

Diego Colombo Pelegrin

**OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA DO METANO PARA
PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO
CATALISADORES SUPORTADOS EM FIBRAS DE FeCrAlloy®**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Gregory S. Patience

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pelegrin, Diego
Oxidação Parcial Catalítica do Metano para Produção
de Gás de Síntese Utilizando Catalisadores
Suportados em Fibras de FeCrAlloy® / Diego Pelegrin
; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza,
coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson
de Souza, coorientador, Gregory S. Patience, 2017.
115 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Gás Natural. 3. Gás de
síntese. 4. Oxidação Parcial Catalítica. 5. Liga
FeCrAl. I. Augusto Ulson de Souza, Antônio. II. de
Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene Maria. III. S.
Patience, Gregory IV. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. V. Título.

Diego Colombo Pelegrin

**OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA DO METANO PARA
PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE UTILIZANDO
CATALISADORES SUPORTADOS EM FIBRAS DE
FeCrAlloy®**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 2 de junho de 2017.

Prof.^a Cintia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador

Prof.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.^a
Coorientadora

Prof. Gregory S. Patience, Dr.
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Danielle Maass, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Silvana e Sedenir, meus exemplos eternos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida a mim concedida e pela Sua presença em todos os momentos.

Ao meu orientador, Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, e a minha coorientadora, Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, por todo o conhecimento compartilhado, pela confiança no meu trabalho e por me apoiar para que eu realizasse parte do projeto no exterior.

Ao meu coorientador, Professor Gregory S. Patience, por me acolher em seu laboratório, por toda a confiança investida em mim e por todo o conhecimento transmitido.

Ao Cristian, pelo treinamento técnico, pelas dicas valiosas e pela paciência.

À Zhenni, por me inserir no projeto, pela serenidade ao ensinar e pela amizade.

À Fabíola, pelas importantes discussões do trabalho e pelas sugestões oferecidas.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH 09/MECPETRO, que financiou e forneceu todo suporte necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Governo do Canadá, que me concedeu uma bolsa para a realização do mestrado sanduíche na École Polytechnique de Montréal através do programa *Emerging Leaders in the Americas Program* (ELAP).

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC e ao funcionário Edevilson, pela sua prontidão.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Silvana e Sedenir, a minha irmã, Diana e ao meu sobrinho, Augusto, pela fonte inesgotável de amor.

“A man provided with paper, pencil, and rubber,
and subject to strict discipline, is in effect a
universal machine.”

Alan Turing

RESUMO

Grandes volumes de gás natural (GN) são emitidos ou queimados em plataformas de petróleo, liberando metano, monóxido de carbono e, majoritariamente, dióxido de carbono. Estes gases são responsáveis pelo efeito estufa e representam um sério risco ao meio ambiente e à saúde das pessoas que estão nas proximidades dos locais de emissão, devido a sua toxicidade. Composto predominantemente por metano, o GN é uma fonte de energia segura e possui baixos teores de contaminantes, sendo considerado o combustível fóssil mais limpo. Devido à grande distância entre os reservatórios e os centros consumidores, a construção de gasodutos é economicamente inviável. Em contrapartida, o metano pode ser convertido em combustíveis líquidos através de tecnologias *Gas-to-Liquids*. A primeira etapa desses processos é a conversão do metano em gás de síntese, que pode ser realizada por diferentes métodos. Dentre os possíveis métodos, a tecnologia de oxidação parcial catalítica do metano (OPCM) oferece diversas vantagens, como menor tempo de residência, menores temperaturas de operação e razão H_2/CO ótima para o processo subsequente de Fischer-Tropsch. No presente trabalho foram sintetizados três catalisadores suportados em malhas oxidadas de liga FeCrAl (FCO): FCO/5%Ce, FCO/5%Ce/1%Pt e FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, os quais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Os catalisadores foram testados para a produção de gás de síntese através do processo de OPCM. A atividade catalítica do suporte virgem e oxidado também foi analisada. A reação teve início entre 600 °C e 700 °C para todos os catalisadores, a 1 bar. Ensaios realizados a 20 bar evidenciaram que o desempenho dos catalisadores diminuiu com o aumento da pressão. Para o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (FCO/0,9%Pt/0,1%Rh) foi realizada uma otimização das condições de reação, variando a temperatura do reator (850 a 950 °C), pressão do sistema (1 e 20 bar) e razão molar O_2/CH_4 (0,40 a 0,70). O catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh sofreu leve desativação ao longo de 255 min sob condições ótimas. Experimentos de OPCM consecutivos mostraram que o catalisador pode ser regenerado com oxigênio, mantendo sua atividade catalítica. Os resultados deste trabalho apontam que o FCO é um excelente suporte e pode oxidar metano parcialmente a baixas e altas pressões.

Palavras-chave: Gás de síntese. Liga FeCrAl. Oxidação Parcial Catalítica. Gás Natural. Metano. Ce. Pt. Rh.

ABSTRACT

A substantial amount of natural gas is vented or burnt in oil platforms, releasing methane, carbon monoxide and, mostly, carbon dioxide into the atmosphere. These components are greenhouse gases and represent a serious risk to the environment and to the health of local people, due to their toxicity. The natural gas is composed mostly of methane, it is a safe source of energy with low impurity content and it is considered the cleanest fossil fuel. Due to the large distance between the reservoirs and customers, the pipelines building are uneconomic. However, methane can be converted to liquid fuels through Gas-to-Liquids technologies. The first step of this process is the conversion of methane into synthesis gas, which can be performed through different routes. Among the possible methods, the catalytic partial oxidation of methane (CPOM) presents some advantages like lower residence time, lower reaction temperatures and optimal H_2/CO ratio to the subsequent Fischer-Tropsch process. In the present work, three catalysts supported on oxidized FeCrAlloy (FCO) woven were synthesized: FCO/5%Ce, FCO/5%Ce/1%Pt and FCO/0,9%Pt/0,1%Rh; which were characterized by X-ray diffraction (XRD), BET analysis, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The catalysts were tested to produce synthesis gas through the CPOM process. The catalytic activity of the virgin and oxidized support was analyzed. The reaction began between 600 °C and 700 °C for all catalysts, at 1 bar. Experiments performed at 20 bar pointed that the catalyst performance decreased at higher pressures. The reaction conditions were optimized for the catalyst that showed the best performance (FCO/0,9%Pt/0,1%Rh), varying the reactor temperature (850 to 950 °C), system pressure (1 and 20 bar) and the O_2/CH_4 molar ratio (0,40 to 0,70). The FCO/0,9%Pt/0,1%Rh catalyst has been slightly deactivated over 255 min under optimal conditions. Successive experiments of CPOM indicate that the catalysts can be regenerated with oxygen, maintaining their catalytic activity. The results of this work indicate that the FCO is an excellent support and it can oxidize methane partially at low and high pressures.

Keywords: Synthesis Gas. FeCrAlloy. Catalytic Partial Oxidation. Natural Gas. Methane. Ce. Pt. Rh.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Destino do GN produzido no Brasil em 2015. | 32 |
| Figura 2 - Produção e destino do GN no Brasil nos últimos anos..... | 33 |
| Figura 3 - Esquema do processo industrial de RVM..... | 37 |
| Figura 4 - Esquema do processo industrial de RAM..... | 39 |
| Figura 5 - Curvas de equilíbrio termodinâmico (a) à pressão atmosférica e (b) a 8 bar; (■) X_{CH_4} , (●) S_{CO} , (▲) S_{CO_2} , (▼) S_{H_2} | 44 |
| Figura 6 - Mecanismo de formação de coque (A, B, C) e inibição de coque por camada de sílica (D). | 56 |
| Figura 7 - Fluxograma de processos GtL. | 58 |
| Figura 8 - Esquema de uma unidade de microrrefinaria. | 61 |
| Figura 9 - FCV (a) e FCO (b)..... | 64 |
| Figura 10 - Fluxograma do procedimento de síntese dos catalisadores. | 66 |
| Figura 11 - Foto do reator utilizado (a) e esquema de seu interior (b). . | 69 |
| Figura 12 - Aparato utilizado para a realização dos experimentos em escala laboratorial..... | 71 |
| Figura 13 - Esquema do aparato utilizado para a realização dos experimentos. | 71 |
| Figura 14 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores sintetizados. (a) FCV (—); (b) FCO (—); (c) FCO/5%Ce (—); (d) FCO/5%Ce/1%Pt (—); (e) FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (—). Onde: (●) FeCr, (X) CeO_2 e (♦) Al. Os picos sem identificação referem-se ao Al_2O_3 | 78 |
| Figura 15 - Micrografias do catalisador FCV (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração..... | 80 |
| Figura 16 - Micrografias do catalisador FCO (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração..... | 81 |
| Figura 17 - Micrografias do catalisador FCO/5%Ce (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração. | 82 |
| Figura 18 - Micrografias do catalisador FCO/5%Ce/1%Pt (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração..... | 84 |
| Figura 19 - Micrografias do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração. | 85 |
| Figura 20 - Desempenho catalítico com rampa de aquecimento para os catalisadores FCV (▼); FCO (X); FCO/5%Ce (●); FCO/5%Ce/1%Pt (▲); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (♦). Condições operacionais: P = 1 bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s; $\Delta T = 10$ °C min ⁻¹ | 88 |

| | |
|--|-----|
| Figura 21 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para os catalisadores FCV (▼); FCO (X); FCO/5%Ce (●); FCO/5%Ce/1%Pt (▲); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (◆) e Sem Catalisador (■). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 1 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s..... | 90 |
| Figura 22 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para os catalisadores FCV (▼); FCO (X); FCO/5%Ce (●); FCO/5%Ce/1%Pt (▲); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (◆) e Sem Catalisador (■). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s..... | 92 |
| Figura 23 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à temperatura igual a 800 °C (●); 850 °C (▲); 900 °C (■) e 950 °C (◆). Condições operacionais: P = 1 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s..... | 95 |
| Figura 24 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à temperatura igual a 850 °C (▲); 900 °C (■) e 950 °C (◆). Condições operacionais: P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s..... | 97 |
| Figura 25 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com razão O ₂ /CH ₄ na corrente de alimentação igual a 0,40 (●); 0,50 (▲); 0,60 (■) e 0,70 (◆). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; τ = 0,15 s..... | 99 |
| Figura 26 - Desempenho catalítico durante 255 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,70; τ = 0,15 s. O eixo y da esquerda corresponde à conversão de CH ₄ (◆); seletividade para H ₂ (▼); seletividade para CO (▲) e seletividade para CO ₂ (X). O eixo y da direita corresponde à razão H ₂ /CO (●)..... | 101 |
| Figura 27 - Seletividade para coque para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas e pressão igual a 1 bar (■) e 20 bar (●). Condições operacionais: O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s..... | 102 |
| Figura 28 - Seletividade para coque para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à pressão de 20 bar e diferentes razões O ₂ /CH ₄ na corrente de alimentação. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; τ = 0,15 s..... | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Composição do gás natural. | 30 |
| Tabela 2 - Composição do GN seco e molhado. | 31 |
| Tabela 3 - Principais reações envolvidas na Oxidação Parcial do Metano..... | 43 |
| Tabela 4 - Resultados obtidos por Ma et al. (2016) e Neagoe et al. (2016). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50. | 51 |
| Tabela 5 - Composição da liga FeCrAl. | 64 |
| Tabela 6 - Catalisadores sintetizados pelo método de SCS..... | 65 |
| Tabela 7 - Ensaio realizados e condições operacionais utilizadas. | 73 |
| Tabela 8 - Ensaio realizados para a otimização das condições operacionais..... | 73 |
| Tabela 9 - Resultados das análises BET..... | 79 |
| Tabela 10 - Desempenho dos catalisadores na temperatura de início da reação e à temperatura de 900 °C..... | 89 |
| Tabela 11 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação a 1 bar e 20 bar. Condições operacionais: T = 900 °C; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 94 |
| Tabela 12 - Desempenho dos catalisadores sintetizados durante 65 min de reação. Condições operacionais: T = 900 °C; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 94 |
| Tabela 13 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas. Condições operacionais: P = 1 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 96 |
| Tabela 14 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas, durante 65 min de reação. Condições operacionais: P = 1 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 96 |
| Tabela 15 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas. Condições operacionais: P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 98 |
| Tabela 16 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas, durante 65 min de reação. Condições operacionais: P = 20 bar; O ₂ /CH ₄ = 0,50; τ = 0,15 s. | 98 |
| Tabela 17 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com diferentes razões O ₂ /CH ₄ na corrente de alimentação. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; τ = 0,15 s..... | 100 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 18 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com diferentes razões molares O_2/CH_4 na corrente de alimentação, durante 65 min de reação. Condições operacionais: P = 20 bar; T = 900 °C; $\tau = 0,15$ s. | 100 |
| Tabela 19 - Desativação do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh ao final de 255 min de reação. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; $O_2/CH_4 = 0,70$; $\tau = 0,15$ s..... | 101 |
| Tabela 20 - Ensaio consecutivos de desempenho catalítico para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s. | 102 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo
BP – *British Petroleum*
CG – Cromatógrafo gasoso
CRIP – *Centre de Recherche en Ingénierie de Procédés – Bioraffinage*
DRX – Difração de raios X
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
ELAP – *Emerging Leaders in the Americas Program*
FCO – Malha oxidada de liga FeCrAl
FCV – Malha virgem de liga FeCrAl
FI – *Flow indicator*
FID – *Flame ionization detector*
FT – Fischer-Tropsch
GEE – Gases de efeito estufa
GN – Gás natural
GtL – *Gas-to-Liquids*
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFC – *Mass flow control*
NA – Não aplicável
NO_x – Óxidos de nitrogênio
OMS – Organização Mundial da Saúde
OPCM – Oxidação parcial catalítica do metano
PI – *Pressure indicator*
RAM – Reforma autotérmica do metano
RSM – Reforma seca do metano
RVM – Reforma a vapor do metano
SCS – Síntese por combustão em solução
SPARG – *Sulfur passivated reforming*
TCD – *Thermal conductivity detector*
TT – *Temperature transmitter*
WGS – *Water gas shift*

LISTA DE SÍMBOLOS

- h_{cat} – Altura do leito catalítico (cm)
 m_{col_0} – Massa da coluna de captura de água antes da reação (g)
 m_{col_f} – Massa da coluna de captura de água depois da reação (g)
 $m_{\text{H}_2\text{O prod}}$ – Massa de água produzida (g)
 m_{cat} – Massa de catalisador (g)
 P – Pressão (bar)
 P_{amb} – Pressão ambiente (bar)
 P_{reator} – Pressão no interior do reator (bar)
 q^e – Vazão total de gás que entra no reator (ml s^{-1})
 $q_{\text{CH}_4}^e$ – Vazão molar de CH_4 que entra no reator (mol min^{-1})
 $q_{\text{CH}_4}^s$ – Vazão molar de CH_4 que sai do reator (mol min^{-1})
 q_{CO}^s – Vazão molar de CO que sai do reator (mol min^{-1})
 $q_{\text{CO}_2}^s$ – Vazão molar de CO_2 que sai do reator (mol min^{-1})
 $q_{\text{H}_2}^s$ – Vazão molar de H_2 que sai do reator (mol min^{-1})
 $q_{\text{O}_2}^e$ – Vazão molar de O_2 que entra no reator (mol min^{-1})
 $q_{\text{O}_2}^s$ – Vazão molar de O_2 que sai do reator (mol min^{-1})
 S_{CO} – Seletividade para CO (%)
 S_{CO_2} – Seletividade para CO_2 (%)
 S_{H_2} – Seletividade para H_2 (%)
 S_{C} – Seletividade para coque (%)
 S_{reator} – Área de secção reta do reator (cm^2)
 t – Tempo total de reação (min)
 T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{reator} – Temperatura da superfície do leito catalítico ($^{\circ}\text{C}$)
 T_{amb} – Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$)
 X_{CH_4} – Conversão de CH_4 (%)
 X_{O_2} – Conversão de O_2 (%)
 ΔH – Variação de entalpia (kJ mol^{-1})
 ΔH_{diss} – Variação de entalpia de dissociação (kJ mol^{-1})
 ΔT – Rampa de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
 τ – Tempo de residência (s)

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| SUMÁRIO | 23 |
| INTRODUÇÃO | 25 |
| 1.1 OBJETIVOS | 27 |
| 1.1.1 Objetivo Geral..... | 27 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos | 28 |
| 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO | 28 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 29 |
| 2.1 GÁS NATURAL | 29 |
| 2.2 GÁS DE SÍNTESE | 34 |
| 2.2.1 Reforma a vapor do metano (RVM) | 35 |
| 2.2.2 Reforma seca do metano (RSM) | 37 |
| 2.2.3 Reforma autotérmica do metano (RAM) | 39 |
| 2.2.4 Oxidação parcial catalítica do metano (OPCM) | 40 |
| 2.3 CATALISADORES NA OPCM..... | 45 |
| 2.3.1 Metais nobres | 46 |
| 2.3.2 Suportes estruturados..... | 48 |
| 2.4 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA | 52 |
| 2.4.1 Envenenamento | 52 |
| 2.4.2 Sinterização | 53 |
| 2.4.3 Incrustação | 54 |
| 2.5 FISCHER-TROPSCH..... | 57 |
| 2.6 UNIDADE DE MICRORREFINARIA | 60 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 63 |
| 3.1 REAGENTES UTILIZADOS | 63 |
| 3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES..... | 63 |
| 3.2.1 Preparação do suporte..... | 63 |
| 3.2.2 Impregnação do suporte..... | 65 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 66 |
| 3.3.1 Difração de raios X | 66 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 3.3.2 | Determinação da área superficial específica – BET..... | 67 |
| 3.3.3 | Microscopia eletrônica de varredura | 68 |
| 3.4 | ENSAIOS CATALÍTICOS | 68 |
| 3.4.1 | Aparato experimental e metodologia | 69 |
| 3.4.2 | Variação da atividade catalítica em função da temperatura | 72 |
| 3.4.3 | Ensaio de reação homogênea | 72 |
| 3.4.4 | Ensaio de atividade dos catalisadores..... | 72 |
| 3.4.5 | Otimização das condições de reação | 73 |
| 3.4.6 | Ensaio de longa duração | 74 |
| 3.4.7 | Análise de dados | 74 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 77 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 77 |
| 4.1.1 | Difração de raios X..... | 77 |
| 4.1.2 | Área superficial específica – BET..... | 78 |
| 4.1.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 79 |
| 4.2 | ENSAIOS CATALÍTICOS | 86 |
| 4.2.1 | Variação da atividade catalítica em função da temperatura | 86 |
| 4.2.2 | Ensaio de atividade catalítica | 89 |
| 4.2.3 | Otimização das condições operacionais | 95 |
| 4.2.4 | Ensaio de estabilidade catalítica | 100 |
| 4.2.5 | Formação de coque na superfície do catalisador | 102 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 105 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 107 |
| | REFERÊNCIAS..... | 109 |

INTRODUÇÃO

Apesar da existência de numerosos reservatórios de gás natural (GN) no mundo, a maioria está localizada em áreas remotas, distantes dos centros consumidores, inviabilizando economicamente a construção de gasodutos para transportar o GN produzido. O metano, principal constituinte do GN, apresenta um potencial de efeito estufa 21 vezes maior que o CO₂ (LANSING et al., 2010). Com isso, a simples emissão deste gás na atmosfera representa um dano ambiental maior do que a sua queima nos *flares* das plataformas de petróleo. A queima do GN produz majoritariamente H₂O e CO₂, mas também pode produzir CO, além de uma série de outros poluentes, como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO₂), metais pesados e fuligem. Esses contaminantes são prejudiciais à saúde de comunidades locais e das pessoas que trabalham nos reservatórios, além de serem potenciais causadores do efeito estufa, podendo provocar mudanças climáticas e impactos ambientais nos locais emitidos, ou mesmo em locais distantes dos pontos de emissão. Razões de segurança, barreiras financeiras para o desenvolvimento de novas tecnologias, baixo preço do gás doméstico, falta de incentivo ou mercado fazem com que a queima do GN seja a maneira mais fácil e econômica para reduzir as emissões de metano (MA et al., 2015).

A preocupação mundial em diminuir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) tem se intensificado desde a assinatura do protocolo de Quioto, que culminou com diversas conferências a fim de firmar acordos para diminuir as emissões destes gases. Segundo a Organização Mundial da Saúde, a poluição atmosférica provoca cerca de sete milhões de mortes por ano. Em 2016, o *World Bank* lançou a iniciativa “*Zero routine flaring by 2030*”, contando com o engajamento de governos, empresas petroquímicas e instituições de pesquisa, com o intuito de eliminar a queima de GN nas plataformas de petróleo até 2030 (OMS, 2014; WORLD BANK, 2016).

Segundo o *World Bank*, 140 bilhões de metros cúbicos de GN são queimados anualmente em *flares* de plataformas de petróleo no mundo, liberando mais de 300 milhões de toneladas de CO₂ na atmosfera. Por ser um combustível, a queima deste gás pode ser vista como um desperdício de energia. A quantidade de GN queimada anualmente poderia produzir 750 bilhões de kWh de eletricidade, o que corresponde ao consumo de eletricidade anual do continente africano e aproximadamente 1,6 vezes o consumo anual do Brasil. Estima-se que o setor mundial de óleo e gás perde entre 30 a 35 bilhões de dólares por

ano devido à queima de GN (WORLD BANK, 2016; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

A conversão do metano em produtos mais vantajosos e facilmente transportáveis por meio de tecnologias *Gas-to-Liquids* (GtL) é uma potencial alternativa para contornar este problema. Dentre os processos que convertem GN em produtos líquidos, apresentam destaque a síntese de metanol e a tecnologia de Fischer-Tropsch (FT), que visa à obtenção de diesel, gasolina e lubrificantes. Esses processos estão condicionados a uma etapa intermediária para a obtenção de gás de síntese, também conhecido como *syngas*, que é uma mistura de CO e H₂ (NEAGOE et al., 2016).

Atualmente, o GN é produzido essencialmente a partir de fontes não renováveis, porém, o metano pode ser produzido a partir da fermentação de material orgânico. Portanto, a conversão de metano em gás de síntese é uma alternativa promissora para o futuro, podendo contribuir consideravelmente para a diminuição da emissão de gases de efeito estufa, como o CO, CO₂ e CH₄ (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

Segundo Lee, Speight e Loyalka (2007), a etapa de produção de gás de síntese corresponde a aproximadamente 60% do custo total de uma planta de conversão de GN em combustíveis líquidos. O gás de síntese pode ser produzido por diferentes métodos: reforma a vapor do metano (RVM), reforma seca do metano (RSM), reforma autotérmica do metano (RAM) ou oxidação parcial catalítica do metano (OPCM). O processo de RVM é o mais utilizado industrialmente, devido a sua viabilidade econômica. Entretanto, a OPCM é uma alternativa aos processos mais utilizados comercialmente, pois oferece diversas vantagens, como menor tempo de residência, menores temperaturas de operação, razão de produto H₂/CO ótima para o processo subsequente de FT e maior seletividade para os produtos. Assim, obtém-se gás de síntese com menor quantidade de subprodutos, o que diminui o custo de purificação (BHARADWAJ, SCHMIDT, 1995).

O maior desafio da OPCM é desenvolver catalisadores estáveis e que apresentem alto desempenho catalítico. Além disso, é necessário reduzir a taxa e formação de coque na superfície do catalisador, o que acelera a desativação do mesmo, diminuindo a seletividade para CO e a conversão de metano. Portanto, o coque deve ser removido continuamente para assegurar o desempenho do catalisador. Assim, a escolha do catalisador é de fundamental importância na reação de OPCM (NEAGOE et al., 2016).

Diversos tipos de catalisadores podem ser aplicados no processo de OPCM, sendo que os mais encontrados na literatura são o níquel, cobalto, ferro, metais nobres e carbetos (YORK, XIAO, GREEN, 2003). A taxa de formação de coque na superfície de metais de transição segue a seguinte ordem: Ni>Pd>Rh>Ru>Pt, Ir (TSANG, CLARIDGE, GREEN, 1995). Algumas substâncias portadoras de oxigênio, como o CeO₂, funcionam como promotoras, ou seja, podem ser adicionadas ao catalisador para diminuir a taxa de deposição de coque (FATHI, 2000).

A escolha do suporte catalítico também é um fator de importância, pois certos suportes podem oferecer resistência à sinterização de partículas metálicas e à formação de coque. Catalisadores em forma de malha ou fibras exibem elasticidade mecânica e resistência térmica, além de apresentarem baixa perda de carga. Por isso, malhas oxidadas de liga FeCrAl (FCO) são potenciais suportes para esse processo (MA, 2016).

No presente trabalho, foi realizada a síntese de três diferentes catalisadores suportados em FCO pelo método de síntese por combustão em solução (SCS), com o intuito de produzir um catalisador com alto desempenho e estabilidade durante o processo de OPCM. Com o objetivo de acoplar o processo de OPCM e o processo de FT em um único reator, a atividade dos catalisadores foi analisada também a altas pressões, visto que o processo de FT é realizado a pressões elevadas. A atividade catalítica do suporte virgem (FCV) e oxidado também foi analisada. A conversão de metano e oxigênio, seletividade para CO, H₂ e CO₂ e a razão H₂/CO do produto foram determinadas. Para o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico, foi realizada uma otimização das condições de reação, variando a temperatura do reator (850 °C a 950 °C), pressão do sistema (1 bar e 20 bar) e razão O₂/CH₄ na corrente de alimentação (0,40 a 0,70). A formação de coque na superfície do catalisador foi determinada por meio de balanços de massa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar diferentes catalisadores suportados em FCO a fim de oxidar parcialmente o metano, produzindo gás de síntese com alta seletividade para CO e H₂, à pressão atmosférica e altas pressões.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar três diferentes catalisadores pelo método de síntese por combustão em solução (SCS): FCO/5%Ce, FCO/5%Ce/1%Pt e FCO /0,9%Pt/0,1%Rh;
- Caracterizar os catalisadores e o suporte virgem e oxidado através do método de difração de raios X (DRX), análise BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS);
- Determinar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados, bem como do suporte virgem e oxidado;
- Verificar a eficácia da regeneração dos catalisadores com oxigênio;
- Determinar o tipo de coque formado na superfície dos catalisadores;
- Otimizar as condições de reação para o catalisador com melhor desempenho catalítico, variando a temperatura do reator (850 °C a 950 °C), pressão do sistema (1 bar e 20 bar) e razão O₂/CH₄ (0,40 a 0,70).

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho será apresentado na forma de seções. Primeiramente, na seção 2 é relatada a revisão bibliográfica referente ao tema proposto, abordando os conteúdos envolvidos, como conceitos básicos relativos ao GN, aspectos gerais dos processos de produção de gás de síntese e principais catalisadores utilizados no processo de OPCM. Posteriormente, na seção 3, são relatados os materiais e métodos utilizados nesta pesquisa. A seção 4 retrata os resultados e discussões acerca dos dados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho. Por fim, na seção 5 são evidenciadas as conclusões a respeito do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A queima de GN nos *flares* de plataformas de petróleo representa um desperdício de energia e provoca considerável impacto ambiental, devido à liberação de gases causadores do efeito estufa na atmosfera. Sendo assim, há uma demanda por novas tecnologias que visam à utilização do GN excedente produzido.

Nesta seção, são apresentados os tópicos que fundamentam o trabalho desenvolvido, os quais são divididos nas seguintes subseções: gás natural, gás de síntese, catalisadores na OPCM, desativação catalítica, Fischer-Tropsch e unidade de microrrefinaria.

2.1 GÁS NATURAL

O GN é uma mistura gasosa de hidrocarbonetos derivado de restos de plantas, animais e microrganismos que viveram há milhões de anos. Esse gás pode ser encontrado em poços de petróleo e GN ou em reservas de carvão. O GN é inodoro e incolor em sua forma pura e apesar de formado majoritariamente por metano, outros compostos estão presentes em sua composição, como etano, butano, propano, pentano, dentre outros, como apresentado na Tabela 1. Compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno também podem ser encontrados no GN. Dentre os compostos não hidrocarbonetos, encontram-se diluentes (como CO₂, N₂ e He), contaminantes (como compostos sulfurosos, arsênicos e mercúrio) e materiais sólidos (sílica). Além disso, a composição do GN varia de acordo com o reservatório onde ele se encontra (YORK, XIAO, GREEN, 2003; LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

O GN é encontrado em pedras porosas na crosta terrestre e pode estar misturado com petróleo, formando um *head space* no reservatório, ou seja, uma massa de gás entre o petróleo e a barreira física do reservatório. Quando a pressão interna é suficientemente elevada, o GN se solubiliza no petróleo e é liberado mediante penetração do poço durante as operações de perfuração (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

O GN pode ser classificado como convencional ou não convencional. O GN convencional é encontrado em reservatórios de fácil acesso e apresenta maiores teores de parafinas com maior peso molecular. Ele pode ser classificado como associado, quando encontrado em coexistência com petróleo, ou não associado. O GN de origem não convencional é mais difícil de ser extraído, sendo encontrado em

reservatórios de grande profundidade, em formações muito pouco permeáveis, em águas profundas, gás de xisto, gás de carvão e hidratos submarinos (FARAMAWY, ZAKI, SAKR, 2016). No entanto, novas tecnologias estão diminuindo os custos de extração de GN de origem não convencional, aumentando consideravelmente o volume das reservas mundiais aptas a serem exploradas.

Tabela 1 - Composição do gás natural.

| Constituinte | Fórmula | v/v (%) |
|-----------------------|----------------------------------|----------------|
| Metano | CH ₄ | 70-90 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 0-5 |
| Propano | C ₃ H ₈ | 0-5 |
| Butano | C ₄ H ₁₀ | 0-5 |
| Pentano | C ₅ H ₁₂ | 0-5 |
| Hexano e maior | ≥ C ₆ H ₁₄ | Traços-5 |
| Benzeno e maior | ≥ C ₆ H ₆ | Traços-5 |
| Dióxido de Carbono | CO ₂ | 0-8 |
| Oxigênio | O ₂ | 0-0,2 |
| Nitrogênio | N ₂ | 0-5 |
| Sulfeto de Hidrogênio | H ₂ S | 0-5 |
| Gases Raros | He, Ne, Ar, Kr, Xe | Traços |
| Água | H ₂ O | Traços |

Fonte: Handbook of Alternative Fuel Technologies (2007).

Outra forma de classificar o GN é de acordo com sua composição, podendo ser considerado seco ou molhado, como apresentado na Tabela 2. O GN seco é composto essencialmente de metano, com a maioria dos outros hidrocarbonetos tendo sido removidos por processos precedentes. Quando há a presença de outros hidrocarbonetos em quantidade considerável, ele é classificado como molhado (FARAMAWY, ZAKI, SAKR, 2016).

O GN seco pode ser obtido através de processos de refino a fim de atingir determinadas especificações de purificação e recuperar compostos que podem ser utilizados industrialmente, como propano, butano e hélio. Esses processos dependem da finalidade do GN e podem incluir a remoção dos seguintes compostos: hidrocarbonetos líquidos, água, mercúrio, compostos em menores quantidades (nitrogênio, hélio, oxigênio e compostos arsênicos) e gases ácidos (sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono) (FARAMAWY, ZAKI, SAKR, 2016).

Tabela 2 - Composição do GN seco e molhado.

| Constituinte | Composição v/v (%) | |
|-----------------------------|--------------------|-------|
| | Molhado | Seco |
| Metano | 84,60 | 96,00 |
| Etano | 6,40 | 2,00 |
| Propano | 5,30 | 0,60 |
| Isobutano | 1,20 | 0,18 |
| n-butano | 1,40 | 0,12 |
| Isopentano | 0,40 | 0,14 |
| n-pentano | 0,20 | 0,06 |
| Hexano | 0,40 | 0,10 |
| Heptano | 0,10 | 0,80 |
| Dióxido de Carbono | ≤ 5 | |
| Hélio | ≤ 0,50 | |
| Sulfeto de Hidrogênio | ≤ 5 | |
| Nitrogênio | ≤ 10 | |
| Argônio | ≤ 0,05 | |
| Radônio, Criptônio, Xenônio | Traços | |

Fonte: Handbook of Alternative Fuel Technologies (2007).

O GN produz energia quando queimado, sendo uma fonte de energia segura, além de ser considerado o combustível fóssil mais limpo, devido aos baixos teores de contaminantes, como compostos sulfurosos. Durante a combustão do GN, as emissões de óxidos nitrosos e dióxido de carbono são menores quando comparadas com as emissões provenientes da queima do carvão ou do petróleo (FARAMAWY, ZAKI, SAKR, 2016). Esse gás é utilizado nos setores residencial, comercial e industrial, tanto para geração de calor, como eletricidade, suprimindo 23,8% da energia consumida no mundo (BP, 2016).

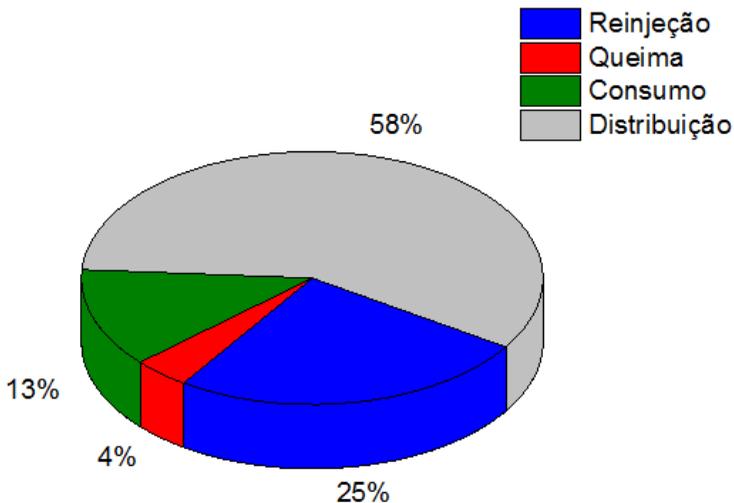
O GN é geralmente encontrado em locais remotos e longe dos centros consumidores. A construção de gasodutos não é economicamente viável quando se trata de reservatórios distantes do centro consumidor ou reservatórios com curta expectativa de vida. Assim, a emissão ou queima do GN nos *flares* das plataformas de petróleo são os destinos mais econômicos para este gás atualmente. O metano, principal constituinte do GN, apresenta um potencial de efeito estufa 21 vezes maior que o CO₂. Com isso, a simples emissão deste gás na atmosfera representa um dano ambiental maior do que a sua queima nos *flares* (NEAGOE et al., 2016).

Segundo dados do BP Statistical Review of World Energy (2016), o volume de GN recuperável em reservas existentes até o ano de

2015 era igual a 186,9 trilhões de metros cúbicos, enquanto que a quantidade de GN produzida no mesmo ano foi de 3538,6 bilhões de metros cúbicos. Assumindo-se que nos próximos anos a produção de GN permaneça estável, as reservas atuais de GN supririam a produção pelos próximos 53 anos. O cenário brasileiro é ainda mais crítico, apresentando uma estimativa de duração das reservas de GN de aproximadamente 19 anos. Por outro lado, novas tecnologias têm tornado possível a descoberta de reservatórios de GN no mundo. A taxa de descobrimento de novas reservas de GN é maior do que a taxa de produção de GN, prolongando a disponibilidade deste combustível.

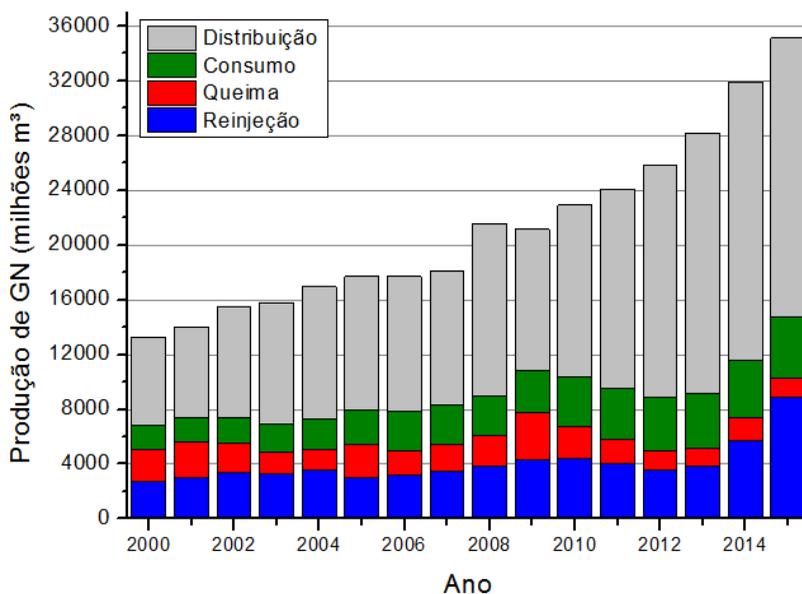
Segundo dados da ANP (2016), a produção nacional de GN vem crescendo continuamente desde 2009. Em 2013, o Brasil bateu recorde na redução da queima deste gás. Em 2015, bateu recorde de aproveitamento, com aproximadamente 96% do volume de gás produzido aproveitado, como pode ser visto na Figura 1. Isso foi possível devido ao aumento da quantidade de GN reinjetado nos poços produtores de petróleo, evidenciado na Figura 2. Apesar deste notável avanço, a parcela de GN queimada em 2015 equivale a cerca de 1,4 bilhão de metros cúbicos, aproximadamente 1% do GN queimado no mundo.

Figura 1 - Destino do GN produzido no Brasil em 2015.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2016).

Figura 2 - Produção e destino do GN no Brasil nos últimos anos.



Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2016).

Apesar do elevado potencial energético do GN, combustíveis líquidos apresentam algumas vantagens por serem mais facilmente armazenados e transportados. Além disso, eles são facilmente processados e purificados por meios químicos ou catalíticos e são mais compatíveis com a infraestrutura de combustíveis atual, pois a maioria dos meios de transporte é projetada para funcionar com líquidos de baixa viscosidade (FARAMAWY, ZAKI, SAKR, 2016).

Entretanto, recentes projeções relativas à vida útil do petróleo deixam claro que é necessário desenvolver novas alternativas para a produção de combustíveis líquidos. Embora já existam algumas alternativas ao petróleo, ainda não existe uma fonte de combustíveis líquidos que seja economicamente atrativa. O GN pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de etileno, ácido acético, formaldeído, amônia, metanol e outros álcoois, biodiesel, hidrogênio e gás de síntese. A tecnologia para transformar GN em combustíveis líquidos já é conhecida há anos. Entretanto, o alto custo relativo à produção do gás de síntese, produto intermediário, tem dificultado a

difusão desse processo. Os combustíveis líquidos produzidos sinteticamente são chamados de *synfuels* e possuem características similares aos dos combustíveis produzidos a partir do petróleo (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

Portanto, converter GN em combustíveis líquidos por meio de processos GtL é uma alternativa relevante a fim suspender a queima de GN nos *flares*, especialmente se o processo estiver instalado nas plataformas ou próximo aos reservatórios, minimizando os custos de transporte (NEAGOE et al., 2016). Para isso, é preciso desenvolver catalisadores eficientes e processos menos onerosos para a etapa de produção de gás de síntese.

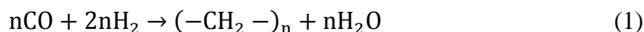
2.2 GÁS DE SÍNTESE

Atualmente, existem diferentes métodos para transformar o GN diretamente, através de uma única etapa, em compostos mais valiosos ou mais fáceis de serem transportados. No entanto, o rendimento destes métodos é muito baixo para competir com o petróleo. No acoplamento oxidativo do metano para etano, o máximo rendimento atingível é de 30%; na oxidação direta do metano a metanol ou formaldeído, o rendimento máximo é de 8% e 4%, respectivamente. As alternativas economicamente viáveis para conversão do metano em compostos mais valiosos são por meio da produção de gás de síntese. Este gás, composto por CO e H₂, pode ser obtido a partir do carvão, GN ou outras fontes de carbono, como o biogás. O *syngas* pode ser produzido por diferentes rotas: RVM, RSM, RAM ou OPCM. Porém, o único processo utilizado em larga escala é a RVM (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

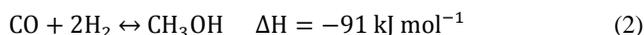
O aumento do número de processos relacionados à hidrogenação em refinarias de petróleo, a necessidade de processamento de óleos pesados e o crescente interesse pelas células a combustível têm contribuído para a intensa demanda por processos de produção de hidrogênio. Parte da demanda por hidrogênio é suprida pela recuperação de hidrogênio de gases de reformadores catalíticos. A produção complementar de hidrogênio é realizada pela produção de gás de síntese (MEYERS, 1997).

Sabatier e Senderens (1902) foram os pioneiros do processo de produção de gás de síntese a partir do metano, descobrindo o processo de reforma a vapor do metano para produção de gás de síntese, em 1902. Duas décadas mais tarde, em 1929, Liander (1929) foi o precursor do processo de OPCM para produção de gás de síntese (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

A maioria das alternativas para utilização do metano envolve sua conversão prévia em gás de síntese. Empregando o processo de FT (Equação 1), gás de síntese pode ser convertido em combustíveis líquidos parafínicos utilizando-se diversos catalisadores, como Fe, Co, Ru, ou outros metais.



Gás de síntese também pode ser convertido em metanol utilizando-se catalisadores de cobre suportados em óxido de zinco (Equação 2), que é então convertido a gasolina utilizando-se zeólitas.



Outra rota de utilização do gás de síntese é a produção de oxo-álcoois e ácido acético. O hidrogênio produzido pode ser utilizado na síntese de amônia, processos de hidrotreamento e redução em operações metalúrgicas (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Estima-se que na maioria das aplicações de gás de síntese, como FT, produção de metanol e amônia, mais de 60% do custo total do processo está associado à produção desse gás. Portanto, uma redução no custo da produção de gás de síntese teria um considerável e direto impacto no custo total do processo (HAGGIN, 1992; LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

A seguir, são apresentados os métodos mais utilizados e estudados de produção de gás de síntese.

2.2.1 Reforma a vapor do metano (RVM)

A primeira publicação do processo de conversão de hidrocarbonetos utilizando vapor foi em 1868, empregando óxido de cálcio como meio reacional para produzir H_2 . Em 1890, o processo foi melhorado utilizando-se catalisadores de níquel, os quais são utilizados até os dias atuais. Entretanto, este metal promove a formação de carbono, desativando o catalisador. A fim de diminuir este problema, vapor em excesso é utilizado industrialmente na corrente de alimentação, tornando a formação de carbono termodinamicamente desfavorável. Contudo, esta medida aumenta a razão molar H_2/CO e CO_2/CO do produto, indesejável para os processos subsequentes (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

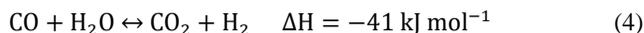
Este processo tem sido utilizado por várias décadas desde seu primeiro registro em 1926, passando por diversos avanços e contribuições tecnológicas. Gás de síntese é produzido comercialmente pelo processo de reforma a vapor de GN ou nafta, em indústrias como CompactGTL, Novargi e Carbon Sciences (MA et al., 2015). De acordo com a Equação 3, no processo de reforma a vapor, metano reage parcialmente com vapor na presença de catalisadores de níquel suportados em alumina para produzir gás de síntese a uma proporção H₂/CO igual a 3:1 (BHARADWAJ, SCHMIDT, 1995).



Nesse processo, esquematizado na Figura 3, o GN é primeiramente dessulfurizado, passando através de uma coluna de carvão ativado. Posteriormente, as correntes de GN e vapor d'água são enviados a um reator do tipo forno tubular a 900 °C e pressões que variam entre 15 e 30 bar, ocorrendo uma reação altamente endotérmica e apresentando um tempo de contato no leito vazio que varia de 0,5 a 1,5 s. A fim de evitar a formação de coque na superfície do catalisador, utiliza-se vapor em excesso com uma razão H₂O/CH₄ entre 2 e 6 na corrente de alimentação, dependendo da composição do gás de síntese a ser produzido. Óxidos de potássio, cálcio ou magnésio podem ser utilizados para acelerar a remoção de coque da superfície do catalisador. A conversão de CH₄ no primeiro reformador atinge entre 90% a 92%, contendo gás de síntese como produto, além de CO₂ e H₂O em proporções próximas ao equilíbrio. Caso o produto desejado seja o hidrogênio, a corrente de saída do reator é resfriada para 370 °C, temperatura na qual o CO reage com o vapor d'água produzindo dióxido de carbono e hidrogênio. O CO₂ produzido é então removido através de lavagens com amina. O hidrogênio produzido apresenta teores de pureza em torno de 99% (BHARADWAJ, SCHMIDT, 1995; LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

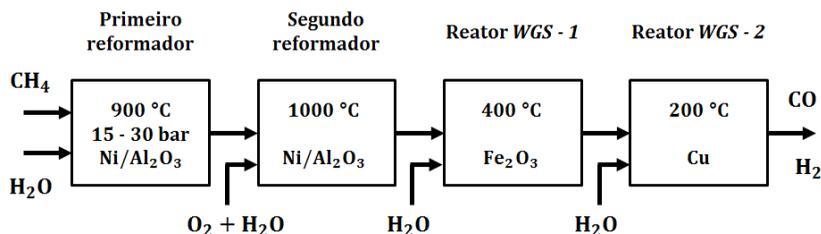
A corrente produzida segue para um segundo reformador autotérmico, onde o metano residual é oxidado no topo de um vaso refratário e o produto é equilibrado em um leito fixo de níquel abaixo da zona de oxidação. O calor gerado pela reação de oxidação é utilizado para produzir vapor à alta pressão, o qual é utilizado em turbinas para comprimir o gás de síntese produzido no processo, ou utilizado para fornecer calor para o primeiro reformador (BHARADWAJ, SCHMIDT, 1995).

De acordo com o destino do gás de síntese, o produto pode ainda passar por dois reatores *Water Gas Shift* (WGS) a fim de ajustar a razão H_2/CO do gás produzido, segundo a Equação 4. Um primeiro reator é mantido a $400\text{ }^\circ\text{C}$, com a presença do catalisador Fe_2O_3/Cr , e um segundo reator a $200\text{ }^\circ\text{C}$ contendo cobre como catalisador a fim de atingir o equilíbrio da reação de WGS. Finalmente, o gás de síntese é transportado após passar por alguns processos de purificação (BHARADWAJ, SCHMIDT, 1995).



Os catalisadores industriais mais utilizados na RVM são à base de níquel, pois são menos onerosos que os metais nobres. Catalisadores a base de níquel são ativos para a produção de gás de síntese, porém promovem a formação de coque, o que leva a desativação do catalisador. A fim de evitar a formação de coque na superfície do catalisador, alguns procedimentos têm sido estudados, como a modificação do suporte e a adição de promotores como terras raras ou metais nobres (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Figura 3 - Esquema do processo industrial de RVM.



Fonte: Adaptado de Bharadwaj e Schmidt (1995).

2.2.2 Reforma seca do metano (RSM)

A redução de dióxido de carbono a compostos mais valiosos, como combustíveis, envolve diversas etapas de transferência de elétrons e prótons pelo processo de reforma seca do metano ou hidrogenação do dióxido de carbono. Fischer e Tropsch foram os pioneiros do processo de reforma do metano utilizando dióxido de carbono (Equação 5) e diferentes catalisadores metálicos (FISCHER, TROPSCH, 1928). Cálculos termodinâmicos indicam que a reação é favorável a

temperaturas superiores a 640 °C, sendo uma reação mais endotérmica que a RVM. Por este motivo, a utilização de catalisadores é fundamental neste processo (TSANG, CLARIDGE, GREEN, 1995).



A RSM traz benefícios ambientais, uma vez que converte dois gases que provocam o efeito estufa em gás de síntese. Outra vantagem desse processo é a produção de gás de síntese com baixos teores de metano não reagido, quando comparado à RVM, com uma conversão de metano de até 98%. Além disso, esta reação produz gás de síntese com uma razão H₂/CO igual 1:1, podendo ser utilizado para ajustar o gás de síntese produzido pela RVM (HALMANN, 1993).

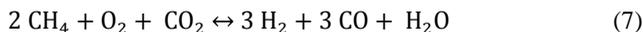
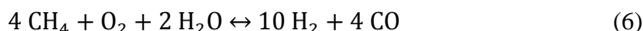
O fator que impede o uso industrial deste processo é a formação de coque na superfície dos catalisadores, que é termodinamicamente favorável até temperaturas iguais a 900 °C. O uso de catalisadores de metais nobres, como ródio, rutênio e irídio, minimiza a formação de coque durante a reação. Entretanto, o alto custo desses metais e a baixa disponibilidade dificultam seu uso em larga escala (HALMANN, 1993).

Atualmente, dois processos de reforma seca do metano estão disponíveis industrialmente, o SPARG e o Calcor. No processo SPARG, parte do vapor da RVM é substituído por dióxido de carbono, resultando na produção de gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a aproximadamente 2,8. Este processo utiliza níquel como catalisador, produzindo gás de síntese com menos de 3% de metano residual (TEUNER; NEUMANN; VON LINDE, 2001).

No processo Calcor, vapor é totalmente substituído por dióxido de carbono, que reage com GN dessulfurizado a baixas pressões, resultando em um gás de síntese com razão H₂/CO igual a aproximadamente 0,42. O reduzido teor de subprodutos e a alta concentração de CO reduzem o número de etapas subsequentes de purificação do gás produzido, além de oferecerem vantagens na seleção de processos de purificação. Este é o único processo que não necessita de remoção de metano, devido aos baixos teores de metano residual no produto, menos de 0,10%. Para a maioria das aplicações, o único processo de purificação a ser empregado é a filtração por membranas, resultando em CO com pureza igual a aproximadamente 99,47% em volume (TEUNER; NEUMANN; VON LINDE, 2001).

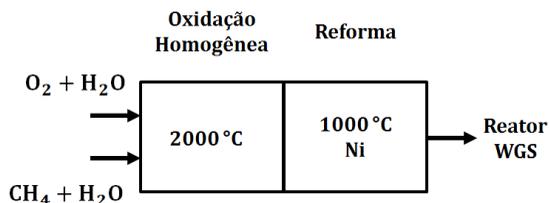
2.2.3 Reforma autotérmica do metano (RAM)

Este processo é uma combinação do processo de oxidação parcial homogênea e reforma a vapor (Equação 6) ou reforma seca do metano (Equação 7) e foi reportado pela primeira vez na década de 70, ao se propor a reforma do metano em apenas um reator. O reformador autotérmico é um forno de cerâmica linear semelhante ao segundo reformador utilizado na RVM. Duas correntes preaquecidas, $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ e $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, são misturadas em um queimador localizado no topo do reformador, onde ocorre a oxidação parcial. A reforma a vapor ocorre no leito catalítico abaixo do queimador. A fim de diminuir a formação de coque e proporcionar uma mistura prévia das correntes, vapor d'água é adicionado na alimentação (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).



Esse processo, esquematizado na Figura 4, é realizado a altas temperaturas, em torno de 2000 °C na zona de combustão, e entre 1000 °C e 1200 °C na zona catalítica. A composição do gás de síntese produzido (razão H_2/CO) pode ser ajustada variando as razões molares H_2/CH_4 e CO_2/CH_4 na corrente de alimentação ou através de um reator WGS (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

Figura 4 - Esquema do processo industrial de RAM.



Fonte: Adaptado de Bharadwaj e Schmidt (1995).

A formação de carbono e fuligem na zona de combustão é um obstáculo neste processo, pois leva à deposição de carbono no catalisador, ocasionando a formação de coque e consequente desativação dos sítios ativos. A fuligem formada na fase gasosa e a

presença de pontos de calor causam danos aos equipamentos e dificuldades de transferência de calor, requerendo a utilização de catalisadores com alto desempenho térmico e mecânico. Este processo pode ser conduzido em dois reatores separadamente, onde a oxidação parcial ocorre no primeiro reator e a reforma a vapor em um segundo reator. O uso de um leito fluidizado pode diminuir a ocorrência de pontos de calor, pois apresenta uma distribuição de temperatura mais homogênea no reator (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

As empresas Sasol, Velocys, e Toyo Engineering empregam esse processo para a produção de gás de síntese (MA et al., 2015).

2.2.4 Oxidação parcial catalítica do metano (OPCM)

Liander (1929) publicou o primeiro artigo referente à oxidação parcial do metano para produção de gás de síntese. Devido ao sucesso do processo de RVM, a tecnologia de OPCM não foi muito pesquisada nas décadas seguintes, até que na década de noventa, Vernon et al. (1990) alcançaram altos rendimentos para gás de síntese via OPCM. Estes pesquisadores reportaram alto rendimento e seletividade para gás de síntese via OPCM à pressão atmosférica e temperatura de 775 °C, enquanto a RVM utiliza temperaturas acima de 1200 °C.

Em vista disso, nos últimos anos esse processo tem sido alvo de estudos com o intuito de torná-lo viável industrialmente, pois ele oferece diversas vantagens em comparação ao processo de RVM:

- a reação de OPCM é levemente exotérmica, possibilitando um processo mais econômico energeticamente quando comparado com a RVM, que é um processo altamente endotérmico. Além disso, é possível a combinação com outros processos endotérmicos, como a RVM ou a RSM, a fim de tornar o processo mais eficiente energeticamente;
- a razão molar H_2/CO do gás produzido é aproximadamente igual a 2:1, valor ideal para os processos subsequentes de síntese de metanol e Fisher-Tropsch. Enquanto isso, o processo de RVM produz uma corrente com razão H_2/CO igual a 3:1, sendo necessária uma etapa adicional a fim de ajustar esta razão;
- o processo de OPCM pode apresentar pequenos valores de seletividade para CO_2 , o que diminui subsequentes custos relacionados à remoção deste gás.

O processo de OPCM pode requerer uma planta de produção de oxigênio puro, dependendo da aplicação posterior do gás de síntese. Apesar de todas as vantagens citadas, ainda não há uma planta industrial baseada no processo de OPCM, devido a problemas como formação de coque na superfície do catalisador, perda do material ativo durante as reações e inexistência de um projeto de reator economicamente atrativo (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

De acordo com a termodinâmica da reação de OPCM, a conversão do metano e as seletividades para CO e H₂ aumentam com o aumento de temperatura e diminuem com o aumento da pressão total do sistema. Quando realizadas a altas pressões, as reações de reforma são menos favoráveis, enquanto que a reação de oxidação total é menos afetada, aumentando a seletividade para CO₂ e H₂O, subprodutos indesejados no processo. A razão O₂/CH₄ ideal da corrente de alimentação para o processo de OPCM é igual a 0,5:1, correspondente à razão estequiométrica. Valores maiores que 0,5 aproximam-se do processo de combustão completa do metano, aumentando a conversão de CH₄ e produzindo maior quantidade de CO₂ e H₂O, conseqüentemente diminuindo a seletividade para CO e H₂. Valores menores que 0,5 resultam em menor conversão do metano, porém aumentam a seletividade para os produtos desejados. O equilíbrio termodinâmico é atingido a baixas velocidades espaciais, em torno de $4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$, enquanto que para valores superiores, o equilíbrio não é atingido; além disso, devido à característica exotérmica da reação, a formação de pontos de calor torna-se um problema a altas velocidades espaciais (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Devido à termodinâmica, a reação de OPCM a altas pressões geralmente apresenta conversão de metano limitada e maior seletividade para a produção de CO₂ e H₂O. A combinação da OPCM com reforma a vapor e o desenvolvimento de um catalisador mais eficiente e resistente à deposição de carbono são alternativas para aumentar a conversão do metano e as seletividades para CO e H₂ (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Na OPCM, oxigênio molecular oxida parcialmente metano, necessitando de 0,5 mol de O₂ para cada mol de metano (Equação 8), produzindo uma corrente gasosa composta por CO e H₂ com uma razão H₂/CO igual a aproximadamente 2:1, ideal para o processo subsequente de FT. Entretanto, alguns produtos indesejados, como H₂O e CO₂, são produzidos pela combustão total do metano (Equação 9), diminuindo a seletividade para o gás de síntese (YORK, XIAO, GREEN, 2003; NEAGOE et al., 2016).



A reação de OPCM é levemente exotérmica, sendo mais eficiente energeticamente quando comparada ao processo de RVM, que é fortemente endotérmica, além de ser favorecida termodinamicamente a temperaturas superiores a 900 °C. Além disso, reações de oxidação são muito mais rápidas que reações de reforma, tornando viável realizar o processo em um único reator, com menores dimensões, baixos custos e maiores taxas de produção (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

É necessário tomar precauções em relação às frações dos compostos na corrente de alimentação, pois a mistura CH_4/O_2 pode ser inflamável ou explosiva, dependendo da composição (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

O catalisador utilizado na OPCM é um fator primordial para o bom desempenho do processo, devido à alta energia de dissociação da ligação $\text{CH}_3\text{-H}_{(\text{g})}$ ($\Delta H_{\text{diss}} = + 439 \text{ kJ mol}^{-1}$). A energia de dissociação da ligação $\text{CH}_x\text{-H}$ depende da superfície do catalisador em que o metano se adsorve (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

A reação de OPCM apresenta mais de uma reação de equilíbrio termodinâmico, resultando em diversas rotas de síntese dos produtos desejados. Porém, algumas reações, principalmente as reações de combustão, são praticamente irreversíveis. Na Tabela 3 encontram-se as principais reações que ocorrem durante o processo de OPCM (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

O mecanismo da reação de OPCM ainda não é completamente compreendido, sendo dependente do catalisador e das condições de reação. A determinação de um mecanismo de reação plausível é um desafio no processo de OPCM, pois se trata de uma reação exotérmica muito rápida. Além disso, alterações do catalisador durante a reação, tais como mudanças na taxa de adsorção, envenenamento de sítios ativos, degradação térmica ou sinterização, afetam o mecanismo. Entretanto, nos últimos anos, muitos estudos visam à determinação de um mecanismo para a OPCM, sendo que dois mecanismos gerais foram propostos para descrever a reação de OPCM em catalisadores metálicos, um mecanismo indireto e outro direto (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008; YORK, XIAO, GREEN, 2003).

O mecanismo indireto, proposto por York et al. (2003) envolve a oxidação total do metano e sua subsequente reforma a vapor e a seco, conhecido como mecanismo de reações de combustão e reforma. Uma parte do metano sofre combustão completa (Equação 9), fornecendo calor para as demais reações endotérmicas. As reações endotérmicas de reforma a vapor (Equação 3) e seca do metano (Equação 5) tornam-se possíveis graças ao calor produzido pela combustão completa do metano, que também fornece vapor d'água e CO₂ para as reações de reforma. Essas reações são acompanhadas pela reação de WGS (Equação 4) (GROOTE, FROMENT, 1997).

Tabela 3 - Principais reações envolvidas na Oxidação Parcial do Metano.

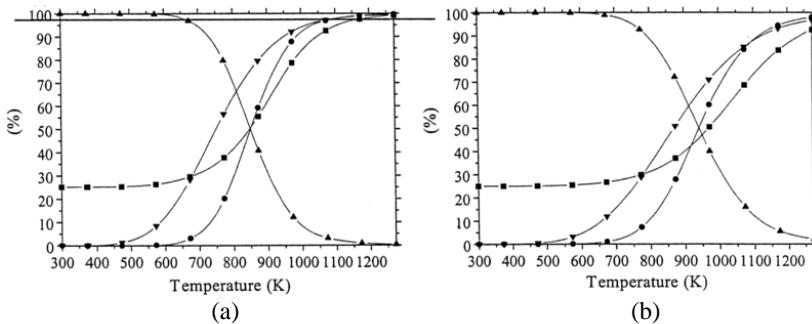
| Índice | Equação | ΔH (kJ mol ⁻¹) |
|--------|--|------------------------------------|
| (3) | $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ | + 206 |
| (4) | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | - 41 |
| (5) | $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ | + 247 |
| (8) | $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ | - 36 |
| (9) | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | - 802 |
| (10) | $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ | - 319 |
| (11) | $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ | - 131 |
| (12) | $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ | + 75 |
| (13) | $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ | + 172 |
| (14) | $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ | - 283 |
| (15) | $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | - 242 |

Fonte: Adaptado de Enger et al. (2008).

York et al. (2003) realizaram cálculos termodinâmicos utilizando o mecanismo indireto, considerando reagentes em proporção estequiométrica e desconsiderando a formação de coque. O resultado (Figura 5) mostra que tanto a conversão do metano quanto as

seletividades para CO e H₂ são favorecidas com o aumento da temperatura. Enquanto isso, o aumento da pressão diminui a conversão do metano e a seletividade para os produtos. À pressão atmosférica e 800 °C, a conversão de metano atingiu 90% e as seletividades para CO e H₂ chegaram a 97%. Aumentando a pressão para 8 bar, a conversão de metano diminuiu para cerca de 70% e a seletividade para os produtos para aproximadamente 85%.

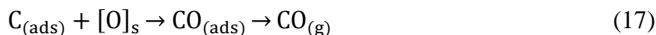
Figura 5 - Curvas de equilíbrio termodinâmico (a) à pressão atmosférica e (b) a 8 bar; (■) X_{CH₄}, (●) S_{CO}, (▲) S_{CO₂} (▼) S_{H₂}.



Fonte: York et al. (2003).

Como os catalisadores metálicos utilizados na OPCM são ativos para a reforma a vapor e a seco do metano, o mecanismo indireto de reação é visto como satisfatório. Além disso, o mecanismo indireto explica por que a maiores velocidades espaciais ou razões O₂/CH₄, as seletividades para CO₂ e H₂O aumentam em detrimento da seletividade para o gás de síntese, indicando que o CO e H₂ seriam produtos secundários (YORK, XIAO, GREEN, 2003). Pesquisas conduzidas por Prettre, Eichner e Perrin (1946) e Vermeiren, Blomsma e Jacobs (1992) mostraram a presença de um perfil de temperatura ao longo do reator, com temperaturas maiores na entrada do reator. Isto indica a presença de reações exotérmicas na parte inicial do reator e reações endotérmicas em posições mais próximas à saída do reator.

Por outro lado, no mecanismo direto propõe-se que espécies com carbono e oxigênio podem se combinar para formar os produtos principais. Esse mecanismo compõe etapas de adsorção, reação na superfície do catalisador e dessorção, como representado a seguir:



A Equação 8 é outra possível rota direta para a produção de gás de síntese a partir do metano e é objeto de interesse nas pesquisas de OPCM, pois seria uma forma de produzir gás de síntese puro a qualquer temperatura. No entanto, é observado que as demais reações apresentadas na Tabela 3 estão presentes no processo de OPCM. Com isso, a composição do produto é governada ou limitada pelo equilíbrio termodinâmico global de todas as espécies envolvidas nas reações (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

Como a OPCM é um processo ligeiramente exotérmico, a remoção do calor gerado é de suma importância, bem como o impedimento da formação de pontos de calor, os quais podem implicar em perda de estabilidade do catalisador e do reator. No processo de OPCM são observados gradientes de temperatura ao longo do reator, sendo que a diferença de temperatura entre o gás e a superfície do leito catalítico na entrada do reator podem chegar a centenas de graus Celsius. Gradientes de temperatura podem ser minimizados utilizando-se reatores fluidizados no lugar de reatores de leito fixo. Outro meio de evitar pontos de calor é o acoplamento do processo de OPCM com uma reação endotérmica, aproveitando o calor gerado da oxidação do metano para promover a reforma a seco ou a vapor (HORN et al., 2006; ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

Com isso, a OPCM é uma alternativa aos processos comerciais utilizados atualmente, pois proporciona a produção de gás de síntese com uma razão H_2/CO igual a aproximadamente 2:1, ideal para o processo subsequente de FT, possibilitando a produção de combustíveis líquidos, como abordado a seguir (LU, LIU, SHEN, 1998; YORK, XIAO, GREEN, 2003).

2.3 CATALISADORES NA OPCM

Metais nobres suportados e metais de transição não nobres podem ser utilizados como catalisadores na produção de gás de síntese. Catalisadores de níquel são os mais comumente utilizados nos processos de OPCM e reforma catalítica do metano, devido a sua disponibilidade e baixo custo. Outros metais não nobres também são estudados na OPCM,

como o Co, Fe, Cu, Re, La_2O_3 , ZrO_2 , dentre outros. Entretanto, esses catalisadores são suscetíveis à alta formação de coque em sua superfície, diminuindo sua atividade com o tempo. Assim, os metais nobres apresentam desempenho superior no processo de OPCM (OLSBYE et al., 2002; ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

2.3.1 Metais nobres

Metais nobres são mais ativos e menos propensos à desativação por formação de coque ou oxidação, porém apresentam custo elevado, o que dificulta sua utilização em larga escala. Diversos trabalhos visam o estudo de metais nobres em pequenas proporções a fim de atingir ótimos desempenhos na OPCM. Os metais nobres mais utilizados como catalisadores neste processo são o Ir, Pd, Pt, Rh e Ru (ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

Hegarty, O'connor e Ross (1998) utilizaram um catalisador composto por 1% Pt suportado em ZrO_2 na reforma a vapor do metano e OPCM com diferentes razões vapor d'água/metano na corrente de entrada. A conversão do metano, durante a reforma a vapor, aumentou de 4% a 550 °C para aproximadamente 98,6% a 800 °C. A reação de reforma a vapor apresentou desempenho estável ao longo de 33 h. No caso da OPCM, a conversão de metano aumentou de 78% a 550 °C para aproximadamente 92% a 800 °C. Ao final de 25 horas de reação de OPCM, houve um decréscimo de apenas 0,6% da conversão do metano, indicando alta estabilidade do catalisador. A adição de vapor no processo de OPCM resultou em um decréscimo na conversão do metano, devido ao menor poder oxidante do vapor em relação ao oxigênio e menor temperatura do reator, consequência da reação endotérmica de reforma a vapor. Além disso, houve um aumento da razão H_2/CO na corrente de produto, pois o vapor adicionado auxiliou a reação de reforma, que possui uma razão H_2/CO no produto superior ao da OPCM.

Burke e Trimm (2005) estudaram a formação de coque durante a reação de OPCM a altas pressões em catalisadores de ródio suportados em alfa alumina (5% Rh/ Al_2O_3). A corrente de alimentação possuía uma razão molar CH_4/O_2 igual a 1,8 e foram analisadas pressões entre 1 e 7 bar. A seletividade para CO se manteve praticamente constante nesse intervalo de pressão, enquanto que a seletividade para H_2 aumentou de 80% para 90% e a conversão de metano aumentou de 77% para aproximadamente 88%. Foi observada a formação de coque logo após o leito catalítico e a presença de subprodutos da pirólise do metano

na fase líquida, como naftaleno e antraceno. O comprimento do forno foi então reduzido para analisar a influência do resfriamento do gás produzido após o leito catalítico por meio de um bastão resfriado com nitrogênio, a pressões entre 1 e 15 bar. A conversão de metano e ambas as seletividades não variaram com a pressão utilizada. A conversão de metano resultou em 75% e ambas as seletividades foram de 90%. Além disso, não foi observada produção de coque até a pressão de 15 bar. Os autores concluíram que a formação de coque ocorreu principalmente por pirólise do metano, uma reação endotérmica que pôde ser evitada pelo resfriamento da corrente de saída. No sistema sem resfriamento ocorreu produção de coque devido à pirólise do metano.

Fathi et al. (2000) estudaram a influência do promotor CeO_2 em catalisadores de platina e ródio suportados em pellets de alfa alumina. Eles sintetizaram três diferentes catalisadores: $\text{CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$ (20% em massa de CeO_2), $\text{Pt/CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$ (20% em massa de CeO_2 , 0,5% em massa de Pt) e $\text{Rh/CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$ (20% em massa de CeO_2 , 0,5% em massa de Rh). O estudo foi realizado em um reator de quartzo, com a entrada de 28 pulsos consecutivos de 10 micromol de metano, após oxidação do catalisador, a 700 °C e 1,8 bar, com tempo de residência igual a 0,26 s. O primeiro pulso de metano produziu majoritariamente CO_2 para todos os catalisadores. Para o catalisador $\text{CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$, a conversão de metano diminuiu em aproximadamente 80% a partir do terceiro pulso, porém não houve formação significativa de carbono, apontando sua alta resistência a deposição de coque. Por outro lado, houve um aumento da seletividade para CO em detrimento da seletividade de CO_2 e conversão total do metano até o 19º pulso para o catalisador $\text{Rh/CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$ e 14º pulso para o catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{alfa-Al}_2\text{O}_3$. O catalisador promovido com platina demonstrou o melhor desempenho, com seletividade para CO apresentando valor máximo no 14º pulso, igual a aproximadamente 70%. Subsequentemente, houve uma diminuição da conversão de metano, devido ao consumo do oxigênio contido no reator. A seletividade para H_2 atingiu aproximadamente 100% no 6º pulso e manteve-se até o 13º pulso, diminuindo gradativamente. O balanço de carbono da corrente de produto não atingiu 10 micromol para os catalisadores promovidos, indicando um acúmulo de coque no reator, que foi mais expressivo no catalisador promovido com ródio. Portanto, a produção de coque ocorreu nos sítios ativos dos metais reduzidos. Após a realização dos 28 pulsos, a quantidade de oxigênio removida do catalisador corresponde a fórmula estequiométrica $\text{CeO}_{1,6}$, indicando que o CeO_2

age como um intermediário portador de oxigênio que promove a gaseificação do coque formado na superfície do catalisador.

2.3.2 Suportes estruturados

A utilização de leito fixo apresenta certas desvantagens em processos industriais, como maior perda de carga e limitado acesso a superfície do catalisador. A fim de diminuir as limitações devido à difusão, emprega-se uma maior vazão para aumentar a difusão externa ou uma redução do tamanho de partícula para aumentar a difusão interna, porém ambos aumentam a queda de pressão no leito. Além disso, leitos fixos apresentam dificuldade para manter uma temperatura homogênea, o que leva à formação de pontos quentes ao longo do leito, prejudicando o desempenho do processo. Uma medida utilizada para melhorar a distribuição de calor no leito é a inserção de partículas inertes, porém isso também leva a um aumento da perda de carga (SANZ et al., 2008; SILVA et al., 2011).

Uma alternativa para evitar os problemas relacionados aos leitos fixos é a utilização de suportes estruturados, os quais podem ser classificados em diferentes grupos: monólitos de canais paralelos, espumas, membranas catalíticas e malhas. Suportes estruturados são sistemas que permitem separar as funções catalíticas e físicas, pois eles compreendem um material que fornece as propriedades físicas e uma camada de suporte catalítico onde espécies ativas são dispostas. São suportes rígidos, estruturas tridimensionais com canais ou macroporos que proporcionam uma baixa perda de carga e possuem alta superfície lateral, onde camadas de catalisador podem ser depositadas (SANZ et al., 2008).

Malhas metálicas são suportes estruturados que possuem alta condutividade térmica, resistência mecânica, e baixa perda de carga quando comparadas a catalisadores convencionais. Esse tipo de suporte é geralmente aplicado em processos que requerem excelente transferência de massa e calor. Malhas metálicas apresentam resistência à vazão muito menor que leito empacotado, além de possuírem coeficientes de transferência de calor muito maiores que monólitos. A condutividade térmica em metais é excelente, apresentando uma distribuição de temperatura praticamente uniforme ao longo dos fios da malha. Isto pode permitir uma redução do comprimento do reator e uma redução da ocorrência de pontos de calor. Catalisadores estruturados proporcionam reduzida queda de pressão ao longo do leito, permitindo operar a altas vazões de gás, aspecto importante para o *scale-up* do

reator. Além disso, esses suportes são compactos e fáceis de manusear (VOROB'EVA et al., 2000; KOŁODZIEJ et al., 2012; JODIOWSKI et al., 2013; ENGER, LØDENG, HOLMEN, 2008).

Liga FeCrAl pode ser utilizada como suporte na produção de gás de síntese, no formato de espuma (BENITO et al., 2012; CIMINO et al., 2013; VERLATO et al., 2014), malha (MA et al., 2016; NEAGOE et al., 2016) ou monólito (KATHERIA; DEO; KUNZRU, 2017).

Essa liga é composta majoritariamente de ferro, cromo e alumínio. Por ser um metal, apresenta alta condutividade térmica, distribuindo o excesso de calor uniformemente ao longo do leito catalítico, inibindo a presença de pontos de calor. Além disso, apresenta elevada resistência à degradação oxidativa e temperatura máxima de operação de 1250 °C. No formato de malha, pode ser moldada em qualquer geometria, permitindo a construção de reatores leves, com rápida resposta à mudança de temperatura e de carga (VERLATO et al., 2014).

Neagoe et al. (2016) determinaram a atividade catalítica de uma manta comercial composta de 99,9% platina e outra composta de 90% platina e 10% ródio na OPCM. Além disso, sintetizaram três catalisadores utilizando FCO como suporte: 1%Pt/Al₂O₃/FCO, 5%Pt/Al₂O₃/FCO e 1%Pt/Al₂O₃/CeO₂/FCO. A atividade dos catalisadores foi determinada a 1 e 20 bar e a temperatura mantida constante, igual a 900 °C. Para todos os catalisadores, a razão H₂/CO aumentou com o aumento de pressão. A conversão de metano foi maior a 20 bar do que a 1 bar para todos os catalisadores, o que pode ser explicado devido a utilização das mesmas vazões, fazendo com que o tempo de residência à alta pressão fosse 20 vezes maior. Os catalisadores sintetizados apresentaram maior conversão de metano que os comerciais. A seletividade para CO foi maior a baixas pressões, com exceção do catalisador comercial de platina e ródio. A maior seletividade para H₂ foi de 48% utilizando-se 5%Pt/Al₂O₃/FCO, enquanto que a seletividade de equilíbrio é de 99%. A adição de CeO₂ aumentou a seletividade para produtos de combustão total, CO₂ e H₂O. A maior seletividade para H₂ e CO₂ a altas pressões indica maior ocorrência da reação de WGS (Equação 4). Todos os catalisadores apresentaram atividade constante durante 60 min de reação, exceto o catalisador revestido com cério, a altas pressões, o qual apresentou uma queda de 15% na conversão de metano e na seletividade para CO e H₂, após 30 min de reação. Para todos os catalisadores estudados, a quantidade de coque formada foi muito maior que a quantidade esperada termodinamicamente, tanto a baixas quanto a altas pressões. Todos os

catalisadores apresentaram maior formação de coque à alta pressão, exceto o catalisador promovido com cério, que diminuiu a seletividade para coque de 43% a 1 bar para 35% a 20 bar.

Ma et al. (2016) sintetizaram um catalisador depositando 0,9% platina e 0,1% ródio em FCO recobertas por óxido de magnésio pelo método de SCS. A atividade do catalisador foi determinada a 900 °C e a pressões iguais a 1 bar, 5 bar, 10 bar e 20 bar. À pressão atmosférica, a conversão de metano atingiu 45%, permanecendo estável após 30 min de reação. A 20 bar, a conversão de metano atingiu 80%, utilizando-se a mesma velocidade espacial, o que resulta em maiores tempos de residência a maiores pressões e consequentemente maiores conversões. Além disso, a seletividade para CO aumentou de 45% para 55%, aumentando-se a pressão de 1 bar para 20 bar, e a seletividade para H₂ aumentou de aproximadamente 30% para 60%, após 30 min de reação. A seletividade para CO₂ à pressão atmosférica foi igual a 40%, sendo mais elevada em comparação à pressão de 20 bar, onde a seletividade resultou em 23%. A maiores pressões houve maior produção de coque no catalisador. A fim de verificar o efeito da pressão, os autores fixaram o tempo de residência em 0,1 s e utilizaram diferentes valores de velocidade espacial. A conversão de metano atingiu 90% à pressão atmosférica, diminuindo para cerca de 75% a 5 bar, 10 bar e 20 bar. A pressão também afetou a seletividade para CO e H₂. A baixas pressões (1 bar e 5 bar), ambas as seletividades, para CO e para H₂, aumentaram durante os primeiros 30 min de reação, mantendo-se iguais a 90% e 95%, respectivamente. A 10 bar, as seletividades para CO e H₂ foram de 60% e 53% e a 20 bar atingiram 44% e 34%, respectivamente. A seletividade para CO₂ foi de aproximadamente 10% a 1 bar e 5 bar e 20% a 10 bar e 20 bar, indicando maior produção de coque a maiores pressões. A razão H₂/CO resultou entre 1,8 a 2,1 para as pressões de 1 bar, 5 bar e 10 bar, porém diminuiu para 1,6, à pressão de 20 bar.

Ma et al. (2016) também avaliaram a formação de coque a 900 °C utilizando o método de minimização da energia de Gibbs. A quantidade experimental de coque foi determinada a partir do balanço de massa entre as correntes de entrada e saída. De acordo com os dados de equilíbrio termodinâmico, a pressão tem pequena influência na formação de coque a temperaturas próximas a 900 °C. Segundo os dados experimentais, a quantidade de coque formada está acima da quantidade esperada termodinamicamente. Além disso, pressões mais elevadas resultaram em maior quantidade de coque, o que pode ser explicado pela ocorrência da reação inversa de Boudouard (Equação 13), a qual aumenta a produção de coque e de CO₂, aumentando consequentemente

a seletividade para CO_2 . Os autores observaram que quanto maior o tempo de residência, mais próximos dos valores termodinâmicos se encontrarão a seletividade para CO e a conversão de metano, além de resultar em menor produção de coque. A seletividade para coque diminuiu de 24% com um tempo de residência de 0,1 s para 18% operando-se com um tempo de residência de 0,3 s, a 20 bar.

Na Tabela 4, encontra-se um resumo dos resultados obtidos por Ma et al. (2016) e Neagoe et al. (2016).

Tabela 4 - Resultados obtidos por Ma et al. (2016) e Neagoe et al. (2016). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$.

| Autor | Catalisador | X_{CH_4} (%) | S_{H_2} (%) | S_{CO} (%) | S_{CO_2} (%) | H_2/CO (mol/mol) |
|----------------------------|--|--------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Ma et al. (2016) | FCO/MgO/1%Pt-Rh | 75 | 34 | 44 | 20 | 1,6 |
| | FCO/Al ₂ O ₃ /1%Pt | 85 | 42 | 46 | 16 | 1,8 |
| Neagoe et al. (2016) | FCO/Al ₂ O ₃ /5%Pt | 87 | 34 | 38 | 13 | 1,8 |
| | FCO/Al ₂ O ₃ /CeO ₂ /1%Pt | 81 | 37 | 40 | 25 | 1,9 |

Silva et al. (2011) avaliaram o desempenho de catalisadores compostos de 1,5% platina e 20% CeZrO₂/Al₂O₃ com diferentes proporções, suportados em monólitos de liga FeCrAl de diferentes comprimentos. As reações foram realizadas com razão molar CH₄/O₂ igual a 2 e temperatura de 800 °C. Foram sintetizados os seguintes catalisadores: 80% CeZrO₂ com 20% alumina coloidal sobre monólitos de 20 mm (A1) de comprimento, 50% CeZrO₂ com 50% alumina coloidal sobre monólitos de 40 mm (A2) e 30% CeZrO₂ com 70% alumina coloidal sobre monólitos de 80 mm (A3). Os resultados de ângulo de contato indicaram que à medida que a quantidade de alumina aumentou, o ângulo de contato diminuiu, indicando provável aumento de molhabilidade, da amostra A1 para A3. Todas as amostras apresentaram aderência dos compostos percursoros acima de 95%, indicando forte interação entre a camada de alumina na superfície do monólito e as suspensões. Os resultados dos ensaios catalíticos apresentaram conversões de metano iniciais entre 80 e 90%. O catalisador A1 mostrou desempenho constante durante as 24 h de reação, enquanto os catalisadores A2 e A3 sofreram desativação,

chegando a níveis de conversão de aproximadamente 70%. Isso pode ser explicado pelo maior grau de diluição dos dois últimos catalisadores, fazendo com que o calor fornecido aquecesse maior quantidade de massa, diminuindo os picos de temperatura. Além disso, a presença de uma película de alumina coloidal sobre a superfície dos catalisadores pode ter dificultado a difusão dos reagentes nos poros. A seletividade para H_2 apresentou comportamento semelhante ao da conversão de metano, permanecendo constante e igual a 80% para o catalisador A1. Em contrapartida, a seletividade para H_2 dos catalisadores A2 e A3 apresentou uma leve queda, atingindo aproximadamente 70% ao final de 24 h de reação. A razão H_2/CO permaneceu constante e igual a 2 durante as 24 h de reação para todos os catalisadores, níveis ideais para o processo de FT.

2.4 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

A desativação de catalisadores é um sério problema em catálise heterogênea. Trata-se de um processo químico ou físico que ocorre concomitantemente à reação principal. Apesar de ser inevitável, esse processo pode ser retardado e suas consequências, como a diminuição da seletividade para produtos, podem ser evitadas. Em vista disso, procura-se sintetizar catalisadores que sejam resistentes à desativação e que mantenham um desempenho contínuo ao longo da reação. Esses aspectos devem ser levados em conta no dimensionamento do reator, pois provocam uma alteração da taxa de reação ao longo do tempo, ou seja, da cinética de reação. O processo de desativação pode ocorrer via diferentes mecanismos de natureza física ou química: envenenamento, sinterização ou formação de coque (incrustação) (FOGLER, 2004).

2.4.1 Envenenamento

Caracterizado pela perda de atividade catalítica devido à quimissorção de impurezas nos sítios ativos do catalisador, o envenenamento diminui o número efetivo de sítios disponíveis para a reação. Um veneno pode bloquear um sítio geometricamente ou por meio de efeitos eletrônicos, além de poder alterar quimicamente a estrutura de um sítio ativo, modificando o desempenho do catalisador irreversivelmente. O processo de envenenamento é geralmente uma interação forte e irreversível, diferente de um inibidor, onde ocorre uma interação fraca e reversível na superfície do catalisador. O veneno pode estar presente tanto na corrente de alimentação, como ser um produto de

reação. Por vezes, o reagente é adsorvido no sítio ativo e posteriormente reage, formando o produto que permanece adsorvido irreversivelmente no catalisador (FOGLER, 2004).

Catalisadores que foram envenenados são dificilmente regenerados e a melhor forma de evitar este processo de desativação é o tratamento da corrente de alimentação, diminuindo a concentração de venenos para níveis aceitáveis. No caso da OPCM, a purificação do GN pode ser realizada previamente a fim de remover compostos de enxofre, os venenos mais comuns nesse tipo de processo. Outro modo de evitar o envenenamento é alterando-se a formulação do catalisador, como a área superficial, a distribuição do tamanho de poros e o tipo de suporte (FOGLER, 2004; MA et al., 2015).

2.4.2 Sinterização

Este processo caracteriza-se pela diminuição de atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa, resultante da exposição prolongada do catalisador a altas temperaturas, sendo um processo de natureza física. A perda de área superficial pode ocorrer por aglomeração de cristais e crescimento dos metais depositados no suporte, ou por estreitamento ou fechamento de poros dentro do catalisador, impedindo a passagem dos reagentes do *bulk* para o interior dos poros. A formação ou eliminação de imperfeições da superfície do catalisador, responsáveis por sua atividade catalítica, e a recristalização da superfície também podem alterar a estrutura do catalisador. Esse processo ocorre tanto em catalisadores com metais suportados como não suportados (FOGLER, 2004; FORZATTI, LIETTI, 1999).

O processo de sinterização pode ser reduzido mantendo-se a temperatura do reator entre 30% a 50% da temperatura de fusão do catalisador. A presença de uma interação forte entre o metal e o suporte pode diminuir o processo de sinterização, além de outros fatores, como tamanho e forma dos cristalitos, rugosidade e tamanho dos poros, presença de impurezas no suporte ou no catalisador (FOGLER, 2004; FORZATTI, LIETTI, 1999).

A desativação do catalisador devido à perda de composto ativo ocorre geralmente em catalisadores à base de níquel. A reação de OPCM envolve uma etapa de combustão total com a liberação de grande quantidade de calor, podendo acarretar na fusão do níquel suportado e consequente separação do suporte ou desativação. Por outro lado, compostos como ferro, cobalto e metais nobres apresentam um ponto de

fusão mais elevado, aumentando a estabilidade destes compostos (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

2.4.3 Incrustação

Comum em reações envolvendo hidrocarbonetos, como na OPCM, esse processo consiste na formação e deposição de coque na superfície do catalisador. A deposição de coque pode desativar o catalisador tanto por recobrimento dos sítios ativos ou por bloqueio dos poros, sendo um empecilho para a indústria (FOGLER, 2004; FORZATTI, LIETTI, 1999).

Trabalhos detalhados sobre os mecanismos de formação de coque na superfície dos catalisadores, bem como de regeneração, ainda são escassos. A formação de coque pode ser reduzida por meio de diferentes técnicas de sintetização de catalisadores e otimização das condições de reação, como a adição de vapor d'água na corrente de entrada a fim de auxiliar na remoção do coque produzido. Catalisadores de metais nobres são mais resistentes à formação de carbono quando comparados com o níquel. No entanto, uma considerável quantidade destes metais é necessária a fim de obter elevada atividade catalítica, acarretando em um alto custo. Uma possível solução para este problema é a combinação de metais nobres em menores quantidades com outros metais como cobalto, ferro ou níquel, diminuindo o custo do catalisador e aumentando o seu desempenho (YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Ao longo da reação, o equilíbrio entre a taxa de formação de coque e a taxa de remoção de coque pode ser atingido, caracterizando o estado estacionário, com a presença de determinada quantidade de coque depositada no catalisador. Caso esse estado não seja atingido, a quantidade de coque aumenta ininterruptamente ao longo da reação, sendo necessária a regeneração do catalisador após certo período (FORZATTI, LIETTI, 1999).

Na reação de produção de gás de síntese, o coque pode ser formado de duas maneiras, via decomposição térmica do metano (Equação 12), fortemente endotérmica, ou dissociação do CO, levemente exotérmica, conhecida como reação de Boudouard (Equação 13). Ambas as reações são termodinamicamente favoráveis nas condições utilizadas no processo de OPCM (OLSBYE et al., 2002; DING et al., 2015; YORK, XIAO, GREEN, 2003).

A dissociação de CO (Equação 13) pode levar à formação de diferentes tipos de coque: átomo de carbono adsorvido, carbono amorfo, carbono vermicular ou *whisker*, carbono encapsulado, grafite, dentre

outros. A formação destas espécies depende das condições de operação, como temperatura e pressão, das características do catalisador e da atmosfera a qual o catalisador é submetido, da composição da corrente de alimentação e dos produtos formados. O carbono encapsulado provoca a desativação do catalisador, uma vez que esse tipo de coque envolve as partículas de metal, enquanto que o carbono na forma de *whisker* é formado por uma cadeia de carbono que cresce na base das partículas de metal e geralmente não altera o desempenho do catalisador (FORZATTI, LIETTI, 1999; YORK, XIAO, GREEN, 2003).

Enquanto a decomposição térmica do metano é a fonte dominante de coque a temperaturas acima de 700 °C, a reação reversa de Boudouard é predominante a menores temperaturas, até aproximadamente 600 °C. Aumentando-se as razões H/C e O/C provoca um deslocamento nas reações de equilíbrio citadas acima, diminuindo a taxa de formação de coque. O controle do tamanho dos cristalitos também pode diminuir a taxa de formação de coque (OLSBYE et al., 2002; DING et al., 2015).

A deposição de coque pode reduzir o número de sítios ativos do catalisador através da formação de *whiskers* ou pela remoção das partículas de metal da superfície do catalisador. Geralmente, a formação de coque diminui com o decréscimo do tamanho de poros. Segundo Tracz, Scholz e Borowiecki (1990), o coque formado na superfície do catalisador pode ser de três tipos: tubo, filamento ou casca de carbono. Bengaard et al. (2002) observaram que as nanofibras de carbono são formadas inicialmente nas bordas e imperfeições da superfície de partículas de níquel, pela dissociação do metano. A maior parte do coque formado é bastante reativa, sofrendo gaseificação durante o processo de OPCM, entretanto, parte do carbono formado se deposita nas imperfeições dos catalisadores, formando espécies menos reativas que podem desativar o catalisador (DING et al., 2015).

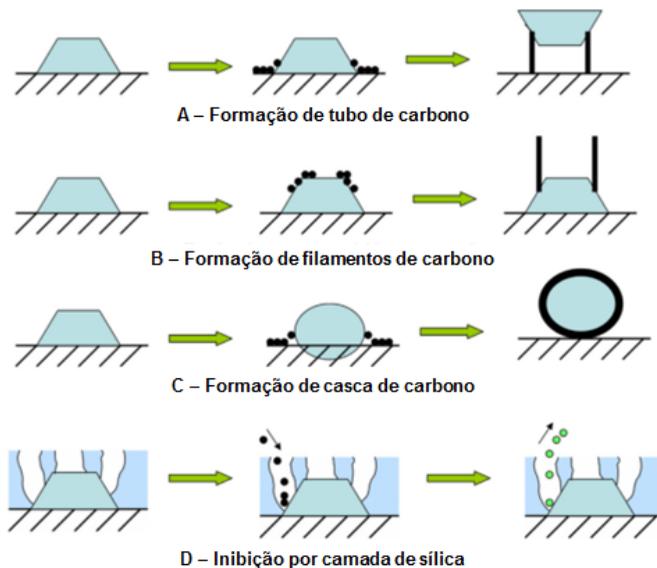
Segundo Ding et al. (2015), o mecanismo de formação de coque depende da interação entre a partícula de metal e o suporte (Figura 6). Quando a força de ligação entre o metal e o suporte é fraca, ocorrem nucleação e crescimento de tubos de carbono na base das partículas de metal, suspendendo as partículas de catalisador da superfície (Figura 6A), o que pode acarretar na perda de metal ativo. Por outro lado, quando esta interação é forte, filamentos de carbono, ou *whiskers* de carbono, são formados na superfície do metal (Figura 6B). Fracas ligações também podem provocar a deposição de uma camada de coque ao redor do catalisador, o que evita que o gás de reação entre em contato com os sítios ativos, resultando na desativação do catalisador (Figura

6C). A deposição de uma camada de sílica sobre o catalisador pode bloquear as imperfeições do catalisador, diminuindo a formação de coque (Figura 6D). Isso ocorre, pois, o diâmetro médio da camada de sílica é muito menor do que o diâmetro dos filamentos de carbono, impossibilitando sua formação. Além disso, a porosidade dificulta as reações em cadeia que são necessárias para a formação de coque.

O coque pode ser removido da superfície do catalisador via gaseificação com vapor (Equação 19) ou com oxigênio (Equação 20) (GROOTE, FROMENT, 1997):



Figura 6 - Mecanismo de formação de coque (A, B, C) e inibição de coque por camada de sílica (D).



Fonte: Adaptado de Ding et al. (2015).

Olsbye et al. (2002) realizaram um estudo da formação de coque durante a reação de OPCM em reatores de leito fluidizado. O catalisador utilizado era composto por 0,15% níquel e 1,7% lantânio suportados em alumina. Os experimentos foram realizados a 1 bar e a temperaturas entre 700 °C e 900 °C, com razão CH_4/O_2 igual a 2. A quantidade e tipo

de coque foram analisados por oxidação a temperatura programada. Após 100 h de reação, foi encontrado 0,027% de coque na superfície do catalisador, correspondendo a uma razão C:Ni inferior a 1. O coque formado foi oxidado a uma temperatura de 650 °C, sendo considerado um coque bastante reativo, e não foi observada a presença de coque filamentosos nas análises de microscopia eletrônica de transmissão. Alterando a composição do gás de entrada, com uma corrente $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ em uma proporção igual a 2:0,8:0,8, não houve formação de coque, o que demonstra a viabilidade de operar um reator fluidizado sem produção de coque ao adicionar pequenas quantidades de vapor d'água. Isso evidencia a capacidade de regeneração interna do catalisador durante as reações de OPCM.

Groote e Froment (1997) modelaram um reator para a OPCM em um leito fixo composto por níquel e óxido de magnésio suportados em alumina. Eles estudaram a evolução da quantidade de coque formada na superfície do catalisador e a influência da composição da corrente de entrada e das condições operacionais na formação de coque. Eles concluíram que quanto maior é a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, maior é a quantidade de coque produzido, o que contraria trabalhos anteriores. Isso é explicado devido à diminuição da pressão parcial de oxigênio no reator, o qual é um oxidante mais forte que o vapor d'água. Por outro lado, quando CO_2 é adicionado, há um rápido decréscimo da quantidade de coque produzido, devido à reação reversa de Boudouard. Além disso, o regime estacionário foi atingido utilizando ar na alimentação, prevendo uma conversão de metano igual a 85%, ou oxigênio puro, com uma conversão entre 90% e 100%. Quando é utilizado oxigênio puro, a quantidade de coque produzido é menor, assim como a região onde ele se deposita. A presença de CO_2 e vapor na corrente de entrada muda substancialmente a razão H_2/CO do gás produzido. Adicionando CO_2 leva a uma diminuição da razão H_2/CO ; ao contrário, uma adição de H_2O leva a um aumento da razão H_2/CO do gás de síntese produzido.

2.5 FISCHER-TROPSCH

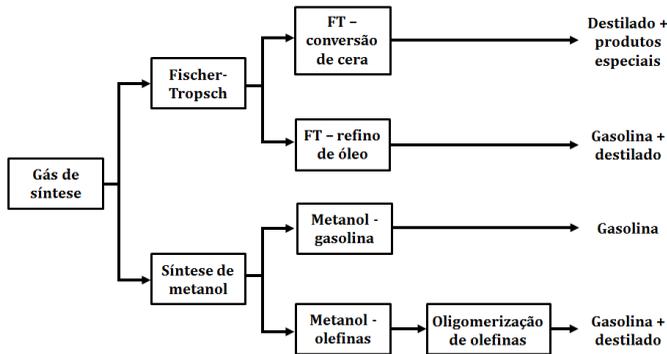
Transformar o GN associado em combustíveis líquidos de valor agregado através de tecnologias GtL é um possível método para utilizar o metano que está sendo queimado nas plataformas, trazendo benefícios econômicos e ambientais.

Os processos de conversão de metano em combustíveis líquidos envolvem as seguintes etapas (MA et al., 2015):

- Purificação do GN para remoção de compostos de enxofre e água;
- Compressão do GN;
- Conversão do metano em gás de síntese;
- Conversão do gás de síntese em combustíveis líquidos.

Como apresentado na Figura 7, a conversão de GN em combustíveis líquidos é feita de forma indireta e está condicionada à produção de gás de síntese como primeira etapa. Posteriormente, o gás de síntese é utilizado como matéria-prima no processo de FT ou na produção de metanol, o qual é então convertido em combustíveis líquidos (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

Figura 7 - Fluxograma de processos GtL.

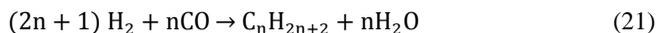


Fonte: Adaptado de Lee et al. (2007).

A tecnologia de FT é conhecida há mais de um século e é uma rota alternativa para a produção de combustíveis líquidos. Atualmente, os *synfuels* produzidos por FT são mais caros que os combustíveis líquidos produzidos a partir do petróleo. Devido à existência de significativas reservas de carvão e gás natural, há um crescente interesse por esse processo (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007). Além disso, a produção de biogás a partir de resíduos orgânicos tem se intensificado nos últimos anos, podendo se tornar uma fonte renovável de metano para a produção de *synfuels*.

A síntese de FT consiste na produção de hidrocarbonetos alifáticos parafínicos (Equação 21) e olefínicos (Equação 22), tanto lineares como ramificados e oxigenados, com baixa aromaticidade e baixo teor de enxofre. O produto é uma mistura de hidrocarbonetos de baixo, médio e alto peso molecular (MA et al., 2015).

Catalisadores metálicos como rutênio, ferro e cobalto são os mais utilizados no processo de FT, geralmente depositados em um material inerte como sílica, alumina ou alumínio silicatos. As condições geralmente empregadas nesse processo são de 10 a 40 bar e 200 a 300 °C. Durante a reação, um mol de CO reage com dois mols de H₂ para formar um grupo -CH₂ e um mol de água (Equação 23). Os grupos -CH₂ reagem entre si, formando hidrocarbonetos de maior peso molecular, semelhante a um processo de polimerização (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).



Gás de síntese com razão H₂/CO igual a 2:1 é ideal para esse processo. Quando essa razão é inferior ao valor ideal, é necessário um ajuste baseado na reação de WGS (Equação 4). Certos catalisadores apresentam atividade catalítica para a reação de WGS. Nesse caso, a água produzida no reator reage com o CO, produzindo H₂ e aumentando a razão H₂/CO (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

O processo de FT produz principalmente hidrocarbonetos alifáticos e de cadeia linear. Entretanto, há a presença de hidrocarbonetos insaturados, ramificados e álcoois primários em menores quantidades. A composição dos produtos depende das condições de operação, do tipo de reator e do catalisador utilizado. Em geral, os produtos encontrados são metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀), nafta (C₅H₁₂ à C₁₂H₂₆), querosene – diesel (C₁₃H₂₈ à C₂₂H₄₆) e parafinas de baixo (C₂₃H₄₈ à C₃₂H₆₆) e alto peso molecular (> C₃₃H₆₈). Os catalisadores mais utilizados na síntese de FT são à base de ferro e cobalto, porém a escolha do catalisador depende do produto alvo e das condições de operação (LEE, SPEIGHT, LOYALKA, 2007).

2.6 UNIDADE DE MICRORREFINARIA

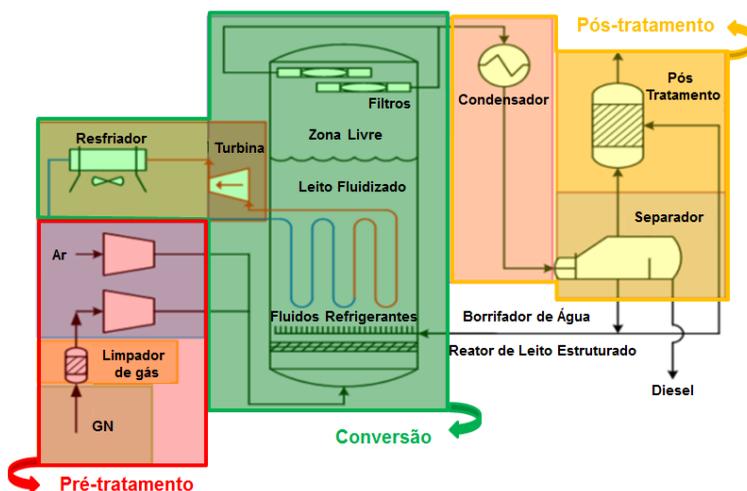
A conversão de GN em combustíveis líquidos é realizada em duas etapas dependentes, iniciando com a produção de gás de síntese a partir do metano e subsequente conversão deste gás em combustíveis líquidos através da síntese de FT. Essa configuração de processo inclui mais de um reator, o que torna inviável sua instalação em plataformas de petróleo, devido ao espaço restrito e limitado. Portanto, o principal obstáculo para tornar esse processo viável economicamente é o acoplamento das duas etapas, produção de gás de síntese e processo de FT, em um único reator, diminuindo o espaço necessário para a instalação dessa unidade, além de diminuir o investimento e custo de operação. De acordo com análises termodinâmicas, as melhores condições para a produção de gás de síntese através da OPCM são à pressão ambiente e altas temperaturas ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) enquanto que o processo de FT é favorecido a altas pressões ($> 20\text{ bar}$) e baixas temperaturas ($< 320\text{ }^{\circ}\text{C}$). Com o propósito de acoplar os dois processos, a produção de gás de síntese deve ocorrer a altas pressões para diminuir custos operacionais. Portanto, o desafio é transformar metano em gás de síntese com alta seletividade a altas pressões, desenvolvendo um catalisador que apresente elevado desempenho (NEAGOE et al., 2016).

Atualmente existe uma patente comercial apresentando um modelo de reator acoplado, conhecido como unidade de microrrefinaria (Figura 8), porém esse reator ainda não é utilizado industrialmente. A empresa canadense ME Resource Corporation está à frente de um projeto piloto de instalação dessa unidade. Em um único reator ocorre o processo de OPCM em um primeiro estágio, seguido do processo de FT, produzindo combustíveis líquidos de composição semelhante ao diesel. Esta unidade de microrrefinaria é móvel e composta por três módulos: pré-tratamento do GN, conversão e pós-tratamento (MA et al., 2015; ME RESOURCE CORP., 2015).

Na etapa de pré-tratamento, um separador gás-óleo recupera GN associado do petróleo. Esse gás segue para uma coluna de tratamento para remover compostos de enxofre, ácidos e outras impurezas que poderiam desativar o catalisador. O gás é então enviado a um compressor para atingir a pressão de operação desejada; o ar a ser utilizado na reação de OPCM é pressurizado em outro compressor. Os gases pressurizados chegam à segunda etapa, zona de conversão, onde ocorrem as reações de OPCM e FT. Primeiramente, o GN é oxidado parcialmente, produzindo gás de síntese a altas pressões, através de um catalisador estruturado a uma temperatura entre 900 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Posteriormente, o gás produzido segue para o leito fluidizado, onde ocorre a reação de FT. Nessa seção, uma serpentina de resfriamento mantém a temperatura do reator entre 200 e 400 °C. Uma turbina produz energia a partir do vapor gerado pela corrente de resfriamento. Os produtos passam por uma zona livre acima do leito fluidizado e são coletados por filtros a fim de evitar a saída de catalisador do reator. Posteriormente, o produto segue para a última etapa, pós-tratamento. Nesse estágio do processo, o produto gasoso passa por um condensador, no qual ocorre a condensação dos hidrocarbonetos líquidos e da água produzida. Em seguida, essa corrente segue para um separador trifásico, produzindo uma corrente gasosa, água e os produtos da reação de FT. A corrente gasosa superaquecida e pressurizada passa por um reator de pós-tratamento e é utilizada para aquecer água e produzir energia através de uma turbina. A corrente aquosa retorna para a zona fluidizada do reator ou para o reator de pós-tratamento de gás subsequente a fim de controlar a temperatura. Por fim, a corrente orgânica contendo o diesel sintético produzido é enviada para armazenamento (MA et al., 2015; ME RESOURCE CORP., 2015).

Figura 8 - Esquema de uma unidade de microrrefinaria.



Fonte: Adaptado de Ma et al. (2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os equipamentos e materiais utilizados, bem como os métodos analíticos e metodologias empregados para a realização dos experimentos.

Os experimentos foram realizados no *Centre de Recherche en Ingénierie de Procédés - Bioraffinage* (CRIP) da École Polytechnique de Montréal, no Canadá. Os procedimentos adotados para a determinação da atividade dos catalisadores sintetizados envolvem etapas de síntese e caracterização dos catalisadores, ensaios catalíticos, otimização das condições de operação e ensaio de longa duração.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

- Malha de liga FeCrAl – FeCrAlloy (Good Fellow)
- Argônio (Air Liquide)
- Metano (Air Liquide)
- Mistura 30% (v/v) O₂/Ar (Air Liquide)
- Sulfato de Cálcio (CaSO₄, Sigma Aldrich)
- Nitrato de Cério (III) Hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O, Sigma Aldrich)
- Ácido Hexacloroplatínico (H₂PtCl₆.6H₂O, Sigma Aldrich)
- Cloreto de Ródio (RhCl₃, Sigma Aldrich)
- Ureia (NH₂CONH₂, GE Healthcare)
- Água Destilada
- Fita adesiva de níquel especial (Unasco)

3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A síntese e caracterização dos catalisadores foram realizadas no CRIP do Departamento de Engenharia Química da École Polytechnique de Montréal.

3.2.1 Preparação do suporte

Malhas de liga FeCrAl (Figura 9) foram utilizadas como suporte para todos os catalisadores estudados. As fibras que compõe as malhas possuem 10 µm de diâmetro, resistem a altas temperaturas e apresentam excelentes propriedades térmicas. A composição química da liga FeCrAl pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição da liga FeCrAl.

| Elemento | Composição mássica (%) |
|----------|------------------------|
| Fe | Balanço |
| Cr | 20,0 |
| Al | 5,00 |
| Y | 0,10 |
| Si | 0,30 |
| Mn | 0,08 |
| Cu | 0,03 |
| C | 0,03 |

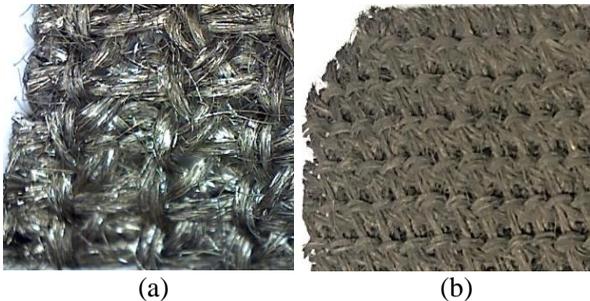
Fonte: Good Fellow (2017).

As malhas de liga FeCrAl virgem foram cortadas em quadrados de 10 mm x 10 mm. Em seguida, as peças foram deixadas por 30 min em contato com uma solução 1:1 (v/v) de água destilada e acetona, em um banho ultrassônico.

Então, as peças foram inseridas em uma mufla (Modelo Neytech 3-550, Vulcan Multi-stage Programmable Furnace), secadas a 120 °C por 1 h (FCV, Figura 9a) e, posteriormente, oxidadas a 1000 °C durante 3 h em uma atmosfera de ar, com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente (FCO, Figura 9b).

Posteriormente, os fragmentos foram cortados em formato circular, com 10 mm de diâmetro, pesando aproximadamente 0,15 g por fragmento.

Figura 9 - FCV (a) e FCO (b).



3.2.2 Impregnação do suporte

Os discos de FCO foram depositados em uma placa cerâmica e impregnados com os promotores pelo método de SCS, proposto por González-Cortés e Imbert (2013). Para o catalisador FCO/5%Ce, foi adicionado o correspondente a 5,0 g de Ce para cada 100,0 g de suporte, utilizando-se uma solução aquosa de nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para o catalisador FCO/5%Ce/1%Pt foram adicionados 5,0 g de Ce para cada 100,0 g de suporte, utilizando-se nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor e 1,0 g de Pt para cada 100,0 g de suporte, utilizando-se ácido hexafluoroplúmbico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh foram adicionados 0,9 g de Pt para cada 100,0 g de suporte utilizando-se ácido hexafluoroplúmbico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor e 0,1 g de Rh para cada 100,0 g de suporte a partir de cloreto de ródio (RhCl_3), resultando em uma fração mássica Pt:Rh igual a 9:1. Foi utilizado um volume de 2 ml de água destilada para a dissolução dos promotores. Ureia (NH_2CONH_2) foi adicionada a todas as soluções como componente orgânico combustível, seguindo o método de SCS.

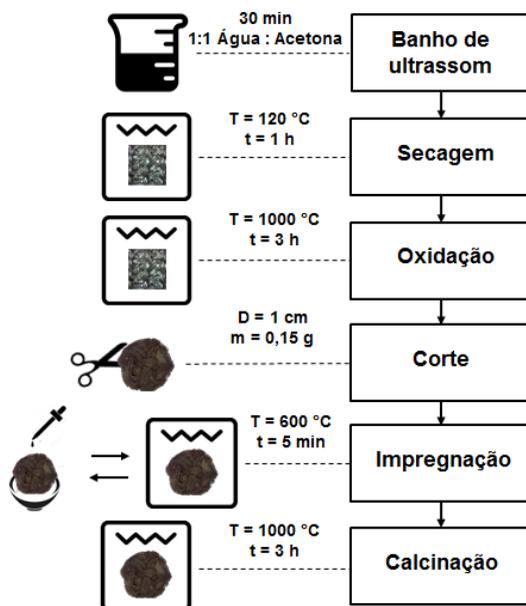
Em seguida, foram gotejadas entre 2 a 3 gotas da solução precursora na superfície dos discos de FCO, utilizando um conta-gotas, e as amostras foram colocadas na mufla a 600 °C até evaporação total da solução, durante 5 min. Logo após, a placa cerâmica foi retirada do forno, os discos de FCO foram virados e continuou-se com o mesmo procedimento até o término das respectivas soluções aquosas. Por fim, os catalisadores foram calcinados a 1000 °C durante 3 h em uma atmosfera de ar, seguindo uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A real porcentagem dos componentes no suporte de FCO foi confirmada pela diferença de peso antes e depois do processo de impregnação.

A Tabela 6 apresenta a composição dos catalisadores sintetizados. A Figura 10 apresenta um fluxograma simplificado contendo todas as etapas envolvidas na síntese dos catalisadores.

Tabela 6 - Catalisadores sintetizados pelo método de SCS.

| Catalisador | Pt (% mássica) | Rh (% mássica) | Ce (% mássica) |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| FCV | - | - | - |
| FCO | - | - | - |
| FCO/5%Ce | - | - | 5 |
| FCO/5%Ce/1%Pt | 1 | - | 5 |
| FCO/0,9%Pt/0,1%Rh | 0,9 | 0,1 | - |

Figura 10 - Fluxograma do procedimento de síntese dos catalisadores.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: difração de raios X (DRX), área específica BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), que permitiram qualificar e quantificar algumas propriedades físico-químicas dos catalisadores.

3.3.1 Difração de raios X

Essa análise consiste em submeter a amostra a um feixe de raios X monocromático. Quando este feixe atinge os átomos, elétrons vibram e emitem ondas com a mesma frequência, podendo ocorrer superposição de ondas construtiva ou destrutiva. A radiação refletida é detectada, gerando um difratograma, o qual consiste em um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Cada substância apresenta uma estrutura própria que pode ser identificada através dos picos dos difratogramas (KAUFMAN, FRANKUCHEN, 1954).

As análises de difração de raios X das amostras foram realizadas por um difratômetro Philips X-Pert MPD com varredura de 20° a 90°, a 2° min⁻¹, utilizando radiação Cu K α , com filtro de níquel e aplicação de voltagem de 50 kV e 40 mA.

3.3.2 Determinação da área superficial específica – BET

O método BET é utilizado para determinar a área superficial específica de materiais por meio da adsorção física de nitrogênio líquido. Este método foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1938 e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

A partir dos dados da isoterma de adsorção BET, emprega-se uma equação que permite determinar o volume de N₂ necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvente (V_m). A relação linear é obedecida, para a maioria dos materiais, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35. A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (Equação 24) (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938).

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (24)$$

Onde:

P = pressão de operação;

V = volume de N₂ adsorvido à pressão P;

P₀ = pressão de saturação do N₂ líquido;

C = constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

V_m = volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador.

Através do valor de V_m, calcula-se a área específica do material, através da Equação 25:

$$A = \frac{V_m \cdot S \cdot N_A}{M} \quad (25)$$

Onde:

A = área específica do material;

V_m = volume da monocamada de adsorção por massa do catalisador;

S = área ocupada por molécula de adsorbato;

N_A = número de Avogadro;

M = volume molar do N_2 .

Assim, conhecendo-se a área ocupada por cada molécula de adsorbato (no caso do nitrogênio, $16,2 \cdot 10^{-20}$ m² a 77 K), calcula-se a área superficial específica do catalisador.

A curva de adsorção BET foi obtida através do equipamento AUTOSORB-1 da marca Quantachrome Instruments, no CRIP do Departamento de Engenharia Química da École Polytechnique de Montréal.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento utilizado para produzir imagens tridimensionais de alta resolução e ampliação da superfície de uma amostra. As imagens são geradas pela detecção da energia dos elétrons emitidos por um filamento capilar de tungstênio. A emissão de raios X fornece a composição química de um ponto ou região da superfície do catalisador, possibilitando a identificação dos diversos elementos presentes (EGERTON, 2011).

As imagens microscópicas das amostras foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 7600F, com resolução de 1,0 nm a 15 kV, equipado com EDS, do Centre for characterization and microscopy of materials da École Polytechnique de Montréal.

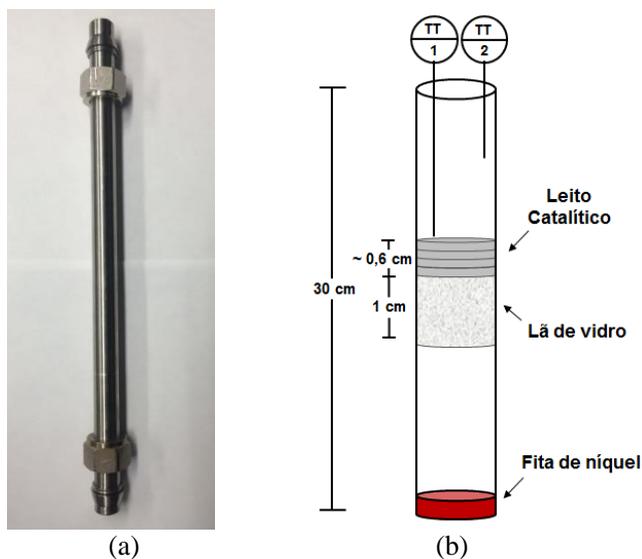
3.4 ENSAIOS CATALÍTICOS

Todos os ensaios catalíticos foram realizados no Biotechnology Research Institute of the National Research Council of Canada, em Montréal.

3.4.1 Aparato experimental e metodologia

O reator consistiu de um tubo de quartzo de 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno, disposto no interior de um cilindro de aço inoxidável de mesmo comprimento, como ilustrado na Figura 11. O espaçamento da extremidade inferior entre o tubo de quartzo e o tubo de aço foi preenchido com uma fita adesiva de níquel especial que resiste a altas temperaturas. Esta fita foi utilizada a fim de evitar a ruptura do tubo de quartzo durante os experimentos, como representado na Figura 11b.

Figura 11 - Foto do reator utilizado (a) e esquema de seu interior (b).



O aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios consistiu em um sistema de microrreator para estudo catalítico e análise térmica, da empresa HIDEN, o qual pode ser visualizado na Figura 12 e na Figura 13. O software CATLAB, próprio do equipamento, foi utilizado para controlar a temperatura do forno e as vazões de entrada dos gases reagentes a baixas pressões.

Primeiramente, o leito catalítico, composto por quatro discos de catalisador, foi inserido no interior do reator e mantido estático colocando-se um suporte inerte de lã de vidro de 1 cm de altura sob o

leito. O reator foi posicionado dentro de um forno elétrico isolado termicamente. A temperatura foi monitorada por termopares tipo K em três pontos: na superfície do leito (influyente), a uma distância de 4 cm acima do leito catalítico e na parte externa do reator (forno). A temperatura do forno foi utilizada como parâmetro de controle.

Os gases reagentes utilizados nos experimentos consistiam de cilindros contendo metano puro, 30% (v/v) oxigênio em argônio e argônio puro. Os cilindros de gás estavam conectados ao sistema por tubos de aço inoxidável de 1 mm de diâmetro interno. Nos experimentos realizados a 1 bar, as vazões de alimentação foram controladas utilizando-se três controladores de vazão do próprio sistema de microrreator. Devido à limitação de pressão desses controladores, que podem ser utilizados apenas sob pressão atmosférica, os experimentos realizados a 20 bar utilizaram controladores de vazão Bronkhorst (MFC).

Para melhor entendimento da metodologia, pode-se observar o esquema da Figura 13. Em todos os ensaios, oxigênio puro foi diluído em argônio a fim de manter a concentração de O_2 na corrente de entrada igual a 21% em volume, equivalente à concentração de O_2 no ar. A corrente de alimentação foi misturada logo após passar pelos controladores de vazão e seguiu em direção a uma válvula quatro vias: na posição vertical, a válvula levava a corrente de alimentação para o reator; na posição horizontal, a alimentação seguia para um cromatógrafo a gás (CG) para realizar a análise de composição da corrente de alimentação e assegurar que estava dentro dos valores pré-determinados, antes de iniciar a reação. As análises da corrente de alimentação foram efetuadas em duplicata. Após assegurar a conformidade da composição da corrente de alimentação, a válvula quatro vias foi colocada na posição horizontal, levando os gases em direção ao reator, entrando pela parte superior e percorrendo 15 cm até entrar em contato com o leito catalítico, iniciando a reação. Para os ensaios a altas pressões, foi utilizada uma válvula de contrapressão, à jusante do reator, para controlar a pressão interna do reator.

Os gases produzidos durante a reação seguiram para uma coluna de captura de água, contendo aproximadamente 25,0 g de sulfato de cálcio. A tubulação que conduziu os gases para esta coluna foi mantida aquecida para evitar a condensação de vapor d'água na tubulação.

Em seguida, os gases seguiram em direção a um cromatógrafo a gás para realizar a análise de composição dos gases produzidos durante a reação de OPCM. O CG utilizado em todas as análises era da marca Agilent, modelo 7890 B, equipado com um detector de condutividade

térmica (TCD) e um detector de ionização de chama (FID), segundo os padrões ASTM D1945. Os componentes gasosos eram adsorvidos e separados em uma coluna capilar PLOT Q (30 m x 0,53 mm x 40 μm) e uma Molesieve (30 m x 0,53 mm x 50 μm), utilizando argônio como gás de arraste a uma vazão de 5 ml min^{-1} e 6 ml min^{-1} , respectivamente. A temperatura do forno foi mantida constante a 50 $^{\circ}\text{C}$.

A vazão de saída de gás durante a alimentação e durante a reação foi determinada, para todos os ensaios, através de um medidor de vazão de bolhas, a fim de efetuar o balanço de massa. As medidas de vazão foram realizadas em triplicata.

Figura 12 - Aparato utilizado para a realização dos experimentos em escala laboratorial.

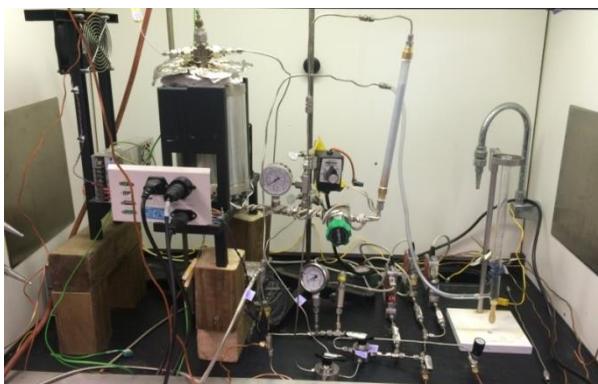
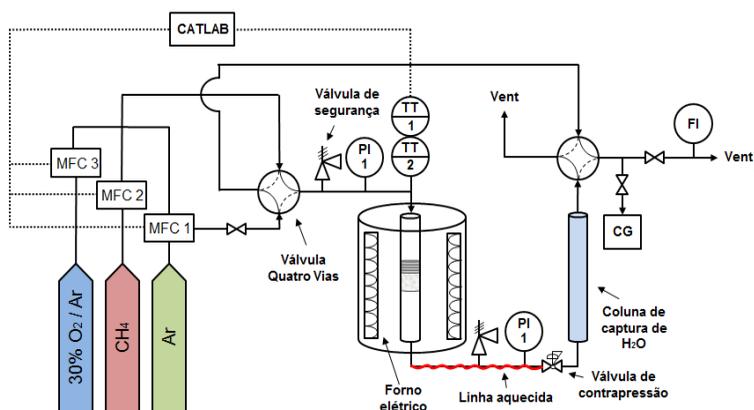


Figura 13 - Esquema do aparato utilizado para a realização dos experimentos.



3.4.2 Variação da atividade catalítica em função da temperatura

O leito catalítico era composto por quatro discos circulares de catalisador de 10 mm de diâmetro, com ou sem aditivos. Os quatro discos pesavam aproximadamente 0,50 g e eram posicionados no interior do tubo de quartzo, a uma distância de 15 cm da entrada do reator. O leito catalítico foi mantido estático colocando-se um suporte inerte de lã de vidro de 1 cm de altura na sua parte inferior.

Os experimentos de variação da atividade catalítica em função da temperatura foram realizados à pressão de 1 bar, com razão molar O_2/CH_4 de 0,50, tempo de residência de 0,15 s e temperatura do forno variando na faixa entre 300 °C e 950 °C. Iniciando o experimento a 300 °C, uma amostra era coletada e prosseguia-se com o aumento da temperatura, com uma rampa de 10 °C min^{-1} . Ao atingir a temperatura desejada, era efetuada a coleta da amostra, após 15 min de reação. Esse procedimento foi realizado sucessivamente, até a temperatura final.

3.4.3 Ensaio de reação homogênea

Este experimento foi realizado a fim de determinar a ocorrência de reação homogênea de oxidação parcial do metano a 1 bar e 20 bar, com temperatura do forno mantida a 900 °C, razão molar O_2/CH_4 de 0,50 e tempo de residência de 0,15 s.

Para simular o leito catalítico e manter um perfil de temperaturas, perda de carga no reator e mesmo tempo de residência, foi utilizado um leito de areia de 1 cm de altura, mantido imóvel na parte superior de um leito de lã de vidro de 1 cm de altura.

Os ensaios de reação homogênea foram realizados durante 65 min de reação, com a primeira amostra sendo retirada após 5 min do início da reação e as amostras subsequentes a cada 10 min.

3.4.4 Ensaios de atividade dos catalisadores

O leito catalítico utilizado nestes experimentos possuía as mesmas características do leito descrito em Variação da atividade catalítica em função da temperatura (seção 3.4.2). Todos os experimentos foram realizados em condições idênticas aos ensaios de reação homogênea (seção 3.4.3), com mesmo tempo de reação e metodologia de amostragem. Após cada ensaio de OPCM, realizou-se a regeneração completa do catalisador por meio de uma corrente de 30% (v/v) oxigênio em argônio, a uma vazão de 100 ml min^{-1} .

A Tabela 7 apresenta um resumo dos ensaios descritos nas seções Ensaio de reação homogênea (seção 3.4.3) e Ensaio de atividade dos catalisadores (seção 3.4.4), bem como os parâmetros utilizados.

Tabela 7 - Ensaios realizados e condições operacionais utilizadas.

| Catalisador | P (bar) | m _{cat} (g) | h _{cat} (cm) | t (min) | T (°C) | O ₂ /CH ₄ (mol/mol) | τ (s) |
|-------------------|------------|-------------------------|--------------------------|------------|-----------|--|----------|
| Sem catalisador | 1 20 | – | – | | | | |
| FCV | 1 20 | 0,50 | 0,50 | | | | |
| FCO | 1 20 | 0,50 | 0,80 | | | | |
| FCO/5%Ce | 1 20 | 0,35 | 0,70 | 65 | 900 | 0,50 | 0,15 |
| FCO/5%Ce/1%Pt | 1 20 | 0,50 | 0,80 | | | | |
| FCO/0,9%Pt/0,1%Rh | 1 20 | 0,45 | 0,50 | | | | |

3.4.5 Otimização das condições de reação

Para o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (FCO/0,9%Pt/0,1%Rh), foi realizada uma otimização das condições de reação, variando temperatura, pressão e razão molar O₂/CH₄ na corrente de alimentação. Os ensaios realizados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Ensaios realizados para a otimização das condições operacionais.

| Corrida | τ (s) | P (bar) | O ₂ /CH ₄ (mol/mol) | T (°C) |
|---------|----------|------------|--|-----------|
| 1 | 0,15 | 1 | 0,50 | 800 |
| 2 | 0,15 | 1 | 0,50 | 850 |
| 3 | 0,15 | 1 | 0,50 | 900 |
| 4 | 0,15 | 1 | 0,50 | 950 |
| 5 | 0,15 | 20 | 0,50 | 850 |
| 6 | 0,15 | 20 | 0,50 | 900 |
| 7 | 0,15 | 20 | 0,50 | 950 |
| 8 | 0,15 | 20 | 0,40 | 900 |
| 9 | 0,15 | 20 | 0,50 | 900 |
| 10 | 0,15 | 20 | 0,60 | 900 |
| 11 | 0,15 | 20 | 0,70 | 900 |

3.4.6 Ensaio de longa duração

Para o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (FCO/0,9%Pt/0,1%Rh), foi realizado um ensaio de atividade catalítica durante 255 min, com a primeira amostra sendo retirada após 5 min de reação e as amostras subsequentes a cada 10 min.

Esse experimento teve como objetivo determinar a ocorrência de desativação catalítica. O experimento foi realizado com as seguintes condições: pressão de 20 bar, temperatura de 900 °C, tempo de residência de 0,15 s e razão molar O₂/CH₄ de 0,70.

3.4.7 Análise de dados

A conversão de metano (X_{CH₄}) e de oxigênio (X_{O₂}), a seletividade para CO (S_{CO}), H₂ (S_{H₂}), CO₂ (S_{CO₂}) e coque C (S_C) foram calculados de acordo com as equações a seguir:

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s}{q_{CH_4}^e} \cdot 100 \quad (26)$$

$$X_{O_2}(\%) = \frac{q_{O_2}^e - q_{O_2}^s}{q_{O_2}^e} \cdot 100 \quad (27)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{q_{CO}^s}{q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s} \cdot 100 \quad (28)$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{q_{H_2}^s}{(q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s) \cdot 2} \cdot 100 \quad (29)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{q_{CO_2}^s}{q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s} \cdot 100 \quad (30)$$

$$S_C(\%) = \frac{q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s - q_{CO}^s - q_{CO_2}^s}{q_{CH_4}^e - q_{CH_4}^s} \cdot 100 \quad (31)$$

Onde $q_{CH_4}^e$ e $q_{CH_4}^s$ são a vazão molar de metano que entra e sai do reator, $q_{O_2}^e$ e $q_{O_2}^s$ são a vazão molar de oxigênio que entra e sai do reator; q_{CO}^s , $q_{H_2}^s$ e $q_{CO_2}^s$ são a vazão molar de CO, H₂ e CO₂ na saída do reator.

A massa de água produzida ($m_{\text{H}_2\text{O prod}}$) durante a reação de OPCM foi determinada pela diferença de massa da coluna de captura de água depois (m_{col_f}) e antes dos ensaios catalíticos (m_{col_0}) (Equação 32).

$$m_{\text{H}_2\text{O prod}} = m_{\text{col}_f} - m_{\text{col}_0} \quad (32)$$

A razão molar H_2/CO do gás produzido durante as reações de OPCM foi determinada utilizando a Equação 33:

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{q_{\text{H}_2}^s}{q_{\text{CO}}^s} \quad (33)$$

O tempo de residência foi calculado considerando uma mistura de gás ideal, corrigindo a temperatura e pressão do sistema, por meio da Equação 34:

$$\tau \text{ (s)} = \frac{S_{\text{reator}} \cdot h_{\text{cat}}}{q_e \cdot \frac{T_{\text{reator}}}{T_{\text{amb}}} \cdot \frac{P_{\text{amb}}}{P_{\text{reator}}}} \quad (34)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, serão apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores, obtidos através das técnicas de difração de raios X, área superficial específica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

4.1.1 Difração de raios X

Esta técnica foi realizada a fim de assegurar que a impregnação dos promotores na superfície das fibras de FCO foi efetiva, identificando a presença dos compostos presentes nas amostras.

Os difratogramas de raios X para os catalisadores FCV, FCO, FCO/5%Ce, FCO/5%Ce/1%Pt, FCO/0,9%Pt/0,1%Rh encontram-se na Figura 14.

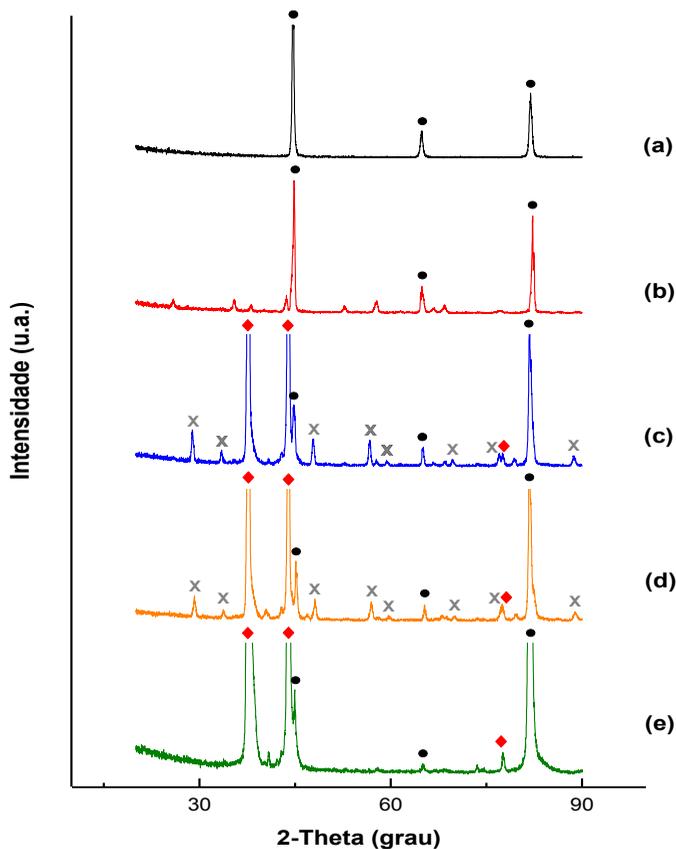
Observa-se a presença de três picos correspondentes ao FeCr em todos os catalisadores, compostos predominantes da liga metálica (JCPDS 34-0396). Após a calcinação do suporte (FCO), além dos picos referentes ao FeCr, há o aparecimento de diversos picos que correspondem ao Al_2O_3 (JCPDS 10-0173). Segundo Silva et al. (2011), quando submetido a altas temperaturas e na presença de oxigênio, o alumínio contido na estrutura do FCV se difunde para a superfície e se oxida, formando estruturas de óxido de alumínio (Al_2O_3), o que aumenta a rugosidade do suporte e permite a deposição de promotores. A presença desses picos também foi reportada por Adegbite et al. (2009).

Os catalisadores promovidos com cério apresentaram os picos característicos da estrutura de fase cúbica do CeO_2 (JCPDS 34-0394).

Três picos referentes ao alumínio (JCPDS 04-0787) aparecem nas amostras promovidas com cério e no FCO/0,9%Pt/0,1%Rh.

Os picos relativos ao ródio e à platina não estão presentes no difratograma do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, pois a concentração desses compostos era inferior ao limite de detecção do equipamento.

Figura 14 - Difratoogramas de raios X dos catalisadores sintetizados. (a) FCV (—); (b) FCO (—); (c) FCO/5%Ce (—); (d) FCO/5%Ce/1%Pt (—); (e) FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (—). Onde: (●) FeCr, (X) CeO₂ e (♦) Al. Os picos sem identificação referem-se ao Al₂O₃.



4.1.2 Área superficial específica – BET

Segundo os resultados da análise BET presentes na Tabela 9, os catalisadores sintetizados não apresentam grande área superficial, característica intrínseca a um metal, como a liga FeCrAl.

Tabela 9 - Resultados das análises BET.

| Catalisador | Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Tamanho dos Poros (Å) | Volume poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) |
|-------------------|--|--------------------------|---|
| FCV | NA | NA | NA |
| FCO | 4,98 | 1,30 | $3,25 \cdot 10^{-3}$ |
| FCO/5%Ce | 4,49 | 3,03 | $6,81 \cdot 10^{-3}$ |
| FCO/5%Ce/1%Pt | 1,99 | 4,63 | $4,62 \cdot 10^{-3}$ |
| FCO/0,9%Pt/0,1%Rh | 1,34 | 5,24 | $3,51 \cdot 10^{-3}$ |

O suporte virgem apresentou área BET desprezível. Nota-se que a calcinação do FCV aumentou a área superficial do suporte metálico, devido à formação de uma camada de alumina na superfície do suporte (Figura 16). O valor da área superficial do FCO está em conformidade com o valor determinado por Samad, Nychka e Semagina (2011), de $3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Para os catalisadores FCO/5%Ce/1%Pt e FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, houve uma diminuição de 60% e 73% em relação à área superficial do FCO e um aumento no tamanho médio dos poros.

Os catalisadores FCO/5%Ce e FCO/5%Ce/1%Pt apresentaram um aumento no tamanho e volume dos poros, o que pode ter sido consequência da formação de camadas de óxido de cério na superfície do suporte, acarretando em um maior número de cavidades macroporosas na superfície do catalisador, o que é evidenciado pelas respectivas micrografias de MEV (Figura 17, Figura 18).

Segundo Avila, Montes e Miró (2005), suportes com baixa área superficial são utilizados para a sintetização de catalisadores por métodos de impregnação. Assim, os elementos com atividade catalítica são encontrados apenas na sua superfície externa.

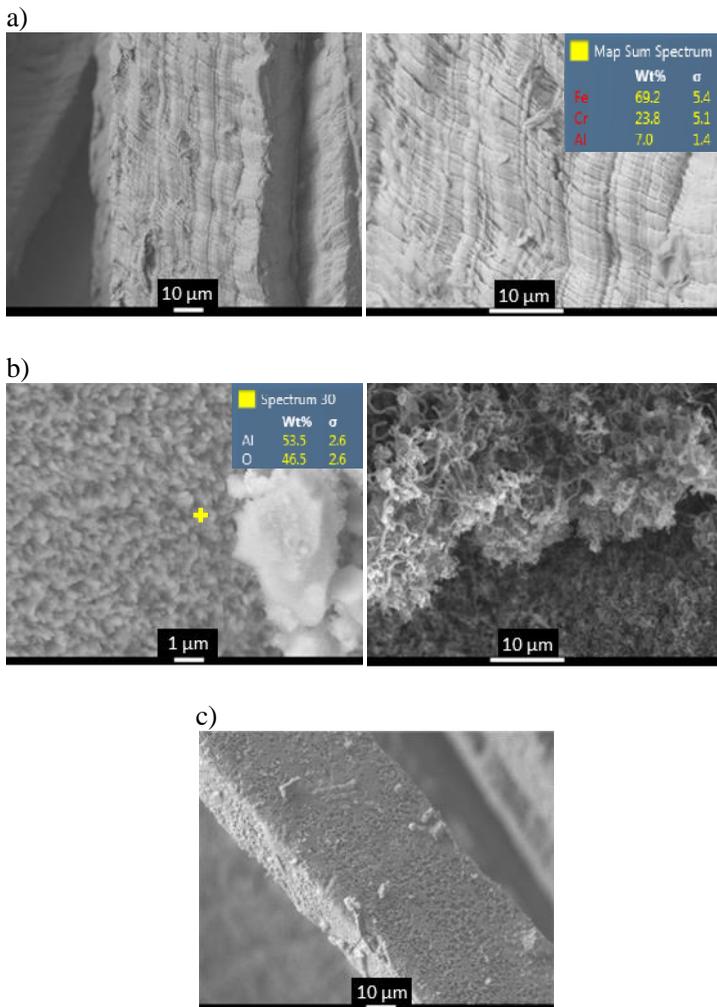
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias do FCV são apresentadas na Figura 15. De acordo com a Figura 15a, pode-se observar que o suporte virgem antes da reação apresenta superfície uniforme, baixa rugosidade e baixa porosidade, como demonstrado pela análise BET. A análise EDS está em conformidade com a composição informada pelo fornecedor das malhas de liga FeCrAl. As imagens do FCV depois da reação (Figura 15b) evidenciam a presença de coque na forma de *whisker* na superfície do catalisador. Nota-se que, após a reação, a superfície do FCV é oxidada, se assemelhando ao FCO (Figura 16a), com a formação

de uma camada de alumina em sua superfície. Uma análise EDS pontual confirmou a formação de alumina.

De acordo com as micrografias do FCV depois da etapa de regeneração com 30% (v/v) oxigênio em argônio (Figura 15c), o coque foi completamente removido da superfície do catalisador.

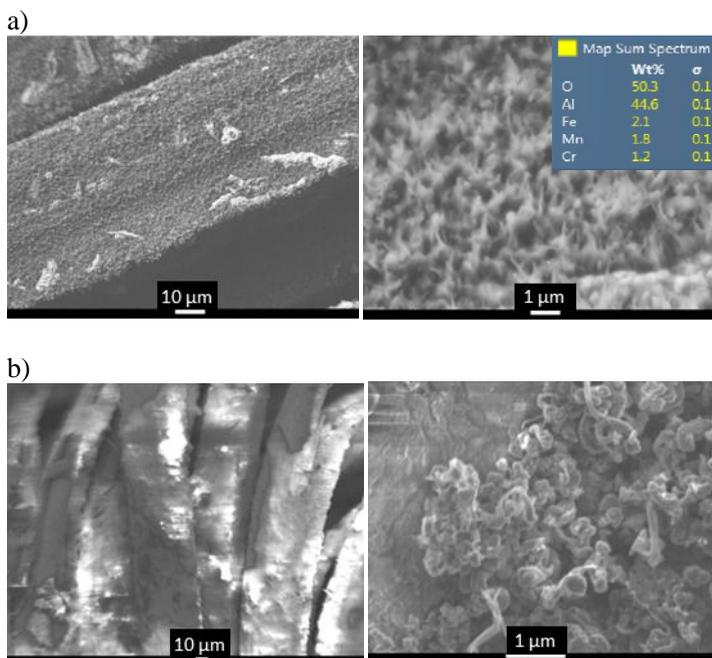
Figura 15 - Micrografias do catalisador FCV (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração.



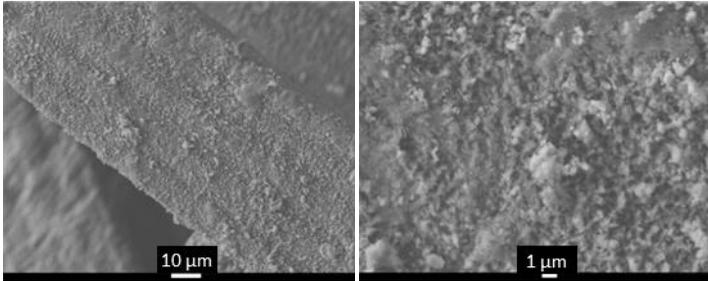
A Figura 16a apresenta as micrografias do FCO antes da reação. É notável o aumento da rugosidade da superfície, com a presença de diversas protuberâncias, as quais correspondem à alumina formada na etapa de calcinação do FCV, o que foi confirmado através das análises de DRX e EDS. Esta estrutura de poro invertido confere um acesso dos reagentes a qualquer ponto da superfície do suporte. Além disso, a abertura e distância dos poros beneficiam reações limitadas por transferência de massa (SAMAD, NYCHKA, SEMAGINA, 2011).

As imagens do FCO depois da reação (Figura 16b) mostram a presença de coque na forma de *whisker*, concentrado em determinadas regiões na superfície do catalisador. Após a etapa de regeneração, o coque foi removido da superfície do catalisador (Figura 16c).

Figura 16 - Micrografias do catalisador FCO (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração.



c)

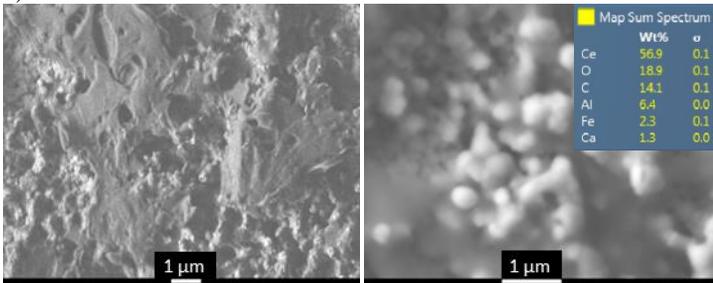


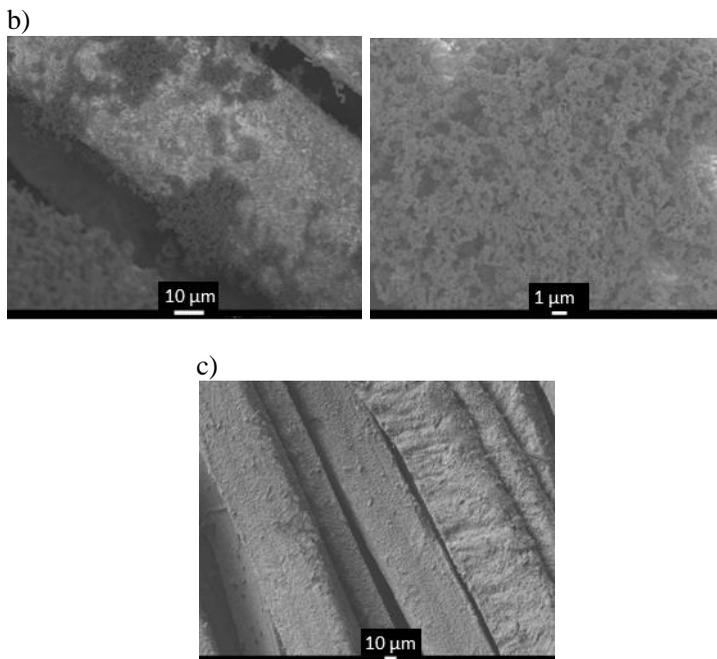
As micrografias do catalisador FCO/5%Ce antes da reação são apresentadas na Figura 17a. Fica evidente a formação de uma camada de óxido de cério na superfície do FCO, com a presença de grandes cavidades. O mapa EDS detectou menos alumínio do que no FCO, indicando que o óxido de cério cobriu a superfície do FCO.

De acordo com as imagens do FCO/5%Ce depois da reação (Figura 17b), houve formação de coque na forma de *whisker*, assim como ocorreu no FCO. Após a etapa de regeneração, o coque foi removido da superfície do catalisador (Figura 17c).

Figura 17 - Micrografias do catalisador FCO/5%Ce (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração.

a)

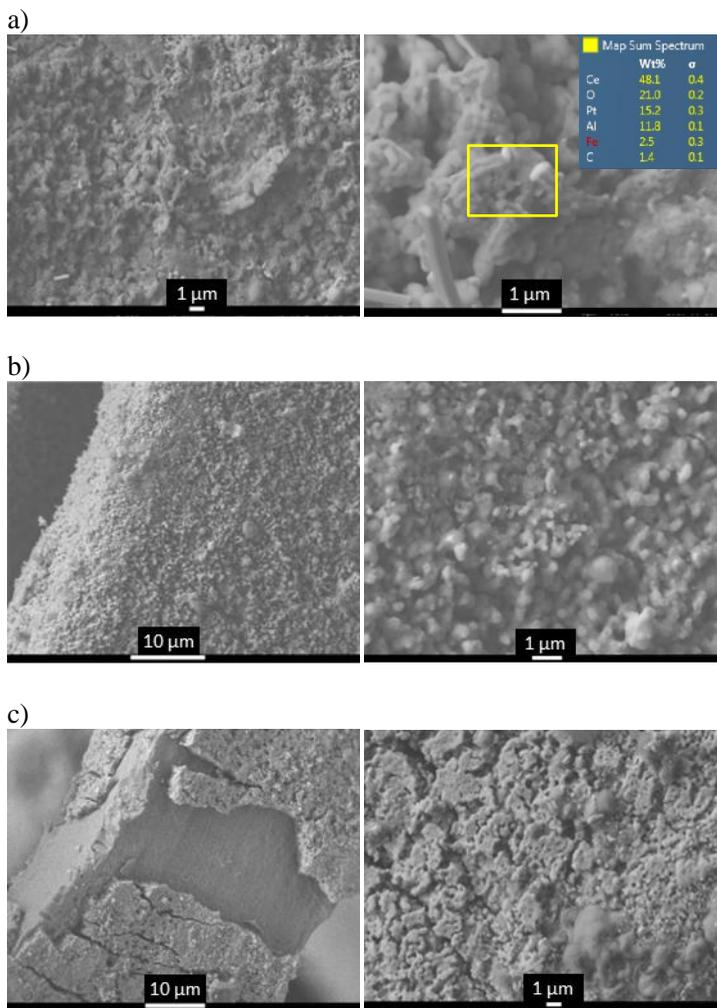




Na Figura 18a podem ser observadas as micrografias do catalisador FCO/5%Ce/1%Pt antes da reação. Assim como no FCO/5%Ce, há a presença de uma camada de óxido de cério na superfície do FCO, com o aparecimento de cavidades. É possível verificar a presença de partículas dispersas de platina. De acordo com a análise EDS, a razão Ce/Pt é de aproximadamente 3,2.

Na Figura 18b são apresentadas as micrografias do catalisador FCO/5%Ce/1%Pt depois da reação, onde não há a presença de coque visível. Após a etapa de regeneração, pode-se observar que uma porção da camada de óxido de cério se desprende da superfície do catalisador (Figura 18c), provavelmente devido à fraca adesão entre a camada de óxido e o metal.

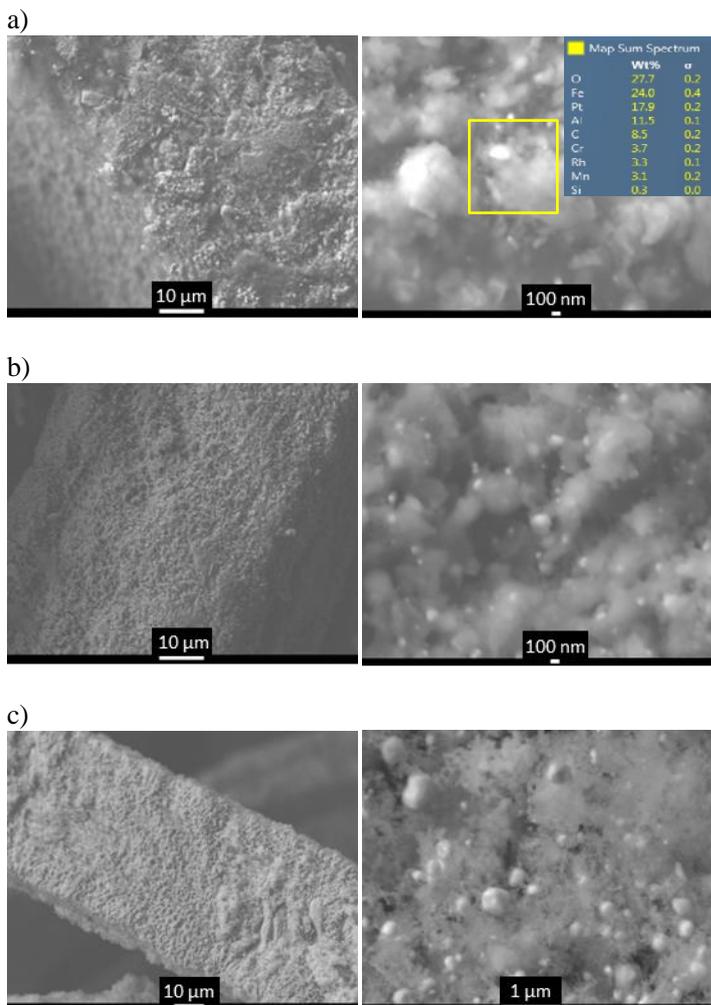
Figura 18 - Micrografias do catalisador FCO/5%Ce/1%Pt (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração.



As micrografias do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh antes da reação podem ser encontradas na Figura 19a, onde se pode observar os cristallitos de platina / ródio na superfície do FCO. A presença destes metais foi confirmada pela análise EDS, indicando uma razão Pt/Rh de aproximadamente 5,5.

Observando-se as micrografias do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh depois da reação (Figura 19b), não é possível identificar a presença de coque. Após a etapa de regeneração, observa-se que ainda há a presença de cristalinicos de platina / ródio na superfície do catalisador (Figura 19c).

Figura 19 - Micrografias do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (a) antes da reação, (b) depois da reação e (c) depois da regeneração.



4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos relativos ao desempenho dos catalisadores sintetizados. Inicialmente foram realizados ensaios com rampa de aquecimento a fim de determinar a atividade dos catalisadores à pressão atmosférica e diferentes temperaturas.

Em seguida, são apresentados os resultados obtidos durante 65 min de reação, à temperatura de 900 °C e pressão de 1 bar e 20 bar. Com base nestes resultados, foi escolhido o catalisador com melhor desempenho catalítico a fim de realizar a otimização das condições operacionais.

4.2.1 Variação da atividade catalítica em função da temperatura

A avaliação preliminar da reação de OPCM foi realizada com temperatura programada e pressão atmosférica, para todos os catalisadores. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 20.

Observa-se que os perfis de temperatura programada dos catalisadores apontam para o mecanismo de reação indireta de OPCM, no qual primeiramente ocorre a combustão total do metano, seguida da reforma do metano. Isso é evidenciado pela elevada seletividade para CO₂ no início da reação e subsequente aumento da seletividade para H₂ e CO em detrimento da seletividade para CO₂.

Para o FCV, a reação teve início a 500 °C, com conversão de metano de 5% (Figura 20a) e conversão de oxigênio de 24% (Figura 20b). Enquanto as seletividades iniciais para H₂ (Figura 20c) e CO (Figura 20d) não foram expressivas, a seletividade para CO₂ (Figura 20e) a 500 °C foi de 96%, indicando combustão completa do metano. A produção de H₂ e CO se tornou expressiva a 600 °C, indicando o início das reações de reforma do metano. Com o aumento da temperatura, a seletividade para CO₂ diminuiu para 22,7% a 900 °C, enquanto a seletividade para CO e H₂ atingiu 73,7% e 66,1%, respectivamente. Isso evidencia a ocorrência do mecanismo de reação indireta de OPCM. Ao atingir 700 °C, todo o oxigênio fornecido foi consumido. A conversão máxima de metano ocorreu a 900 °C, máxima temperatura analisada, e atingiu 53%. A razão H₂/CO a 900 °C resultou em aproximadamente 1,79 (Figura 20f); valor próximo ao ideal para a síntese de FT (LU, LIU, SHEN, 2003).

Assim como o FCV, o FCO apresentou alta seletividade inicial para CO₂, atingindo 171% a 700 °C. A seletividade para CO₂ é

calculada considerando a conversão de CH_4 . De acordo com o balanço de massa realizado, o valor extrapolou 100%, pois parte do CO_2 foi produzido pela gaseificação do coque formado na superfície do catalisador à temperatura menor e igual a $650\text{ }^\circ\text{C}$. A reação teve início a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com conversão de O_2 e CH_4 igual a 18,6% e 2,4%, respectivamente. Ao atingir $700\text{ }^\circ\text{C}$ se iniciou a queima do carbono depositado na superfície do catalisador, aumentando a produção de CO_2 , acarretando em uma seletividade acima de 100%. A produção de CO e H_2 iniciou concomitantemente à produção de CO_2 , indicando o início das reações de combustão e reforma do metano simultaneamente. No entanto, entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $850\text{ }^\circ\text{C}$, a seletividade para H_2 diminuiu e se manteve entre 3,8% e 4,5%; enquanto a seletividade para CO se manteve entre 23,1% e 26,9%. Isso pode ter ocorrido devido à reação de Boudouard (Equação 13), a qual é acentuada a temperaturas maiores de $700\text{ }^\circ\text{C}$, provocando o consumo do coque formado na superfície do catalisador (LAYCOCK; STANIFORTH; ORMEROD, 2011). O completo consumo do oxigênio fornecido foi atingido apenas a $900\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode ter ocorrido porque este catalisador foi previamente calcinado na etapa de síntese, o que resultou na oxidação prévia dos metais presentes na sua estrutura e consequentemente, menor grau de redução (KATHERIA; DEO; KUNZRU, 2017). Com o aumento da temperatura, a seletividade para CO_2 diminuiu para 64,2% a $900\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a seletividade para CO e H_2 atingiu 39,4% e 30,8%, respectivamente. A conversão máxima de metano foi de 31,5% a $900\text{ }^\circ\text{C}$, máxima temperatura analisada, com uma razão H_2/CO igual a aproximadamente 1,57, valor abaixo do ideal para a síntese de FT.

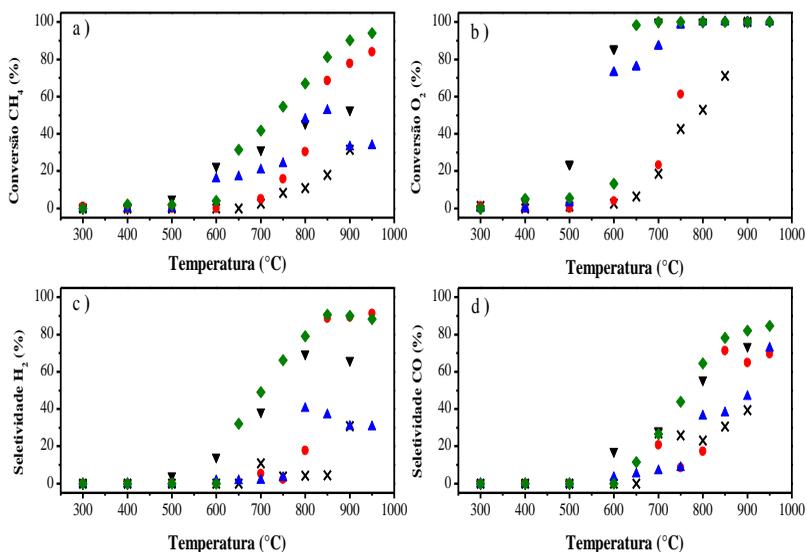
O início da reação para o catalisador FCO/5%Ce ocorreu a $700\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser observado na Figura 20a. Nessa temperatura, a conversão de metano foi de 5,1% e as seletividades para CO_2 , H_2 e CO foram iguais a 102,2%, 5,3% e 20,7%, respectivamente, indicando acentuada combustão do metano. A reforma do metano se tornou mais expressiva a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Esse comportamento aponta para o mecanismo de reação indireta. O completo consumo do oxigênio fornecido foi atingido a $850\text{ }^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura, a seletividade para CO_2 diminuiu para 16,2% a $950\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto as seletividades para CO e H_2 atingiram 69,6% e 91,3%, respectivamente. A conversão máxima de metano foi de 83,9%, a $950\text{ }^\circ\text{C}$, máxima temperatura analisada, com uma razão molar H_2/CO de aproximadamente 2,62.

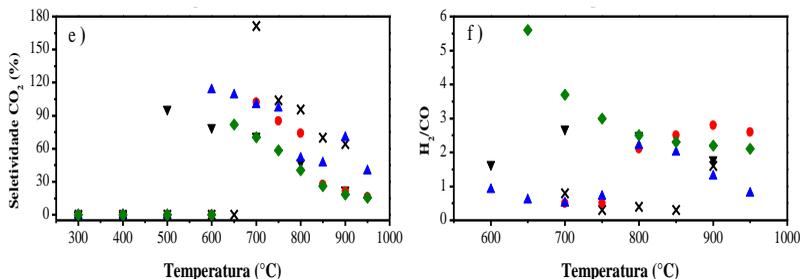
Para o catalisador FCO/5%Ce/1%Pt, a reação teve início a $600\text{ }^\circ\text{C}$, com expressiva combustão do metano. Com o aumento da temperatura, a seletividade para CO_2 diminuiu e as seletividades para

CO e H₂ aumentaram, atingindo 39,6%, 72,6% e 30,4% a 950 °C, respectivamente. A razão molar H₂/CO a 950 °C resultou em aproximadamente 0,84, indicando baixa produção de H₂.

O catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh atingiu a maior conversão de metano dentre os catalisadores sintetizados, resultando em 94,0% a 950 °C. A reação teve início a 650 °C, com a combustão completa e reforma do metano. O oxigênio começou a ser completamente consumido a 700 °C. Com o aumento da temperatura, a seletividade para CO₂ diminuiu para 15,6% a 950 °C, enquanto as seletividades para CO e H₂ atingiram 84,6% e 88,3%, respectivamente. A razão molar H₂/CO resultou em aproximadamente 2,09 a 950 °C, valor ideal para o processo de FT.

Figura 20 - Desempenho catalítico com rampa de aquecimento para os catalisadores FCV (▼); FCO (X); FCO/5%Ce (●); FCO/5%Ce/1%Pt (▲); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (◆). Condições operacionais: P = 1 bar; O₂/CH₄ = 0,50; τ = 0,15 s; ΔT = 10 °C min⁻¹.





De modo geral, para todos os catalisadores analisados, o aumento da temperatura de reação resultou no aumento da conversão dos reagentes, além de promover o aumento das seletividades para H₂ e CO e diminuição da seletividade para CO₂.

A Tabela 10 apresenta o desempenho dos catalisadores na temperatura de início da reação e à temperatura de 900 °C.

Tabela 10 - Desempenho dos catalisadores na temperatura de início da reação e à temperatura de 900 °C.

| Catalisador | T (°C) | X_{CH_4} (%) | X_{O_2} (%) | S_{H_2} (%) | S_{CO} (%) | S_{CO_2} (%) | H ₂ /CO (mol/mol) |
|--------------|--------|----------------|---------------|---------------|--------------|----------------|------------------------------|
| FA Virgem | 500 | 5,1 | 23,8 | 4,25 | NA | 96,0 | NA |
| | 900 | 53,0 | 100,0 | 66,1 | 73,7 | 22,7 | 1,8 |
| FA Oxidado | 700 | 2,4 | 18,6 | 10,9 | 26,9 | 171,2 | 0,8 |
| | 900 | 31,5 | 100,0 | 30,8 | 39,4 | 64,2 | 1,6 |
| FA/5%Ce | 700 | 5,1 | 23,4 | 5,3 | 20,7 | 102,2 | 0,5 |
| | 900 | 77,8 | 100,0 | 89,3 | 64,9 | 21,3 | 2,8 |
| FA/5%Ce/1%Pt | 600 | 15,7 | 72,8 | 1,4 | 3,1 | 113,2 | 0,9 |
| | 900 | 33,0 | 100,0 | 30,5 | 46,6 | 69,9 | 1,3 |
| FA/1%Pt-Rh | 650 | 4,0 | 98,4 | 32,1 | 11,6 | 82,0 | 5,6 |
| | 900 | 90,1 | 100,0 | 89,9 | 82,1 | 18,6 | 2,2 |

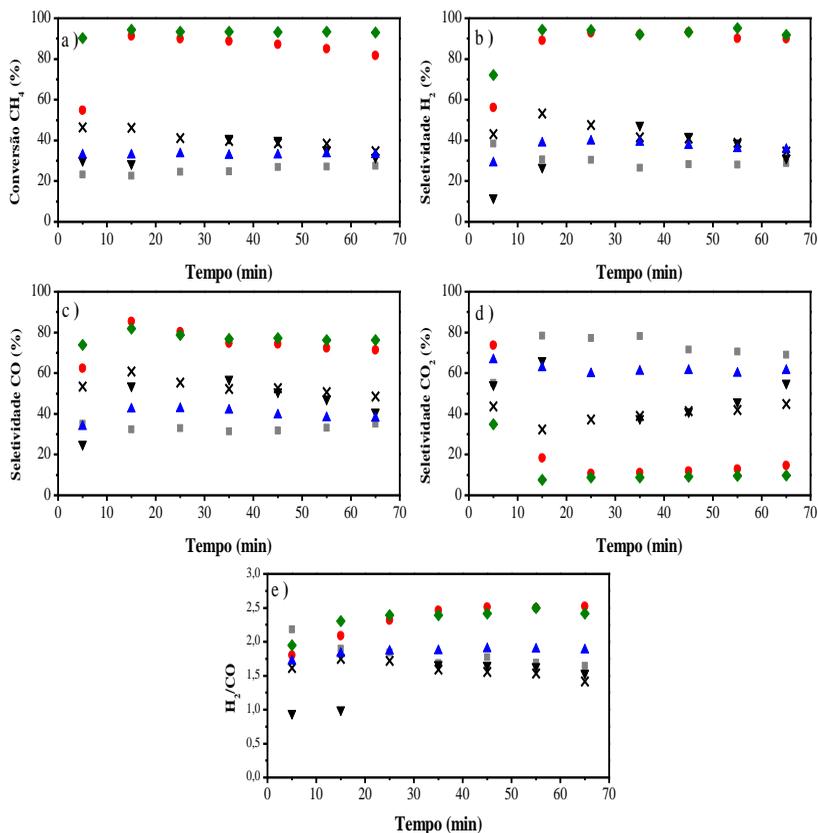
4.2.2 Ensaios de atividade catalítica

A atividade catalítica dos catalisadores foi analisada mediante ensaios de 65 min de reação, à temperatura de 900 °C, razão molar O₂/CH₄ de 0,50 e pressão de 1 bar e 20 bar.

Os resultados dos ensaios realizados à pressão atmosférica encontram-se na Figura 21. Em todos os ensaios, o oxigênio fornecido foi completamente consumido. É evidente a capacidade catalítica dos

catalisadores sintetizados, quando comparados aos resultados da reação homogênea (sem catalisador), onde houve conversão de apenas 25,6% de CH_4 . Além disso, é notável que os suportes utilizados, geralmente considerados inativos, também apresentaram atividade catalítica.

Figura 21 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para os catalisadores FCV (\blacktriangledown); FCO (\times); FCO/5%Ce (\bullet); FCO/5%Ce/1%Pt (\blacktriangle); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (\blacklozenge) e Sem Catalisador (\blacksquare). Condições operacionais: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 1\text{ bar}$; $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,50$; $\tau = 0,15\text{ s}$.



Todos os catalisadores sintetizados apresentaram um tempo de indução no início da reação, até atingir um desempenho estável. Segundo Oliveira, Bitencourt e Passos (2013), isso ocorre devido à estabilização dos sítios ativos do catalisador.

Os catalisadores FCV e FCO apresentaram desempenho semelhante após 35 min de reação. Isso pode ter ocorrido porque os metais da estrutura do FCV apresentam maior grau de redução do que o FCO, o qual havia passado pela etapa de calcinação (KATHERIA, DEO, KUNZRU, 2017). Assim que os metais da estrutura do catalisador foram oxidados durante a reação, o FCV passou a apresentar atividade catalítica semelhante ao FCO, com um tempo de ativação de 35 min, aproximadamente.

Pode-se observar que os catalisadores FCV, FCO e FCO/5%Ce apresentaram leve diminuição na conversão do metano a partir de 35 min de reação, indicando desativação dos sítios ativos, que pode ter sido causada pela formação de coque em sua superfície, como apontam suas micrografias de MEV.

Os catalisadores FCO/5%Ce e FCO/0,9%Pt/0,1%Rh aumentaram a conversão de CH₄ para 87,3% e 93,4%, a seletividade para CO para 76,4% e 77,9% e a seletividade para H₂ para 91,2% e 93,5%, respectivamente. A seletividade para CO₂ para ambos os catalisadores resultou em menos de 15%.

Portanto, os catalisadores que apresentaram melhor desempenho catalítico durante 65 min, a 900 °C e pressão atmosférica, foram o FCO/5%Ce e o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, com alta seletividade para os produtos e baixa seletividade para CO₂. Por outro lado, o catalisador FCO/5%Ce/1%Pt apresentou baixa atividade catalítica e seletividade para os produtos, com conversão de CH₄ apenas 7% superior em comparação com a reação homogênea de oxidação parcial.

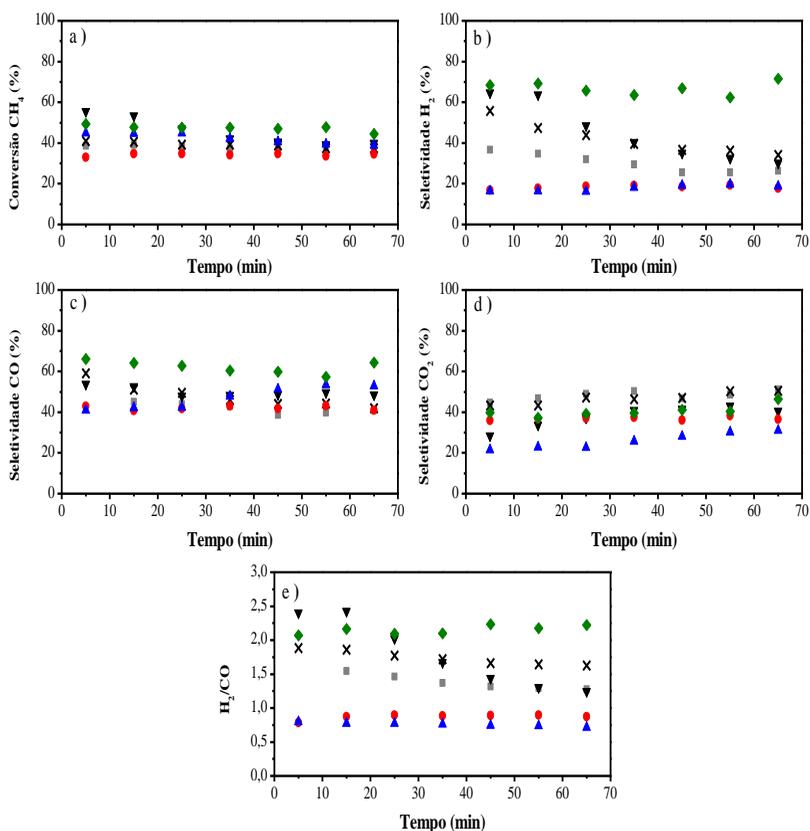
A Figura 22 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de atividade catalítica para todos os catalisadores à pressão de 20 bar e temperatura de 900 °C, durante 65 min de reação. Em todos os ensaios, o oxigênio fornecido foi completamente consumido.

Nessas condições, não houve tempo de indução para os catalisadores atingirem um desempenho estável, ou este tempo é menor que 5 min, primeira amostra analisada. Isso ocorreu, porque a quantidade de reagente contido no reator a 20 bar é muito maior que aquela contida no reator à pressão atmosférica. Conseqüentemente, tem-se maior interação entre os reagentes e os sítios ativos dos catalisadores. Além disso, a altas pressões obtém-se um maior grau de adsorção, favorecendo a reação nos sítios ativos (NOBLE, TERRY, 2004).

A atividade dos catalisadores FCV e FCO diminuiu com o tempo, devido à deposição de coque e oxidação da superfície dos catalisadores. O desempenho desses catalisadores sofreu pouca alteração com o aumento da pressão. Para o FCV, a conversão de CH₄ aumentou 8,3% a

20 bar, a seletividade para H_2 aumentou 4,3% e a seletividade para CO diminuiu apenas 0,7%, em comparação com os resultados a 1 bar. Para o FCO, houve pequena diminuição da atividade catalítica, convertendo 1,0% menos CH_4 a 20 bar. As seletividades para H_2 e CO diminuíram para 39,7% e 46,1%, respectivamente.

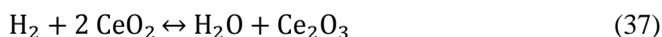
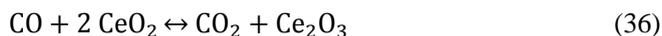
Figura 22 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para os catalisadores FCV (\blacktriangledown); FCO (\times); FCO/5%Ce (\bullet); FCO/5%Ce/1%Pt (\blacktriangle); FCO/0,9%Pt/0,1%Rh (\blacklozenge) e Sem Catalisador (\blacksquare). Condições operacionais: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 20\text{ bar}$; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15\text{ s}$.



O desempenho dos catalisadores FCO/5%Ce e FCO/0,9%Pt/0,1%Rh diminuiu com o aumento de pressão, resultando em um aumento da seletividade para CO_2 . Segundo Ma et al. (2016),

maiores pressões promovem a reação reversa de Boudouard, transformando CO em CO₂ e coque.

Segundo Fathi et al. (2000), o óxido de cério possui a capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura, promovendo a gaseificação do coque produzido na superfície do catalisador, aumentando a produção de CO₂, segundo as equações:



O catalisador FCO/5%Ce apresentou elevado desempenho catalítico a 1 bar; no entanto foi inerte a 20 bar, com atividade inferior à reação homogênea. Para o catalisador FCO/5%Ce, houve um aumento da seletividade para CO₂ e redução da seletividade para CO com o aumento da pressão, comportamento oposto ao do catalisador FCO/5%Ce/1%Pt. Isso pode ter ocorrido, devido a diferentes rotas de reação na presença de platina. Além disso, houve uma diminuição da seletividade para H₂ de 72,7% e 19,6%, respectivamente, com aumento da produção de H₂O (Tabela 11) para ambos os catalisadores. Isso é evidenciado pela ocorrência da reação representada pela Equação 37 (FATHI et al., 2000).

O catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh foi superior aos demais catalisadores, convertendo 47% do CH₄, com seletividade para H₂ e CO de 66,5% e 61,5%, respectivamente.

Portanto, o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh apresentou melhor desempenho catalítico durante 65 min, a 900 °C e pressão de 20 bar, com maior seletividade para os produtos e razão H₂/CO próxima ao valor ideal para o processo de FT.

Na Tabela 11 pode-se observar a quantidade de água produzida em todos os ensaios à pressão de 1 bar e 20 bar, durante os 65 min de reação. A quantidade de água produzida aumentou consideravelmente com o aumento de pressão e a seletividade para H₂ diminuiu, apontando para um aumento da ocorrência da reação indicada pela Equação 15.

Os catalisadores à base de cério produziram mais água do que os demais catalisadores. Como já foi explicitado, o óxido de cério possui a capacidade de armazenar oxigênio em sua estrutura, o qual pode reagir com H₂ para produzir água, segundo a Equação 37 (FATHI et al., 2000).

Tabela 11 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação a 1 bar e 20 bar. Condições operacionais: T = 900 °C; O₂/CH₄ = 0,50; τ = 0,15 s.

| Catalisador | 1 bar | | 20 bar | |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | H ₂ O produzida (g) | S _{H₂} (%) | H ₂ O produzida (g) | S _{H₂} (%) |
| Sem Catalisador | - | 28,8 | 3,74 | 28,9 |
| FCV | 0,55 | 37,4 | 2,32 | 41,7 |
| FCO | 0,94 | 42,8 | 1,87 | 39,7 |
| FCO/5%Ce | 0,08 | 91,2 | 3,13 | 18,5 |
| FCO/1% Pt/5%Ce | 0,12 | 37,6 | 3,49 | 18,0 |
| FCO/0,9%Pt/0,1%Rh | 0,06 | 93,5 | 0,15 | 66,5 |

Na Tabela 12 encontra-se uma visão geral do desempenho catalítico de todos os catalisadores à pressão de 1 bar e 20 bar, durante 65 min de reação, com média dos valores efetuada desprezando-se o resultado da primeira amostra.

De modo geral, quanto maior é a conversão de metano, maior é a seletividade para os produtos. Fica evidente a superioridade do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh frente aos demais catalisadores, devido a sua maior seletividade para os produtos e valor de razão H₂/CO próximo ao valor ideal para a síntese de FT. Por esse motivo, esse catalisador foi selecionado para a realização dos demais ensaios de otimização das condições operacionais do processo.

Tabela 12 - Desempenho dos catalisadores sintetizados durante 65 min de reação. Condições operacionais: T = 900 °C; O₂/CH₄ = 0,50; τ = 0,15 s.

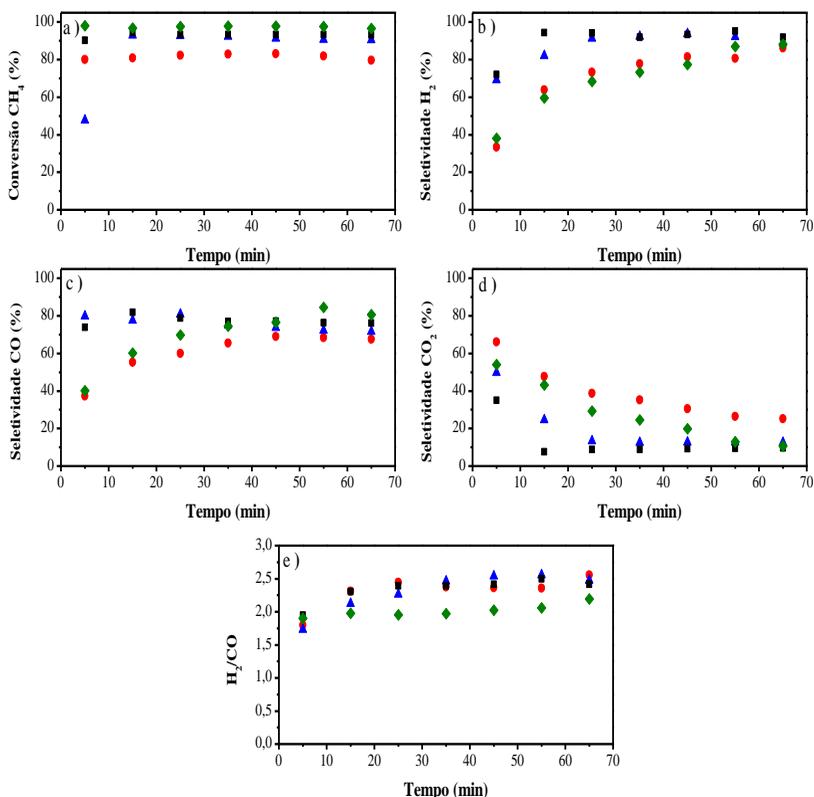
| Catalisador | P (bar) | X _{CH₄} (%) | S _{H₂} (%) | S _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) | H ₂ /CO (mol/mol) |
|-------------------|---------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Sem catalisador | 1 | 25,6 | 28,8 | 32,8 | 74,1 | 1,76 |
| | 20 | 37,9 | 28,9 | 41,9 | 48,7 | 1,38 |
| FCV | 1 | 35,4 | 37,4 | 50,0 | 49,3 | 1,50 |
| | 20 | 43,7 | 41,7 | 49,3 | 39,5 | 1,68 |
| FCO | 1 | 39,8 | 42,8 | 53,4 | 39,4 | 1,59 |
| | 20 | 38,8 | 39,7 | 46,1 | 47,4 | 1,71 |
| FCO/5%Ce | 1 | 87,3 | 91,2 | 76,4 | 13,3 | 2,40 |
| | 20 | 34,4 | 18,5 | 41,9 | 37,0 | 0,88 |
| FCO/5%Ce/1%Pt | 1 | 32,9 | 37,6 | 40,3 | 60,9 | 1,87 |
| | 20 | 41,7 | 18,0 | 48,2 | 26,7 | 0,75 |
| FCO/0,9%Pt/0,1%Rh | 1 | 93,4 | 93,5 | 77,9 | 8,90 | 2,40 |
| | 20 | 47,0 | 66,5 | 61,5 | 40,6 | 2,16 |

4.2.3 Otimização das condições operacionais

O catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh foi escolhido para a realização da otimização das condições de reação, devido ao seu melhor desempenho frente aos demais catalisadores.

Os resultados obtidos para esse catalisador, à pressão atmosférica e temperaturas de 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C são apresentados na Figura 23. Em todos os ensaios, houve completo consumo do oxigênio fornecido.

Figura 23 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à temperatura igual a 800 °C (●); 850 °C (▲); 900 °C (■) e 950 °C (◆). Condições operacionais: P = 1 bar; O₂/CH₄ = 0,50; τ = 0,15 s.



Nas temperaturas de 800 °C e 950 °C, o catalisador não havia atingido um desempenho estável até 65 min de reação. A 850 °C, o catalisador levou 25 min para atingir um desempenho regular e a 900 °C esse tempo foi de 15 min. Entretanto, pode-se observar que ao final de 65 min de reação, o desempenho do catalisador nas temperaturas entre 850 °C e 950 °C é bastante similar.

A quantidade de água produzida em 65 min de reação a diferentes temperaturas para o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh encontra-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas. Condições operacionais: $P = 1$ bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

| Temperatura (°C) | H ₂ O produzida (g) |
|------------------|--------------------------------|
| 800 | 0,06 |
| 850 | 0,04 |
| 900 | 0,06 |
| 950 | 0,09 |

Na Tabela 14 é apresentada uma visão geral do desempenho do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, à pressão atmosférica e diferentes temperaturas. Pode-se observar que o aumento da temperatura de 800 °C a 900 °C resultou em um aumento na conversão de metano e seletividade para os produtos e diminuição da seletividade para CO₂, com uma razão H₂/CO constante, igual a 2,40. O aumento de temperatura de 900 °C para 950 °C diminuiu a seletividade para os produtos, apesar de ter aumentado a conversão de metano.

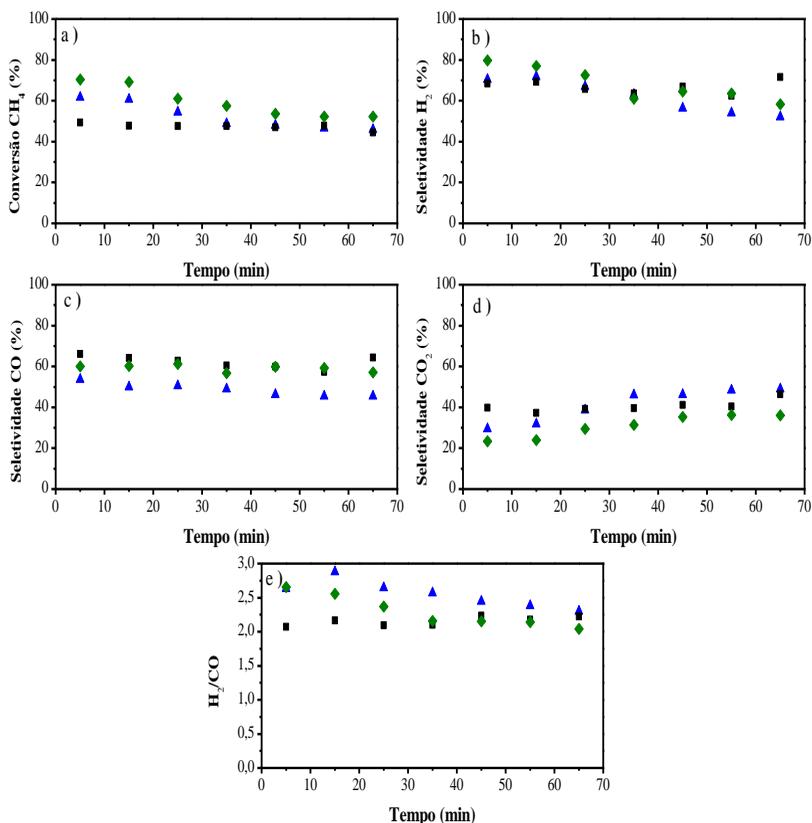
Tabela 14 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas, durante 65 min de reação. Condições operacionais: $P = 1$ bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

| Temperatura (°C) | X _{CH₄} (%) | S _{H₂} (%) | S _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) | H ₂ /CO (mol/mol) |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 800 | 81,8 | 77,2 | 64,2 | 34,0 | 2,40 |
| 850 | 91,7 | 90,1 | 75,2 | 14,7 | 2,40 |
| 900 | 93,4 | 93,5 | 77,9 | 8,90 | 2,40 |
| 950 | 97,4 | 75,6 | 74,4 | 23,4 | 2,03 |

Os resultados obtidos para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à pressão igual a 20 bar e temperaturas iguais a 850 °C, 900 °C e 950 °C são apresentados na Figura 24. Em todos os ensaios, houve completo consumo do oxigênio fornecido.

Como pode-se observar, para as temperaturas de 850 °C e 950 °C houve desativação do catalisador, a partir de 15 min de reação, com diminuição da conversão de metano e seletividade para H₂. Esse comportamento não foi observado a 900 °C.

Figura 24 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à temperatura igual a 850 °C (▲); 900 °C (■) e 950 °C (◆). Condições operacionais: P = 20 bar; O₂/CH₄ = 0,50; τ = 0,15 s.



A quantidade de água produzida durante 65 min de reação a diferentes temperaturas e pressão igual a 20 bar, para o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, encontra-se na Tabela 15. Nota-se que quanto maior é a temperatura, maior é a quantidade de água produzida.

Tabela 15 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas. Condições operacionais: $P = 20$ bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

| Temperatura (°C) | H ₂ O produzida (g) |
|------------------|--------------------------------|
| 850 | 0,01 |
| 900 | 0,15 |
| 950 | 0,45 |

Os resultados médios do desempenho do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, à pressão de 20 bar e diferentes temperaturas são apresentados na Tabela 16. A seletividade para os produtos foi maior a 900 °C do que a 850 °C. O aumento de temperatura de 900 °C para 950 °C não alterou a seletividade para os produtos, apesar de ter aumentado a conversão de metano. Na temperatura de 900 °C, o valor da razão molar H₂/CO é mais próximo ao valor ideal para a síntese de FT do que nas demais temperaturas.

Tabela 16 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas, durante 65 min de reação. Condições operacionais: $P = 20$ bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

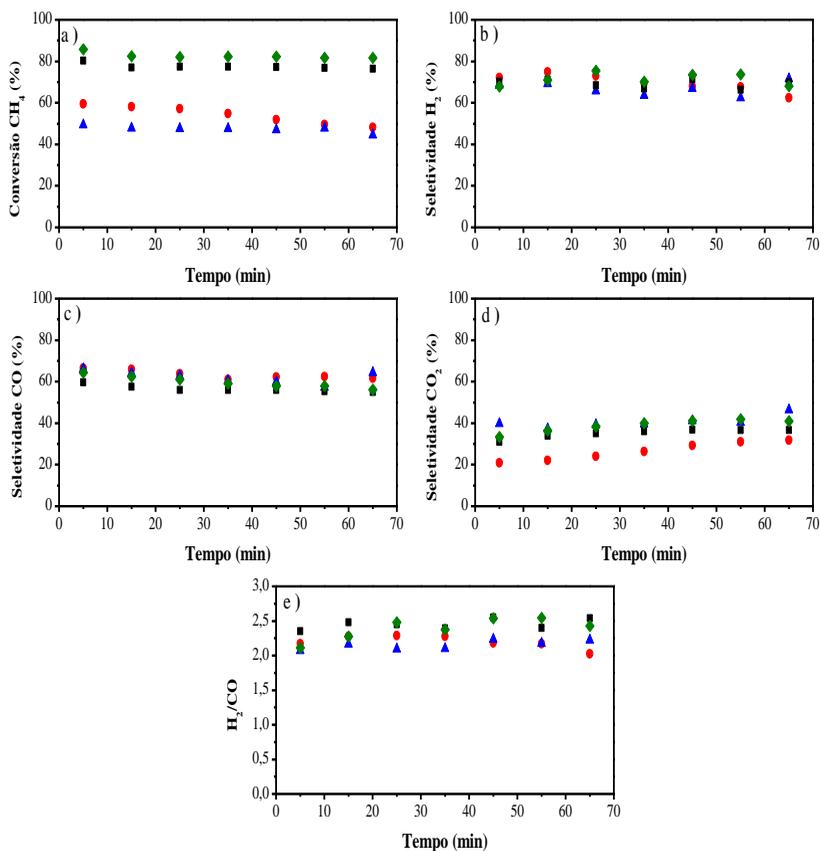
| Temperatura (°C) | X _{CH₄} (%) | S _{H₂} (%) | S _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) | H ₂ /CO (mol/mol) |
|------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 850 | 50,7 | 60,7 | 47,7 | 43,3 | 2,54 |
| 900 | 47,0 | 66,5 | 61,5 | 40,6 | 2,16 |
| 950 | 57,6 | 66,2 | 59,1 | 32,1 | 2,24 |

O último parâmetro a ser avaliado no processo foi a razão O₂/CH₄ na corrente de alimentação, com os resultados apresentados na Figura 25. Os ensaios foram realizados a 20 bar e 900 °C. Em todos os ensaios, houve completo consumo do oxigênio fornecido.

Com uma razão molar O₂/CH₄ de 0,40, observa-se uma leve desativação do catalisador, com diminuição da conversão de metano, o que pode ter acontecido devido à deposição de coque na superfície do catalisador, de acordo com o balanço de massa efetuado. Para os demais valores de O₂/CH₄, a conversão de metano permaneceu constante durante o intervalo de tempo estudado.

O aumento da razão O₂/CH₄ na corrente de alimentação provocou um aumento considerável da conversão de metano, sem alterar a seletividade para os produtos, como já reportado para outros catalisadores (VERLATO et al., 2016).

Figura 25 - Desempenho catalítico durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com razão O_2/CH_4 na corrente de alimentação igual a 0,40 (●); 0,50 (▲); 0,60 (■) e 0,70 (◆). Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; τ = 0,15 s.



A quantidade de água produzida em 65 min de reação a diferentes razões O_2/CH_4 , pressão de 20 bar e temperatura de 900 °C, para o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, encontra-se na Tabela 17. Para uma razão molar O_2/CH_4 de 0,50, valor estequiométrico, houve menor produção de água.

Tabela 17 - Quantidade de água produzida durante 65 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com diferentes razões O_2/CH_4 na corrente de alimentação. Condições operacionais: $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 20\text{ bar}$; $\tau = 0,15\text{ s}$.

| Razão O_2/CH_4 | H_2O produzida (g) |
|------------------|----------------------|
| 0,40 | 1,40 |
| 0,50 | 0,15 |
| 0,60 | 0,57 |
| 0,70 | 0,31 |

Os resultados médios do desempenho do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, à pressão de 20 bar e temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, com diferentes razões O_2/CH_4 , são apresentados na Tabela 18. Com o aumento da razão molar O_2/CH_4 , obteve-se um aumento tanto da conversão de metano como da seletividade para H_2 . Assim, o valor 0,70 foi determinado como o ideal para o processo.

Tabela 18 - Desempenho catalítico do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh com diferentes razões molares O_2/CH_4 na corrente de alimentação, durante 65 min de reação. Condições operacionais: $P = 20\text{ bar}$; $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 0,15\text{ s}$.

| O_2/CH_4 (mol/mol) | X_{CH_4} (%) | S_{H_2} (%) | S_{CO} (%) | S_{CO_2} (%) | H_2/CO (mol/mol) |
|-------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
| 0,40 | 53,2 | 69,1 | 62,8 | 27,4 | 2,20 |
| 0,50 | 47,0 | 66,5 | 61,5 | 40,6 | 2,16 |
| 0,60 | 77,0 | 69,0 | 55,9 | 35,8 | 2,47 |
| 0,70 | 82,1 | 72,0 | 59,1 | 39,8 | 2,44 |

4.2.4 Ensaios de estabilidade catalítica

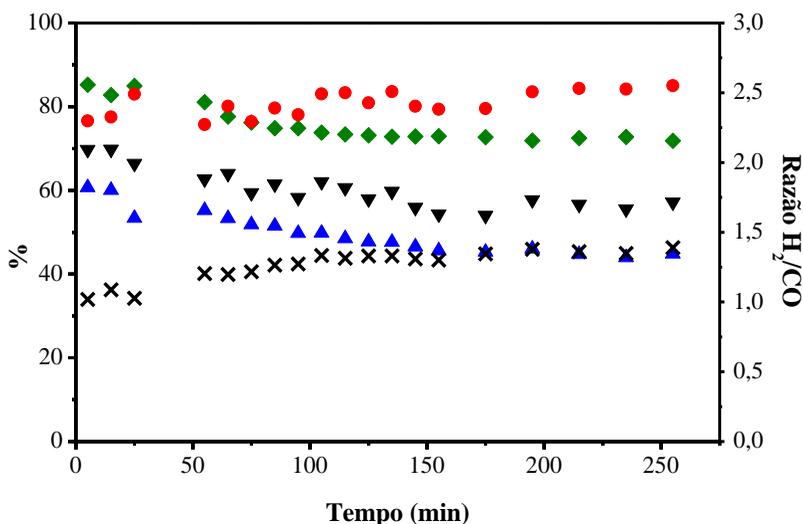
Com a otimização das condições operacionais utilizando o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à pressão de 20 bar, verificou-se que, com temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ e razão O_2/CH_4 de 0,70, o processo de OPCM apresentou o melhor desempenho.

Nessas condições, foi realizado um ensaio com duração de 255 min para investigar a estabilidade do catalisador em processos com maior tempo de duração. Os resultados são apresentados na Figura 26.

A desativação do catalisador pode ser claramente identificada, com início a partir de 55 min de reação. Isso acarretou em uma diminuição da conversão de metano e seletividade para os produtos e aumento da seletividade para CO_2 . Isso pode ter ocorrido devido à formação de coque na superfície do catalisador, de acordo com o

balanço de massa efetuado, desativando os sítios ativos. A conversão média de metano durante 255 min de reação foi de 75,2%. As seletividades para H₂, CO e CO₂ foram de 59,7%, 49,2% e 42,6%, respectivamente. A razão molar H₂/CO média resultou em 2,43.

Figura 26 - Desempenho catalítico durante 255 min de reação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; O₂/CH₄ = 0,70; τ = 0,15 s. O eixo y da esquerda corresponde à conversão de CH₄ (◆); seletividade para H₂ (▼); seletividade para CO (▲) e seletividade para CO₂ (X). O eixo y da direita corresponde à razão H₂/CO (●).



Na Tabela 19 pode-se observar o grau de desativação do catalisador ao final deste ensaio, que foi calculado pela diferença entre os valores inicial (15 min) e final (255 min) de cada parâmetro estudado, dividido pelo valor inicial.

Tabela 19 - Desativação do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh ao final de 255 min de reação. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; O₂/CH₄ = 0,70; τ = 0,15 s.

| Tempo (min) | X _{CH₄} (%) | S _{H₂} (%) | S _{CO} (%) | S _{CO₂} (%) | H ₂ /CO (mol/mol) |
|-------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|
| 15 | 82,8 | 69,8 | 60,0 | 36,3 | 2,33 |
| 255 | 71,8 | 57,2 | 44,8 | 46,3 | 2,55 |
| Δ (%) | -13,3 | -18,0 | -25,3 | +27,5 | +9,44 |

A fim de avaliar a estabilidade do catalisador frente a ciclos de reação sucessivos, foram realizados três ensaios catalíticos seguidos.

A realização de ensaios catalíticos consecutivos utilizando o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh demonstrou que a regeneração do catalisador com 30% (v/v) oxigênio em argônio é efetiva. O catalisador, após regeneração, manteve sua capacidade catalítica, como se pode observar na Tabela 20.

Tabela 20 - Ensaios consecutivos de desempenho catalítico para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

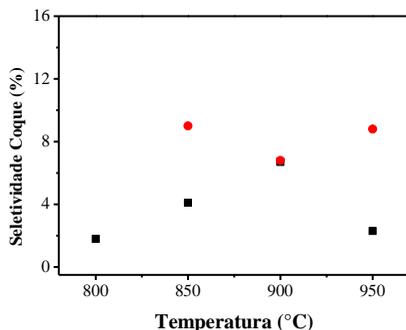
| Corrida | X_{CH_4} (%) | S_{H_2} (%) | S_{CO} (%) | S_{CO_2} (%) | H_2/CO |
|---------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------|
| 1 | 47,0 | 57,1 | 55,5 | 37,7 | 2,05 |
| 2 | 51,1 | 66,5 | 61,5 | 40,6 | 2,16 |
| 3 | 59,7 | 60,9 | 51,9 | 31,6 | 2,35 |

4.2.5 Formação de coque na superfície do catalisador

A partir do balanço de massa, foi determinada a seletividade para coque para o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, considerando que todo o carbono que não é convertido em CO, CO₂ ou CH₄, é convertido em coque.

Na Figura 27, pode-se observar os valores de seletividade para coque, para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh, a diferentes temperaturas e a pressões de 1 bar e 20 bar.

Figura 27 - Seletividade para coque para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a diferentes temperaturas e pressão igual a 1 bar (■) e 20 bar (●). Condições operacionais: $O_2/CH_4 = 0,50$; $\tau = 0,15$ s.

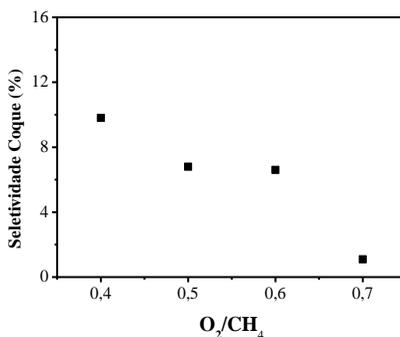


Segundo Ma et al. (2016), a temperaturas próximas a 900 °C, a pressão tem pouca influência nas condições de equilíbrio. A quantidade de coque está acima do equilíbrio termodinâmico em todas as condições utilizadas. A alta seletividade para coque está relacionada à alta seletividade para CO₂, indicando que a reação de Boudouard não atingiu o equilíbrio. Maiores pressões promovem a reação reversa de Boudouard, produzindo mais coque e CO₂.

Na Figura 28, pode-se observar que quanto maior é a razão O₂/CH₄ na corrente de alimentação, menor é a seletividade para coque. Isso é resultado do poder oxidante do oxigênio, que auxilia na gaseificação do coque formado na superfície do catalisador, de acordo com a Equação 20, o que está de acordo com os resultados de Groote e Froment (1997).

Isso corrobora a escolha das condições ótimas, apontando que a temperatura de 900 °C e razão O₂/CH₄ de 0,70 são as melhores condições dentre as estudadas, visto que o desempenho catalítico é superior e a seletividade para coque diminuiu significativamente.

Figura 28 - Seletividade para coque para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh à pressão de 20 bar e diferentes razões O₂/CH₄ na corrente de alimentação. Condições operacionais: T = 900 °C; P = 20 bar; τ = 0,15 s.



5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que o método de síntese utilizado foi eficaz, visto que as análises de DRX e MEV/EDS evidenciaram a presença dos promotores impregnados no suporte. As análises BET dos catalisadores apontaram baixa área superficial, característica de metais, como a liga FeCrAl. De acordo com as análises de DRX e micrografias de MEV/EDS, a deposição de cério no suporte seguido de calcinação formou uma camada de óxido de cério na superfície do FCO. Foi observada a presença de coque na forma de *whiskers* após 65 min de reação, na superfície do FCV, FCO e FCO/5%Ce.

Segundo os ensaios com rampa de aquecimento, todos os catalisadores seguem um mecanismo de reação indireta, inicialmente com a ocorrência de combustão completa do metano e posterior reforma catalítica do metano, com produção de CO e H₂.

Tanto o FCV como o FCO apresentaram capacidade de oxidar parcialmente o metano a baixas e altas pressões. Os ensaios de atividade catalítica mostraram que o desempenho dos catalisadores FCV e FCO não é alterado com o aumento da pressão de 1 para 20 bar.

Todos os catalisadores sintetizados possuíram capacidade de catalisar a reação de oxidação parcial do metano, a 1 bar, resultando em um desempenho superior ao da reação homogênea. O aumento da pressão de 1 para 20 bar resultou em um desempenho catalítico inferior para os catalisadores FCO/5%Ce e FCO/0,9%Pt/0,1%Rh. Para o catalisador FCO/5%Ce/1%Pt, o aumento da pressão resultou em maior conversão de metano e seletividade para CO, porém menor seletividade para H₂ e razão molar H₂/CO abaixo do valor ideal para a síntese de FT.

Dentre os catalisadores estudados, o FCO/0,9%Pt/0,1%Rh apresentou o melhor desempenho catalítico, tanto a 1 bar quanto a 20 bar, e foi escolhido para realizar a otimização das condições operacionais.

As melhores condições de operação para o catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh a 20 bar foram as seguintes: temperatura de 900 °C e razão O₂/CH₄ de 0,70. O ensaio de longa duração mostrou que o catalisador começa a ser desativado a partir de 55 min de reação.

O procedimento de regeneração do catalisador utilizando 30% (v/v) oxigênio em argônio mostrou-se eficaz na remoção do coque da superfície do catalisador a fim de reutilizá-lo no processo. Além disso, o catalisador manteve sua atividade catalítica após regeneração.

Segundo o balanço de massa efetuado, a quantidade de coque formada na superfície do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh está acima do equilíbrio termodinâmico. Maiores pressões resultaram em maiores seletividades para coque, devido à ocorrência da reação reversa de Boudouard. Além disso, maiores razões molares O_2/CH_4 na corrente de alimentação resultaram em menores seletividades para coque, devido ao alto poder oxidante do oxigênio.

Pode-se concluir que catalisadores suportados em FCO são promissores no processo de OPCM e são ótimas alternativas para serem utilizados na unidade de microrrefinaria.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Determinar a cinética de reação do catalisador FCO/0,9%Pt/0,1%Rh;
- ✓ Determinar a cinética de remoção do coque na superfície do catalisador;
- ✓ Quantificar o coque produzido na superfície do catalisador através de espectroscopia de massa;
- ✓ Estudar a influência da presença de H₂O e/ou CO₂ na corrente de alimentação;
- ✓ Avaliar a influência da redução prévia do catalisador na estabilização das partículas metálicas e no desempenho catalítico;
- ✓ Realizar ciclos de reação/regeneração a fim de atingir o estado estacionário no processo.

REFERÊNCIAS

ADEGBITE, S. A.; BARIGOU, M.; SIMMONS, M. J. H.; WAGLAND, A.; STITT, E. H. Influence of preoxidation on Fecralloy efficacy as a catalyst support. 8TH WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 2009, Montreal, Canada.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Produção nacional de gás natural**. 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/DADOS_ESTADISTICOS/Producao_gas_natural/Producao_Gas_Natural_m3>. Acesso em: 08 fev. 2017.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRÓ, E. E. Monolithic reactors for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 109, n. 1-3, p. 11-36, 2005. Elsevier BV.

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

BENITO, P.; MONTI, M.; BERSANI, I.; BASILE, F.; FORNASARI, G.; SCAVETTA, E.; TONELLI, D.; VACCARI, A. Coating of FeCrAlloy foam with Rh catalysts: Optimization of electrosynthesis parameters and catalyst composition. **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 162-169, 2012. Elsevier BV.

BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**, Minneapolis, v. 42, n. 2-3, p. 109-127, 1995. Elsevier BV.

BP Statistical Review of World Energy June 2016. 2016. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. American Chemical Society (ACS).

BURKE, N.; TRIMM, D. Coke formation during high pressure catalytic partial oxidation of methane to syngas. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, Victoria, v. 84, p. 137-142, 2005.

CIMINO, S.; GERBASI, R.; LISI, L.; MANCINO, G.; MUSIANI, M.; VÁZQUEZ-GÓMEZ, L.; VERLATO, E. Oxidation of CO and CH₄ on Pd–Fecralloy foam catalysts prepared by spontaneous deposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 422-431, 2013. Elsevier BV.

DING, C.; AI, G.; ZHANG, K.; YUAN, Q.; HAN, Y.; MA, X.; WANG, J.; LIU, S. Coking resistant Ni/ZrO₂@SiO₂ catalyst for the partial oxidation of methane to synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, Taiwan, v. 40, n. 21, p. 6835-6843, 2015. Elsevier BV.

EGERTON, R. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. Springer, 2011. 202 p.

ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Trondheim, v. 346, n. 1-2, p. 1-27, 2008. Elsevier BV.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A.-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, Cairo, v. 34, p. 34-54, 2016. Elsevier BV.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O. A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen. **Catalysis Today**, Trondheim, v. 63, n. 2-4, p. 489-497, 2000. Elsevier BV.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide. **Brennstoff -Chemie**, v. 3, p. 39, 1928.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3rd ed. Michigan: Pearson Education, 2004. 970 p.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, Milão, v. 52, n. 2-3, p. 165-181, 1999. Elsevier BV.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; IMBERT, F. E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). **Applied Catalysis A: General**, v. 452, p. 117-131, 2013. Elsevier BV.

Good Fellow. **Material Information FeCrAlloy[®]**. Disponível em: <www.goodfellow.com>. Acesso em: 08 fev. 2017.

GROOTE, A. M.; FROMENT, G. F. The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production. **Catalysis Today**, Gent, v. 37, n. 3, p. 309-329, 1997. Elsevier BV.

HAGGIN, J. Direct conversion of methane to fuels, chemicals still intensely sought. **Chem. Eng. News**, v. 17, p.33-37, 1992.

HALMANN, M. M. **Chemical fixation of carbon Dioxide: Methods for recycling CO₂ into useful products**. Nova York: CRC Press, 1993. 192 p.

HEGARTY, M. E. S.; O'CONNOR, A. M.; ROSS, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. **Catalysis Today**, Limerick, v. 42, n. 3, p. 225-232, 1998. Elsevier BV.

HORN, R.; WILLIAMS, K. A.; DEGENSTEIN, N. J.; SCHMIDT, L. D. Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations. **Journal of Catalysis**, Minneapolis, v. 242, n. 1, p. 92-102, 2006. Elsevier BV.

JODLOWSKI, P. J.; KRYCA, J.; ROGULSKA, A.; GIL, B.; IWANISZYN, M.; LOJEWSKA, J.; KOŁODZIEJ, A. Advantages of a wire gauze structured reactor with a zeolite (Cu-USY) catalyst for NH₃-SCR of NO_x. **Chemical Engineering Journal**, Cracóvia, v. 214, p. 319-326, 2013. Elsevier BV.

KATHERIA, S.; DEO, G.; KUNZRU, D. Washcoating of Ni/MgAl₂O₄ catalyst on FeCr alloy monoliths for steam reforming of methane. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 3143-3153, 2017. American Chemical Society (ACS).

KAUFMAN, H. S.; FRANKUCHEN, I. X-Ray diffraction. **Analytical Chemistry**, Nova York, v. 26, n. 1, p. 31-34, 1954. American Chemical Society (ACS).

KOŁODZIEJ, A.; LOJEWSKA, J.; JAROSZYŃSKI, M.; GANCARCZYK, A.; JODŁOWSKI, P. Heat transfer and flow resistance for stacked wire gauzes: Experiments and modelling. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, Opole, v. 33, n. 1, p. 101-108, 2012. Elsevier BV.

LANSING, S.; MARTIN, J. F.; BOTERO, R. B.; SILVA, T. N.; SILVA, E. D. Methane production in low-cost, unheated, plug-flow digesters treating swine manure and used cooking grease. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4362-4370, 2010. Elsevier BV.

LAYCOCK, C. J.; STANFORTH, J. Z.; ORMEROD, R. M. Biogas as a fuel for solid oxide fuel cells and synthesis gas production: effects of ceria-doping and hydrogen sulfide on the performance of nickel-based anode materials. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 20, p. 5494-5504, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC).

LEE, S.; SPEIGHT, J. G.; LOYALKA, S. K. **Handbook of Alternative Fuel Technologies**. Danvers: Taylor & Francis Group, 2007. 523 p.

LIANDER, H. The utilisation of natural gases for the ammonia process. **Transactions of the Faraday Society**, Londres, v. 25, p. 462-472, 1929. Royal Society of Chemistry (RSC).

LU Y.; LIU Y.; SHEN S. Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Catalysis**, Pequim, v. 177, p. 386-388, 1998.

MA, Z.; TREVISANUT, C.; NEAGOE, C.; BOFFITO, D.; JAZAYERI, S. M.; JAGPAL, C.; PATIENCE, G. S. A micro-refinery unit for the

GTL transformation of associated natural gas. In: EIC CLIMATE CHANGE TECHNOLOGY CONFERENCE 2015, Montreal. **Anais**. p. 1 - 10. Disponível em: <http://www.cctc2015.ca/TECHNICAL_PAPERS/1570064093.pdf>. Acesso em: 08 fev. 2017.

MA, Z.; OUZILLEAU, P.; TREVISANUT, C.; NEAGOE, C.; LOTFI, S.; BOFFITO, D. C.; PATIENCE, G. S. Partial oxidation of methane to syngas over Pt/Rh/MgO catalyst supported on FeCrAlloy woven fibre. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Montreal, v. 94, n. 4, p. 642-649, 2016. Wiley-Blackwell.

ME RESOURCE CORP. (Canadá). Gregory Patience; Daria Camilla Boffito. **Method and apparatus for producing chemicals from a methane containing gas**. CA nº US 20150126628 A1, 4 nov. 2013, 7 maio 2015. Disponível em: <<https://www.google.si/patents/US20150126628>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

MEYERS, R. A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. 2ª ed. Nova York: McGraw - Hill, 1997. v. 1

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco Energético Nacional**. 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

NEAGOE, C.; BOFFITO, D. C.; MA, Z.; TREVISANUT, C.; PATIENCE, G. S. Pt on FeCrAlloy catalyses methane partial oxidation to syngas at high pressure. **Catalysis Today**, Montreal, v. 270, p. 43-50, 2016. Elsevier BV.

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. **Principles of Chemical Separations with Environmental Applications**. Boulder: Cambridge University, 2004. 336 p.

OLIVEIRA, R. L.; BITENCOURT, I. G.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce-ZrO₂ catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, p. 68-75, 2013. SciELO.

OLSBYE, U.; MOEN, O.; SLAGTERN, A.; DAHL, I. M. An investigation of the coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane-to-synthesis gas reactions. **Applied Catalysis A: General**, Oslo, v. 228, n. 1-2, p. 289-303, 2002. Elsevier BV.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **7 million premature deaths annually linked to air pollution**. 2014. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

PRETTRE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, p. 335-339, 1946. Royal Society of Chemistry (RSC).

SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. New Synthesis of Methane. **Journal of the Chemical Society**, Paris, v. 82, p. 514-516, 1902.

SAMAD, J. E.; NYCHKA, J. A.; SEMAGINA, N. V. Structured catalysts via multiple stage thermal oxidation synthesis of FeCrAl alloy sintered microfibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 470-476, 2011. Elsevier BV.

SANZ, O.; ECHAVE, F. J.; SÁNCHEZ, M.; MONZÓN, A.; MONTES, M. Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation. **Applied Catalysis A: General**, Zaragoza, v. 340, p. 125-132, 2008.

SILVA, F. A.; RESENDE, K. A.; MONTES, M.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Catalisadores estruturados de Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ para a reação de oxidação parcial do metano. CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16, 2011, Campos do Jordão. **Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise**. Campos do Jordão: Sbcats, 2011. p. 813 - 818.

TEUNER, S. C.; NEUMANN, P.; VON LINDE, F. CO through CO₂ reforming. **Oil Gas European Magazine**, Hamburgo, p. 44-46, 2001.

TRACZ, E.; SCHOLZ, R.; BOROWIECKI, T. High-resolution electron microscopy study of the carbon deposit morphology on nickel catalysts. **Applied Catalysis**, Lublin, v. 66, p. 133-148, 1990.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. **Catalysis Today**, Oxford, v. 23, n. 1, p. 3-15, 1995. Elsevier BV.

VERLATO, E.; BARISON, S.; CIMINO, S.; DERGAL, F.; LISI, L.; MANCINO, G.; MUSIANI, M.; VÁZQUEZ-GÓMEZ, L. Catalytic partial oxidation of methane over nanosized Rh supported on Fecralloy foams. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11473-11485, 2014. Elsevier BV.

VERMEIREN, W. J. M.; BLOMSMA, E.; JACOBS, P. A. Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. **Catalysis Today**, Heverlee, v. 13, p. 427-436, 1992.

VERNON, P. D. F.; GREEN, M. L. H.; CHEETHAM, A. K.; ASHCROFT, A. T. Partial oxidation of methane to synthesis gas. **Catalysis Letters**, Oxford, v. 6, n. 2, p. 181-186, 1990. Springer Nature.

VOROB'EVA, M. P.; GREISH, A. A.; IVANOV, A. V.; KUSTOV, L. M. Preparation of catalyst carriers on the basis of alumina supported on metallic gauzes. **Applied Catalysis A: General**, Moscou, v. 199, n. 2, p. 257-261, 2000. Elsevier BV.

WORLD BANK. **Zero Routine Flaring by 2030**. Disponível em: <<http://www.worldbank.org/en/programs/zero-routine-flaring-by-2030>>. Acesso em: 08 fev. 2017.

YORK, A. P. E.; XIAO, T.; GREEN, M. L. H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**, Oxford, v. 22, n. 3-4, p. 345-358, 2003. Springer Nature.