram que os catalisadores, independente da relação V/C ou da massa utilizada, sofreram o processo de redução de forma eqüitativa, gerando catalisadores que tiveram a mesma conversão inicial, exceto o catalisador testado na condição de V/C= 0,9 e 10 mg de amostra de catalisador. Observou-se que durante os primeiros 10 minutos, em todas as condições testadas, exceto a condição acima mencionada, as conversões se apresentaram praticamente similares. Portanto a geração de coque não foi influenciada por uma maior ou menor atividade em função de uma redução diferenciada nos catalisadores testados, o que confirma novamente a eficiência da redução. Os dados obtidos estão listados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 – Dados de Conversão de CH_4 por análise dos voláteis coletados no sistema TGA51 (Shimadzu).

Código	m_{cat} (mg)	V/C	% de conversão de CH_4 no tempo de reação (min)				
			1	5	10	15	25
A	20	0,1	22,59	22,59	17,66	4,29	3,51
D	10	0,1	24,62	-	12,97	3,87	-
G	10	0,9	9,85	9,83	6,69	-	-
F	20	0,9	21,40	-	11,3	11,4	-

Os dados de taxa de coqueamento e as equações das curvas da taxa de coqueamento com o tempo de reação do catalisador R2 (amostras E e G) estão ilustrados no gráfico da Figura 6.26.

Figura 6.26 - Taxa de Coqueamento do Catalisador R2 (amostras E e G) em função do tempo de operação

Observa-se pela análise da Figura 6.26 e Tabela 6.12, que a taxa inicial de coqueamento do catalisador R2 (amostras E e G) é elevada. Conforme ocorre o coqueamento a taxa vai decrescendo, o que é explicável pela menor quantidade de centros ativos disponíveis para gerar o coque. No início da reação de reforma a vapor a quantidade de centros ativos é alta, após determinado tempo de reação, ocorre um decréscimo dos mesmos com o coqueamento, mesmo se o coque gerado for do tipo *wisker*.

Tabela 6.12 – Taxa de Coqueamento do catalisador R2 (amostras E e G)

tempo de reação (min)	Taxa de Coqueamento (mg coque.m _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	
	Teste E	Teste G
5	13,28	14,10
10	8,04	9,11
20	5,20	6,21
30	3,89	4,69
40	3,07	3,70
45	2,77	3,33
50	2,52	3,03

6.2.2. TESTE DE RESISTÊNCIA AO COQUEAMENTO DOS CATALISADORES

Após obtenção dos parâmetros para maximização do coqueamento e o acompanhamento da conversão do CH_4 , foram fixadas as condições de massa de amostra de 10 mg, relação $V/C=0,1$ e temperatura de reação 650°C . A partir dessas condições foram realizados os testes com os catalisadores R1, R5 e R7, com o objetivo de obter uma ordem de resistência ao coqueamento para estes catalisadores. A taxa de coqueamento após 5 minutos de reação foi calculada e o coeficiente angular da taxa de coqueamento entre 0 e 5 minutos de reação foi determinada.

As curvas TG/DTG das amostras dos catalisadores R1, R5 e R7, para a reação de coqueamento, obtidas sob atmosfera dinâmica do gás de processo estão apresentadas nas Figuras 6.27 a 6.29. As curvas TG/DTG da amostra do catalisador R1 apresenta um perfil similar ao observado para a amostra do catalisador R2. Porém, os perfis termoanalíticos, no coqueamento, envolvendo as amostras dos catalisadores R5 e R7 são diferentes. Enquanto para a amostra do catalisador R7 não se observa o ganho de massa característico do processo de coqueamento, para a amostra do catalisador R5 esse ganho de massa é inferior a 10%.

Na Tabela 6.13 estão listadas as taxas de coqueamento para as amostras dos catalisadores R1 e R5 no intervalo de reação de 5 a 50 minutos. A Tabela 6.14 apresenta os valores de coeficiente angular e a equação da reta da taxa de coqueamento para os catalisadores R1, R2 e R5 no intervalo de reação de 0 a 5 minutos. A partir desses resultados pode-se concluir que: i) o catalisador R5 é muito resistente ao coqueamento; ii) a taxa de formação de coque do catalisador R1 é constante e maior do que aquela apresentada pelo catalisador R5, porém menor que a observada para o catalisador R2.

Figura 6.27- Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R1,
 $m_{\text{inicial}} = 9,896 \text{ mg}$.

Figura 6.28- Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R5,
 $m_{\text{inicial}} = 10,806 \text{ mg}$.

Figura 6.29- Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R7 ,
 $m_{\text{inicial}} = 10,806 \text{ mg}$.

Tabela 6.13 – Taxa de Coqueamento dos catalisadores R1 e R5.

Tempo de reação (min.)	Taxa de Coqueamento ($\text{mg coque} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	
	R1	R5
5	1,13	0,43
10	1,32	0,37
20	1,37	0,24
30	1,34	0,17
40	1,22	0,13
50	1,13	0,11

Tabela 6.14 – coeficiente angular e a equação da reta da taxa de coqueamento para os catalisadores R1, R2 e R5 entre 0 e 5 minutos.

Parâmetro	Amostra de catalisador		
	R1	R2	R5
Equação da Reta	$2,55x + 97,98$	$3,193x + 98,494$	$0,839x + 95,766$
Coeficiente Angular	2,55	3,193	0,839
R^2	0,999	0,9996	0,9974

Os dados de taxa de coqueamento no intervalo de 0 a 50 minutos e as equações das curvas da taxa de coqueamento com o tempo de reação dos catalisadores R1 e R5 estão ilustrados no gráfico da Figura 6.30. Esses

resultados relevam que o catalisador R5 é mais resistente ao coqueamento do que o R1.

Figura 6.30 – Gráfico da Taxa de coqueamento do catalisador R1 e R5 em função do tempo.

Os dados da conversão de metano, a partir da análise dos voláteis coletados após 15 minutos da reação de coqueamento nos catalisadores R1 e R5, estão listados na Tabela 6.15. Apesar do catalisador R1 gerar uma quantidade de coque em torno de $1,2 \text{ mg coque} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, não operou em condições de conversão satisfatória após 15 minutos de reação. Possivelmente, isso é devido ao bloqueio dos sítios catalíticos pelo coque gerado. Entretanto o catalisador R5 operou com elevada conversão e com baixa formação de coque, confirmando que esse catalisador é o mais resistente ao coqueamento.

Tabela 6.15 – Dados de conversão de CH_4 por análise dos voláteis coletados no sistema TGA51 (Shimadzu)

amostra	Tempo de reação (min.)	m_{cat} (mg)	V/C	% de conversão de CH_4 no tempo de reação (min)
R1	15	10	0,1	0,1
R5	15	10	0,1	33,7

Para as condições de temperatura de 650°C, $V/C = 0,1$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; mistura de alimentação $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ na base seca (%mol/mol), foi possível obter a seguinte ordem de resistência ao coqueamento, isto é:

Catalisador $R2 < R1 < R5$

Comparando esse resultado com aquele encontrado anteriormente em relação aos testes realizados na temperatura de 500°C, $V/C = 0,8$ e $0,03$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; $T = 500^\circ\text{C}$; mistura de alimentação $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ na base seca (%mol/mol) no sistema TAS 100 (Rigaku) observou-se uma inversão na resistência ao coqueamento entre os catalisadores $R1$ e $R2$. Contudo, foi confirmado que o catalisador $R5$ é o mais resistente entre todos.

Em virtude da comparação das taxas de coqueamento não ter sido realizada com a mesma temperatura reacional, novos ensaios em duplicata foram executados, empregando o sistema TAS 100 (Rigaku) na temperatura de 650°C. Os valores médios e o desvio padrão de cada duplicata, obtidos destes ensaios, estão listados na Tabela 6.16. Foi possível verificar que a ordem de resistência ao coqueamento, após 5 minutos de reação de reforma a vapor, se confirmou novamente, ou seja, **Catalisador $R2 < R1 < R7 < R5$**

Tabela 6.16 – Taxa de coqueamento obtida no TAS 100 Rigaku [$m = 20 \text{ mg}$, $T = 650^\circ\text{C}$, $V/C = 0,10$, $VE = 220 \text{ h}^{-1}$, mistura $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ % mol/mol].

Catalisador	Taxa de Coqueamento ($\text{mg coque} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	
	5 minutos	40 minutos
	[média; desvio padrão]	[média; desvio padrão]
R1	1,5 – 2,1 [1,8; 0,4]	0,8 – 1,4 [1,1; 0,4]
R2	3,5 – 2,3 [2,9; 0,9]	0,8 – 1,6 [1,2; 0,6]
R5	0,3 – 0,6 [0,4; 0,2]	0,3 – 0,4 [0,3; 0,1]
R7	1,5 – 1,7 [1,6; 0,1]	0,3 – 1,0 [0,6; 0,4]

Com o objetivo de se determinar o tipo de carbono gerado em cada catalisador, os produtos formados após reação de coqueamento foram analisados por MEV. As micrografias podem ser visualizadas nas Figuras 6.31 a 6.34, as quais permitem inferir que:

Os catalisadores R1 e R2 apresentaram essencialmente carbono tipo filamentoso (*Wisker*), embora seja possível visualizar no catalisador R2 o carbono encapsulante.

O catalisador R5 apresentou quantidade variável de carbono tipo filamentoso e carbono encapsulante, sendo que este último está em maior quantidade no catalisador R2.

O catalisador R7 não apresentou carbono, confirmando o não coqueamento.

Tanto no catalisador R1, R2 e R5 o diâmetro do tubo de carbono formado variou de 20 a 35 nm, este dado deve ser avaliado com cuidado, pois há a necessidade de uma avaliação mais aprofundada com dados estatísticos de diâmetro do tubo, que não foram realizados. Pode-se observar nos tubos de carbono a partícula de níquel na extremidade do tubo e que em alguns casos essa partícula se soltou da extremidade.

Segundo Gould et. al [GOULD et.al, 2008], baseado nas análises por TPO, o carbono encapsulante é formado em temperaturas menores. Em altas temperaturas ocorre a formação do carbono filamentoso (*wisker*), conforme foi observado.

Figura 6.31 – Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento ($T = 650^{\circ}\text{C}$) executada com o catalisador R1.

Figura 6.32 – Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento (T = 650°C) executada com o catalisador R2.

Figura 6.33 – Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento Executada ($T=650^{\circ}\text{C}$) com o catalisador R5.

Figura 6.34 – Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada ($T=650^{\circ}\text{C}$) com o catalisador R7.

Não foi possível concluir, a partir dos dados das Figuras 6.35 e 6.36, se a massa da amostra influencia significativamente na taxa de coqueamento, visto que não ocorreu formação de coque a 500°C e nas condições experimentais de $V/C= 0,1$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; mistura de alimentação $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ na base seca (%mol/mol). Entretanto a partir dos dados de coqueamento da Tabela 6.5, envolvendo o planejamento de experimentos 2^2 onde se variou a massa de amostra, foi possível identificar que esta não influenciou no resultado da taxa de coqueamento.

Para o catalisador R2, nas condições experimentais de temperatura de 650°C , $V/C= 0,1$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; mistura de alimentação $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)$ na base seca (%mol/mol) e massa de amostra de 10 mg, foi observado que há influência

da granulometria da amostra no resultado. Isso foi verificado utilizando como amostra uma única partícula do catalisador e comparando os resultados dessa com aqueles obtidos para uma amostra finamente dividida e com granulometria entre 24 e 48 mesh. Os dados estão listados na Tabela 6.17 e ilustrados nas Figuras 6.37 a 6.38.

A granulometria, inicialmente, influencia na taxa de redução e em seguida no coqueamento. A Figura 6.38 mostra o gráfico da Taxa de coqueamento em função do tempo de uma única partícula catalisador R2. Pode ser observado que a taxa de coqueamento se eleva até determinado nível e após permanece constante, o que não ocorre quando da utilização de um catalisador que, previamente, realizou-se a classificação granulométrica. Este fato pode ser explicado pela maior área superficial, expondo mais centros ativos o que gerará nas condições adequadas maior quantidade de coque.

Figura 6.35 – Curvas TG/DTG e T do processo de redução para o catalisador R2 (massa de amostra de 50,879 mg).

Figura 6.36 – Curvas TG/DTG e T do processo de redução para o catalisador R2 (massa de amostra de 20,311 mg).

Tabela 6.17 – Taxa de Coqueamento do catalisador R2

Taxa de Coqueamento ($\text{mg coque} \cdot \text{m}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)		
Tempo de reação (min)	Catalisador R2 (única partícula)	Catalisador R2 (amostra G finamente dividida, 24-48 mesh)
5	0,56	14,10
10	0,68	9,11
20	0,97	6,21
30	1,02	4,69
40	1,00	3,70
45	0,96	3,33
50	0,56	3,03

Figura 6.37 – Curvas TG/DTG e T do processo de coqueamento para uma única partícula do catalisador R2 (massa de amostra 10 mg).

Figura 6.38 – Gráfico da Taxa de coqueamento em função do tempo para uma única partícula do catalisador R2.

Nesta segunda fase do desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de Reforma a vapor por análise térmica com utilização do sistema TGA51 (Shimadzu) foi concluído que:

- Para maximizar a taxa de coqueamento considerando-se 5 minutos de reação deve-se trabalhar com a menor relação V/C e a massa testada não influencia significativamente no resultados, ou seja, $V/C = 0,1$ e massa de amostra de 10 a 20 mg. Para minimizar a taxa de coqueamento deve-se operar com $V/C = 0,9$ e massa da amostra entre 10 a 20 mg.
- Para maximizar a taxa de coqueamento após 40 minutos de reação deve-se minimizar a quantidade de amostra, no caso testado utilizou-se 10 mg. Nesta fase do coqueamento é necessária a maior exposição de centros ativos.

Para que a metodologia de coqueamento não produza resultados que não permitam a seleção dos catalisadores que ofereçam resistência ao coqueamento, a geração de coque deve ser maximizada. Portanto, foi utilizado na determinação da resistência ao coqueamento a relação $V/C = 0,1$ e massa de amostra em torno de 10 mg e a determinação da taxa de coqueamento deve ser realizada após 5 minutos do início da reação.

Taxa de coqueamento do catalisador R1 e R5, com relação $V/C = 0,1$ e massa de amostra em torno de 10 mg e $T = 650^{\circ}\text{C}$, mostrou que o catalisador R5 é o mais resistente. O catalisador R1 apresentou uma taxa de coqueamento similar ao catalisador R2.

Sugere-se em função dos testes realizados as condições experimentais listadas na Tabela 6.18, desde que seja utilizado um sistema semelhante ao TGA51 (Shimadzu).

Tabela 6.18- Condições experimentais para a realização do teste de resistência ao coqueamento por TG.

$T_{\text{Sat}}(^{\circ}\text{C})$	45	$m_{\text{cat.}} \text{ (mg)}$	20
$P_{V_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ na } T_{\text{Sat}} \text{ (atm)}$	0,0946	Programa de aquecimento	25 até 650°C (20°C.min ⁻¹) com isoterma de 50 minutos a 650°C
$[\text{CH}_4]$ (%/mol/mol)	95	Gás de purga	N ₂ com Vazão de 50 (mL.min ⁻¹)
relação V/C	0,11	Granulometria (mesh)	24-48
relação V/G	0,10	V.E. (h ⁻¹)	220
Vazão do gás de processo (mL.min ⁻¹)	50	Massa de H ₂ O arrastada (g/h)	0,25
Composição do gás de processo	base seca	base úmida	
H₂ (% mol/mol)	4,76	4,51	
CH₄ (% mol/mol)	95,24	90,19	
Total	100,00	100,00	

6.3. ESTUDO DA CINÉTICA DE COQUEAMENTO (TGA 51 - SHIMADZU)

A análise cinética de dados por técnicas termoanalíticas tem recebido significativa atenção desde a década de 60 (SESTÁK, 1966; BUCKTON et al., 1991; BURNHAM et al., 2002). Quando aplicada ao estado sólido, esses dados são de interesse prático para um grande número de processos tecnologicamente importantes, uma vez que as variáveis: energia de ativação (E_a), fator de frequência (A) e a ordem da reação podem ser determinados através de cálculos adequados a partir de procedimentos experimentais (HUANG et al., 2001; GALWEY, BROWN, 2002).

Em termogravimetria (TG) a velocidade da reação é em geral definida em função da fração decomposta ou formada (α), que corresponde à relação da

perda ou ganho de massa no tempo t e à perda ou ganho de massa total para um dado estágio da reação, como mostra a Equação 45:

$$\alpha = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{total}}}{m_{\text{inicial}} - m_{\alpha}} \quad (45)$$

Considerando a variável α para denotar a extensão da reação, tem-se a seguinte equação geral (46):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad (46)$$

Onde $K(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura, α é a massa residual ou massa formada e $f(\alpha)$ é o fator de conversão na qual se estabelece a ordem de reação, também conhecido como modelo de reação.

Desse modo, a equação apresentada anteriormente relaciona-se com o modelo matemático geral, o qual descreve a cinética de um sistema durante a mudança química. Para muitas reações, a equação de Arrhenius fornece uma boa descrição da dependência de temperatura da constante de velocidade. Logo, o efeito da temperatura é introduzido a partir da equação de Arrhenius (Equação 47)

$$K(t) = A \exp^{-E_a/RT} \quad (47)$$

onde A é o Fator pré-exponencial ou fator frequência, E_a a energia de ativação aparente, R a constante geral dos gases e T é a temperatura absoluta.

Substituindo-se a Equação 48, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (48)$$

6.3.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DO COQUEAMENTO DO CATALISADOR R2 - MÉTODO TG ISOTÉRMICO

O método TG isotérmico é comumente utilizado para acompanhar a cinética de uma reação de decomposição ou formação no estado sólido: são traçados vários gráficos de fração decomposta ou gerada (α) versus tempo (t) mantendo constantes as temperaturas (T) na região de interesse. O método cinético por TG isotérmica apresenta, como principal diferença em relação ao método dinâmico ou não-isotérmico, a possibilidade de realizar as medidas de α em função do tempo (t). No estudo cinético por TG não isotérmica ou dinâmica a razão de aquecimento é utilizada como uma variável para obtenção de cada uma das curvas termogravimétricas. Contudo, no estudo isotérmico a amostra é aquecida rapidamente e submetida a uma determinada temperatura, na qual se avalia o tempo de decomposição ou formação para uma faixa definida de variação de massa. Uma desvantagem apresentada pelo método isotérmico, em relação ao dinâmico, é que geralmente são necessários tempos relativamente longos para aquisição dos dados.

O cálculo da energia de ativação é baseado na equação de Arrhenius (49),

$$K(t) = A \exp^{-E_a/RT} \quad (49)$$

Foram obtidas as curvas TG/DTG e T isotérmicas, nas temperaturas de 650, 750 e 850°C, nas condições experimentais descritas no item 3.4.3.7. Essas curvas estão apresentadas nas Figuras 6.39 a 6.41 e foram utilizadas no processo de obtenção dos valores de energia de ativação (E_a) para a amostra do catalisador R2

A partir das curvas TG/DTA e T pode-se observar um incremento de massa de 122, 90 e 47%, respectivamente, nas temperaturas de 650, 750 e 850°C.

Esse decréscimo na formação de coque com a elevação da temperatura de isoterma deve estar associado ao processo de sinterização do catalisador de níquel. A partir da sinterização ocorre à formação de partículas maiores e em menor número, conseqüentemente gera-se uma menor quantidade de coque.

Figura 6.39 – Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 650°C.

Figura 6.40 – Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 750°C.

Figura 6.41 – Curvas TG/DTG e T da amostra do catalisador R2, com isoterma na temperatura de 850°C.

Nas Figuras 6.42 a 6.45 são apresentadas as curvas de ganho de massa em função do tempo de coqueamento nas temperaturas de 650, 750 e 850°C, bem como as equações geradas a partir dos dados obtidos. Pode-se observar que na temperatura de 650°C a taxa de coqueamento aumenta em função do tempo, sem a estabilização do coqueamento durante o tempo avaliado. Na temperatura de 750°C, pode-se observar que a taxa de coqueamento não apresenta mais um acréscimo linear em função do tempo. Observa-se que a 850°C logo a partir de 20 minutos de coqueamento há uma estabilização da taxa de coqueamento, que associamos seja devido à menor quantidade de partículas de níquel, em função da sinterização ocasionada pela maior temperatura reacional. Fica evidente no gráfico da Figura 6.45 as diferenças da taxa de coqueamento em função da temperatura pelo tempo.

Figura 6.42- Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, na temperatura de 650°C.

Figura 6.43- Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, na temperatura de 750°C.

Figura 6.44- Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, na temperatura de 850°C.

Figura 6.45- Curva de ganho de massa em função do tempo de coqueamento para o catalisador R2, nas temperaturas de 650, 750 e 850°C.

Para o cálculo da energia de ativação do coqueamento para o catalisador R2, foram utilizados os dados considerando um ganho de massa de 10%. A Figura 6.46 apresenta o gráfico do $\ln t$ (min) em função $1/T$ (K), a partir do qual é traçada a equação da reta por regressão linear ($y = ax + b$). A inclinação da reta é definida por **a** (coeficiente angular), onde a energia de ativação E_a pode ser definida multiplicando-se **a** pela constante geral dos gases **R** ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Figura 6.46- Gráfico do $\ln 1/(t) \times 1/T$ utilizando os dados das isotermas para 10% de ganho de massa.

A energia de ativação do coqueamento obtida pelo gráfico da Figura 6.46 corresponde a $24,62 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, um valor relativamente baixo, indicando que a formação de coque neste catalisador certa facilidade.

Usando o *softawre TGA Kinetic Analysis Program (Osawa Method)*, instalado do sistema TGA51 (Shimadzu) e as curvas TG/DTG e T das Figuras 6.39 a 6.41, também, foi possível determinar os parâmetros cinéticos. A partir

das Tabelas 6.19 e 6.20 e Figura 6.47 observa-se que a reação de coqueamento é de ordem zero, ou seja, a velocidade independe da concentração dos reagentes, ocorrem em reações que se efetuam em sistemas heterogêneos, isto é, apenas nas superfícies de contato de duas fases.

Tabela 6.19- Tabela de correlação do ganho de massa com a energia de ativação (E_a) da reação de coqueamento do catalisador R2.

Ganho de massa (%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_a (kCal.mol ⁻¹)
1,39	38,12	9,11
2,38	32,14	7,68
3,38	29,00	6,93
4,37	25,33	6,05
5,36	23,23	5,55
6,35	21,46	5,13
7,35	19,76	4,72
8,34	18,59	4,44
9,34	17,30	4,14
Média	25,00	5,97
Desvio padrão	6,912	1,651
Δ Temperatura analisada (°C)	25,58 a 849,9	
Δ massa analisada (%)	101,39 a 111,32	

Tabela 6.20 - Parâmetros cinéticos para o coqueamento do catalisador R2 a partir dos dados obtidos pelo programa *Kinetic Analysis Program (Osawa Method)*.

Energia de Ativação (E_a) KJ . mol ⁻¹	25,00
Energia de Ativação Kcal . mol ⁻¹	4,14
Ordem da reação	0,00
Fator de frequência (min ⁻¹)	0,510

Figura 6.47 – Obtenção dos parâmetros cinéticos da reação de coqueamento do catalisador R2.

Os resultados da energia de ativação são concordantes com aqueles obtidos por Bobrova [BOBROVA et. al 2000]. A comparação entre os dois métodos, isotérmico e não-isotérmico, tem sido amplamente discutida por diversos autores (BLECIC et al., 1983; YOSHIDA, 1993; OZAWA, 2000; RODANTE et al., 2001; HUANG et al., 2001), de forma geral, estes estudos têm demonstrado que o mais sensato e recomendável para análise completa da cinética de reações químicas seria a utilização dos dois métodos.

6.3.2. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS COQUEADAS ISOLADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ISOTERMA POR MEV

As amostras coqueadas, conforme as curvas TG/DTG (Figuras 6.39 a 6.41), foram isoladas nas temperaturas de 650, 750 e 850°C e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de se avaliar a formação e tipo do coque em função da temperatura reacional para o catalisador R2. As imagens de MEV ilustradas nas Figuras 6.48 a 6.50 permitem inferir que:

- i) A 650°C onde ocorreu um acréscimo de 160% em relação à massa inicial do catalisador. Nesse caso as imagens de MEV (Figura 6.48), indica a presença de carbono encapsulante e filamentosos (*wisker*), com diâmetros que variam de 22 a 36 nm.
- ii) A 750°C o ganho de massa foi de 90% em relação à massa inicial do catalisador. As imagens de MEV (Figura 6.49) revelam maior quantidade de carbono filamentosos, com diâmetro entre 18 a 26 nm.
- iii) A 850°C as imagens de MEV (Figura 6.50) mostram que nessas condições ocorreu a maior quantidade de carbono filamentosos e diâmetro dos filamentos entre 33 a 45 nm. As curvas TG/DTG evidenciaram o menor ganho de massa (50%) devido ao processo de sinterização do catalisador, minimizando o coqueamento a partir de um dado momento em função do maior diâmetro dos filamentos dos nanotubos formados.

Figura 6.48- Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada com o catalisador R2 a 650°C.

Figura 6.49- Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada com o catalisador R2 a 750°C.

Figura 6.50- Imagens de MEV do produto da reação de coqueamento executada com o catalisador R2 a 850°C.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. 1582-93: Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry. Local: **ASTM**, 1993.

pag

BLECIC, D.; ZIVKOVIC, Z.D.; MARTINOVIC, M. A new method for determination of reaction-kinetics from DTA and TG curves. 1. Definition of the method.

Thermochimica Acta, v.60, n.1, p.61-68, 1983.

BUCKTON, G.; RUSSEL S.J.; BEEZER, A.E. Pharmaceutical calorimetry: a selective review. **Thermochimica Acta**, v.193, p.195-214, 1991.

BURNHAM, L.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K.S. Kinetic study of the drug acetazolamide using thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v.392, p.127-133, 2002.

GALWEY, A.K.; BROWN, M.E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified. **Thermochimica Acta**, v.386, p.91-98, 2002.

HUANG, Y.; CHENG, Y.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D. The thermal analysis study of the drug captopril. **Thermochimica Acta**, v.367, p.43-58, 2001.

GOULD, B.D.; CHEN, X.; SCHWAN, J.W. n-Dodecane reforming over nickel-based monolith catalyst: deactivation and carbon deposition. **Applied Catalysis, A: General**, v.334, p.277-290, 2008.

OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v.355, p.35-42, 2000.

RODANTE, F.; VECCHIO, S.; CATALANI, G.; TAMASSETTI, M. Application of TA and kinetic study to compatibility and stability problems in some commercial drugs: remarks on statistical data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.66, n.1, p.155-178, 2001.

YOSHIDA, M.I. Cinética e mecanismo de reações de decomposição térmica no estado sólido: influência de variações estruturais no ligante, sobre o parâmetro cinético. Minas Gerais, 1993. 202p. Tese de Doutorado – Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo procurou-se apresentar as considerações em relação aos resultados e conclusões pontuadas no trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho objetivou o desenvolvimento de metodologia para selecionar os melhores catalisadores para serem empregados no processo de reforma a vapor e que fossem mais resistentes a formação de coque, nas condições operacionais normalmente utilizadas no processo.

As condições utilizadas foram escolhidas para maior similaridade com as observadas industrialmente e para obter maior confiabilidade dos resultados, o desenvolvimento por este motivo utilizou catalisadores de reforma a vapor comerciais identificados como R1, R2, R5 e R7.

A partir dos resultados de caracterização das amostras dos catalisadores R1, R2 e R5 apresentados no capítulo 4, foi observado que os mesmos são de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, essencialmente promovidos com La_2O_3 , com traços de óxidos de metais alcalinos (K_2O e Na_2O) e de alcalinos terrosos (CaO). O catalisador R7 é de Ni suportado em CaAl_2O_4 , contendo também quantidade apreciável de K_2O .

A área superficial, volume de poros e diâmetro médio dos catalisadores são característicos de materiais macroporosos.

Os difratogramas de raios X mostraram que dos catalisadores R1, R2 e R5 apresentam NiO num suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Porém, o catalisador R7 apresentou um difratograma que identificou CaAl_2O_4 e alumina como suporte, corroborado pelos resultados de fluorescência de raios X.

O tamanho dos cristalitos de NiO variaram de 14 a 32 nm, em todos os catalisadores, não havendo uma correlação significativa entre o teor de NiO, o tamanho do cristalito e o tipo de suporte.

A análise de redução termo programada (TPR) mostrou que os catalisadores possuem diferentes graus de interação do NiO com o suporte. O

catalisador R1 não apresentou uma única espécie de NiO redutível. Foi possível identificar uma com redução a 338°C e outras não tão bem definidas, visto que se observou que a redução ocorreu entre 400 a 900°C, a curva de TPR mostrou um ombro a 500°C e um pico a 805°C. Os catalisadores R2 e R5, possuem NiO com diferentes graus de interação com o suporte, reduzindo-se numa ampla faixa de temperatura, mas com máximos próximos às temperaturas de redução e coqueamento utilizadas no teste. O catalisador R7 que é constituído de NiO/CaAl₂O₄, apresentou uma curva de TPR com sobreposição de picos de redução, sendo o mais intenso a 825°C, que pode ser associado a redução do NiO com forte interação com o suporte e/ou redução do NiAl₂O₄, que se reduz a temperaturas acima de 600°C.

Observou-se a partir da análise de porosimetria de mercúrio que o catalisador R1, R2, R5 e R7 possuem 86, 78, 35 e 10% dos poros entre 2500-120000Å, respectivamente. Para o catalisador R5 foi encontrado que 54% do tamanho dos poros estão entre 500-2500Å. O catalisador R7 apresentou 57% dos poros entre 100-500Å e 20% dos poros entre 500-2500Å.

No capítulo 5 os testes realizados indicaram que o melhor processo de redução dos catalisadores de níquel para a fase ativa, que é a forma reduzida Ni, foi obtido com gás de processo. Em todos os testes, empregados para o desenvolvimento da metodologia, foi fixada a redução com gás de processo e relação V/C de 0,03 a 0,9.

O desenvolvimento da metodologia de avaliação de resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica foi realizada em duas fases.

Na primeira fase, foi utilizado o sistema TAS100 (Rigaku) e variados os seguintes parâmetros : i) relação V/C ou V/G de 0,03 para 0,8; ii) a temperatura

do teste de 500e 650°C; e iii) a massa de amostra utilizada de 20 mg para 40 mg.

Nas condições de temperatura reacional de 500°C, $V/C = 0,8$, $V.E. = 220 \text{ h}^{-1}$; mistura de alimentação (base seca) $\text{CH}_4(95)/\text{H}_2(5)\%$ mol/mol, foi observada a seguinte ordem de resistência ao coqueamento:

Catalisador $R1 < R2 < R5 < R7$

Para os testes realizados na condição, variando-se somente a relação V/C de 0,8 para 0,03, desconsiderando os dados inferiores da taxa de coqueamento de cada replicata, chega-se a uma ordem de coqueamento similar à observada no teste com $V/C=0,8$, sem a diferenciação entre a amostra $R1$ e $R2$, indicando a seguinte ordem de resistência de coqueamento:

Catalisador $R1 = R2 < R5 < R7$

Numa segunda etapa foi utilizado o sistema TGA51 (Shimadzu), com o auxílio do planejamento de experimento 2^2 com ponto central. Neste caso foi avaliado o catalisador $R2$, mantendo-se constantes a granulometria (24-48), cadinho Pt° e temperatura de reação de 650°C, e variados os fatores: i) massa da amostra (10 – 20 mg); ii) relação V/C e V/G (0,1 e 0,9).

Pelo planejamento de experimento 2^2 , a taxa de coqueamento foi avaliada após 5 minutos do início da reação e após 40 minutos. Conclui-se que o efeito da relação V/C é mais significativo quando do início da reação, enquanto que após 40 minutos de reação os fatores selecionados não são significativos. A partir da análise da superfície de resposta pôde-se verificar que para 5 minutos de coqueamento deve-se operar com a relação V/C de 0,1 para maximizar o coqueamento. Para incrementar a taxa de coqueamento, com 40 minutos de reação, deve-se trabalhar com menor massa possível. Os dados obtidos podem

ser explicados, pois no início o coqueamento se processa em função da temperatura e da relação V/C, e conforme ocorre o coqueamento torna-se mais importante a maior superfície exposta de catalisador no cadinho de reação. Os parâmetros para determinação da taxa de coqueamento foram definidos.

Após definição dos parâmetros para maximizar o coqueamento, na segunda fase do projeto, foram realizados os testes nos catalisadores R1, R5 e R7, para verificar se os resultados de classificação observados na primeira fase do projeto se confirmariam nesta segunda fase.

Foi determinada a seguinte ordem de resistência ao coqueamento nas condições testadas:

Catalisador R2 < R1 < R5

Ocorreu a confirmação do resultado encontrado anteriormente com relação aos testes realizados a temperatura de 500°C, V/C= 0,8 e 0,03, V.E. = 220 h⁻¹; T= 500°C; mistura de alimentação (base seca) CH₄(95)/H₂(5) % mol/mol no sistema TAS 100 (Rigaku), embora a ordem de resistência ao coqueamento entre o catalisador R1 e R2 se mostrou invertida. A diferenciação entre o catalisador R1 e R2 realmente foi difícil. A escolha dos catalisadores para o desenvolvimento da metodologia não foi adequada, mas a diferenciação entre os catalisadores R1, R2 em relação ao R5 foi positiva, pois este último é realmente mais resistente ao coqueamento que os catalisadores anteriores, segundo dados industriais.

Novos testes no sistema TAS 100 (Rigaku) foram realizados, para verificar se a diferença observada estava relacionada com a temperatura reacional do teste. Foi considerada a temperatura de reação de reforma a vapor de 650°C e a relação V/C=0,1 e massa de amostra de 10 mg, parâmetros estes identificados para o sistema TGA51 (Shimadzu).

A ordem de resistência ao coqueamento obtida segundo este processo foi:

Catalisador R2<R1<R7<R5

Houve a confirmação na resistência ao coqueamento entre os testes realizados no sistema TGA51 e TAS100 para todos os catalisadores. Concluiu-se que os fatores selecionados, independentemente do equipamento utilizado, permite selecionar os catalisadores mais resistentes ao coqueamento.

Realizou-se, também, a avaliação da cinética de formação do resíduo carbonáceo com a utilização do catalisador R2 nas temperaturas de 650, 750 e 850°C pelo método isotérmico, nas mesmas condições selecionadas para o teste de coqueamento.

Os parâmetros cinéticos da geração de carbono para o catalisador R2, determinados utilizando o programa *Kinetic Analysis Program (Osawa Method)*, conduziram aos seguintes valores: i) energia de ativação do processo de coqueamento do catalisador de 25 kcal. mol⁻¹, o que indica pequena energia para a formação de coque nas condições testadas; ii) a ordem de reação foi determinada como sendo zero; e iii) o fator de frequência foi determinado como sendo 0,51 min⁻¹.

Iniciou-se também o estudo do coque gerado no processo por microscopia de varredura eletrônica (MEV) em função da temperatura e do tipo de coque em função do catalisador analisado.

A partir da análise MEV foi possível observar que a quantidade de carbono gerado em função da temperatura está associado principalmente ao grau de sinterização do catalisador.

Foi possível observar que o catalisador: i) R1 apresentou essencialmente carbono filamentosos (*wisker*), ii) R2 indicou tanto o carbono filamentosos (*wisker*) e carbono encapsulante, iii) R5 mostrou uma maior quantidade,

relativamente ao catalisador R2, de carbono filamentosos (*wisker*) e encapsulante, e iv) R7 não apresentou coqueamento nas condições utilizadas.

O efeito da granulometria da amostra foi estudado e observou-se que para um maior coqueamento devemos trabalhar com a menor granulometria, o que pode ser explicado pela maior exposição de centros ativos para a reação.

Concluiu-se que houve sucesso no desenvolvimento da metodologia, embora a mesma apresentou-se dependente de vários fatores que limitam e alteram os resultados. Se os parâmetros sugeridos (Tabela 6.18) e se forem utilizados padrões, ou seja, catalisadores que apresentam um histórico de coqueamento, poderão ser obtidos resultados que permitam a escolha de catalisadores mais resistentes ao coqueamento. A metodologia deve ser utilizada para nortear a escolha do catalisador para a unidade em conjunto com as caracterizações do catalisador.

A determinação da taxa de coqueamento com 5 minutos resultou em $2,4 \pm 0,4$ mg coque. massa catalisador⁻¹.h⁻¹ e após 40 minutos de coqueamento que resultou em $2,7 \pm 1,5$ mg coque.massa catalisador⁻¹.h⁻¹. Esses valores indicam que os resultados devem ser tomados logo nos primeiros 5 minutos de coqueamento para uma maior precisão. A partir deste ponto outros processos, como sinterização, bloqueio de sítios de forma aleatória, podem gerar interpretações diferentes em relação aquela que realmente ocorre no processo.

Como trabalho futuro sugere-se que o teste seja realizado com um número maior de amostras, com diferentes resistências ao coqueamento, onde se conheça antecipadamente esse comportamento do histórico industrial de cada amostra. Assim, poder-se-á comparar mais adequadamente os diferentes catalisadores testados.

O estudo da influência da temperatura na geração do tipo de coque, variando-se também a relação V/C e massa de amostra, mostra-se também outro ponto que deve ser avaliado mais profundamente.

CURRICULUN VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: **Marco Antonio Logli**

Data de Nascimento: 20 de março de 1960

Naturalidade: São Bernardo do Campo – SP

EDUCAÇÃO:

ETI “Lauro Gomes”, São Bernardo do Campo, 1977.

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de São Bernardo do Campo – Atual FASB, São Bernardo do Campo, SP, 1982, Bacharel em Química c/Atr.Tecnológicas

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003, Mestrado em Química Analítica.

OCUPAÇÃO:

1989-Atual - Oxiteno S.A Ind. e Com. –Mauá (SP) – Pesquisador.

Trabalho no desenvolvimento caracterização e testes de catalisadores industriais, e em tabalhos de regeneração de catalisadores.

1984-1988 - Solvay do Brasil S.A - Santo André (SP) - Químico Jr.

Trabalho tanto no Controle de Qualidade da unidade de eletrólise, da unidade de Polietileno e na unidade de Policloreto de Vinila e no P&D no desenvolvimento de fotoclorações Orgânicas e Extração de Alcalóides.

1980-1983 - Conforja S.A Conexões de Aço –Diadema (SP) - Tec. Químico

Trabalho no Controle de Qualidade Químico,Físico-Químico e Metalográfico da Industria, dava suporte analítico a empresa coligada de banhos para galvanoplastia.

PUBLICAÇÕES

COMUNICAÇÕES E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS OU PERIÓDICOS (COMPLETO)

SCARIOT,M., FRANCISCO M.S.P., JORDÃO M.H., ZANCHET, D., LOGLI, M.A., VICENTINI, V.P. “ An Investigation of the activation process of high temperature shift catalyst”, **Catalysis Today**, v.133-135, p. 174-180, 2008.

SCARIOT M., FRANCISCO M.S.P., JORDÃO M.H., ZANCHET D., LOGLI M.A., VICENTINI V. P. "Considerações estruturais sobre o processo de ativação do catalisador de shift de alta temperatura (HTS)", **XXI SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, 2008

LOGLI, M. A., MATOS, J. R., CIDES, L. C., FANTINI, M. C. Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 a temperatura ambiente In: **13CBCat/3MERCOCat**, 2005.

COMUNICAÇÕES E RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS OU PERIÓDICOS (RESUMO)

LOGLI M.A., VICENTINI V.P., MATOS J.R., "Determination of kinetic triplets of oxidative regeneration of hydrotreatment catalytic.", 14th ICTAC – International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry VI CBRATEC – Brazilian Congress on Thermal analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro (SP)

SCARIOT, M., FRANCISCO M.S.P., JORDÃO M.H., ZANCHET, D., LOGLI, M.A., VICENTINI, V.P. "Considerações Estruturais sobre o processo de ativação do catalisador de shift de alta temperatura (HTS)", XX Simpósio Ibero-americano de Catálise (XX SiCat), Gramado, 2006 (RS)- Brasil.

LOGLI, M.A., OLIVEIRA, N.A., MERCURI, L.P., BRUNS R.E., CHIERICE, G.O., MATOS, J.R. - "Avaliação da encapsulação do oeac na sílica mesoporosa ordenada sba-15 via tg e planejamento fatorial 2^3 ." Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC), V CBRATEC - 2006

LOGLI, M.A., MATOS, J.R. "Avaliação termogravimétrica de catalisadores de hidrodesulfurização e hidrodesnitrogenação contendo coque." Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) V CBRATEC - 2006

LOGLI, M. A., MATOS, J. R. "Determinação das Propriedade Ácidas dos Alumino-Silicatos Meso-Estruturados do Tipo Al-MCM-41 usando as técnicas de Análise Termogravimétrica (Tg/DTG) In: IV CBRATEC, 2004, Poços de Caldas (MG), 2004.

LOGLI, M. A., MATOS, J. R., CIDES, L. C. Síntese e Caracterização de Aluminosilicatos Al-MCM-41 preparados a temperatura ambiente In: III ENCONTRO DA SBPMat, 2004, Foz do Iguaçu - Brasil. III ENCONTRO DA SBPMat, 2004.

LOGLI, M. A., SANTOS FILHO, M., MATOS, J. R. "Avaliação termogravimétrica das propriedades ácidas de materiais mesoporosos do tipo Si- e Al-MCM-41 " In: III CBRATEC, 2002, Poços de Caldas (MG) -, 2002.

LOGLI, M. A., MATOS, J. R., SANTOS FILHO, M. "Avaliação Termogravimétrica das propriedades ácidas de materiais mesoporosos do tipo Si- e Al-MCM-41" In: III CBRATEC, v.1. p.204, 2002.

DEMAIS PRODUÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

LOGLI, M. A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE PRATA EM ALUMINOSILICATOS. Dissertação de mestrado, 2003, Home page: http://www.bcq.usp.br/biblioteca_de_quimica.htm

ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES CONCLUÍDAS

MONOGRAFIAS DE CONCLUSÃO DE CURSO DE APERFEIÇOAMENTO E ESPECIALIZAÇÃO

Eric L. Pereira. Regeneração de Catalisadores desativados por coque. 2004. Monografia (Engenharia Química) - Faculdades Osvaldo Cruz

Grasiele de Oliveira Silva, Recuperação de Metais Preciosos de Catalisadores Industriais Exaustos, 2008. Monografia (Química Industrial) – Fundação de Santo André.

Cleber de Moraes e Joyce Aleo. Produção de Biodiesel de soja a partir do etanol utilizando a catálise básica. Monografia (Curso de Química Industrial) - Faculdades Osvaldo Cruz, 2008.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

14th International Congresso n Thermal Analysis and Calorimetry; VI Brazilian Congresso n Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro- SP.

VIII ERCat, Regional 4 2008, Campinas- SP.

Participação como palestrante no 1º Simpósio de Materiais Avançados no período de 17 a 18 de Abril de 2008, Salvador – Ba, realizado pela UFBA, UNEB e UESB. A palestra versou sobre Regeneração de Materiais Adsorventes relatando a nossa " Experiência Industrial de reutilização de peneiras moleculares gastas através da regeneração ex-situ".

14CBCat/4Mercocat, 2007, Porto de Galinhas (PE) - XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, 2006. (Participações em eventos/Congresso) Gramado (RS) – Brasil

13CBCat/3MERCOCat, 2005, Foz do Iguaçu

IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2004, Poços de Caldas(MG),2004.

III ENCONTRO DA SBPMat, 2004, Foz do Iguaçu - Brasil, 2004.

III Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2002, Poços de Caldas (MG) - Brasil, 2002.

PATENTES

PI0502263-0 CATALISADOR DE ÓXIDOS DE FERRO PARA REAÇÃO DE "SHIFT" DE ALTA TEMPERATURA, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO MESMO E SEU USO. MARIA DO CARMO RANGEL SANTOS VARELA / ALEXILDA OLIVEIRA DE SOUZA / GENIRA CARNEIRO DE ARAUJO / MARCO ANTONIO LOGLI / VALERIA PERFEITO VICENTINI, data do depósito 06/06/2005