UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

ANÁLISE DOS FATORES DETERMINANTES DO TEMPO DE CAMPANHA DO CATALISADOR INDUSTRIAL DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

Autor: Sinésio Fontes de Santana Neto
Orientadores: Prof. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.
Prof. André Luis Dantas Ramos, D.Sc.

ARACAJU, SE-BRASIL
ABRIL DE 2008

ANÁLISE DOS FATORES DETERMINANTES DO TEMPO DE CAMPANHA DO CATALISADOR INDUSTRIAL DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

Sinésio Fontes De Santana Neto

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM EGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

_____

André Luis Dantas Ramos D.Sc.

_____

Renan Tavares Figueiredo D.Sc.

_____

Silvia Maria da Silva Egues D.Sc.

_____

Paulo Mário Machado Araújo D.Sc.

_____

Carlos René Klotz Rabello D.Sc.

ARACAJU, SE-BRASIL

ABRIL DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

A minha esposa Lísia Fontes

Aos meus filhos, Hugo F. Fontes e Gustavo F. Fontes

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, em especial:

- À Petrobrás/Fafen-Se e Universidade Petrobrás, por terem me dado a oportunidade de realizar esse mestrado.
- Aos engenheiros da Fafen-Se Rosildo Silva e Gilvan Azevedo Paixão, por terem me apoiado para cumprir esta missão.
- Ao ITP – Instituto de Tecnologia e Pesquisa, pela infra-estrutura .
- Aos técnicos e colaboradores do ITP, Otávio Silva , Rosicleide Moura, Marluce Santos e Luciete Souza.
- Ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processo da UNIT pelos ensinamentos.
- Aos funcionários do ITP .
- Aos técnicos de laboratório da PETROBRAS/CENPES, Raphael Menezes, Giselle Oliveira, Tâmara Nascimento e Michele Silva.
- Aos engenheiros da Petrobrás, Carlos René Rabello e Roberto Carlos Bittencourt
- Aos colegas da Planta de Amônia da PETROBRAS/FAFEN-SE.
- Aos engenheiros da Empresa OXITENO, Valéria Vicentini e Marco Logli
- Aos meus orientadores prof. Dr. André Ramos e prof. Dr. Renan Figueiredo
- A minha esposa e filhos pelo incentivo e colaboração durante todo o período do mestrado e pela compreensão nos momentos de ausência para realização desta pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ANÁLISE DOS FATORES DETERMINANTES DO TEMPO DE CAMPANHA DO CATALISADOR INDUSTRIAL DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

Sinésio Fontes de Santana Neto

O reformador primário, um dos principais equipamentos das unidades de geração de hidrogênio e plantas de metanol e de amônia, é um equipamento de alta complexidade que trabalha em condições operacionais de extrema agressividade (temperaturas de 800°C e pressão de 35 Kgf/cm^{2}g). Em uma campanha operacional normal, a vida útil do catalisador do reformador primário é de três a cinco anos de operação contínua. Embora os acidentes operacionais com danos aos catalisadores do reformador primário sejam comuns em todo o mundo, na maioria dos casos é necessária apenas a reposição parcial do catalisador, sendo imprescindível, contudo, nos casos mais graves, a substituição da carga. Neste trabalho, foram estudados os principais fatores que reduzem a vida útil do catalisador industrial Ni/Al_2O_3. Os testes, realizados individualmente em unidade piloto e laboratório com três diferentes tipos de catalisadores industriais, objetivaram verificar a formação de coque operando com relação molar H_2O/C em 0,5, a efetividade da regeneração ou remoção do coque com vapor d'água, a formação de espinélio — devido à passagem de vapor d'água sobre os catalisadores por várias horas, a resistência mecânica dos catalisadores ao choque térmico com água e vaporização brusca da água no interior do *pellet*. Constatou-se que os catalisadores que possuíam potássio foram mais resistentes à deposição de coque e que, nas condições do teste, o coque formado foi removido através da regeneração; que ocorreu a formação de espinélio em um dos catalisadores — fato que pode reduzir drasticamente a atividade — e que houve redução da resistência mecânica e quebra dos *pellets* devido ao choque térmico com água e vaporização brusca da água no interior dos mesmos.

Palavras-chave: Reformador primário, catalisador Ni/Al_2O_3, coque, regeneração.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ANALYSIS OF THE DECISIVE FACTORS OF THE LENGTH TIME OF THE INDUSTRIAL CATALYST OF STEAM REFORM OF THE NATURAL GAS

Sinésio Fontes de Santana Neto

The primary reformer, one of the main equipments of the hydrogen generation units, methanol and ammonia plants, is an equipment of high complexity that works in operational conditions of extreme aggressiveness (temperatures of 800°C and pressure of 35 Kgf/cm^{2}g). In normal operation, the lifetime of the catalyst of the primary reformer is about three to five years of continuous operation. Although the operational accidents conferring damages to the catalysts of the primary reformer are common all over the world, in most cases it is just necessary the partial replacement of the catalyst, being indispensable, however, in the most serious cases, the replace of all invetary**.** In this work, the main factors that reduce the useful life of the industrial catalyst Ni/Al_2O_3 were studied**.** The tests, performed individually in pilot plant and laboratory with three different types of industrial catalysts, aims to verify the coke formation operating with molar steam carbon ratio H_2O/C of 0,5, the effectiveness of the regeneration or removal of the coke with steam (H_2O), the spinel formation in presence of steam for several hours, the mechanical resistance when the catalysts is submitted to the thermal shock with water and abrupt vaporization of the water inside the pellet. It was verified that the catalysts with potassium in its composition were more resistant to the coke deposition and that, in the conditions of the test, the coke formed was removed through the regeneration; that happened the spinel formation in one of the catalysts — fact that can reduce the activity drastically — and that there was reduction of the mechanical resistance and breaking of the pellets due to the thermal shock with water and abrupt vaporization of the water inside the same ones.

Keyword: Primary reformer, catalyst Ni/Al_2O_3, coke, regeneration.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO DA LITERATURA 5

2.1. A reforma a vapor do gás natural 5

2.1.1. Descrição do processo 5

2.1.2. Condições de equilíbrio 8

2.1.3. Cinética e mecanismo da reação de reforma do metano com vapor 11

2.2. Catalisador do reformador primário 12

2.2.1. Componentes do catalisador 12

2.2.2. Método de preparação do catalisador de reforma 13

2.2.3. Propriedades requeridas do catalisador 14

2.3. Mecanismo de desativação e degradação do catalisador 15

2.3.1. Formação de carbono 17

2.3.2. Envenenamento por enxofre 20

2.3.3. Sinterização 22

2.3.4. Degradação física do catalisador 24

2.3.5. Fatores operacionais que influenciam nos mecanismos de desativação e degradação do catalisador 25

3. MATERIAIS E MÉTODOS 40

3.1. Catalisadores utilizados 40

3.2. Preparação das amostras de catalisadores 41

3.2.1. Teste para determinar a influência de sucessivos molhamentos e vaporizações bruscas na força de esmagamento 41

3.2.2. Teste para verificação de formação de espinélio 42

3.2.3. Teste para verificação de formação de carbono e regeneração 43

3.3. Caracterização dos catalisadores 46

3.3.1. Caracterização física 46

3.3.2. Caracterização química 46

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 48

4.1. Resistência à compressão radial dos pellets – Teste de molhamento e vaporização . 48
4.2. Coqueamento e regeneração 55
4.2.1. Variação da conversão do CH_4 em diferentes relações molares H_2O/C durante o teste de coqueamento 55
4.2.2. Teor de carbono 56
4.3. Teores de Ni e K 60
4.4. Formação de espinélio 61

5. CONCLUSÕES 66

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 68

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de reforma a vapor do gás natural..... 6
Figura 2: Vista geral do reformador primário - Planta de amônia..... 6
Figura 3: Visão interna da zona de radiação..... 8
Figura 4: Condições de equilíbrio do CH_4 em base seca no efluente do reformador primário , condições típicas em plantas de amônia (TOPSOE, 2001) 9
Figura 5: Condições de equilíbrio do CH_4 em base seca no efluente do reformador primário , condições típicas em plantas de hidrogênio (TOPSOE, 2001)..... 10
Figura 6: Percentagem de CH_4 na condição de equilíbrio e real ao longo do tubo em reformador com queima de topo (SUD-CHEMIE, 1996). 11
Figura 7: Catalisadores industriais de reforma a vapor (MATTHEY, 2003 ; TOPSOE, 2001) 14
Figura 8: ilustração da formação de carbono filamentoso no catalisador de níquel (SEHESTED, 2006). 17
Figura 9: Variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para as reações que ocorrem no reformador primário. (LARSEN , 1999) 18
Figura 10: Temperatura de início de formação coque do C_4H_{10} no catalisador de Ni promovido com Mo (BOROWIECKI *et al.* , 2002)..... 19
Figura 11: Condições de equilíbrio para deposição de carbono (SUD-CHEMIE, 2006)..... 20
Figura 12: Concentração mínima de S para envenenar o catalisador (TWIGG, 1989)..... 21
Figura 13: Sinterização dos cristais de níquel (MICHAELSEN, 2006)..... 22
Figura 14: Aparência dos tubos no início da redução. 27
Figura 15: Aparência dos tubos no final da redução do catalisador..... 27
Figura 16: Pressão parcial do vapor para re-oxidação do níquel (SUD-CHEMIE , 2006) 28
Figura 17: Condições para formação de espinélio com passagem de vapor (SUD-CHEMIE, 2006)..... 29
Figura 18: Distribuição de temperatura entre os tubos quando o carregamento do catalisador nos tubos é realizado através do método socks. (COTTON e BROADHURST, 2004)..... 31
Figura 19: Distribuição regular de temperatura dos tubos com carregamento *Unidense*..... 32
Figura 20: Tubos do reformador com presença de coque no catalisador (COTTON e BROADHURST, 2004)..... 35
Figura 21: Catalisador quebrado por vaporização da água (COTTON e BROADHURST, 2004)..... 36

Figura 22: Reformador com tubos empenados (COTTON e BROADHURST, 2004) 36
Figura 23: Catalisadores descarregados em várias cores, característica da formação de espinélio (COTTON e BROADHURST, 2004) 36
Figura 24: Completa destruição dos tubos da fornalha (COTTON e BROADHURST, 2004) 37
Figura 25: Distribuição irregular dos gases de combustão(COTTON e BROADHURST ,2004) 37
Figura 26: Superaquecimento localizado dos tubos e catalisador (COTTON e BROADHURST ,2004) 38
Figura 27: Tubos danificados por vaporização brusca da água (ROGERS, 2006) 38
Figura 28: Localização dos problemas por região do tubo do reformador com queima de topo (MICHAELSEN, 2006) 39
Figura 29: Equipamentos da planta piloto de teste 44
Figura 30: Força de compressão radial dos catalisadores industriais virgens e após uma campanha operacional de 3 anos em reformador primário 48
Figura 31: Disposição dos catalisadores em um tubo do reformador primário 49
Figura 32: Variação da força de esmagamento do catalisador A após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas. 50
Figura 33: Imagem ampliada (10x) da superfície do catalisador tipo A: virgem, após sucessivos choque térmicos e vaporizações a 600 °C e 800 °C 51
Figura 34: Variação da força de esmagamento do catalisador B após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas. 52
Figura 35: Imagem ampliada (10x) do catalisador do tipo B: virgem, Choque térmico e vaporização a 600°C e 800°C. 52
Figura 36: Variação da força de esmagamento do catalisador do tipo C após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas. 53
Figura 37: Imagem ampliada (10x) do catalisador do tipo C: virgem, Choque térmico e vaporização a 600°C e 800°C 54
Figura 38: Variação da conversão do CH_4 ao longo do teste de coqueamento 56
Figura 39: Teor de carbono nos catalisadores A,B e C virgens e após 03 anos de campanha . 57
Figura 40: Teor de carbono nos catalisadores A,B e C : Virgens, coqueados e regenerados. . 58
Figura 41: Catalisador B virgem, após o coqueamento e regeneração 59
Figura 42: Catalisador C virgem, após o coqueamento e após regeneração 59
Figura 43: teores de Ni e K dos catalisadores virgens e após 3 anos de campanha 60

Figura 44: Teores de Ni e K dos catalisadores A, B e C virgens, após teste de coqueamento e regeneração com vapor de água..... 61
Figura 45: RTP – Método 1 e 2 – catalisador A 1ª e 2ª redução 62
Figura 46: RTP – Método 1 e 2 – catalisador B 1ª e 2ª redução após oxidação com vapor d´água a 800°C por 18 horas. 63
Figura 47: RTP – Método 1 e 2– catalisador C 1ª redução, 2ª redução após oxidação a 800°C e a 2ª redução após oxidação a 650°C. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores típicos de entrada e saída do reformador primário em plantas de amônia 8
Tabela 2: Desempenho esperado ao longo da campanha para o catalisador do reformador primário de uma planta de Amônia da Petrobras. 16
Tabela 3: Efeitos do S na temperatura do tubo e no %CH_4 (SUD-CHEMIE , 1996) 22
Tabela 4: Área de níquel e área total após a sinterização Ni/Al_2O_3 9.5% Ni sobre Al_2O_3 preparado por impregnação - (SEHESTED et al. , 2004) 24
Tabela 5: Principais variáveis a serem monitoradas (MATTHEY, 2006). 34
Tabela 6: Propriedades típicas dos catalisadores utilizados 41

Capítulo 1

1. Introdução

O processo de reforma a vapor do gás natural é usado industrialmente para converter hidrocarbonetos em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Foi estudado principalmente na Alemanha no começo do século XX, sendo utilizado industrialmente a partir de 1930. O reformador primário é um equipamento de alta complexidade, pois contém tubos, catalisadores, queimadores, válvulas, serpentinas de trocas térmicas, sopradores, exaustores, motores, turbinas, etc, sendo considerado como um dos principais equipamentos das unidades de geração de hidrogênio, plantas de metanol e amônia.

A reação de reforma a vapor do gás natural tem como objetivo extrair a máxima quantidade de hidrogênio contido no vapor e no hidrocarboneto. Em virtude da reação ser endotérmica, é necessário o fornecimento contínuo de calor através da queima do gás natural nos queimadores, na zona de radiação. As reações ocorrem no interior dos tubos e na superfície do catalisador. A temperatura chega a 800 °C e a pressão de 35 Kgf/cm^2 .

O objetivo do catalisador na reação de reforma é maximizar a geração de hidrogênio com menor gasto de energia e conseqüentemente menor custo. O catalisador irá acelerar a taxa de reação, sem alterar as condições de equilíbrio ou ser consumido durante a reação. É de fundamental importância um bom desempenho do catalisador, pois no caso de danos graves, tais como envenenamento, quebra ou sinterização, será necessária a redução da produção e em alguns casos, a interrupção da mesma e liberação do reformador primário para substituição do inventário. A interrupção não programada da produção para substituição do catalisador é um fato que necessitará de grande empenho dos envolvidos no processo de manutenção, sendo necessário realizar compras de importação, pois o Brasil ainda não fabrica este tipo de catalisador. È necessário também contratar em regime de emergência, para descarregar o inventário danificado e realizar o carregamento da carga nova, além de cuidados com segurança.

Uma campanha operacional normal de plantas industriais de amônia, metanol ou geração de hidrogênio têm duração de 3 a 5 anos. No final da campanha operacional os equipamentos são liberados para a parada programada de manutenção, inclusive a substituição do catalisador do reformador primário. O valor de uma carga de catalisador de um reformador

primário com $22m^3$, considerando-a internalizada no Brasil, é da ordem de US$ 800.000 (oitocentos mil dólares). Os custos de descarregamento e carregamento, além dos dias perdidos de produção para uma planta de amônia com capacidade de produção de 1250 toneladas/dia (aproximadamente 7 dias). Causarão perdas da ordem de US$ 2,5 milhões de dólares, além dos prejuízos causados a terceiros, devido ao não atendimento aos clientes. Normalmente, as paradas ocorrem devido ao sistema de instrumentação e controle operacional deficientes, procedimentos operacionais inadequados, operadores não treinados, sistema de proteção e intertravamento ineficazes, projeto de tubulação, drenos deficientes, etc.

Quando ocorre algum fato indesejável que provoque a redução da vida útil do catalisador do reformador primário, os transtornos são consideráveis, portanto é de fundamental importância um melhor entendimento dos principais fatores que possam abreviar a vida útil do catalisador. Quanto melhor o entendimento destes fatores , mais eficazes serão os cuidados, as ações operacionais, o sistema de controle, a instrumentação, o intertravamento e os projetos, com conseqüente minimização de perdas, redução ou interrupção indesejada da produção.

Dentre os processos de desativação de catalisadores, podemos citar a deposição de coque, que são materiais carbonáceos. O coque formado pode ser, portanto, um conjunto de substâncias com composição e estrutura diversas, que variam de acordo com as condições e mecanismos de formação. O carbono pode estar presente como grafite ou em formas mais ativas, como compostos naftênicos. Estes compostos depositam-se sobre o leito ou superfície do catalisador, dificultando e impossibilitando o acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador. A sinterização é a forma de desativação onde há perda de superfície ativa. O elemento ativo Ni que está disperso na superfície do catalisador tende a se aglomerar em blocos, com conseqüente redução da área metálica de contato com os reagentes, afetando o desempenho do catalisador. O envenenamento por compostos de enxofre ocorrido durante a campanha operacional também provoca diminuição na atividade catalítica e perdas na produção e eficiência do processo durante a campanha do catalisador. Quanto à degradação física, podemos mencionar a grande agressividade no tocante a variações térmicas e molhamento com condensado de vapor, fatos que provocam a quebra do catalisador , resistência ao fluxo e conseqüente aparecimento de tubos rubros, originando perdas.

Este trabalho tem como objetivo estudar os principais fatores que reduzem a vida útil do catalisador industrial Ni/Al_2O_3 utilizado na reforma primária do gás natural. Tais como:

formação de coque na superfície do catalisador, a formação de espinélio e a degradação física do catalisador ao longo da campanha. Esses catalisadores são comumente utilizados em unidades de geração de hidrogênio, plantas de produção de amônia e metanol. Em virtude do melhor entendimento dos fatores que afetam a campanha do catalisador é esperado que sejam minimizados os prejuízos.

No **Capítulo II** será apresentada a revisão da literatura pertinente ao processo de reforma a vapor do gás natural, as principais reações, descrição do processo, com fluxogramas e fotos dos principais equipamentos, condições operacionais, propriedades requeridas do catalisador, condições de equilíbrio e as principais variáveis que influenciam o processo de reforma a vapor do gás natural. Com relação aos fatores que afetam a vida útil do catalisador, serão abordadas a formação de coque, formação de espinélio e degradação física. Tais fatores serão estudados do ponto de vista acadêmico e industrial, bem como a forma de se evitá-los ou minimizar seus efeitos. As possíveis formas de regeneração do catalisador serão abordadas e também as técnicas de caracterização de catalisadores como por exemplo: esmagamento, análise textural e química.

No **Capítulo III** serão apresentados os materiais e métodos, descrevendo o preparo das amostras, os catalisadores utilizados nos testes, os equipamentos utilizados na caracterização dos catalisadores, bem como as condições das análises. No tocante à caracterização dos catalisadores serão abordados os tipos de análises que foram realizadas, bem como os objetivos.

No **Capítulo IV** serão abordados os resultados e discussões e apresentados e comentados os testes realizados, dificuldades encontradas, grau de confiabilidade dos métodos utilizados.

No **Capítulo V** encontram-se as conclusões referentes aos testes realizados, bem como a possível aplicação do aprendizado obtido para proporcionar o aumento do tempo de campanha do catalisador de reforma a vapor do gás natural.

No **Capítulo VI** serão apresentadas as sugestões para trabalhos futuros com a finalidade de direcionar possíveis estudos que almejem complementar o presente trabalho.

Finalmente, no **Capítulo VII**, as referências bibliográficas utilizadas serão apresentadas.

Capítulo 2

2. Revisão da literatura

2.1. A reforma a vapor do gás natural

2.1.1. Descrição do processo

O hidrogênio é amplamente utilizado na indústria química, alimentícia e refinarias. Na indústria química o hidrogênio é matéria prima para a produção de amônia e metanol, que por sua vez são utilizados como matéria-prima para diversos produtos. Nas refinarias o hidrogênio é utilizado no processo para remoção de enxofre de hidrocarbonetos.

A maneira mais econômica e a mais usada para produção de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural. Segundo ARMOR (1998), 48% do hidrogênio produzido no mundo em 1998 tinham como fonte o gás natural, seguido pelo petróleo (30%), carvão (18%) e eletrólise (4%).

As principais reações que ocorrem no reformador primário são (1), (2) e (3):

$$C_xH_y + H_2O \rightarrow x\ CO + (x + 0{,}5y)\ H_2 \qquad \Delta H > 0 \qquad (1)$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\ H_2 \qquad \Delta H = 206\ kJ/mol \qquad (2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -41{,}2\ kJ/mol \qquad (3)$$

O processo de reforma a vapor ocorre em um equipamento denominado reformador primário, que é dividido em duas principais seções: a zona de radiação, contendo os tubos com catalisadores e a zona de convecção, onde o calor proveniente dos gases de combustão é utilizado para aquecer outras correntes, tais como o gás natural matéria-prima, ar de combustão, vapor, mistura de vapor e gás natural. Na figura 1 é mostrado um fluxograma das correntes no reformador primário. Antes de entrar na secção de purificação (tipicamente reatores com leitos de catalisador de cobalto-molibdênio e óxido de zinco) o gás é aquecido na zona de convecção até a temperatura ideal (+/- 300 ^oC) para remoção do enxofre do gás natural matéria-prima.

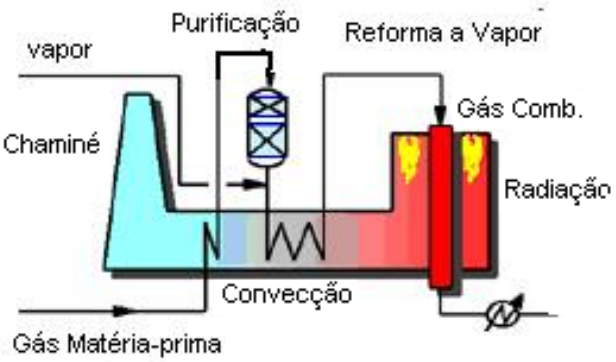


Figura 1: Fluxograma do processo de reforma a vapor do gás natural.

O tamanho do reformador varia de acordo com a capacidade de produção. Como referência, o comprimento dos tubos está na faixa de 7,5 - 12m e diâmetro entre 7,5 - 13 cm. O número de tubos de uma grande fornalha pode chegar a 650 (TWIGG, 1989), com centenas de queimadores. A figura 2 mostra uma visão geral de um típico reformador primário em uma Planta de Amônia com capacidade de produção de 1250 toneladas/dia.

Figura 2: Vista geral do reformador primário - Planta de amônia

A matéria-prima utilizada no processo de reforma a vapor é o vapor d'água, normalmente gerado dentro da própria unidade e o gás natural é normalmente disponibilizado pelas unidades de processamento de gás natural. O gás natural matéria-prima contém compostos sulfurados que são venenos para o catalisador do reformador primário. A remoção

destes compostos é realizada através dos reatores denominados de hidrotratamento e de dessulfurização. O primeiro converte os compostos orgânicos de enxofre em H_2S através de leito catalítico, normalmente de cobalto-molibdênio (CoMo) ou níquel-molibdênio (NiMo), e por fim o H_2S é retido no segundo reator através do leito catalítico de óxido de zinco (ZnO).

A temperatura é outro parâmetro importante de controle. Normalmente o aquecimento do gás natural é realizado em serpentina de aquecimento do gás natural, que está localizada na zona de convecção do reformador primário. Esta serpentina recupera o calor dos gases de combustão provenientes do reformador primário.Estando o gás livre de contaminantes, na pressão e temperatura adequadas, ele está pronto para se misturar com o vapor d'água , normalmente numa razão molar de 3 a 3.5 moles de vapor d'água para 1 mol de gás natural. Após essa mistura, a nova corrente irá ser aquecida em outra serpentina, denominada de serpentina de mistura, que também recupera o calor dos gases de combustão provenientes do reformador primário. Após sair da serpentina de mistura, a corrente irá entrar nos tubos com catalisador de Ni. Esta zona é denominada de zona de radiação, pois como a reação do vapor d'água com gás natural é altamente endotérmica e favorecida por alta temperatura, é necessário uma fonte de calor para manter a reação de reforma na conversão desejada, que normalmente é através da queima de gás combustível. Os gases de combustão provenientes da queima na zona de radiação saem com alta temperatura, sendo portanto, necessária a recuperação deste calor através do aquecimento das correntes que passam na zona de convecção. Após a passagem na zona de convecção os gases de combustão são jogados na atmosfera.

Durante o percurso da mistura gasosa ao longo dos tubos e na superfície catalítica, ocorrem as reações de reforma do gás natural, fazendo com que na saída do reformador primário a mistura gasosa apresente redução significativa nos teores de CH_4 e conseqüente aumento de H_2, CO e CO_2, bem como aumento de temperatura.

A figura 3 mostra uma visão interna da zona de radiação onde ocorre a queima do gás natural que suprirá o calor necessário para as reações de reforma. Nas laterais, estão as fileiras de tubos que contêm catalisador no seu interior e onde acontecerão as reações.

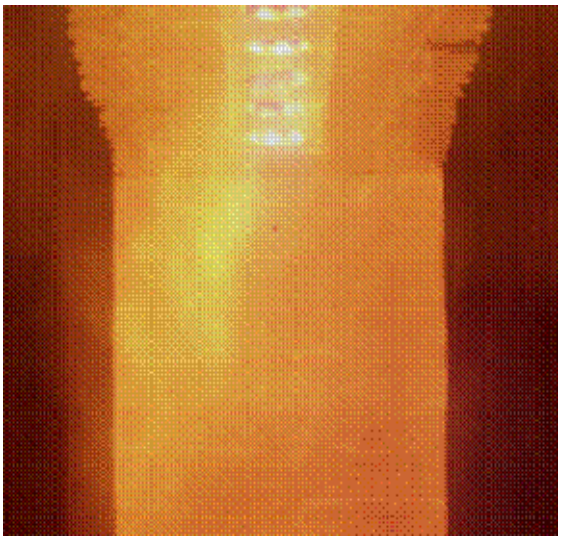


Figura 3: Visão interna da zona de radiação

A tabela 1 mostra os dados típicos industriais de entrada e saída de um reformador primário em uma Planta de Amônia com capacidade de produção de 1250 toneladas/dia. A relação típica entre o número de moles de vapor d'água e o número de moles de carbono presentes no gás natural matéria-prima é de 3-3,5, comumente chamada de relação vapor/carbono. A pressão de entrada é de 36 kgf/cm^{2}g e na saída de 33,5 kgf/cm^{2}g.

	Composição molar base seca (%)								Temperatura
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	H_2	N_2	CO	CO_2	H_2S	^oC
Entrada	87,39	5,87	0,21	3,59	1,34	-	1,60	<0,1	460
Saída	12,11	-	-	67,12	0,82	9,84	10,11	-	809

Tabela 1: Valores típicos da composição e temperatura entrada e saída do reformador primário em Plantas de Amônia (TOPSOE, 2002) .

2.1.2. Condições de equilíbrio

Na figura 4 (TOPSOE, 2001) são apresentadas as condições de equilíbrio para o CH_4 no efluente do reformador primário para as condições típicas de uma planta de amônia. A matéria-prima considerada foi 100% de CH_4 e a figura mostra a variação do %CH_4 (vol. base seca) em relação à temperatura, à relação vapor/carbono (S/C ou V/C) e à pressão constante na alimentação.

Uma vez considerada a temperatura no efluente do reformador primário em 800°C , numa relação V/C ~ 3,5 , o %CH_4 na saída é em torno de 10%. O valor obtido na figura 4 é similar aos valores obtidos no efluente do reformador primário em uma planta de amônia que opera com gás natural, desde que o catalisador esteja em início de campanha.

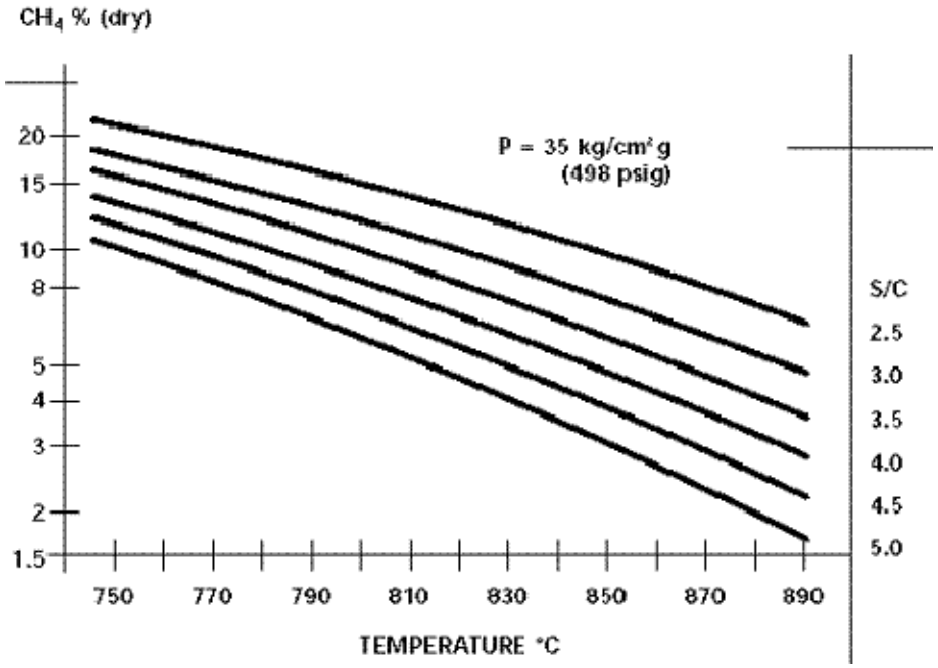


Figura 4: Condições de equilíbrio do CH_4 em base seca no efluente do reformador primário , condições típicas em plantas de amônia (TOPSOE, 2001)

Na figura 5 (TOPSOE, 2001) são apresentadas as condições de equilíbrio para o CH_4 no efluente do reformador primário em condições típicas de uma unidade de geração de hidrogênio. A matéria-prima considerada foi 100% de CH_4 e o gráfico mostra a variação do %CH_4 (vol. base seca) com relação a temperatura, a relação vapor carbono e pressão constante na alimentação.

Se considerada a uma temperatura no efluente do reformador primário em 800°C, numa relação V/C ~ 3,5 , o %CH_4 na saída é em torno de 5%. O valor do %CH_4 obtido no gráfico é a metade do obtido na figura 4, isto é devido a influência da menor pressão que normalmente é utilizada em plantas de geração de hidrogênio comparada com a Planta de Amônia.

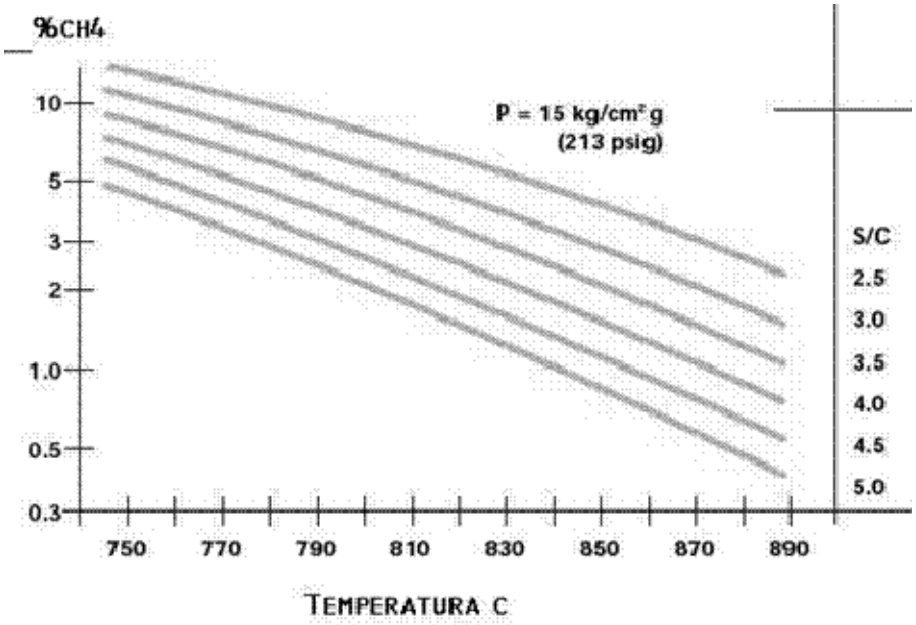


Figura 5: Condições de equilíbrio do CH_4 em base seca no efluente do reformador primário , condições típicas em plantas de hidrogênio (TOPSOE, 2001)

A figura 6 (SUD-CHEMIE, 1996) mostra o comportamento real do $\%CH_4$ ao longo de um tubo do reformador primário, a temperatura de parede deste tubo e a máxima eficiência que pode ser conseguida, que é percentagem de CH_4 na condição de equilíbrio. Como pode ser visto, até 40% do tubo há uma grande distância do equilíbrio, mostrando que há necessidade de instalação de um catalisador mais ativo na região superior do tubo, pois haverá uma melhor conversão do metano com conseqüente redução da temperatura de todo o tubo, aumentando a vida útil do mesmo, tornando o processo mais eficiente. A pesquisa de catalisadores mais ativos, que cada vez mais se aproxime da condição de equilíbrio, é um dos principais objetivos dos fabricantes de catalisadores.

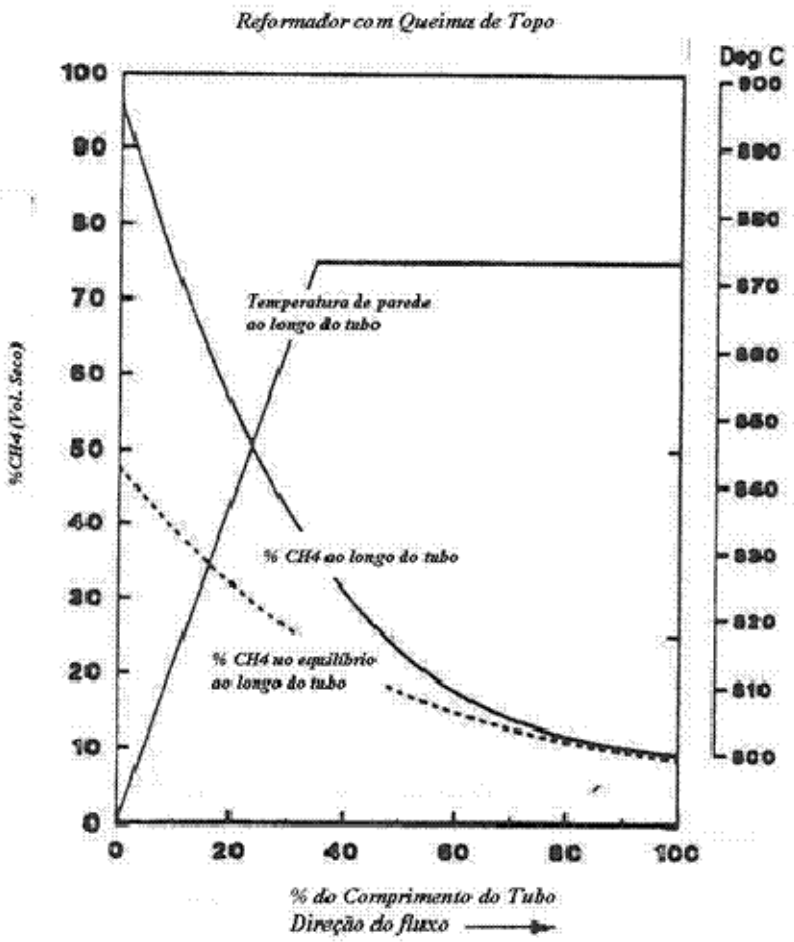


Figura 6: Percentagem de CH_4 na condição de equilíbrio e real ao longo do tubo em reformador com queima de topo (SUD-CHEMIE, 1996).

2.1.3. Cinética e mecanismo da reação de reforma do metano com vapor

Para que ocorra a reação de reforma do gás natural é necessária a realização das seguintes etapas (SOBRINHO e SOUZA, 2006):

a) Transporte dos reagentes da fase gasosa até a superfície externa do catalisador;
b) Difusão dos reagentes no interior dos poros do catalisador;
c) Adsorção dos reagentes aos centros ativos ou elemento ativo (níquel);
d) Reação entre as espécies adsorvidas;
e) Dessorção dos produtos;
f) Difusão dos produtos para o exterior da partícula e
g) Difusão dos produtos para a fase gasosa.

O modelo cinético considerado é o relatado por KAIHU e RONALD (2000), as etapas são:

1. As moléculas de H_2O são adsorvidas na superfície do catalisador (átomos de níquel na superfície do catalisador "s") , produzindo átomos de oxigênio adsorvidos e hidrogênio gasoso.

$$H_2O + s \leftrightarrow H_2 + O(s)$$

2. As moléculas de CH_4 são adsorvidas na superfície do catalisador (átomos de níquel na superfície do catalisador "s"), produzindo radicais CH_2 adsorvidos e átomo de H(s) adsorvidos.

$$CH_4 + 3s \leftrightarrow CH_2(s) + 2H(s)$$

3. Os radicais adsorvidos $CH_2(s)$ reagem com o oxigênio adsorvido, para formar o CHO(s) adsorvido e o H(s) adsorvido.

$$CH_2(s) + O(s) \leftrightarrow CHO(s) + H(s)$$

4. O CHO(s) adsorvido é dissociado para formar o CO(s) adsorvido e H(s) adsorvido ou reage com o O(s) adsorvido, formando em paralelo $CO_2(s)$ adsorvido e H(s) adsorvido.

$$CHO(s) + s \leftrightarrow CO(s) + H(s)$$

$$CHO(s) + O(s) \leftrightarrow CO_2(s) + H(s)$$

5. CO(*s*) adsorvido reage com O(*s*) adsorvido para formar $CO_2(s)$ adsorvido.

$$CO(s) + O(s) \leftrightarrow CO_2(s) + s$$

6. Em paralelo os compostos CO(*s*), $CO_2(s)$ e H(*s*) adsorvidos são dessorvidos para a fase gás.

$$CO(s) \leftrightarrow CO + s$$

$$CO_2(s) \leftrightarrow CO_2 + s$$

$$2H(s) \leftrightarrow H_2 + s$$

2.2. Catalisador do reformador primário

2.2.1. Componentes do catalisador

Elemento ativo - é o componente responsável pelo aumento da velocidade da reação, sendo de grande importância a acessibilidade dos reagentes a estes elementos para que possa

ocorrer a reação. No catalisador industrial de reforma do gás natural é utilizado o níquel, pois é suficientemente ativo e mais atrativo economicamente. Outros metais como o cobalto, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio são mais ativos que o níquel, porém o preço destes metais inviabiliza comercialmente o uso em escala industrial (ROSTRUP e NIELSEN, 1984). O catalisador é fabricado de maneira que possua a máxima área superficial ativa disponível para os reagentes, de maneira que seja otimizada a quantidade de níquel.

Suporte - tem como objetivo servir de base para o elemento ativo (níquel) que será disperso na superfície. O suporte é normalmente composto de material cerâmico refratário suficientemente poroso para que os reagentes tenham facilmente acesso às zonas ativas (cristais de níquel). Normalmente é utilizado como suporte a alfa-alumina (αAl_2O_3) . O suporte também evita a sinterização do níquel, pois atua como barreira de separação entre os sítios ativos. A porosidade do suporte fará com que aumente a área superficial onde estão localizados os cristais de níquel, com conseqüente aumento de área ativa.

Promotor - São componentes que adicionados em pequenas quantidades ao catalisador concedem maior seletividade e estabilidade. O potássio é o promotor utilizado no catalisador de reforma (TWIGG, 1989), com o objetivo de aumentar a taxa da reação no sentido de remoção do carbono da superfície do catalisador.

2.2.2. Método de preparação do catalisador de reforma

O método utilizado industrialmente na fabricação do catalisador de reforma é a impregnação (TWIGG, 1989), que consiste na dispersão do elemento ativo níquel sobre um suporte (um dos mais usados é a alumina). Normalmente, o suporte é imerso em solução contendo o níquel e o promotor, sofrendo em seguida, um processo controlado de secagem e calcinação. O método de preparação por impregnação produz catalisadores com boa resistência mecânica.

A figura 7 mostra tipos de catalisadores industriais de reforma a vapor. Este é o formato final do *pellet* para carregamento nos tubos do reformador primário.

Figura 7: Catalisadores industriais de reforma a vapor (MATTHEY, 2003 ; TOPSOE, 2001)

2.2.3. Propriedades requeridas do catalisador

O objetivo do catalisador de reforma é "extrair" a máxima quantidade de hidrogênio contido na água e no hidrocarboneto utilizados como matérias-primas. Para a elaboração comercial de catalisadores de reforma, vários requisitos são necessários (TWIGG, 1989):

1. *Seletividade* é a propriedade que tem como objetivo minimizar a formação de produtos indesejáveis. No caso do Reformador Primário seria a formação de carbono a principal reação indesejável, devendo também o catalisador ser resistente a venenos.

2. *Estabilidade térmica* é a propriedade que está diretamente ligada à capacidade do catalisador em manter sua atividade ao longo da campanha, que tem duração de 3 a 5 anos, em virtude da severidade de temperatura e pressão de operação que são em torno de 800°C e 35 kg/cm^{2}g, além das condições de partidas e paradas de emergência, onde o catalisador é submetido a condições extremas de operação.

3. *Resistência mecânica* do catalisador está relacionada com a degradação física do suporte deste catalisador ao longo da campanha, pois é o suporte que dará a resistência mecânica e a forma geométrica, proporcionando o ponto ótimo de menor perda de carga, ainda que com boa resistência mecânica. Durante uma campanha operacional, o catalisador sofrerá diversas ciclagens térmicas, partidas, paradas, aquecimentos e resfriamentos bruscos, superaquecimento e molhamento. Quanto menor for a degradação física do pellet, menor será a perda de carga, pois não haverá diminuição dos espaços vazios em virtude da quebra do pellet. A presença de tubos rubros está relacionada com o estado de degradação física do catalisador, pois quanto maior a perda de carga nos tubos, menor será a vazão que irá passar neste tubo. Considerando que a carga térmica está distribuída

uniformemente haverá presença do tubo rubro caso a diferença de perda de carga seja maior que 10% (normal é menor que 5%), portanto será necessária a redução de carga térmica na região.

2.3. Mecanismo de desativação e degradação do catalisador

Uma campanha operacional normal para o catalisador do reformador primário utilizado em plantas industriais de amônia, metanol ou geração de hidrogênio tem duração de 3 a 5 anos. Cada fabricante de catalisador projeta e fabrica seus catalisadores levando em consideração a existência de taxas normais de perda de desempenho ao longo da vida útil. Durante a aquisição do inventário do catalisador industrial do reformador primário, é comum a solicitação de propostas técnicas comerciais aos diversos fabricantes. A finalidade é escolher a melhor proposta técnica e comercial. Um dos itens desta proposta é o desempenho esperado do catalisador ao longo de sua vida útil.

A tabela 2 é referente à proposta de um dos fabricantes de catalisador para uma planta de amônia com capacidade de produção de 1250 toneladas/dia, cujo reformador opera com gás natural e o inventário de catalisador é de 22 m^3.

A carga proposta deve obedecer a seguinte composição dos tipos de catalisador para cada tubo: 20% do tipo A, 30% do tipo B e 50% do tipo C. o desempenho esperado para a carga é mostrada no quadro 2, onde pode ser visto que no início da operação, o catalisador opera com uma atividade que promove um afastamento do equilíbrio de 2,5^{o}C, enquanto que com 60 meses de operação, o afastamento é de 9,5^{o}C. Conseqüentemente, para manter o mesmo %CH_4 na saída do reformador, será necessário aumentar a temperatura do processo, fazendo com que a temperatura de parede do tubo passe de 856°C (início da campanha) para 867°C (com 60 meses de operação).

É mostrado na literatura dos fabricantes de catalisadores que os problemas mais comuns que afetam o desempenho do catalisador do reformador primário são: envenenamento, formação de carbono, sinterização e quebra do catalisador.

Os dados apresentados na tabela 2 são relativos ao desempenho esperado do inventário fornecido por um dos principais fabricantes de catalisadores. É considerada uma taxa de agressividade normal, ou seja, em que não ocorreram acidentes durante a operação, como envenenamento do catalisador, superaquecimento do leito de catalisador e procedimentos

operacionais inadequados que levem à quebra do catalisador. Tais acidentes irão reduzir sua vida útil, fazendo com que ela seja bem menor que os 60 meses previstos pelo fabricante.

Temperatura de entrada (ºC)	460		
Relação Vapor/Carbono (mol/mol)	3,0		
Pressão de Saída (kg / cm^2g)	34		
SIMULAÇÃO	Início de campanha	Após 36 meses	Após 60 meses
Temperatura de saída (ºC)	810	813	818
Afastamento do equilíbrio (ºC)	2,5	4,5	9,5
Temperatura de parede do tubo (°C)			
0(% tubo)	623	627	632
25(% tubo)	805	822	842
50(% tubo)	832	838	856
75(% tubo)	852	857	866
100(% tubo)	856	858	865
Máxima temperatura de parede tubo °C	856	858	867
Perda de carga (kg / cm^2g)	0,98	1,23	1,45
Composição de saída (% v, seco)			
H_2	67,89	67,88	67,86
CO	10,51	10,54	10,63
CO_2	9,78	9,75	9,68
CH_4 (fixo para simulação)	11,00	11,00	11,00
outros	0,82	0,82	0,82

Tabela 2: Desempenho esperado ao longo da campanha para o catalisador do reformador primário de uma Planta de Amônia

2.3.1. Formação de carbono

A deposição de carbono é uma das principais causas de desativação e danos ao catalisador do reformador primário e pode ocorrer conforme as seguintes reações (MALUF E ASSAF, 2002):

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	Reação de Boudourard	(4)
$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	Craqueamento térmico	(5)
$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	Reação de redução do CO	(6)
$CnH_{2n+2} \rightarrow nC + (n+1)H_2$	Craqueamento térmico	(7)

Existem 3 tipos de coque (carbono) que podem ser formado nas reações de reforma do metano. O coque polimérico é proveniente da decomposição térmica do metano, enquanto que os tipos filamentosos e grafíticos são formados na superfície do catalisador, pois é necessária a presença dos sítios metálicos (GUO *et al*, 2007). A deposição de coque sobre o catalisador irá provocar perda de atividade, pois os reagentes não terão acesso aos sítios ativos localizados na superfície (estarão encapsulados) e também nos localizados em micros e mesoporos que estarão obstruídos. O coque do tipo filamentoso é o mais grave, podendo causar danos severos ao catalisador. Uma formação de coque filamentoso nos poros do catalisador irá quebrar os *pellets* e provocar obstrução do leito catalítico(BARTHOLOMEW, 2001). A figura 8 ilustra o processo de formação do carbono filamentoso durante o processo de reforma de hidrocarbonetos (SEHESTED, 2006).

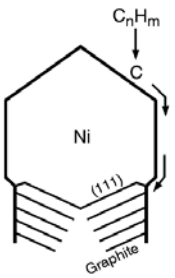


Figura 8: ilustração da formação de carbono filamentoso no catalisador de níquel (SEHESTED, 2006).

A formação de carbono é um problema relacionado com a seletividade das reações (LARSEN , 1999). O catalisador deverá ser capaz de aumentar a taxa reação de reforma, mas

não a de formação de carbono. Uma das formas de mensurar o potencial das condições para acontecer uma reação é através do cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG). De uma maneira geral, se as condições do processo levam a um valor negativo, isto significa que a reação será favorecida termodinamicamente e, contrariamente, se ΔG é positivo a reação não será favorecida. Para que ocorra a reação de formação de carbono, o ΔG deverá ser sempre baixo ou negativo. Portanto, as condições de processo que favoreçam valores baixos ou negativos de ΔG devem ser evitadas para as referidas reações.

A figura 9 mostra a variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para as reações que ocorrem no reformador primário (LARSEN , 1999). Podem ser observados que as reações de desidrogenação (reação 5) do metano serão favorecidas por temperaturas acima de 700K (427°C) . A reação de formação do carbono através das reações 4 e 6 acontece em uma maior faixa de temperaturas — em torno de 300K (25°C) chegando até 1000K (727°C). A equação (8) que calcula a variação de energia de Gibbs com a temperatura para a reação de craqueamento térmico do metano (VILLACAMPA et al. , 2003):

$$\Delta G\ (J/mol) = 89658{,}88 - 102.27T - 0{,}00428T^{2} - 2499358{,}99/T \qquad (8)$$

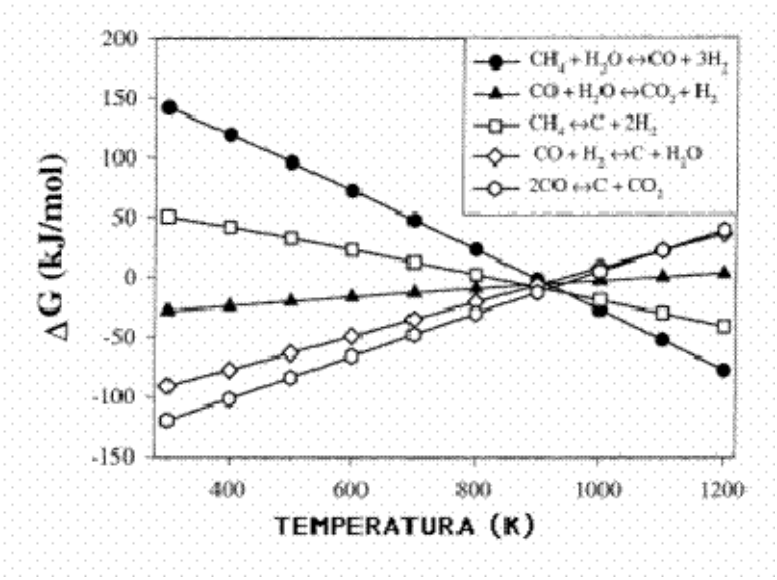


Figura 9: Variação da energia livre de Gibbs com a temperatura para as reações que ocorrem no reformador primário. (LARSEN , 1999)

BOROWIECKI *et al.* (2002) realizaram experimentos para determinar a temperatura de início para formação de coque em catalisadores de níquel-alumina, na proporção de

70/30% , promovidos com diferentes teores de molibdênio. O hidrocarboneto utilizado foi o n-butano (C_4H_{10}) na pressão atmosférica e para as relações molares vapor/carbono (H_2O:C) de 0,4/0,8/1,1 . A figura 10 mostra que quanto maior a relação H_2O/C e o percentual do promotor molibdênio, maior a temperatura de início de formação de coque. O experimento comprova a importância da presença do promotor no catalisador.

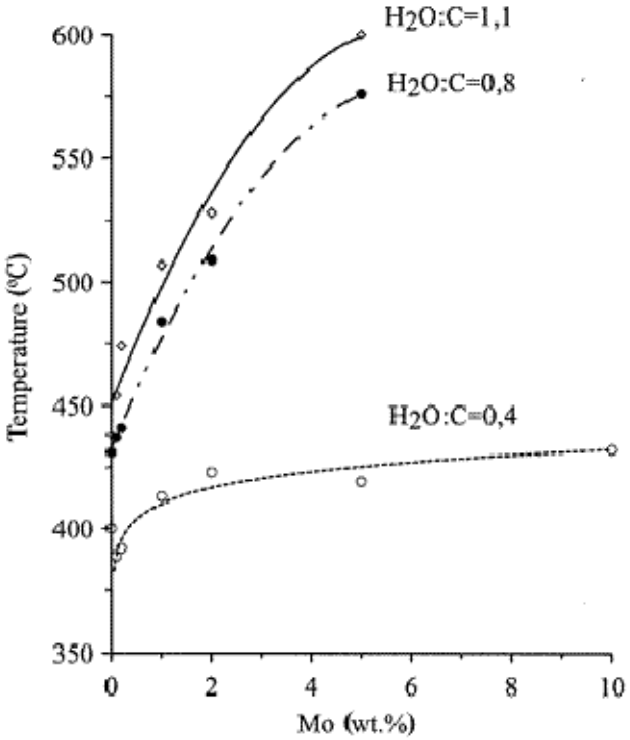


Figura 10: Temperatura de início de formação coque do C_4H_{10} no catalisador de Ni promovido com Mo (BOROWIECKI *et al.* , 2002)

A figura 11 (SUD-CHEMIE, 2006) mostra as condições de equilíbrio para deposição de carbono. Foi considerado como matéria-prima, um gás natural com alto teor de metano, a pressão, a temperatura e a relação vapor/carbono. Foram utilizadas as relações vapor/carbono de 1,2 e 1,4 para criar regiões abaixo das respectivas curvas que são propícias à formação de carbono. Pode-se observar que a faixa de temperatura para deposição de carbono com relação V/C = 1,2 é de 900-1250 ^oF (480-680 ^oC), enquanto que aumentando a relação para V/C =1,4, a faixa de temperatura para deposição de carbono no catalisador é de 1000-1150 ^oF (540-620^oC). Os reformadores industriais de gás natural trabalham normalmente com relação V/C > 3,0, portanto, em região bastante segura com relação à formação de carbono.

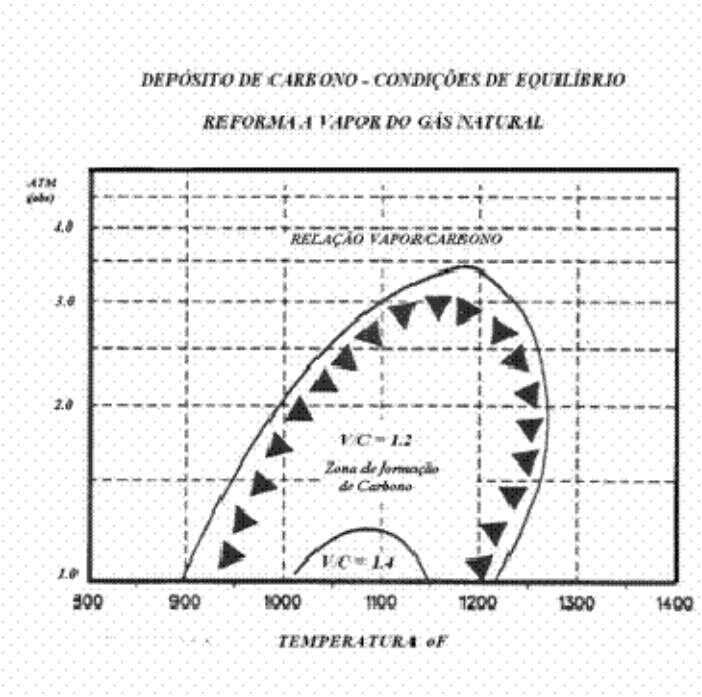


Figura 11: Condições de equilíbrio para deposição de carbono (SUD-CHEMIE, 2006)

2.3.2. Envenenamento por enxofre

O enxofre está presente nas correntes de hidrocarbonetos e são venenos para o catalisador de reforma. A presença de uma eficiente seção de purificação é fundamental para remover o enxofre presente no gás natural matéria-prima. Após a seção de purificação, os teores de S devem ser menores que 0,1 ppmv. Os compostos de enxofre serão convertidos em H_2S dentro do reformador nas condições de operação, o átomo de enxofre presente no H_2S será fortemente adsorvido pelo níquel, bloqueando os sítios ativos presentes no catalisador (SEHESTED, 2005), segundo a equação (9).

$$\text{Ni (superfície)} + H_2S \leftrightarrow \text{Ni (superfície)} \text{--}S + H_2 \qquad (9)$$

A figura 12 (TWIGG, 1989) mostra a variação da quantidade mínima necessária de S presente no gás natural matéria-prima para provocar o envenenamento do catalisador de níquel em uma determinada temperatura. Como pode ser visto, quanto menor a temperatura menor será a quantidade necessária de S para provocar o envenenamento do catalisador, pois a condição de equilíbrio S-Ni é favorecida por baixa temperatura.

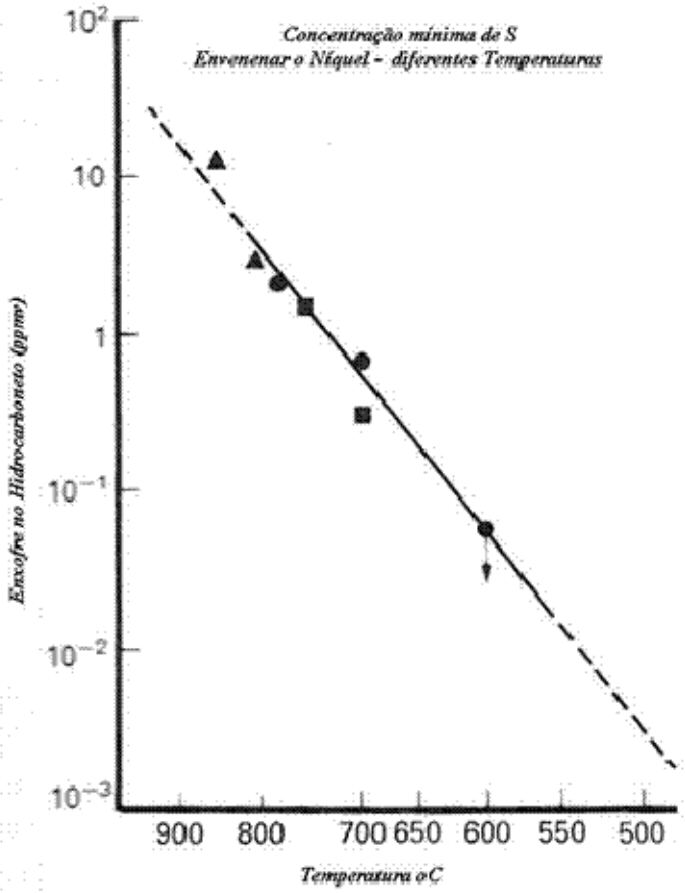


Figura 12: Concentração mínima de S para envenenar o catalisador (TWIGG, 1989)

O envenenamento por enxofre tem como efeito, a redução da atividade do catalisador, causando incremento na temperatura do tubo e no %CH_4 na saída do reformador. O enxofre é um veneno temporário para o catalisador de níquel, pois a atividade pode ser recuperada através de processo de regeneração (SUD-CHEMIE, 1996).

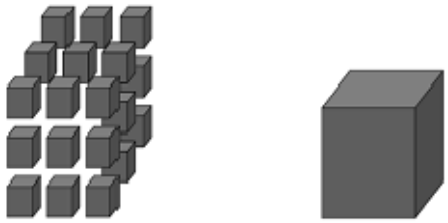
A tabela 3 mostra a relação dos efeitos do enxofre na eficiência do processo de reforma. Com o incremento de valores de enxofre no gás natural matéria-prima acima do valor normal de 0,06 ppmv já começa a haver alteração e perda de atividade do catalisador, com conseqüente aumento da temperatura de parede do tubo e do %CH_4.

ppmv de S no gás	Incremento na temp. tubo ^oC	Incremento % CH_4
0.06 (valor normal)	-	-
0.19	+2.7	+0.17
0.38	+5.5	+0.36
0.76	+13.8	+1.00
1.50	+22.2	+1.55
3.00	+31.1	+2.20

Tabela 3: Efeitos do S na temperatura do tubo e no %CH_4 (SUD-CHEMIE , 1996)

2.3.3. Sinterização

É o processo descrito na catálise heterogênea em que os cristais do elemento ativo irão se aglomerar, com conseqüente aumento do seu tamanho e redução da área superficial disponível para a reação. A figura 13 mostra uma redução de 2/3 na superfície disponível inicialmente para o contato dos reagentes. O volume de níquel é o mesmo, mas em função da aglomeração dos cristais, a superfície final disponível ficou reduzida a 1/3 da superfície original, causando redução na atividade do catalisador.



Volume 1 Volume 1

Superfície =18 Superfície =6

Figura 13: Sinterização dos cristais de níquel (MICHAELSEN, 2006)

A reação de reforma acontece na superfície dos cristais de níquel e não no interior destes. Logo, quanto maior a superfície de níquel disponível para os reagentes, mais ativo será o catalisador. Pode acontecer que um catalisador tenha um alto teor de níquel, mas apresente uma baixa atividade em virtude deste níquel não estar disperso em finos cristais na superfície do suporte. Tal fato poderá acontecer durante a elaboração do catalisador ou durante a operação, provocando a redução da área disponível para o contato dos reagentes.

A sinterização do níquel no catalisador de reforma a vapor irá influenciar outras três características do catalisador: o limite para formação de coque, a capacidade de envenenamento por enxofre e a atividade do catalisador. Todas essas características serão afetadas negativamente pelo tamanho das partículas de níquel (SEHESTED, 2005).

Os parâmetros mais importantes para sinterização são o tempo, a temperatura e a atmosfera sobre o catalisador, principalmente a pressão parcial do vapor d'água (SEHESTED *et al.* 2004; SEHESTED et al. 2000 e SEHESTED *et al.* 2006). O incremento da temperatura tem forte influência na aceleração da sinterização, bem como a presença de água.

Tipicamente são considerados 3 tipos de mecanismo de sinterização (SEHESTED *et al.* 2006):

a) Os cristais de níquel migram sobre o suporte e em seguida coalescem com outros metais nanoagrupados;

b) Migração através do suporte de átomos emitidos de um *cristalito* e que são capturados por outro *cristalito*.

c) Transporte na fase vapor de partículas, em temperaturas extremas.

A sinterização do catalisador Ni/Al_2O_3 (9,5% Ni sobre Al_2O_3 preparado por impregnação) foi estudada por SEHESTED *et al*. (2004) em temperaturas de 500 a 825^oC, na pressão total de 1 kg/cm^2g e na mistura 1:1 H_2:H_2O. Os resultados apresentados na tabela 4 mostram que houve o decréscimo, tanto da área referente às partículas de níquel (Ni) quanto da própria área total do suporte (BET). A tabela 4 mostra, também, que após 50h, a 825^oC, a área superficial total é reduzida para 65% da área inicial e a área ativa de níquel é reduzida para 27% da área inicial.

Tempo (h)	Temperatura (^oC)	BET (m^2/g)	Ni (m^2/g)
0	650	130	6,79
2	650	124	6,16
5	650	120	6,00
10	650	126	5,53
25	650	110	5,08
50	650	105	4,43
100	650	101	3,87
50	500	122	6,47
50	575	113	5,30
50	750	95,8	2,34
50	825	84,8	1,84

Tabela 4: Área de níquel e área total após a sinterização Ni/Al_2O_3 9,5% Ni sobre Al_2O_3 preparado por impregnação - (SEHESTED *et al.* , 2004)

2.3.4. Degradação física do catalisador

Segundo COTTON e BROADHURST (2004), as principais causas de quebra de catalisador são o excessivo número de paradas e partidas, defeito de fabricação do catalisador, molhamento do catalisador e perda de carga inicial muito alta. O excessivo número de paradas e partidas provoca a contração e dilatação térmica dos tubos, além de resfriamento rápido durante paradas. A movimentação do catalisador somente ocorrerá na parte do topo, que poderá se movimentar absorvendo o movimento de contração, enquanto que as demais partes repassarão o movimento de contração do tubo para o catalisador que irá fraturar, levando ao aumento e perda de carga nos tubos do reformador.

O molhamento do catalisador normalmente ocorre durante partidas ou paradas. Durante tais etapas, é importante purga e drenagens dos tubos, bem como seguir corretamente os procedimentos operacionais. O molhamento do catalisador quente irá provocar um choque térmico que fragilizará o *pellet*, podendo levar à sua quebra. O aquecimento do reformador em taxas altas faz com que haja vaporização brusca no interior do *pellet*, se o mesmo estiver molhado, provocando a fragilização.

A perda de carga inicial muito alta está relacionada com procedimento de carregamento do catalisador no tubo, pois indica que houve excesso de compactação com conseqüente redução da possibilidade de movimentação do catalisador, levando a fraturas do *pellet* durante as contrações provenientes das variações térmicas nas paradas e partidas do reformador.

2.3.5. Fatores operacionais que influenciam nos mecanismos de desativação e degradação do catalisador

O desempenho e a vida útil do catalisador estarão próximas ou afastadas da condição esperada ou simulada pelo fabricante, conforme forem distanciadas ou não, das diversas orientações e cuidados operacionais dos fabricantes dos catalisadores e projetista da unidade. A literatura dos fabricantes de catalisadores e projetistas indica que os principais problemas operacionais ocorrem em partidas e paradas do reformador devido às variáveis de processo fora da faixa de controle, falhas na atuação do sistema de segurança e proteção do reformador e na maneira como é realizado o carregamento do catalisador nos tubos do reformador.

2.3.5.1. Condições de partidas e paradas do reformador

As orientações para as partidas e paradas do reformador primário são particularidades de cada projetista. Em regra geral, para o processo de partida, quanto mais lento for o acendimento da fornalha, menor será a taxa de aquecimento e o *stress* para os equipamentos e catalisadores, mas será maior o consumo de combustível. Normalmente, é recomendada uma taxa de aquecimento de 50°C/h, que é considerada uma taxa segura tanto para os equipamentos quanto para a otimização do consumo energético.

O início do processo de aquecimento poderá ser realizado na presença de nitrogênio ou não, dependendo do projetista. O importante é que antes da introdução de vapor (temperatura em +/– 350°C), a temperatura no reformador esteja acima do ponto de condensação do vapor d`água. Durante esta fase, deverá ser realizada a drenagem contínua do sistema para evitar a presença de líquido no catalisador.

A uniformidade do aquecimento dos tubos na zona de radiação é fundamental, pois no caso de pontos frios, poderá haver a condensação do vapor e no caso de pontos quentes, poderá ocorrer danos aos tubos e ao catalisador devido à vaporização brusca da água nos poros do catalisador com conseqüente quebra. Uma das formas seguras e eficientes é padronizar o acendimento através da elaboração de procedimento específico. Deve ser elaborado um mapa para padronizar o acendimento dos queimadores, bem como a seqüência de acendimento destes. A idéia é sempre acender a fornalha obedecendo à mesma seqüência de queimadores, minimizando os erros operacionais. Normalmente, o mapa padrão de acendimento é elaborado com orientação do projetista, do fabricante do queimador e da experiência operacional dos técnicos da unidade.

Como regra geral, primeiramente deve-se acender todos os pilotos e em seguida iniciar o acendimento dos queimadores principais. Os valores de pressão deverão ser próximos do mínimo permitido pelo queimador, pois permite acender o maior número de queimadores, garantindo a uniformidade de temperatura.

Apesar da atuação do sistema de instrumentação durante a fase de partida, é fundamental a checagem visual da aparência dos tubos para evitar incidência de chamas, que irão superaquecer localmente os tubos, podendo danificar os tubos e catalisador; e uniformização da carga térmica ao longo da fornalha, evitando a formação de zonas frias e zonas quentes.

O catalisador de níquel é normalmente fornecido na forma oxidada (NiO). Portanto, para que o mesmo se torne ativo (Ni), é necessário realizar a redução do catalisador que poderá ser realizada na presença de vapor d'água com hidrogênio, amônia, metanol ou gás natural. A forma mais comum de redução é com gás natural (MATTHEY, 2003). O processo de redução consiste na operação do reformador por algumas horas (+/- 8h) na relação molar de Vapor/Carbono de 7:1 e na temperatura de 750°C na saída do reformador. O gás natural deve ser introduzido lentamente, pois o catalisador ainda está na forma oxidado, portanto não está preparado para operar com a relação normal de vapor carbono (V/C=3,0 valor típico), havendo risco de formação de coque. Nesta fase, o hidrogênio responsável pelo início da

redução é proveniente do craqueamento dos hidrocarbonetos, considerando que o catalisador ainda está na forma oxidada (inativa). Durante a redução, haverá o aumento progressivo da área ativa dos catalisadores e a concentração de CH_4 tenderá a cair e estabilizar. A aparência dos tubos no início da redução são manchados, como mostra a figura 14. Na parte inferior dos tubos, como a temperatura é maior, ocorrerá mais facilmente o craqueamento do CH_4, com conseqüente geração de H_2 e redução do catalisador. O catalisador reduzido irá favorecer a reação de reforma, uniformizando e baixando a temperatura da parte inferior dos tubos.

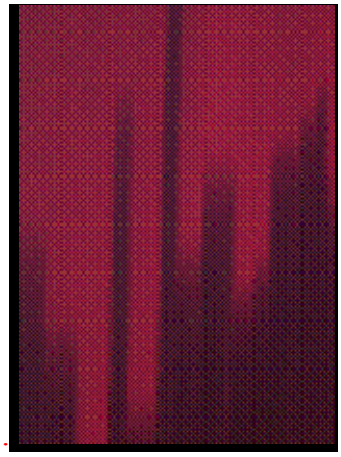


Figura 14: Aparência dos tubos no início da redução.

A redução do catalisador da parte superior dos tubos é mais lenta em virtude da menor temperatura, mas com aproximadamente 8h, a parte superior e inferior estarão uniformes como mostra a figura 15.

Figura 15: Aparência dos tubos no final da redução do catalisador.

A parada do reformador primário é uma das etapas que mais geram *stress,* tanto nos equipamentos quanto no catalisador. É recomendada a redução uniforme da carga térmica a uma taxa de 100°C/h para que seja evitada a formação de zonas muito frias, que podem

promover a condensação de vapor no catalisador e de zonas quentes que também pode danificar o catalisador (MATTHEY, 2003).

Durante a fase de parada, após a remoção do gás natural matéria-prima ocorrerá a re-oxidação lenta do catalisador (SUD-CHEMIE, 2006), pois houve o contato do níquel com vapor em temperaturas superiores a 560°C. É mostrada a equação (10) a reação de re-oxidação do níquel.

$$Ni + H_2O \leftrightarrow NiO + H_2 \qquad (10)$$

A figura 16 mostra a relação entre a pressão parcial do vapor d'água com a pressão parcial do hidrogênio e a temperatura para que aconteça a re-oxidação do níquel (SUD-CHEMIE, 2006). Quanto maior a pressão parcial do vapor d'água que ocorre durante o processo de remoção do gás natural, menor será a temperatura necessária para a re-oxidação.

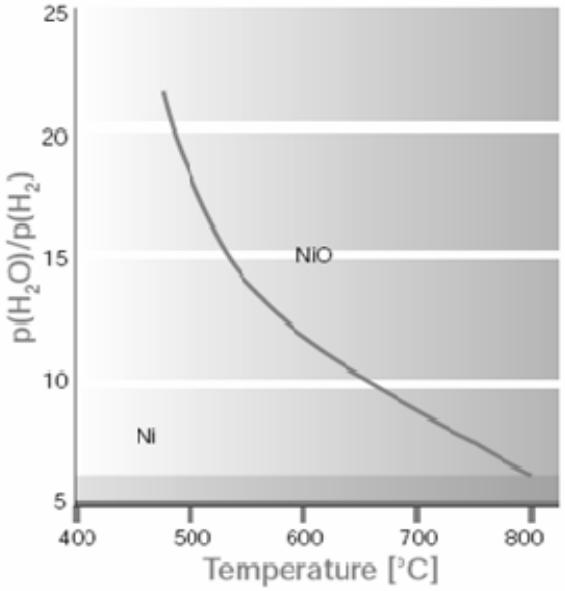


Figura 16: Pressão parcial do vapor para re-oxidação do níquel (SUD-CHEMIE , 2006)

Para cada nova partida do reformador primário, será necessária a re-redução do catalisador, que é um processo similar à redução inicial só que com menor duração. Caso a re-redução não seja realizada, a carga de catalisador correrá risco de formação de coque, pois grande parte do catalisador ainda estará na forma oxidada.

Durante o processo de passagem de vapor, o catalisador será re-oxidado lentamente. Importante que seja evitada a formação de espinélio que é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4, onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente **(**Heck *et al*, 2005 **),** em nosso caso A e B são os cátions Ni e Al, respectivamente. Esta formação é praticamente irreversível nas condições de operação, sendo a forma não ativa do catalisador.

A formação de espinélio ocorre durante a passagem de vapor em temperaturas acima de 750°C e por um período maior que 10 horas. A formação de espinélio é representada pela equação (11) (SUD-CHEMIE, 2006).

$$NiO + \alpha\text{-}Al_2O_3 \leftrightarrow NiAl_2O_4 \qquad (11)$$

A figura 17 (SUD-CHEMIE, 2006) mostra que abaixo de 550°C, o níquel que está na forma reduzida não será oxidado pelo vapor, sendo necessário para oxidação temperaturas superiores a 550°C. Cuidados adicionais devem ser tomados com temperaturas do catalisador acima de 750 °C por tempo maior que 10 horas, pois como mostra a figura 17, pode ocorrer a formação de espinélio. Como no processo industrial não é possível a medição de temperatura em todos os tubos, será necessária inspeção visual freqüente, ajuste de queimadores para evitar incidência de chama nos tubos, de forma que sejam evitadas temperaturas acima de 750°C durante a fase de passagem de vapor. Tal situação deverá ser evitada em paradas, partidas ou regeneração do catalisador.

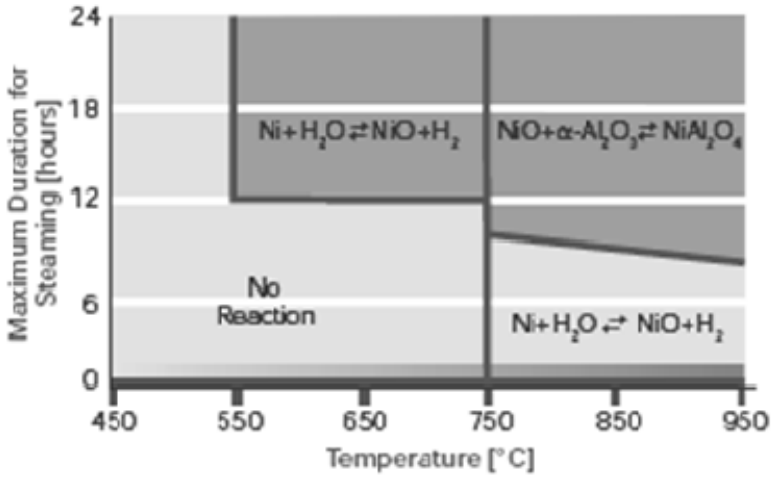


Figura 17: Condições para formação de espinélio com passagem de vapor (SUD-CHEMIE, 2006)

É comum ocorrer o molhamento do catalisador em processos de partidas, paradas ou emergência. Este é um fato que requer bastante atenção por causar risco de danos ao catalisador, visto que quando o mesmo é submetido a choque térmico, como por exemplo o catalisador já está em temperatura acima de 500°C e por alguma razão ocorre o molhamento por condensado de vapor ou água proveniente de outros pontos. O choque térmico fragiliza a estrutura física do catalisador e provoca a quebra dos *pellets*. As drenagens do sistema durante o processo de partida são de fundamental importância para evitar danos ao catalisador. Outra forma de molhamento é a condensação do vapor durante as paradas. No caso de molhamento do catalisador, será necessário garantir a secagem deste (consultar o fabricante do catalisador), antes de seguir com o procedimento normal de aquecimento, pois poderá haver vaporização brusca da água nos poros do catalisador com conseqüente quebra do *pellet*.

2.3.5.2. Carregamento do catalisador nos tubos do reformador

O carregamento do catalisador nos tubos do reformador primário é uma importante tarefa. Deve ser buscada a uniformidade do carregamento com relação ao volume de catalisador, dos tipos de catalisador e da altura do catalisador a ser carregado. A uniformidade do carregamento irá resultar em uniformidade de ΔP e conseqüentemente uniformidade de vazão e de temperatura nos tubos. Devido à importância da uniformidade no carregamento dos tubos do reformador primário, várias empresas são especializadas nesse tipo de procedimento que garante maior precisão e uniformidade. Os mais conhecidos são os métodos *Unidense, SpiraLoad e Softload*. De maneira geral, tais métodos irão garantir uma maior repetibilidade, pois o catalisador irá ser amortecido e distribuído da mesma maneira ao longo do tubo, garantindo perda de carga semelhante entre tubos (variações menores que 5%, tipicamente este valor é de 3%). O carregamento tradicional, realizado através de *socks*, tem diversas etapas que dependem da ação manual, fato que prejudica a repetibilidade e uniformidade, podendo causar excessiva compactação e danificar o catalisador ou pouca compactação que irá deixar espaços vazios, que por sua vez, quando em operação, irão ficar rubros, reduzindo a vida útil do tubo.

A Figura 18 (COTTON e BROADHURST, 2004) mostra a distribuição irregular de temperatura entre os tubos quando o carregamento do catalisador nos tubos é realizado através de socks (método de carregamento obsoleto).

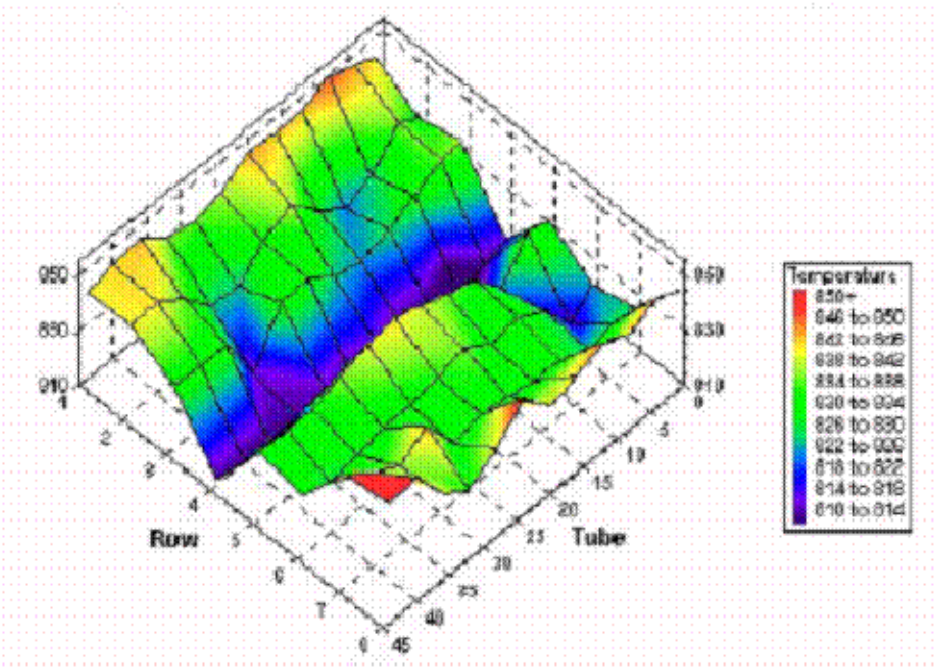


Figura 18: Distribuição de temperatura entre os tubos quando o carregamento do catalisador nos tubos é realizado através do método socks. (COTTON e BROADHURST, 2004)

A figura 19 (COTTON e BROADHURST, 2004) mostra a regularidade de distribuição de temperatura entre os tubos quando o carregamento do catalisador nos tubos é realizado através do método *Unidense* (método moderno de carregamento de tubos).

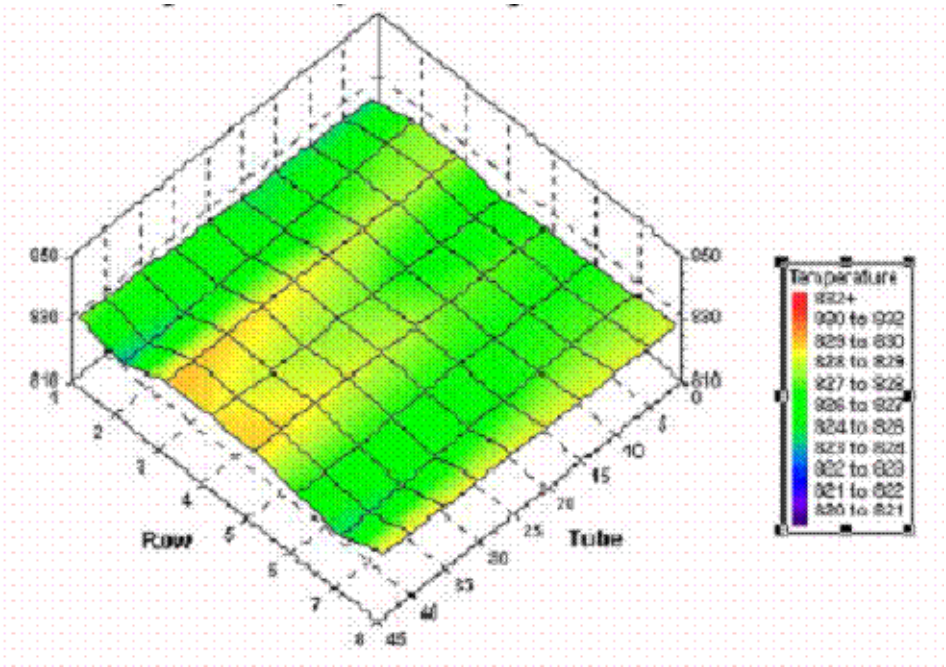


Figura 19: Distribuição regular de temperatura dos tubos com carregamento *Unidense*

2.3.5.3. Variáveis de processo

O reformador primário é um equipamento que trabalha em condições severas de temperatura e pressão. A temperatura na ordem de 800°C e a pressão de 35kgf/cm^{2}g são utilizadas para maximizar a eficiência e tornar o processo mais econômico. A tabela 5 mostra as principais variáveis a serem monitoradas, a freqüência e a importância deste monitoramento (MATTHEY, 2006).

Seção	Parâmetro	Freqüência	Importância
Purificação	1) Análise de S e H_2S Entrada e Saída do dessulfurizador 2)Medição de ΔP no leito de catalisador	1) Semanal a mensal 2) Mensal	1) Verificar se há escape de enxofre no leito de ZnO pois S é veneno para o catalisador do Reformador Primário 2) Aumento de ΔP pode ser devido craqueamento de hidrocarbonetos ou carreamento de líquido.
Reformador Primário	1) Análise do $\%CH_4$ na Saída 2) Medição de Temperatura de parede dos tubos (com pirômetro) 3) Inspeção da aparência da chama dos queimadores, tubos e caixa de radiação. 4) Medição de ΔP nos tubos com catalisador.	1) Semanal a mensal 2) Diário 3) Diário 4) Mensal	1) Acompanhar a desativação do catalisador em relação as condições de equilíbrio. 2) Ter certeza que a temperatura de parede de tubo está abaixo da temperatura de projeto, para evitar a redução da vida de tubo e conseqüente falhas. 3) Checar incidência de chama nos tubos (evitar redução da vida útil dos tubos), temperaturas de paredes não uniformes (evitar zonas muitos frias e zonas quentes), checar danos aos refratários dos túneis. 4) Acompanhar possíveis danos (quebra ou deposição de carbono) no catalisador, especialmente após partidas, paradas e emergências, o incremento de ΔP

			irá limitar a produção.
	5) Verificar se há alta temperatura na zona de convecção	5) Diário	5) Carga térmica excessiva nos queimadores ou pós-combustão na zona de convecção (ajustar carga térmica e excesso de ar)
	6) Análise do $\%O_2$ na Chaminé	6) Diário	6) Os valores devem estar na faixa de 1,5-1,8%; valores maiores indicam entrada indevida de ar ou vazamento no pré-aquecedor de ar de combustão, causando ineficiência.

Tabela 5: Principais variáveis a serem monitoradas (MATTHEY, 2006).

O reformador primário, além do sistema de controle das variáveis operacionais, possui também o sistema de segurança que tem como objetivo proteger equipamentos e pessoas. Para proteção do catalisador é comum o uso de sistema que bloqueia o gás natural matéria-prima quando a relação molar vapor/gás chega a um valor mínimo (valor típico 2,5). A função desse sistema é atuar quando por alguma razão, o processo sai do controle operacional, evitando a formação de coque sobre o catalisador. Periodicamente, esse sistema deverá ser verificado quanto à atuação e calibração.

2.3.5.4. Ilustrações de problemas operacionais

A figura 20 mostra a aparência dos tubos do reformador primário quando ocorre a deposição de carbono. COTTON e BROADHURST (2004) relatam as possíveis causas para formação de carbono:

- Operação da planta em baixas relações vapor/carbono (esta condição ocorre tipicamente em paradas, partidas ou situações de emergência);
- A composição do gás natural material-prima apresenta hidrocarbonetos mais pesados que o sistema catalítico projetado é capaz suportar;

- Queda na atividade catalítica, fazendo com que a taxa de formação de carbono seja maior que a da gaseificação;
- Presença de hidrocarbonetos nos tubos com catalisador devido à purga ineficiente;
- Arraste de hidrocarbonetos líquidos para o reformador primário devido a falhas no sistema de drenagem dos pontos baixos;
- Presença de hidrocarboneto nos tubos, apesar da perda completa da vazão de vapor d'água. Isso pode acontecer devido à passagem em válvulas ou falha no sistema de intertravamento e segurança.

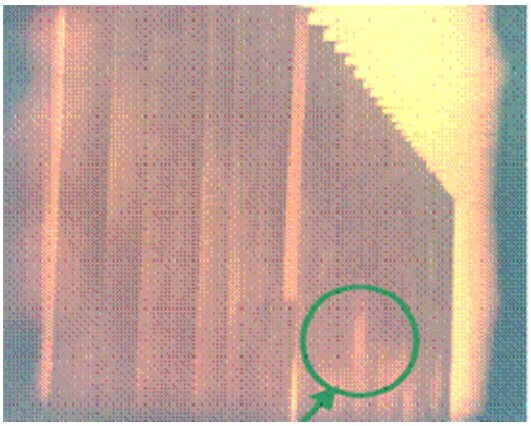


Figura 20: Tubos do reformador com presença de coque no catalisador (COTTON e BROADHURST, 2004)

A figura 21 (COTTON e BROADHURST ,2004) mostra o catalisador que foi quebrado durante a fase de partida. Inadvertidamente, o reformador teve a parte inferior molhada e durante o processo de aquecimento, a água que estava no interior dos poros do catalisador vaporizou, com conseqüente expansão brusca, levando à fragilização e quebra do *pellet* e aumento de perda de carga.

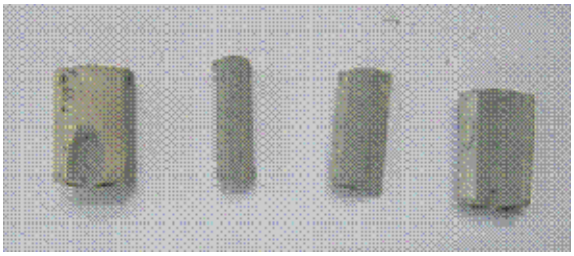


Figura 21: Catalisador quebrado por vaporização da água (COTTON e BROADHURST, 2004)

A figura 22 (COTTON e BROADHURST, 2004) mostra o empenamento dos tubos causado por aquecimento diferenciado em um dos lados, provocando tensões de dilatação diferenciadas e arqueamento.

Figura 22: Reformador com tubos empenados (COTTON e BROADHURST, 2004)

Na figura 23 é mostrado o catalisador que foi descarregado em várias cores, tal fato é indício de superaquecimento durante o período de operação (COTTON e BROADHURST, 2004). A coloração azulada do catalisador é característica da formação de espinélio (aluminato de níquel) (SALAGRE *et al.*, 1996).

Figura 23: Catalisadores descarregados em várias cores, característica da formação de espinélio (COTTON e BROADHURST, 2004)

A figura 24 mostra (COTTON e BROADHURST, 2004) a completa destruição dos tubos da fornalha, devido à excessiva carga térmica durante o processo de partida.

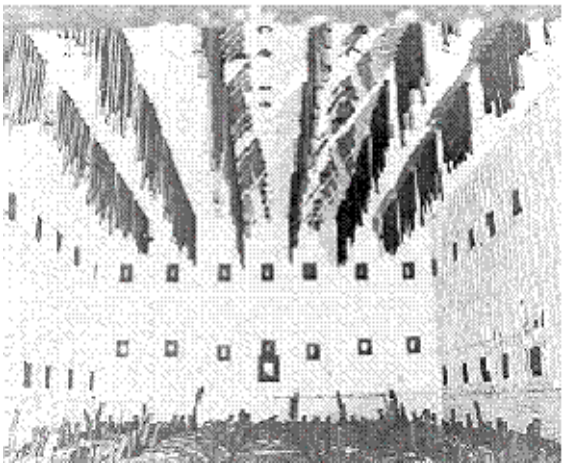


Figura 24: Completa destruição dos tubos da fornalha (COTTON e BROADHURST, 2004)

A figura 25 (COTTON e BROADHURST, 2004) mostra a distribuição irregular dos gases de combustão, causando superaquecimento localizado dos tubos na região inferior e próxima da saída dos gases de combustão da zona de radiação.

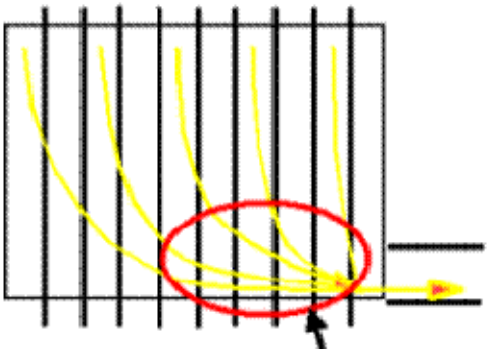


Figura 25: Distribuição irregular dos gases de combustão(COTTON e BROADHURST ,2004)

A figura 26 mostra (COTTON e BROADHURST, 2004) uma visão interna da zona de radiação onde está ocorrendo o superaquecimento localizado dos tubos e do catalisador devido à incidência da chama proveniente do queimador.

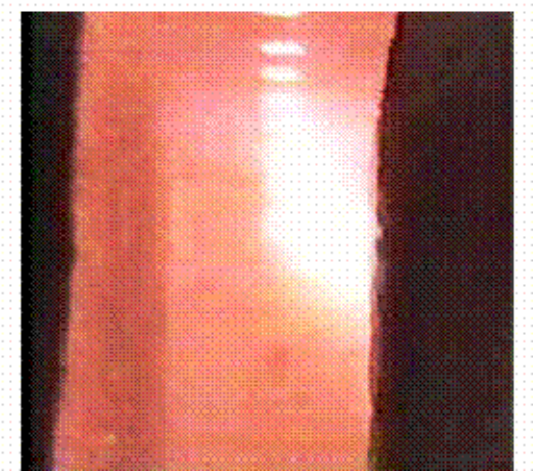


Figura 26: Superaquecimento localizado dos tubos e catalisador (COTTON e BROADHURST ,2004)

A figura 27 mostra os danos causados aos tubos do reformador (ROGERS, 2006). Durante processo de partida ocorreu o arraste de água na introdução de vapor, o líquido foi vaporizado bruscamente quando entrou em contato com o tubo e o catalisador quente, provocando ondas de choque capazes de danificar os tubos do reformador.

Figura 27: Tubos danificados por vaporização brusca da água (ROGERS, 2006)

A figura 28 (MICHAELSEN, 2006) mostra a localização dos problemas por região do tubo. Do topo até 2m é a região onde ocorrerá o aparecimento de manchas por enxofre; de 2 a 4,5m é a zona de deposição de carbono e o aparecimento das faixas quentes (*Hot Band*). A linha vermelha é a temperatura de parede do tubo e a azul é a temperatura do gás dentro do tubo; a região de sinterização ocorre de 5 a 10m do topo do tubo.

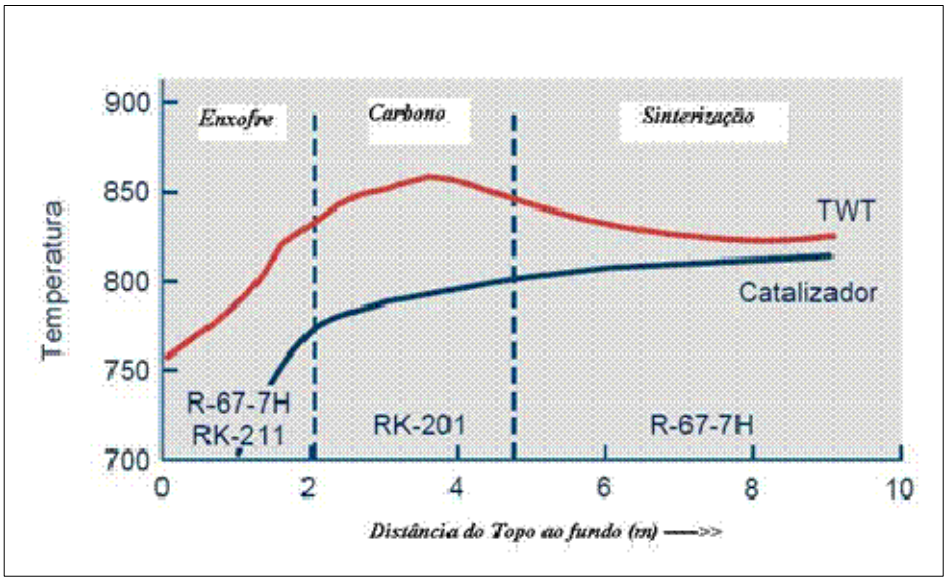


Figura 28: Localização dos problemas por região do tubo do reformador com queima de topo (MICHAELSEN, 2006)

Capítulo 3

3. Materiais e métodos

Os testes e caracterizações foram realizados nos seguintes locais:

a) Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez De Mello (CENPES) da Petrobras- teste de formação de coque, teste de regeneração, teste de formação de espinélio e as seguintes caracterizações : determinação do teor de carbono, determinação da resistência mecânica a compressão radial, RTP (redução térmica programada), fluorescência de raio X (FRX) .
b) Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) – Captura de imagens através de microscopia ótica, testes de choques térmicos ,vaporizações bruscas e.

3.1. Catalisadores utilizados

Foram utilizados três tipos de catalisadores de níquel comercializados mundialmente para uso industrial na reforma a vapor do gás natural e nafta. O catalisador do tipo A é usado na reforma a vapor de nafta. Os tipos B e C são utilizados na reforma a vapor do gás natural.

Existe muita similaridade no tocante às propriedades dos três tipos de catalisadores, embora sejam aplicados em condições diferentes de operação. Em unidades que operam com gás natural, mas eventualmente ocorre a presença de hidrocarbonetos de líquidos, é recomendável que parte do catalisador seja para nafta. A composição típica da carga de catalisador para reformadores industriais é : 20% do tipo A no topo do tubo; 30% do tipo B no meio e na parte inferior do tubo 50% do tipo C.

A tabela 6 mostra algumas propriedades típicas dos catalisadores utilizados, onde pode ser comprovado a similaridade no tocante: a forma cilíndrica, densidade, teor de níquel. Porém podem ser observados diferentes teores de K_2O entre os mesmos, cuja função é de minimizar a formação de coque sobre o catalisador.

	Tipo do Catalisador		
	A	B	C
Forma	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Densidade (kg/l)	1,05	0,9	1,1
Composição. (peso %)			
NiO	23	18	17
K_2O	7	1.6	0
Suporte	Balanço	Balanço	Balanço

Tabela 6: Propriedades típicas dos catalisadores utilizados

3.2. Preparação das amostras de catalisadores

Todos os testes foram realizados com amostras virgens dos catalisadores e em condições operacionais semelhantes às do reformador primário industrial.

3.2.1. Teste para determinar a influência de sucessivos molhamentos e vaporizações bruscas na força de esmagamento

O teste tem como finalidade determinar a influência na força necessária ao esmagamento quando os *pellets* são submetidos a sucessivas vaporizações bruscas de água e choques térmicos. O teste consiste em simular várias condições de partidas e paradas do reformador primário, onde ocorreram diversos molhamentos e vaporizações bruscas.

Cinco *pellets* de catalisador de cada tipo A, B e C foram selecionados, sendo em seguida imersos em água por 10 min. com a finalidade de garantir a sua penetração no interior dos poros. Os *pellets* molhados foram colocados no forno mufla a 300 ^{o}C. Neste momento ocorrerá a vaporização brusca da água que está no interior dos poros, permanecendo nesta temperatura por 15 minutos; os *pellets* quentes foram retirados da mulfa e imediatamente imersos bruscamente em água a 20 ^{o}C, permanecendo por 10 minutos. Os *pellets* encharcados retornam para o forno mufla a 300 ^{o}C. Esta seqüência foi repetida por 5 vezes. Os mesmos testes foram realizados também nas temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800 ^{o}C.

Após os testes foram registradas as imagens da superfície dos catalisadores através do microscópio metalográfico trinocular com capacidade de ampliação de 80x, modelo TNMO7YPL da OPTON.

Os catalisadores testados foram etiquetados e enviados para a medição da força necessária ao esmagamento no Laboratório do CENPES, utilizando-se metodologia padrão ASTM (2007).

3.2.2. Teste para verificação de formação de espinélio

O teste consiste em simular a condição do catalisador no estado reduzido e o reformador primário estando somente com vapor de água. O objetivo é verificar condições de formação de espinélio com a exposição dos catalisadores ao fluxo contínuo de vapor de água em altas temperaturas por várias horas (SUD-CHEMIE, 2006). Foram testados separadamente os catalisadores A, B e C. Foi utilizada para a caracterização a técnica de RTP na presença de vapor de água (redução a úmido na relação molar H_2/H_2O de 10,8), pois é a mais próxima possível da condição de redução do catalisador na indústria (Bittencourt *et al*, 2007).

O método 1 consistiu na redução a úmido dos catalisadores virgens no equipamento Micromeritics AutoChem II. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. A redução dos catalisadores foi realizada sob fluxo de 10% de H_2 em argônio passado através de saturador contendo água mantida a 50°C, fluxo de 30 mL/min e elevação de temperatura de 100°C até 1000°C, na taxa de 10°C/min, sendo obtida a curva característica de redução dos catalisadores virgens (RTP). Após a redução as amostras foram descartadas.

O método 2 consistiu na redução a úmido dos catalisadores virgens no equipamento Micromeritics AutoChem II. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg. A 1ª redução dos catalisadores foi realizada sob fluxo de 10% de H_2 em argônio passado através de saturador contendo água mantida a 50°C, fluxo de 30 mL/min e elevação de temperatura de 100°C até 650°C, na taxa de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. As amostras reduzidas foram oxidadas com fluxo de 40 mL/min de argônio através de saturador contendo água mantida a 50°C, a temperatura de oxidação foi controlada em 800°C por 18 horas. Após a oxidação com vapor, as amostras foram reduzidas pela 2ª vez sob fluxo de 10% de H_2 em argônio, passando através de saturador contendo água mantida a 50°C, fluxo de 30 mL/min e elevação de temperatura de 100°C até 1000°C na taxa de 10°C/min., sendo obtida a 2ª curva característica de redução(RTP) após oxidação a 800°C. Para o catalisador do tipo C foi

realizado um teste adicional em uma nova amostra utilizando o método 2, mas para este caso, a temperatura de oxidação foi controlada em 650°C e mantida as demais condições. Sendo obtida a 3ª curva característica de redução (RTP) após oxidação a 650°C. Em todos eles, o consumo de H_2 foi monitorado através de detector de condutividade térmica (TCD).

3.2.3. Teste para verificação de formação de carbono e regeneração

3.2.3.1. Descrição dos equipamentos e preparação das amostras

A figura 29 mostra os principais equipamentos e fluxos da unidade piloto utilizada nos testes. Foi utilizado um reator tubular em aço inox 304 de leito fixo, isotérmico (ϕint. = 1" e L= 1,5m). O controle de temperatura é realizado automaticamente através de 3 termopares localizados em diferentes zonas do leito catalítico. O controlador da temperatura envia sinais de 4-20 mA para módulos de potência que por conseguinte regulam a tensão nas resistências que envolvem externamente a parede do reator, mantendo-o na temperatura desejada.

Como matéria-prima foi utilizado o gás natural veicular com composição molar de: CH_4 = 95,56% / C_2H_6 = 2,53% / C_3H_8 = 0,52% / H_2 = 0,08% / N_2 = 0,88% / CO_2 = 0,43%. O fluxo foi controlado através da válvula controladora de fluxo mássico do fabricante Brooks Instruments, modelo 5850i. Foi utilizada água desmineralizada para geração de vapor , cuja vazão foi controlada através de bomba pistão do fabricante Milton Roy, modelo Mini Pump, range 0 – 400 g/h, previamente calibrada. A água foi vaporizada através de aquecedor com controlador de temperatura (250°C).

Antes de entrar no reator tubular, o gás natural passa por leito de óxido de zinco com a finalidade de remover possível presença de enxofre.

Durante todo o teste foi utilizado o cromatógrafo a gás marca Agilent, modelo 6890, previamente calibrado para analisar os componentes de entrada e saída do reator.

O controle de pressão foi realizado através de válvula back-pressure do fabricante Grove Regulators, modelo 155, range 10 – 1000 psi, localizada na saída do reator. A vazão de gás de saída da unidade, após seu resfriamento e condensação do vapor era medida por MGU (medidor de gás úmido), utilizada para fechamento de balanço de massa.

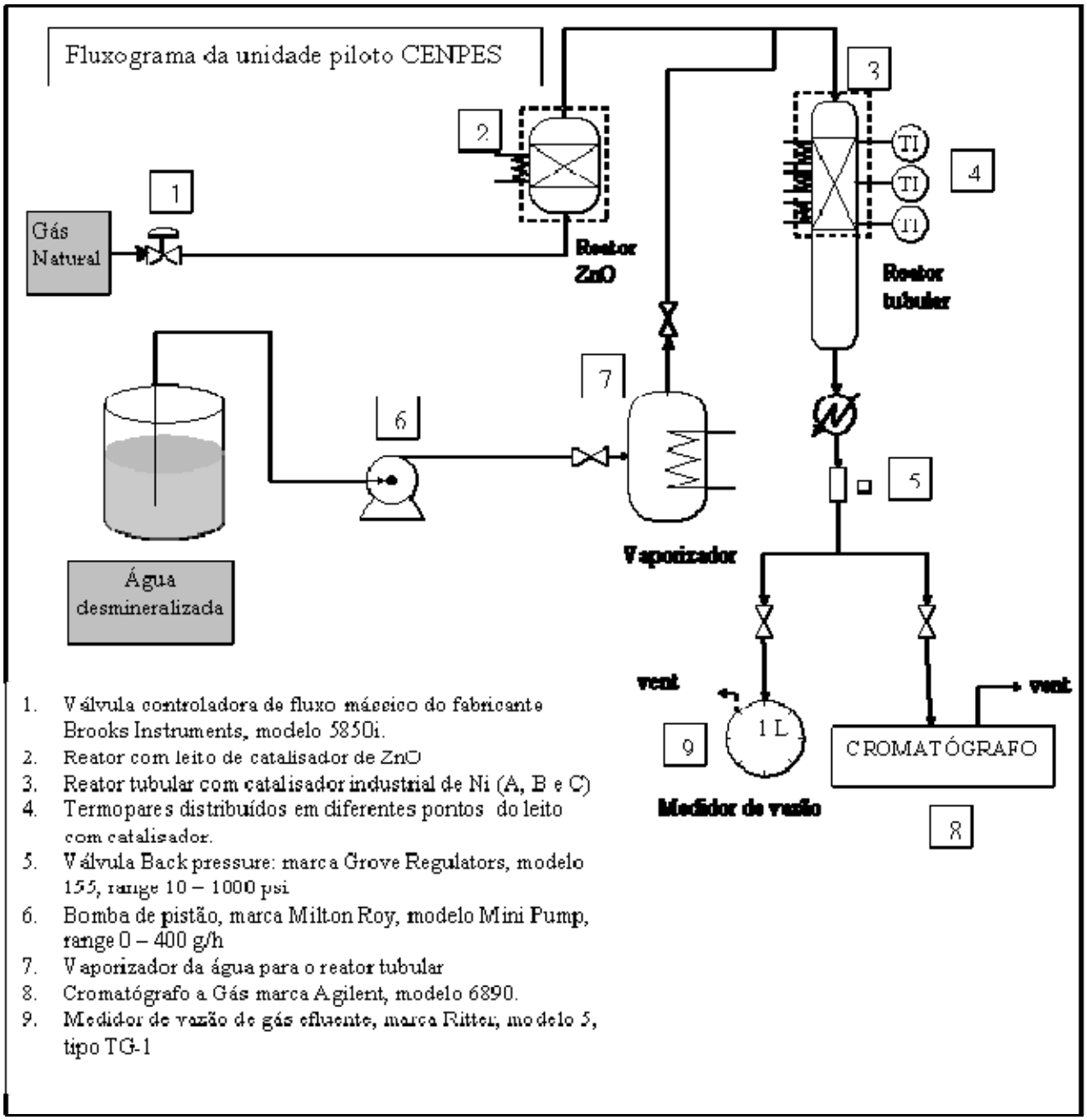


Figura 29: Equipamentos da planta piloto de teste

3.2.3.2. Descrição do teste de coqueamento

Os testes foram realizados individualmente para cada tipo de catalisador A, B e C. Inicialmente o catalisador é moído até atingir a dimensão de 0,5 -1 cm, sendo colocado no reator um volume de aproximadamente 50 mL.

Para a redução dos catalisadores B e C, foi utilizado gás natural dessulfurizado na razão molar H_2O/C de 7/1. O fluxo molar de gás natural durante a redução foi de 2,5 gmol/h e 17,9 gmol/h de vapor de H_2O, na temperatura de 600°C e pressão de 10 kg/cm^{2}g, por 4 horas.

O catalisador do tipo A foi reduzido com H_2 na razão molar H_2O/H_2 de 7/1, pois não foi possível reduzir apenas com gás natural e vapor de água. O fluxo molar de hidrogênio foi de 2,5 gmol/h e 17,9 gmol/h de vapor de água, na temperatura de 600°C e pressão de 10 kg/cm^{2}g, durante 4 horas.

Conforme MATTHEY (2003), os principais métodos de redução dos catalisadores industriais são: hidrogênio com vapor de água, gás natural com vapor de água e mistura de hidrogênio com hidrocarbonetos e vapor de água, os quais asseguram similares estados de redução do Ni, garantindo desempenhos idênticos dos catalisadores

Após a redução do catalisador, inicia-se o teste de coqueamento na relação molar H_2O/C de 0,5/1, permanecendo por 4h. O fluxo molar de gás natural durante a redução foi de 2,5 gmol/h e 1,27 gmol/h H_2O, na temperatura 650°C e pressão de 10 kg/cm^{2}g durante 4 horas. No final do teste é cortado o fluxo de gás natural e vapor, sendo o catalisador resfriado com fluxo contínuo de N_2. O reator é aberto e o catalisador descarregado enviado para caracterização.

3.2.3.3. Descrição do teste de regeneração dos catalisadores

Os testes foram realizados para cada tipo de catalisador e na mesma unidade onde foram realizados os testes de coqueamento. Inicialmente é colocado no reator tubular aproximadamente 25 mL do catalisador previamente coqueado e a ser regenerado. A regeneração dos catalisadores (A, B e C) foi feita somente com vapor de água e tem como finalidade remover o coque depositado nos catalisadores submetidos a formação de coque com razão molar H_2O/C em 0,5 .O teste consiste em realizar a regeneração ou remoção de

coque em condição similar às de regeneração dos catalisadores em reformadores industriais, onde após algum descontrole operacional ocorreu formação de coque. O fluxo de vapor de água foi de 17,9 gmol/h na temperatura de 750°C e pressão de 10 kg/Cm^{2}g, durante 4 horas.

No final do teste é cortado o fluxo de vapor, sendo o catalisador resfriado com fluxo contínuo de N_2. O reator é aberto e o catalisador descarregado é enviado para caracterização.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Caracterização física

Para determinação da resistência mecânica dos *pellets*, foi utilizado o ensaio de resistência à compressão radial. O método consiste na aplicação de força no *pellet* posicionado entre duas placas paralelas, até que o *pellet* seja esmagado. Neste momento, a força necessária ao esmagamento é registrada. O aparelho utilizado foi o do fabricante Instron modelo 4202.

Foram realizadas medidas para verificação da resistência mecânica das amostras dos catalisadores industriais A, B e C virgens, catalisadores industriais A, B e C descarregados após uma campanha operacional de 3 anos em reformador primário de uma planta de Produção de Amônia e catalisadores após simulação em laboratório das condições operacionais de vaporização brusca e choque térmico.

3.3.2. Caracterização química

A caracterização química dos catalisadores tem como objetivo determinar o percentual de metais presentes nos catalisadores. A análise foi realizada através da fluorescência de raio X (FRX) no aparelho de fabricação da Panalytical de modelo Magix Pro. A análise foi realizada em vácuo, na temperatura ambiente e no comprimento de onda de 0,61 Å emitido por tubo de ródio.

O teor de carbono foi obtido através da técnica LECO, que consiste na combustão do carbono, seguido de leitura por infravermelho no aparelho CS200 de fabricação da LECO Instrument.

As medidas de RTP (redução a temperatura programada) foram realizadas com o equipamento Micromeritics AutoChem II sob fluxo de 10% de H_2 em argônio , fluxo de 40

mL/min e elevação de temperatura de 100°C até 1000°C na taxa de 10°C/min e pressão ambiente, a fim de avaliar o número de compostos redutíveis e o grau de redução das amostras. A massa de catalisador utilizada foi de 100 mg.

Capítulo 4

4. Resultados e discussões

4.1. Resistência à compressão radial dos pellets – Teste de molhamento e vaporização

A figura 30 mostra os resultados dos testes de resistência a força de compressão radial dos *pellets* dos catalisadores industriais virgens dos tipos A, B e C e após uma campanha operacional de 3 anos.

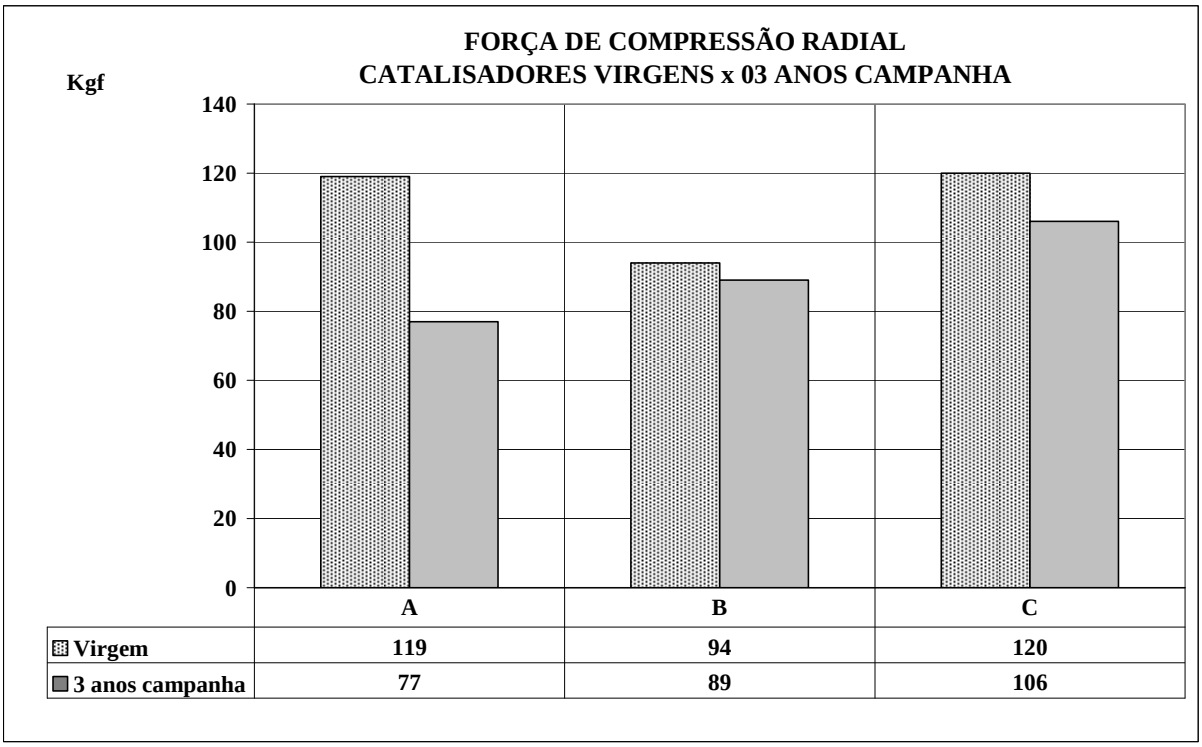


Figura 30: Força de compressão radial dos catalisadores industriais virgens e após uma campanha operacional de 3 anos em reformador primário.

Nota-se que todos os catalisadores após a campanha operacional apresentaram redução da força de compressão radial, atribui-se as possíveis agressões ao longo da campanha, tais como : aquecimentos, resfriamentos, molhamentos, choques térmicos etc.

Proporcionalmente, a maior redução da resistência a força de compressão radial ocorreu no catalisador do tipo A. Conforme observado na figura 31 o catalisador do tipo A está localizado no topo dos tubos de catalisadores no reformador primário, que é uma zona de

temperatura mais baixa. Entretanto, está sujeito a molhamentos e choques térmicos mais freqüentes.

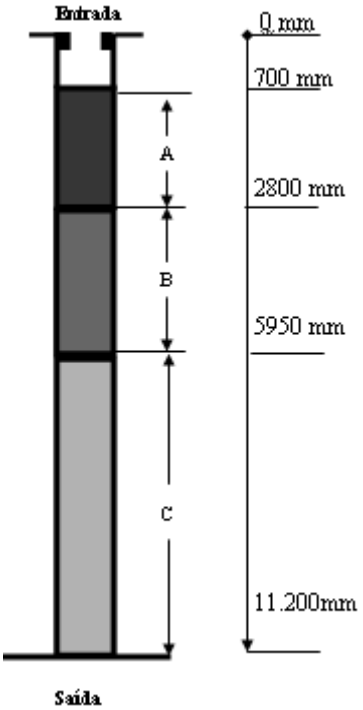


Figura 31: Disposição dos catalisadores em um tubo do reformador primário

A figura 32 apresenta os resultados dos ensaios realizados no catalisador do tipo A para verificar a variação da resistência à compressão radial dos *pellets* após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas. É observado que o catalisador do tipo A praticamente não sofrem variação de resistência à compressão radial quando submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 300°C, comparando com o catalisador virgem (figura 30). Entretanto, foi observado que ocorreu redução acentuada da resistência a compressão radial quando estes sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas ocorreram a partir de 400°C, estabiliza nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800°C em relação ao catalisador virgem. Logo, evidencia-se que há danos à estrutura física do catalisador a partir de 400°C.

O catalisador do tipo A após 3 anos de campanha apresentou comportamento similar, diminuindo a resistência mecânica de 119kgf para 77kgf.

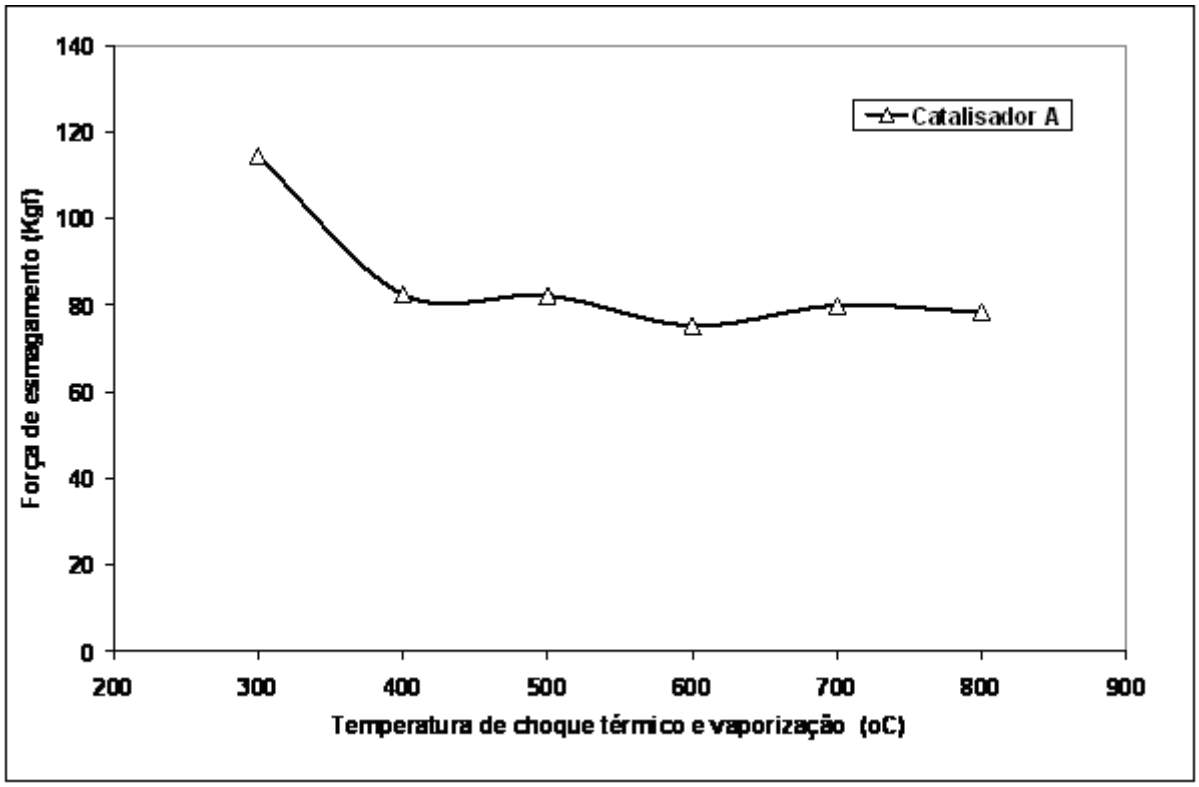


Figura 32: Variação da força de esmagamento do catalisador A após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas.

A figura 33 mostra fotos do catalisador tipo A, obtidas através do microscópio metalográfico trinocular. Nesta figura pode-se observar na foto 33a, o catalisador virgem e sem trincas, enquanto que na a foto 33b mostra o aparecimento de trincas quando os *pellets* são submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 600°C. Já na figura 33c, observa-se perda de material e grande formação de buracos na superfície do *pellet* quando são submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 800 ^{o}C

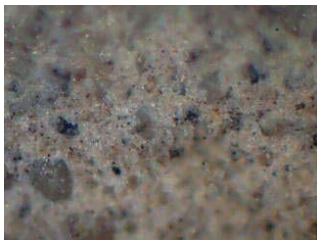
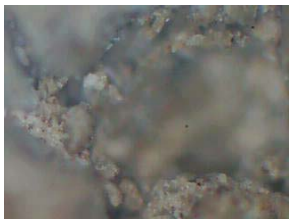
Virgem A	Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 600°C	Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 800°C
		

Figura 33: Imagem ampliada (10x) da superfície do catalisador tipo A: virgem, após sucessivos choque térmicos e vaporizações a 600 °C e 800 °C

Na figura 34 é mostrada a variação da resistência à compressão radial dos *pellets* no catalisador do tipo B. Observa-se que, praticamente, a resistência a compressão radial não sofreu variação, quando submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 300°C e 400°C (~130kgf) . Nesta figura é observado que ocorre uma redução acentuada da resistência a compressão radial em temperaturas superiores a 500°C (~80kgf), que estabiliza e é mantida reduzida nas temperaturas de 600, 700 e 800°C (~70kgf), evidenciando que há danos significativos na estrutura física do catalisador a partir de 500°C.

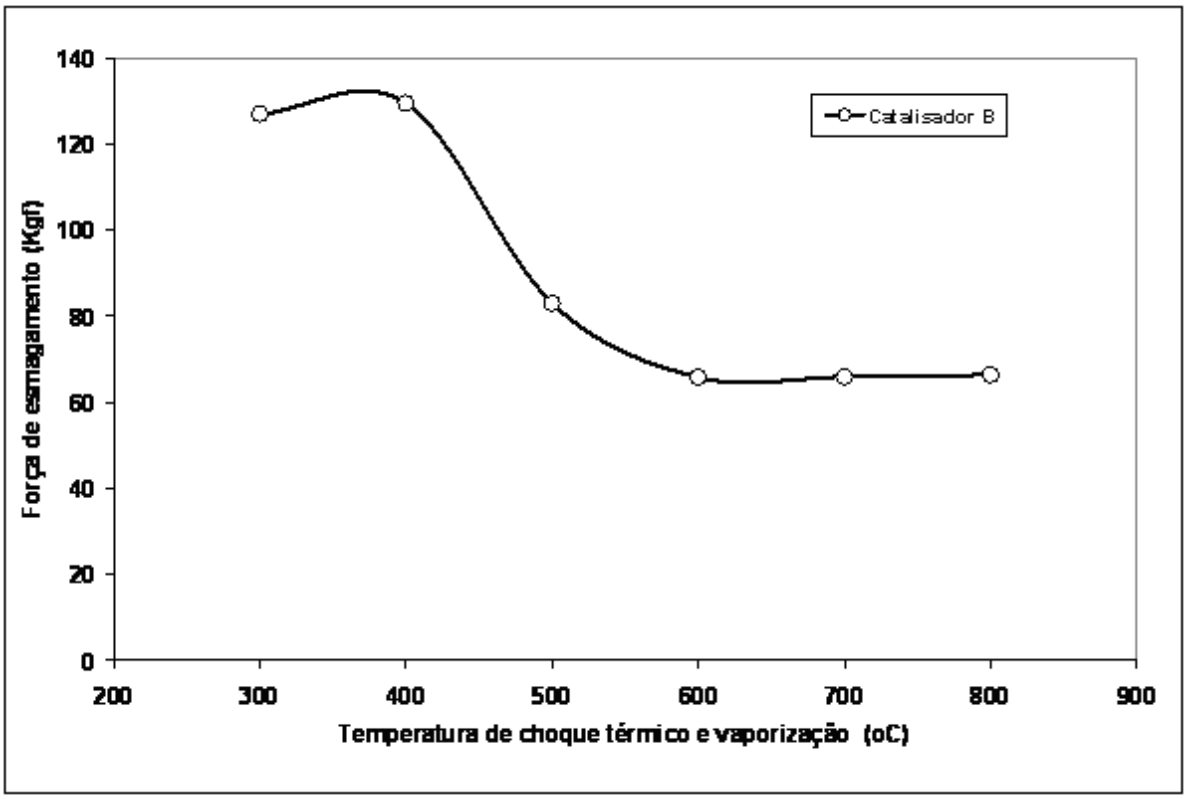


Figura 34: Variação da força de esmagamento do catalisador B após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas.

A figura 35 mostra as fotos do catalisador tipo B com microscópio óptico e ampliação de 10x da superfície do *pellet*; A primeira foto do catalisador virgem apresenta superfície normal. A segunda foto mostra que há perda de material e formação de buracos na superfície, quando os *pellets foram* submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 600°C. A terceira foto mostra formação de buracos mais profundos na superfície do *pellet* quando foram submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 800°C.

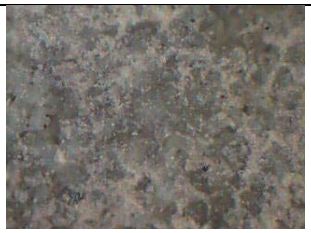
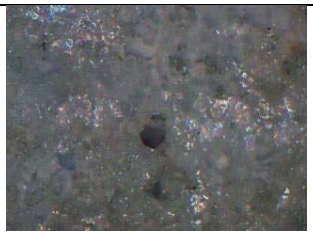
a) Virgem B	b) Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 600°C	c) Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 800°C
		

Figura 35: Imagem ampliada (10x) do catalisador do tipo B: virgem, Choque térmico e vaporização a 600°C e 800°C.

Os ensaios realizados no catalisador do tipo C são mostrados na figura 36. Observa-se que, praticamente, a resistência a compressão radial não sofreu variação, quando submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 300°C e 400°C (~130kgf) . É observado que ocorre uma redução progressiva da resistência a compressão radial nas temperaturas de 500°C e 600°C (~110kgf e ~90kgf respectivamente). Entretanto os *pellets* do tipo C não resistem a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas nas temperaturas de 700 e 800°C.

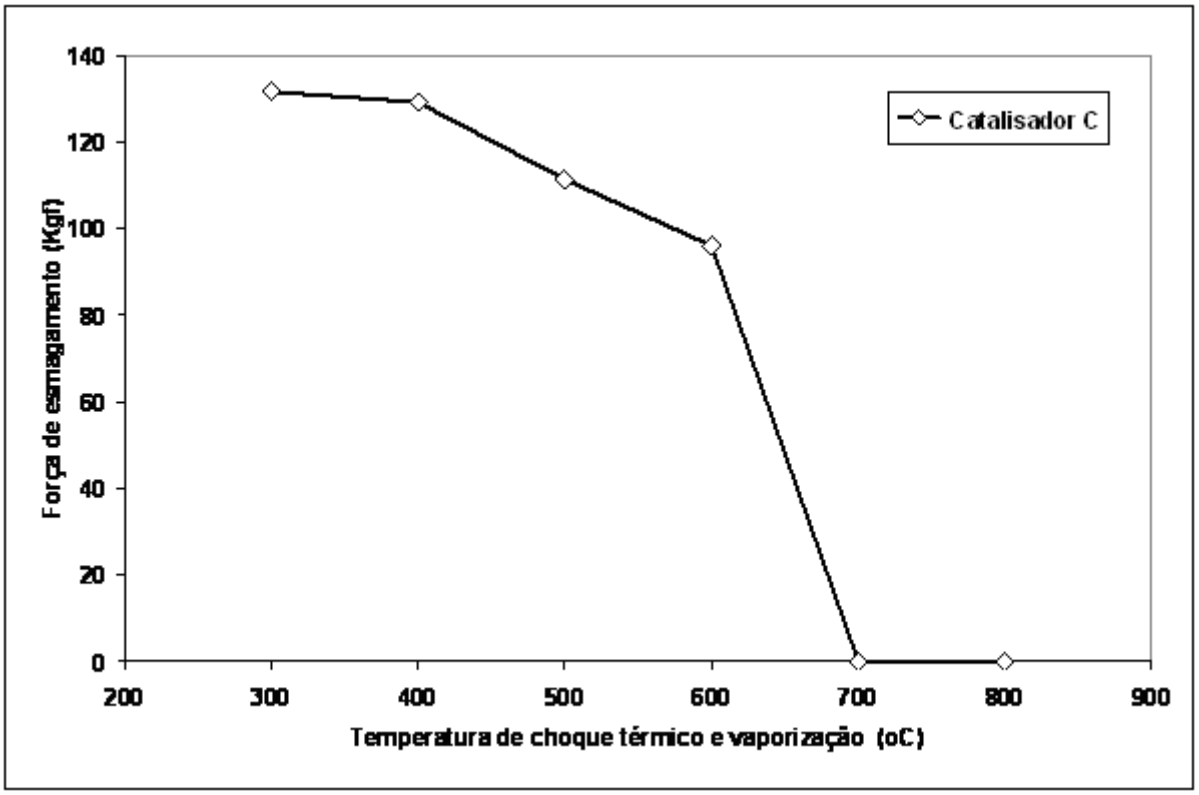


Figura 36: Variação da força de esmagamento do catalisador do tipo C após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas.

A figura 37 mostra 3 fotos do catalisador tipo C com microscópio óptico e ampliação de 10x da superfície do *pellet*: a primeira é do catalisador virgem, a segunda foto mostra que há afastamento dos grãos quando submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 600°C e a terceira mostra formações de grandes trincas na superfície quando submetidos a sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 800°C, isto é, rompimento da estrutura física do *pellet*.

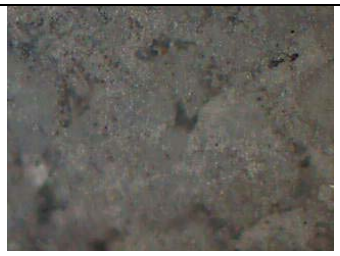
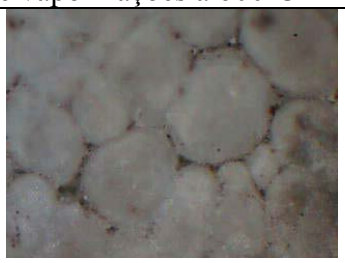
Virgem C	Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 600°C	Sucessivos choques térmicos e vaporizações a 800°C
		

Figura 37: Imagem ampliada (10x) do catalisador do tipo C: virgem, Choque térmico e vaporização a 600°C e 800°C

Todos os tipos de catalisadores se mostraram resistentes aos sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 300ºC, mostrando que praticamente não existem danos estruturais nesta temperatura. Em choques térmicos e vaporizações bruscas acima de 400ºC já ocorrem danos estruturais, pois ocorre redução na força de resistência à compressão radial. As fotos das superfícies dos catalisadores após sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas a 600 e 800ºC mostram formação de trincas e perda de material com formação de buracos na superfície dos catalisadores. Do ponto de vista industrial, o comportamento dos catalisadores A e B são mais desejáveis, pois perderam resistência mecânica mas não quebraram, enquanto que o tipo C apesar da boa resistência mecânica, os peletes romperam nas temperaturas de 700 e 800°C. Este fato irá provocar redução vazão do gás nestes tubos, pois ocorre redução da área de passagem e, conseqüentemente o aumento de resistência e aparecimento de tubos rubros (COTTON e BROADHURST, 2004).

Os casos de choques térmicos e vaporizações bruscas nos catalisadores ocorrem em situações de partidas do reformador. Durante esta fase os fabricantes de catalisadores orientam uma taxa de aquecimento de 50ºC/h distribuída uniformemente ao longo do reformador primário. Este procedimento é importante pois evitará o aquecimento excessivo e localizado, com possíveis vaporizações bruscas no caso do catalisador estar molhado. Durante a fase de introdução de vapor no reformador primário é de fundamental importância que a tubulação esteja aquecida e isenta de presença de condensado, pois caso contrário o condensado será arrastado e provocará choques térmicos, podendo provocar danos ao catalisador e em casos mais graves, danificar o próprio reformador primário (ROGERS, 2006).

4.2. Coqueamento e regeneração

4.2.1. Variação da conversão do CH_4 em diferentes relações molares H_2O/C durante o teste de coqueamento

A conversão do metano no reformador primário é uma das principais variáveis que está diretamente ligada com a atividade do catalisador. Durante o teste de coqueamento a conversão foi calculada considerando as análises cromatográficas e a diferença entre o fluxo de CH_4 no gás natural (entrada do reator) e o fluxo de CH_4 no efluente do reator, sendo esta diferença dividida pelo fluxo de CH_4 no gás natural (entrada do reator) . A figura 38 mostra a redução da conversão de metano ao longo do teste de coqueamento para os catalisadores estudados. A duração do teste de coqueamento para cada catalisador foi de 6 horas. No início do teste a relação molar H_2O/C foi de 7, sendo reduzida gradativamente (duração de 2 horas) somente a vazão de água até que a relação molar H_2O/C atingiu 0,5, permanecendo nesta condição por 4 horas.

Como pode ser visto na figura 38 , na relação molar H_2O/C de 7, temperatura de 650^oC e pressão de 10 kgf/cm^{2}g a conversão de CH_4 em todos os catalisadores foi de aproximadamente 82%. Reduziu-se somente o fluxo de H_2O (mantendo as demais variáveis constantes) e a conversão de CH_4 caiu para valores de 6% no final do teste do catalisador C (H_2O/C de 0,5), enquanto que para os catalisadores A e B a conversão foi de 15% (H_2O/C de 0,5). Atribui-se a menor conversão do catalisador C no final do teste a sua maior desativação em operação com baixas relações H_2O/C.

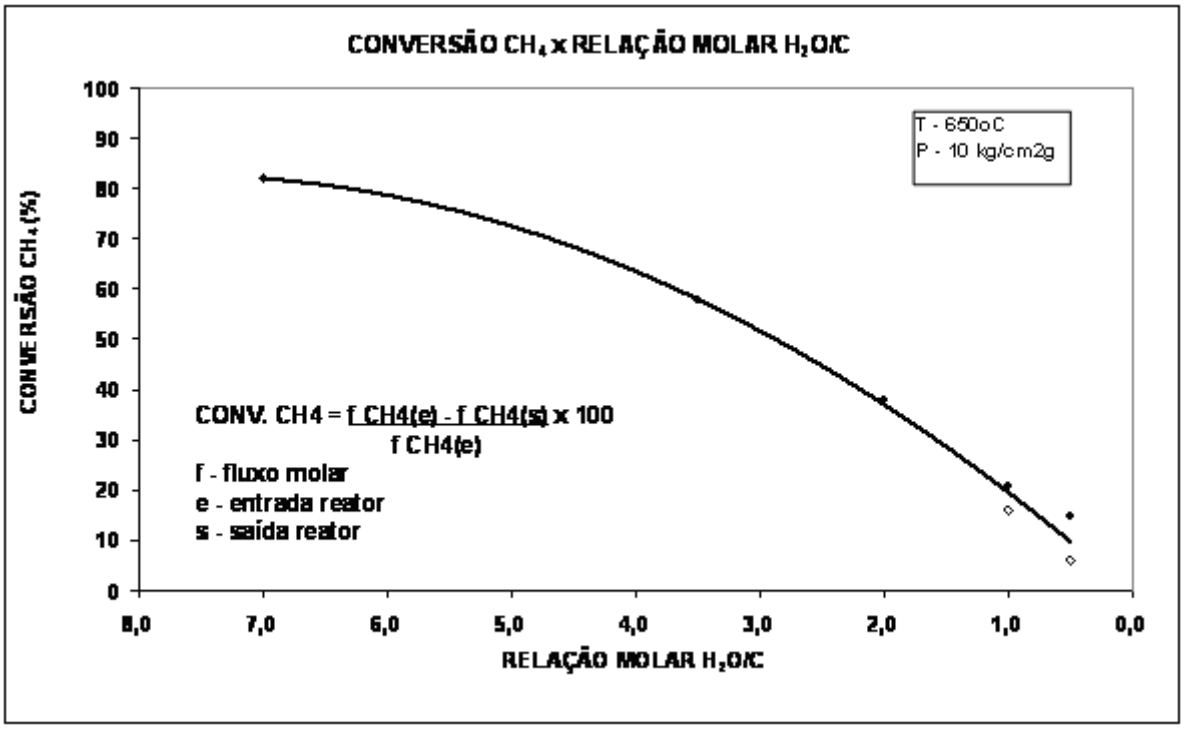


Figura 38: Variação da conversão do CH_4 ao longo do teste de coqueamento

4.2.2. Teor de carbono

Na figura 39, pode-se observar que o teor de carbono no catalisador do tipo B, após uma campanha operacional de 3 anos no reformador primário de uma Planta de Amônia apresenta valor bem acima dos catalisadores do tipo A e C (todos operaram na mesma campanha). Tal fato está relacionado com a localização do catalisador B na região do tubo onde ocorrerá maior formação de carbono durante uma campanha operacional (figura 31). Esta maior formação de coque na região ocorre em função das condições de equilíbrio dos reagentes, produtos e temperatura (figura 9).

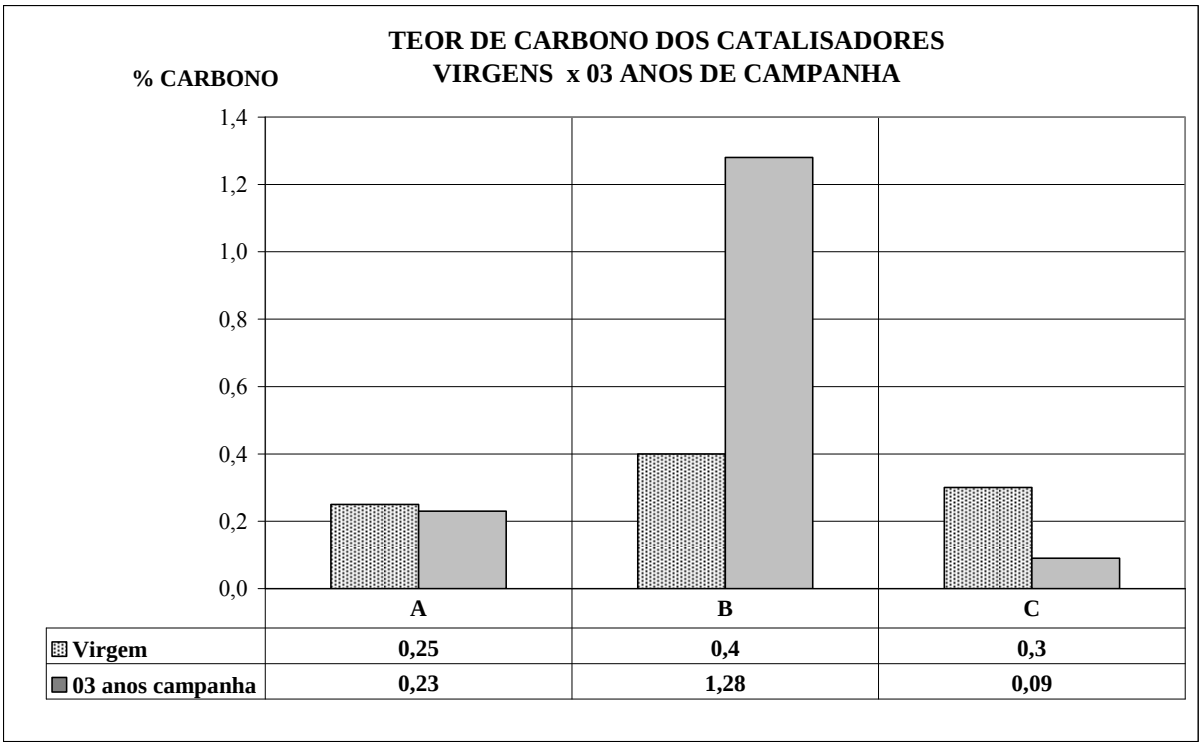


Figura 39: Teor de carbono nos catalisadores A,B e C virgens e após 03 anos de campanha

A figura 40 mostra o teor de carbono nos catalisadores industriais dos tipos A, B e C, virgens, após o teste de coqueamento na razão molar H_2O/C: 0,5/1 e regeneração com vapor de água .

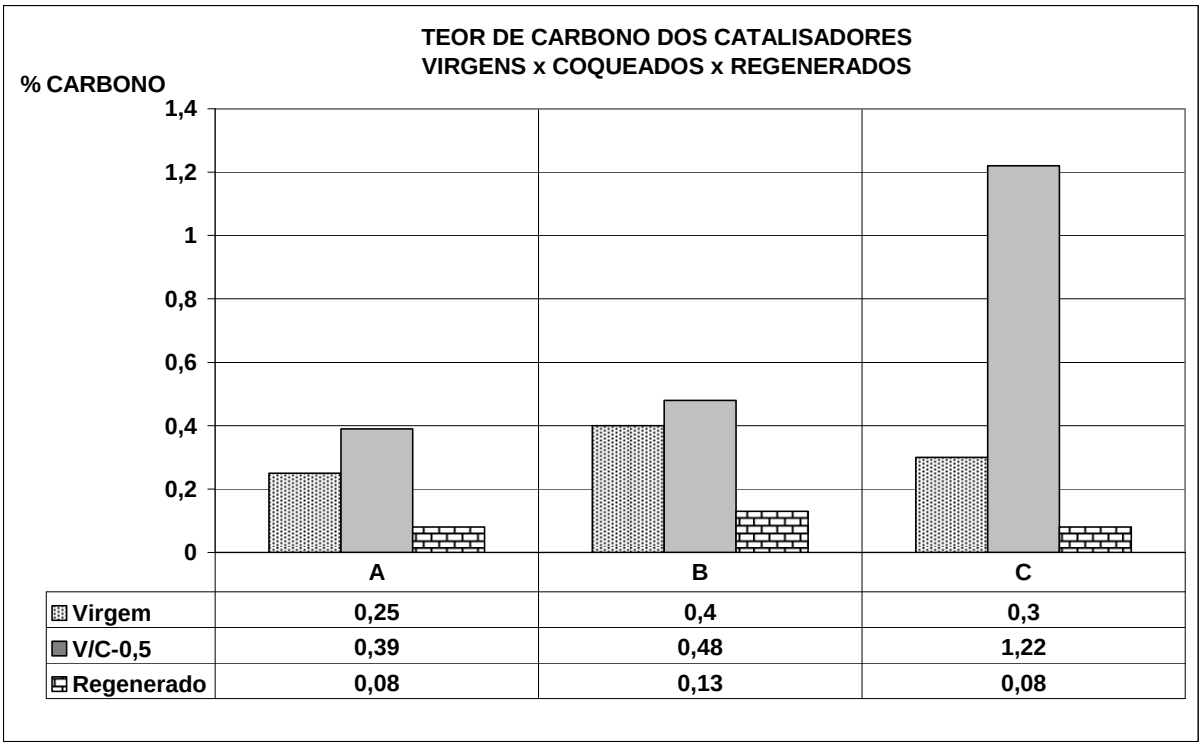


Figura 40: Teor de carbono nos catalisadores A,B e C : Virgens, coqueados e regenerados.

Os ensaios realizados na unidade piloto com os catalisadores dos tipos A, B e C para verificar o incremento do teor de carbono após o teste de coqueamento na razão molar H_2O/C: 0,5/1, mostram que houve aumento do teor de carbono para todos os tipos de catalisadores testados. Atribui-se o alto teor de carbono encontrado no catalisador C (figura 40) ao mesmo não ser promovido com potássio. Nos testes em laboratório, os catalisadores foram submetidos individualmente as mesmas condições. A razão molar H_2O/C: 0,5/1 foi escolhida de acordo com a figura 11, que evidencia as possíveis condições que favorecem a formação de carbono. Industrialmente, esta razão molar é considerada uma condição bastante agressiva e que simula uma condição de falha operacional grave.

Comparando com o catalisador C, após 03 anos de campanha o teor de carbono foi baixo em virtude do mesmo estar fora da região de formação de carbono no tubo do reformador primário conforme as figuras 9,28 e 31.

Os baixo valores para os teores de carbono encontrados após a regeneração, comprovam a eficácia do processo utilizado na remoção de coque. Atribui-se os teores de carbono encontrados nos catalisadores virgens ao método de preparação utilizado pelo fabricante.

As figuras 41 e 42 mostram os catalisadores industriais triturados e virgens do tipo B e C, após o teste do coqueamento e regeneração. Foi observada a coloração típica de formação de coque na superfície do catalisador e também na parte interior, após a regeneração. Há

remoção de coque da parte exterior e também da interior, fato que pode ser observado após a quebra dos pedaços .

Figura 41: Catalisador B virgem, após o coqueamento e regeneração

Figura 42: Catalisador C virgem, após o coqueamento e após regeneração

Os casos de operação dos catalisadores com razão molar H_2O/C:0,5 ocorrem em situações transientes, tais como mudança de composição do gás natural, falha do sistema de segurança, que normalmente só permite operar em faixas de razão molar $H_2O/C > 2,5$.

Um dos grandes problemas em se regenerar os catalisadores industriais coqueados com vapor de água é a formação de fluxo preferencial devido a uma maior presença de coque em determinados tubos. Este fato impede o fluxo e conseqüentemente o contato do vapor de água com os catalisadores. A literatura relata casos de catalisadores industriais onde a formação de coque foi tão severa, que provocou a obstrução e quebra do catalisador (LARSEN, 1999). Nestes casos a regeneração não será efetiva, sendo determinante para o tempo de campanha do catalisador. É necessária a parada do reformador e a substituição do catalisador devido ao aparecimento de tubos rubros. Portanto, o coqueamento severo é determinante no tempo de campanha dos catalisadores, pois não é possível recuperar a atividade do catalisador através da regeneração (COTTON e BROADHURST, 2004).

Em um dos testes na unidade piloto, os *pellets* do catalisador C foram submetidos a operação com razão molar H_2O/C: 3,5. O teor de carbono encontrado foi de 0,09%, fato que comprova que é uma zona segura de operação, pois o valor é similar ao catalisador virgem.

4.3. Teores de Ni e K

A figura 43 mostra os teores de Ni e K dos catalisadores A, B e C virgens e após 3 anos de campanha em reformador primário de uma Planta de Amônia. A figura 44 mostra os teores de Ni e K dos catalisadores A, B e C virgens e após os testes de coqueamento e regeneração. Pode-se observar que não houve variação significativa nos teores de Ni e K para os catalisadores A, B e C virgens, coqueados, regenerados e também após 3 anos de campanha operacional.

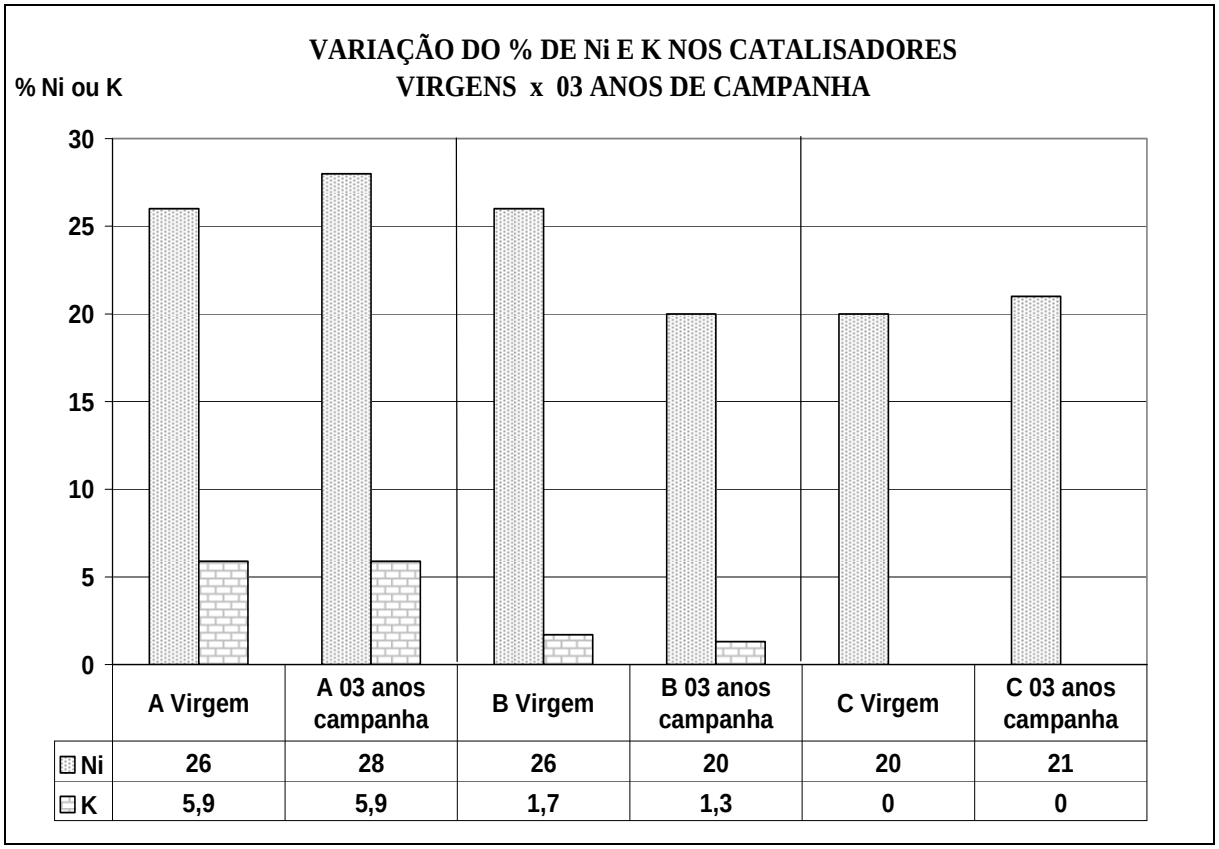


Figura 43: teores de Ni e K dos catalisadores virgens e após 3 anos de campanha

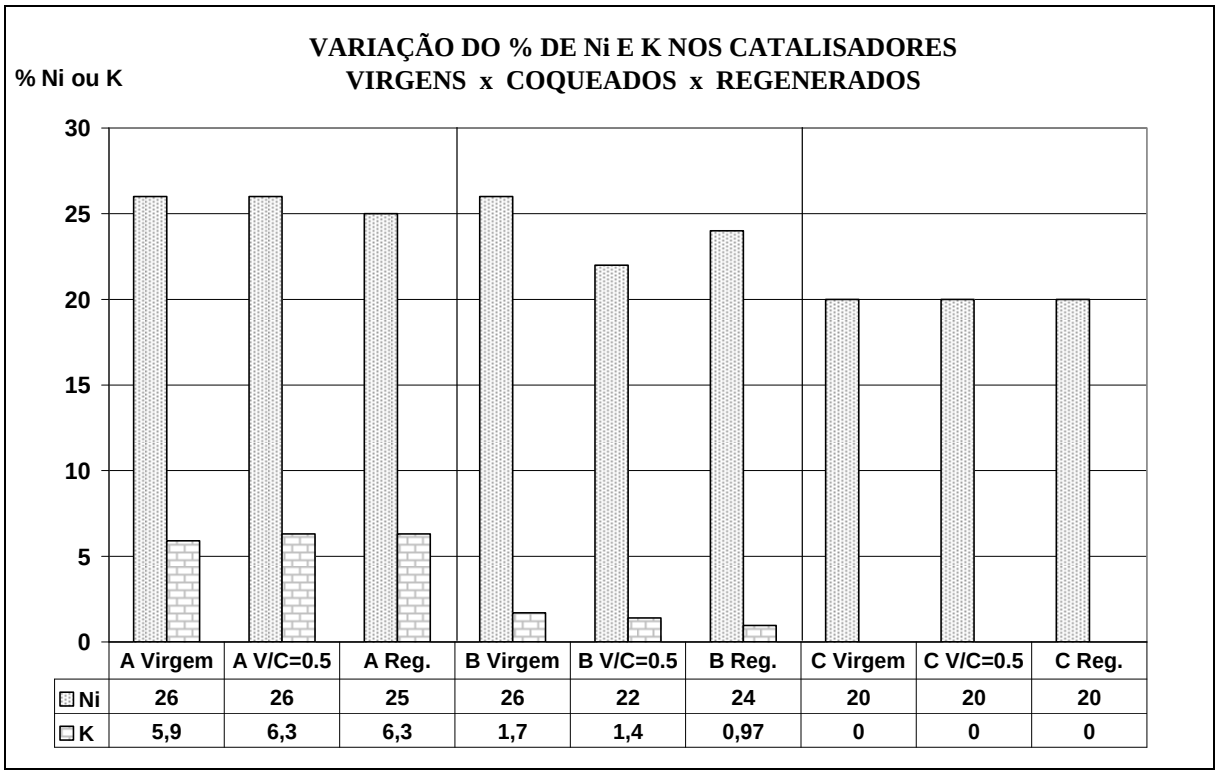


Figura 44: Teores de Ni e K dos catalisadores A, B e C virgens, após teste de coqueamento e regeneração com vapor de água.

4.4. Formação de espinélio

Os resultados de caracterização dos catalisadores testados de acordo com os métodos 1 e 2 de RTP são apresentados nas figuras 45 a 47. A figura 45 apresenta o perfil da 1ª redução do catalisador do tipo A, virgem e o da 2ª redução, após oxidação com vapor de água a 800°C por 18 horas.

O pico de consumo máximo de H_2, tanto na 1ª quanto na 2ª redução, ocorreu em temperaturas em torno de 850°C. O perfil de redução obtido é atribuído às espécies de aluminato de níquel (SCHEFFER *et al*, 1989) .

Apesar de não ter havido alteração significativa no perfil de redução com a oxidação de vapor de água, constatou-se que o catalisador tipo A é de difícil redução, se consideradas as condições operacionais na localização deste catalisador no tubo. As temperaturas na região do tubo onde se encontra o catalisador tipo A estão na faixa de 450-650°C. Portanto, é esperado que o processo de redução desse tipo de catalisador em operação seja mais lento.

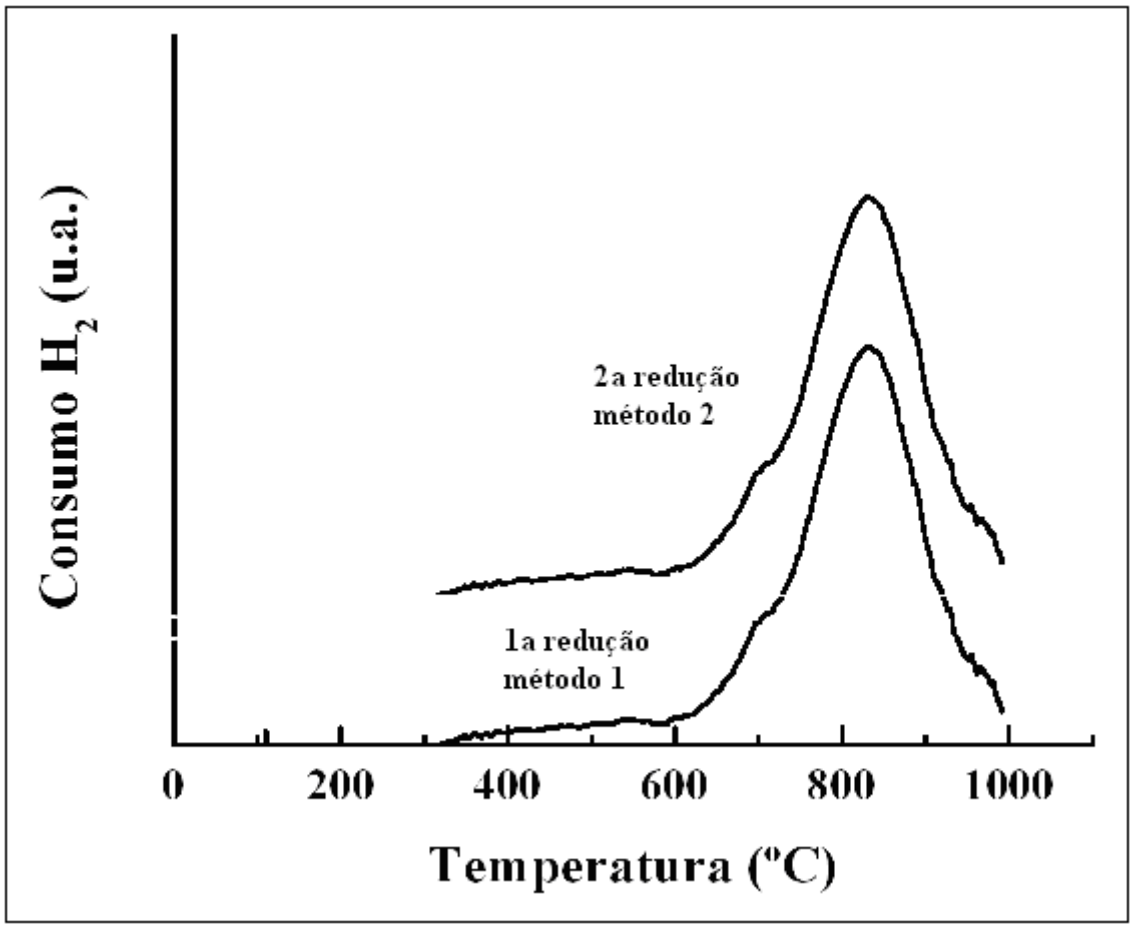


Figura 45: RTP – Método 1 e 2 – catalisador A 1ª e 2ª redução

A figura 46 apresenta o perfil de redução do catalisador do tipo B virgem (1ª redução) e após oxidação com vapor de água a 800°C por 18 horas (2ª redução), mostrando que existem dois picos de consumo de H_2 que ocorrem nas temperaturas próximas de 650 °C e 800 °C. Tais picos indicam que existem dois tipos de interação entre o NiO e suporte, sendo a primeira de mais fácil redução que a segunda. Temperaturas de redução entre 800-900°C são atribuídas às espécies NiO_x com forte interação com o suporte (KOO *et al*, 2008).

Comparando a 1ª com a 2ª redução constata-se que não houve alteração significativa das temperaturas para os picos de consumo de H_2, evidenciando que não houve mudança significativa no perfil de redução após oxidação com vapor d´água a 800°C por 18 horas, assim como na amostra A.

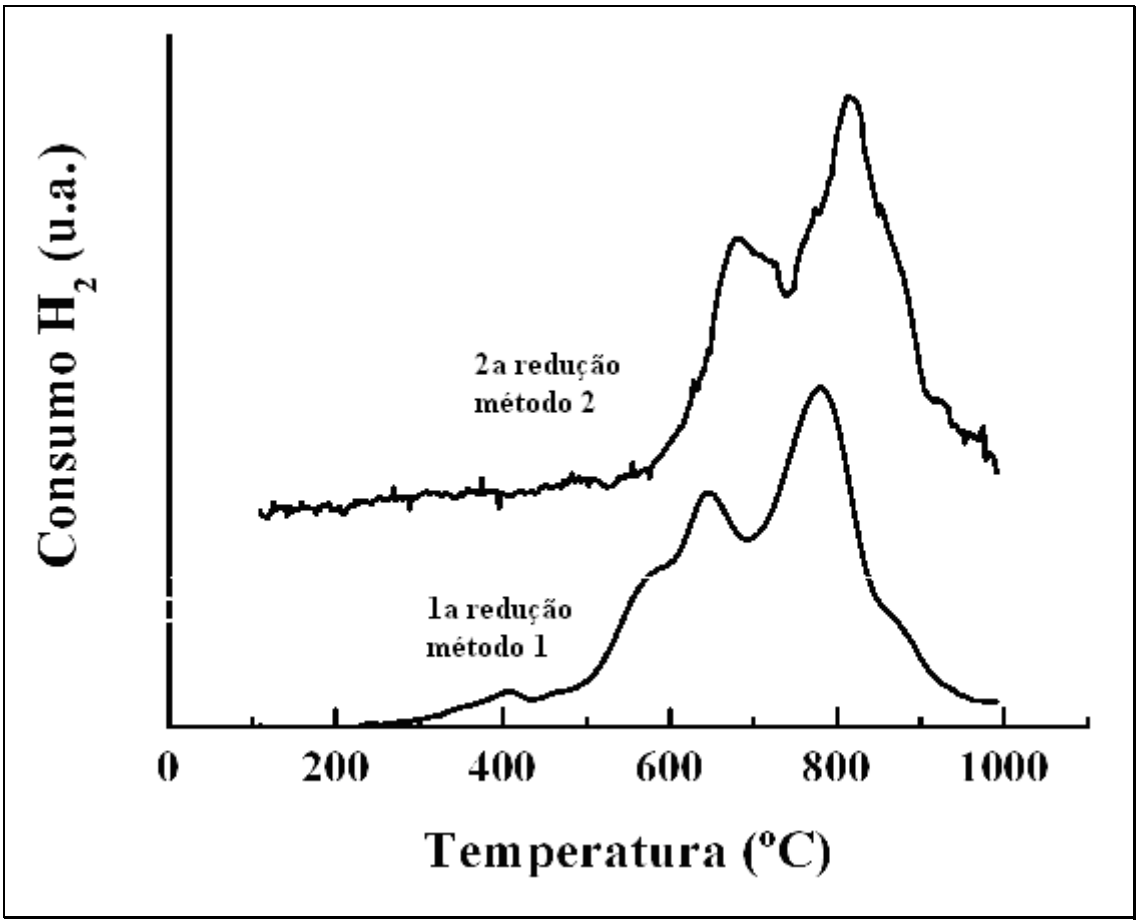


Figura 46: RTP – Método 1 e 2 – catalisador B 1ª e 2ª redução após oxidação com vapor d´água a 800°C por 18 horas.

A figura 47 apresenta o perfil de redução do catalisador do tipo C. O pico de consumo máximo de H_2 ocorre em temperaturas em torno de 500°C, bem inferior aos catalisadores A e B. Tal fato mostra que o mesmo é de fácil redução se considerarmos as condições operacionais industriais nesta região do tubo (temperatura em torno de 800°C). Temperaturas de redução entre 327-727°C são atribuídas às espécies NiO_x interagindo com o suporte enquanto que temperaturas de redução abaixo de 400°C são atribuídas a presença de NiO (Bittencourt *et al*, 2007). Observa-se que houve alteração no perfil da curva da 2ª redução após oxidação a 650°C do catalisador tipo C pelo método 2. Comparada com a curva de redução do catalisador virgem, houve deslocamento do pico de consumo H_2 de 500°C para 700 °C. Atribui-se este deslocamento ao aumento das interações NiO_x com o suporte. Foi também observado que houve uma alteração maior no perfil da curva da 2ª redução após oxidação a 800°C do catalisador tipo C pelo método 2. Houve deslocamento do pico de

consumo H_2 de 500°C para 700 °C e apresentou um patamar de consumo H_2 entre 800-900 °C. Atribui-se este patamar ao aumento das interações NiO_x com o suporte (KOO *et al*, 2008) e às espécies de aluminato de níquel (SCHEFFER *et al*, 1989).

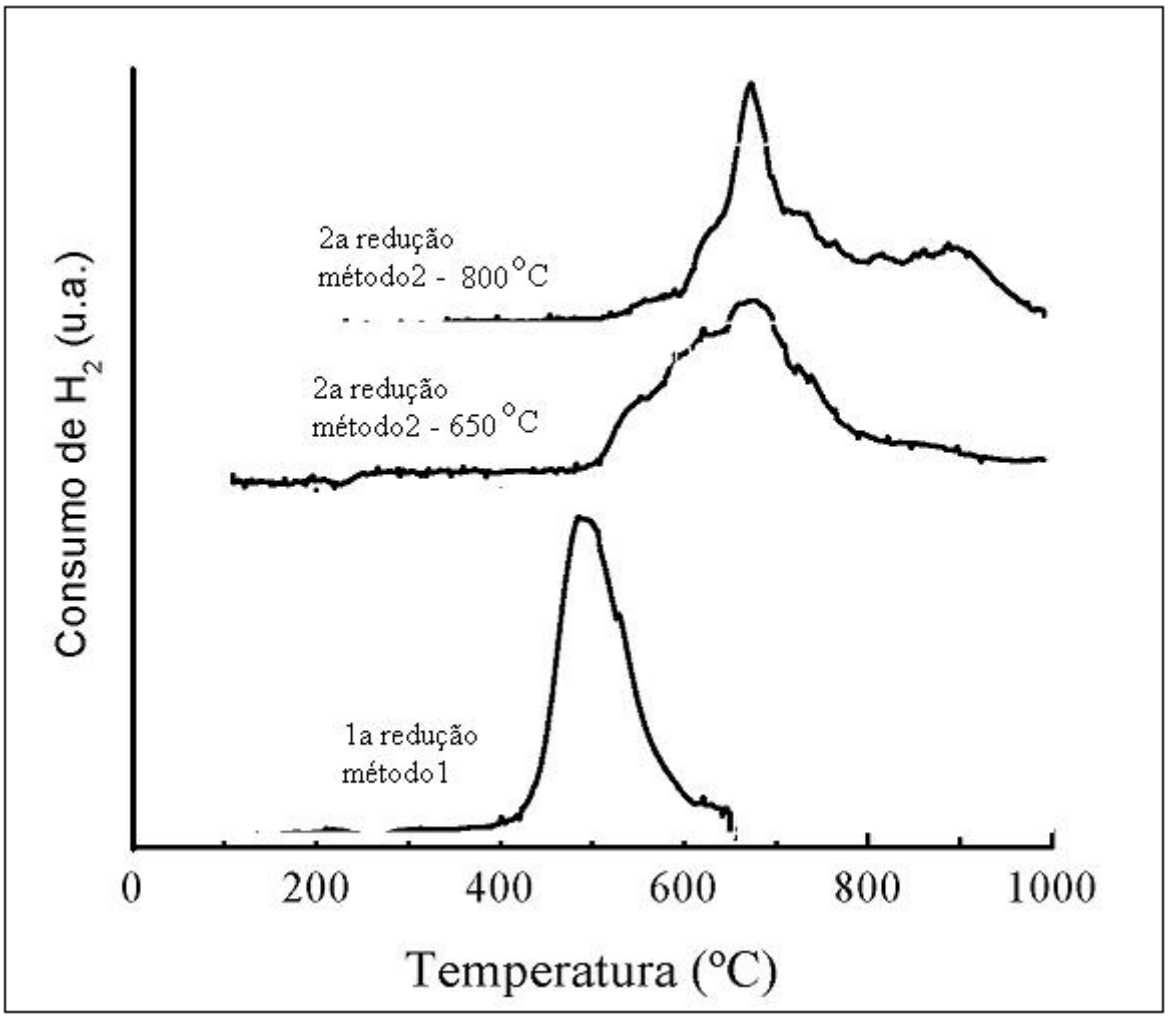


Figura 47: RTP – Método 1 e 2– catalisador C 1ª redução, 2ª redução após oxidação a 800°C e a 2ª redução após oxidação a 650°C.

A realização de uma etapa de passagem de vapor de H_2O a 800°C por 18 horas nos catalisadores previamente reduzidos acarretou modificações significativas no perfil de redução somente para o catalisador C (figura 47). Para este catalisador se observa que o procedimento de oxidação com vapor d´água acarretou um aumento significativo da temperatura de redução das espécies de níquel, sugerindo a formação de espécies de aluminato de níquel e em acordo com o esquema de oxidação fornecido por um fabricante

(Figura 17). No entanto, tal esquema não é válido para todos os catalisadores, uma vez que não se observam diferenças no perfil de redução provocadas pelo procedimento de oxidação com vapor d´água a 800°C para os catalisadores A (figura 45) e B (figuras 46). Atribui-se esta diferença de comportamento ao tipo de suporte e método de fabricação dos catalisadores.

O procedimento oxidação com vapor de água ocorre sempre que é feita uma parada operacional e, intencionalmente, quando se supõe que exista grande formação de coque (excepcionalmente utiliza-se vapor e ar para remover coque) sobre o catalisador. Os resultados sugerem que o procedimento de passagem de vapor de água deve ser realizado somente quando necessário, pois pode levar a uma maior dificuldade de redução de determinados catalisadores.

Os resultados mostram que as características de redução são dependentes do tipo de catalisador utilizado. Desta forma, recomenda-se a leitura atenta do manual e consultas ao fabricante do catalisador. Cada catalisador tem suas particularidades, portanto, é necessária a revisão dos procedimentos operacionais da unidade sempre que houver substituição do inventário de catalisador.

5. Conclusões

Resistência mecânica dos catalisadores

Os sucessivos choques térmicos e vaporizações bruscas em altas temperaturas que podem ocorrer nos reformadores industriais durante a campanha operacional são fatores determinantes do tempo de campanha dos catalisadores industriais A, B e C. Foi comprovado que há danos na estrutura dos p*ellets*, podendo levar ao rompimento. aumento da perda de carga devido à resistência ao fluxo e aparecimento de tubos rubros. O aparecimento de tubos rubros nos reformadores industriais é bastante comum, sendo necessária a parada do reformador para a substituição dos catalisadores destes tubos. Portanto, este item é determinante no tempo de campanha dos catalisadores.

Formação de coque e regeneração

A regeneração dos catalisadores coqueados mostrou uma eficiência muito boa, permitindo concluir que se o fluxo de vapor chegar até o catalisador, o mesmo será regenerado e retornará à condição de atividade anterior a formação de coque. Portanto, uma formação moderada de coque não é determinante no tempo de campanha, pois a atividade pode ser recuperada através da regeneração.

Variação dos teores de Ni e K

Os ensaios realizados mostram que não ocorreram perdas expressivas destes elementos, seja durante os testes ou campanha operacional. Portanto, este item não é determinante no tempo de campanha dos catalisadores.

Formação de espinélio

Os experimentos mostraram que durante os testes com passagem de vapor de água, os catalisadores A e B, não sofreram alteração de seus perfis de redução, ou seja, os valores encontrados na primeira redução (virgem) e na segunda redução (após passagem de vapor de água) são idênticos, indicando que não houve mudança significativa na interação Ni-suporte. O catalisador C apresentou variação no perfil de redução, atribui-se tal fato à formação de espinélio, composto que a depender do grau de interação do Ni, não permitirá a redução deste elemento nas condições operacionais. Logo, a atividade do catalisador estará comprometida. Devido a esta perda de atividade, ocorrerá o aparecimento de tubos rubros e, conseqüentemente, a redução do tempo de campanha do catalisador. Portanto, este item, a depender do percentual de Ni não ativo, poderá ser determinante no tempo de campanha dos catalisadores.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Desenvolver catalisadores industriais de reforma que apresentem menores temperaturas de redução e também que evitem a formação de espinélio durante a operação de passagem de vapor de água .

Testar os catalisadores industriais dos diversos fornecedores, para verificar as tendências de formação de espinélio diante das variáveis de processo.

Realizar testes de coqueamento mais severos de forma a identificar a fronteira onde não mais é possível regenerar e recuperar a atividade do catalisador de reforma.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

ARMOR, J. N.; The multiple roles for catalysis in the production of H_2; *Applied Catalysis A: General* 176 , p. 159-176, 1999.

ASTM , Standard Test Method for Determination of Thermal Shock Resistance for Advanced Ceramics by Water Quenching1 ; disponível na internet via: www.astm.org consultado em 01/08/2007.

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

BITTENCOURT R.C.P., CAVALCANTI R.M.; GELANDI M. R., . FONSECA D. L E CORREA A. A.L..; Avaliação comparativa entre γ-Al_2O_3 e α-Al_2O_3 como suporte de catalisadores de reforma a vapor pela técnica de TPR na presença de vapor; *14º Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 16-19 setembro 2007

BOROWIECKI T., ANDRZEJ D., GRZEGORCZYK , Determination of resistance to coking in the steam reforming of hydrocarbons; React.*Kinet.Catal.Lett. Vol. 77*, No. 1, p.163-172, 2002 .

COTTON B. e BROADHURST P. Common Problems on Primary Reformers; *Safety in Ammonia Plants & Related Facilities Symposium*, Denver, USA, p. 351-362 Setembro 2004

GUO J., LOU H., ZHENG X., The deposition of coke from methane on a Ni/Mg Al_2O_4 Catalyst, *ScienceDirect 45,* p. 1314-1321, 2007

HECK, A.L., TAFFAREL S. R., HOFFMANN R., PORTUGAL JR.U. L., JAHN S. L., FOLETTO E. L., Síntese do espinélio MgAl2O4 via “sol-gel”; *Cerâmica 51*, p. 117-120, 2005.

HOU K., HUGHES R. , The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al_2O_3 catalyst, *Chemical Engineering Journal* 82 , p. 311–328 , 2001

KOO, K. Y., ROH, H.-S. , SEO Y. T., SEO, D. J., YOON W. L., PARK S. B., Coke study on MgO-promoted Ni/Al2O3 catalyst in combined H2O and CO2 reforming of methane for gas to liquid (GTL) process; *Applied Catalysis A: General 340* , p.183–190, 2008.

LARSEN J. H. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts, *Surface Science Reports 35* , p.163-222, 1999.

MALUF S. S. e ASSAF E. M. Catalisadores Ni/Al_2O_3 promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano, *Quim. Nova,* Vol. 26, No. 2, p. 181-187, 2003

MATTHEY JOHNSON , *Operating Manual Catalysts for Steam Reforming Natural Gas, Associated Gas & LPG* . Illinois , Chicago, USA, 2003

MATTHEY JOHNSON, *Hydrogen Plant Monitoring And Steam Methane Reformer Troubleshooting* **.** Illinois , Chicago, USA, 2006

MICHAELSEN, N. H. Desarrollos en Catalizadores. *Latin América Catalyst and Technology Seminar for Ammonia and Methanol Producers* , Iguazu, Argentina, 29-31 Outubro 2006

RASMUSSEN F. B., SEHESTED H. J., MOLENBROEK T., ALFONS M., BJERNE C. S. Sintering of Ni/Al_2O_3 catalysts studied by anomalous small angle X-ray scattering; *Applied Catalysis A: General* 267, p. 165–173, 2004.

ROGERS M., Lessons Learned from an Unusual Hydrogen Reformer Furnace Failure; *Safety in Ammonia Plants & Related Facilities Symposium*, Vancouver, Canada, p. 227-236 Setembro 2006

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .vol.5, p. 1-117, 1984.

SALAGRE P., FIERRO J.L.G. , MEDINA F. , SUEIRAS J.E. Characterization of nickel species on several y-alumina supported nickel samples; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106, p.125- 134, 1996.

SCHEFFER B. , MOLHOEK P. e MOULIJN J.A., Temperature-Programmed Reduction of NiOW03/A1203 Hydrodesulphurization Catalysts; *Applied Catalysis 46*, p. 11-30, 1989.

SEHESTED J., CARLSSON A., JANSSENS T. V. W.,¤ HANSEN P. L.,¤ AND DATYEY A. K. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on $MgAl_2O_4$ Spinel Supports; *Journal of Catalysis* 197**,** p. 200–209 ,2001.

SEHESTED J., GELTEN J. A.P., STIG H.**,** Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants; *Applied Catalysis A: General 309*, p. 237–246 , 2006.

SEHESTED J., Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catalysis Today 111,* p. 103–110, 2006.

SOBRINHO, E. V.; SOUZA, E. F. Introdução à catálise heterogênea, *6^{0} Encontro Norte-Nordeste de Catálise*, Aracaju, Sergipe , Brasil, 11-31 Agosto 2006.

SUD-CHEMIE , Reforming Catalyst Seminar, *Seminário de Gás de Síntese Produção, Manutenção e Operação*, Salvador , Bahia, Brasil, 12-14 junho 1996.

SUD-CHEMIE. *Primary Reforming Operating Manual*; Louisville, USA, 2006

TOPSOE HALDOR , *Steam Reforming Catalysts*. Lyngby, Dinamarca, 2001.

TOPSOE HALDOR , *Performance Audit at Guarantee Test Conditions.* Lyngby, Dinamarca, 2002.

TWIGG, M. V. Feedstock Purification. , **Catalyst Handbook** , 2 Ed, chap. 4, 1989

VILLACAMPA J.I. A, ROYOA C., ROMEOA E., MONTOYA J.A. B, P. DEL ANGEL B, A. MONZÓNA , Catalytic decomposition of methane over Ni-Al_2O_3 coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies ; *Applied Catalysis A: General* 252, p. 363–383, 2003.