



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1000656-7 B1

(22) Data do Depósito: 08/03/2010

(45) Data de Concessão: 24/04/2018



(54) Título: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR E PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE

(51) Int.Cl.: B01J 6/00; B01J 37/02; B01J 32/00; C10K 3/00; B01J 23/755

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): ROBERTO CARLOS PONTES BITTENCOURT

MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR E PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção encontra-se no campo dos métodos de
5 obtenção de catalisadores para produção de hidrogênio pela reforma de
hidrocarbonetos em fase gasosa, mais particularmente, catalisadores que
tenham sua atividade aumentada pela incorporação de metais alcalinos
em sua composição. Adicionalmente é apresentado um processo para
produção de hidrogênio ou gás de síntese por intermédio de reforma
10 catalítica de hidrocarbonetos com emprego do catalisador obtido segundo
o método da presente invenção.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A técnica relata que catalisadores de reforma a vapor, para
produção de hidrogênio, utilizados em escala industrial, geralmente são
15 constituídos a base de níquel suportado em materiais refratários, tais como
alumina, aluminatos de magnésio ou de cálcio, ou mistura destes.

Um dos mecanismos que levam à perda de atividade dos
catalisadores de reforma a vapor é a formação de coque, especialmente
no processamento de cargas que apresentam maior tendência à
20 deposição de coque, tais como a nafta ou o gás natural contendo teores
significativos de parafinas com peso molecular igual ou superior ao do
propano.

Também já é conhecida a adição de compostos alcalinos na
formulação dos catalisadores de reforma a vapor, especialmente potássio,
25 para aumentar a resistência à formação de coque.

Da mesma forma, sabe-se que a adição de potássio na formulação
dos catalisadores de reforma a vapor possui o inconveniente de reduzir a
atividade de conversão de hidrocarbonetos e hidrogênio, presentes em gás
de síntese.

30 O hidrogênio utilizado em larga escala na indústria de refino de

petróleo tem a finalidade de remoção de contaminantes tais como os compostos sulfurados, os nitrogenados, os oxigenados e os aromáticos presentes em derivados de petróleo como, por exemplo, a gasolina, o diesel, gasóleo e resíduo de vácuo. O hidrogênio também é utilizado em
5 larga escala nos processos industriais de produção de amônia, metanol e em vários processos de hidrogenação.

A mistura de hidrogênio e monóxido de carbono é conhecida como gás de síntese.

Atualmente o gás de síntese é produzido em escala industrial,
10 principalmente, pelo processo chamado de "reforma a vapor".

Na reforma a vapor ocorre uma reação entre os hidrocarbonetos e o vapor d'água, em temperaturas típicas de 450°C a 550°C na entrada do reator, 750°C a 950°C na saída do reator e pressões entre 10 Kgf/cm² a 40 Kgf/cm², por meio de um reator de leito fixo que contém em seu interior um
15 catalisador à base de níquel depositado em suportes refratários, como alfa-alumina, aluminato de magnésio, aluminato de cálcio, ou mistura destes.

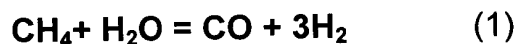
Os catalisadores utilizados industrialmente no processo de reforma a vapor, tipicamente compreendem espécies de óxido de níquel
20 depositado num suporte refratário.

Os suportes comercialmente utilizados são a alfa-alumina e cimentos refratários do tipo aluminato de cálcio e/ou aluminato de magnésio, podendo conter compostos promotores, tais como óxidos de metais de transição e metais alcalinos.

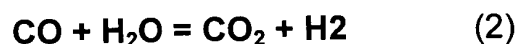
25 Os hidrocarbonetos utilizados industrialmente em unidades de grande capacidade (maior do que 100.000 Nm³/dia de hidrogênio) podem ser: o gás natural, gases de refinaria, propano, butanos, gás liquefeito de petróleo (GLP) e a nafta.

Levando-se em conta como exemplo, o metano, as reações
30 principais que acontecem durante o processo podem ser representadas

pelas equações abaixo que, em conjunto, têm um saldo energético altamente endotérmico, uma vez que a reação de reforma (1) consome 206,4 kJ/mol enquanto que a reação de "shift" (2) libera - 41,2 kJ/mol:



5



O processo de reforma a vapor é usualmente conduzido pela introdução de uma carga de hidrocarboneto, a qual foi previamente purificada com a remoção de compostos de enxofre, cloretos, metais pesados, olefinas e diolefinas.

- 10 Vapor em excesso em relação à estequiometria das reações (1) e (2) é injetado conjuntamente com a carga em um número variável de reatores, os quais, normalmente, se constituem de tubos metálicos com dimensões típicas que variam entre 7 cm e 15 cm de diâmetro externo e altura que pode variar entre 10 m e 13 m, na presença de um catalisador.
- 15 Estes tubos ficam localizados no interior de um forno de aquecimento, que supre o calor necessário para as reações. O conjunto constituído pelos reatores e o forno de aquecimento é chamado de reformador primário.

- Os tubos (reatores) são projetados de modo que o material que os constitui, suporte, em sua parede mais que 100.000 horas de operação em
- 20 condições de temperatura de projeto, tipicamente entre 900°C a 970°C para a temperatura máxima de parede dos reatores.

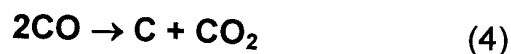
- A vida útil dos tubos, no entanto, é severamente reduzida se a temperatura da parede dos tubos excede o valor de projeto. Além do elevado custo para a sua substituição, existe o risco de falha mecânica em
- 25 operação se ocorrem regiões nos tubos com valores de temperatura acima da temperatura de projeto, chamadas de manchas e/ou regiões quentes.

- Uma das causas bem conhecidas para o aparecimento de regiões quentes nos tubos é a baixa atividade do catalisador. Além da redução da vida útil dos tubos, uma temperatura elevada na parede dos mesmos pode
- 30 acarretar a redução da capacidade da unidade e/ou necessidade de sua

parada para substituição do catalisador, para que sejam minimizados os riscos de ruptura dos tubos em operação.

É bem conhecido, que dentre os principais problemas que levam a uma redução da atividade do catalisador a base de níquel sobre suportes refratários, destaca-se a deposição de carbono, mais comumente chamado de coque.

As principais reações que levam a formação de coque são apresentadas abaixo:



Na prática industrial do processo de reforma a vapor, algumas técnicas são bem conhecidas para redução da formação de coque.

Quando o gás a ser utilizado como matéria-prima do processo de reforma a vapor for o gás natural leve, o qual é chamado desta forma por conter um elevado teor de metano e um baixo teor de compostos com peso molecular acima do peso molecular do propano, é possível minimizar a formação de coque sobre os catalisadores de reforma a vapor por intermédio do emprego de um largo excesso de vapor (usualmente expresso pela chamada relação vapor/carbono), em relação à estequiometria mínima necessária para a ocorrência das reações de reforma (1) e de "shift" (2).

Valores típicos para a relação vapor/carbono empregando gás natural estão compreendidos na faixa entre 2,0 mol/mol a 4 mol/mol e para nafta entre 2,5 mol/mol a 5,0 mol/mol.

Para hidrocarbonetos de maior peso molecular ou com teores significativos de compostos naftênicos ou compostos aromáticos, chamados comumente de cargas pesadas, das quais a nafta é o exemplo típico, torna-se necessário para minimizar a formação de coque, adicionar promotores, principalmente os constituídos de metais alcalinos como o sódio e o potássio, aos catalisadores de reforma a vapor.

O motivo decorre do fato das chamadas cargas pesadas apresentarem uma grande tendência à formação de coque, que embora possa ser controlada, em algumas situações, pelo excesso de vapor no processo, esse controle é desfavorável do ponto de vista econômico pelo aumento do custo de combustível para a geração deste vapor adicional.

A adição de metais alcalinos na formulação dos catalisadores de reforma a vapor, tais como o potássio, embora aumente a resistência à formação de coque, acarreta o inconveniente de reduzir a atividade de conversão da carga de hidrocarbonetos em gás de síntese e/ou de hidrogênio.

Torna-se, dessa forma, cada vez mais evidente a necessidade de se desenvolver catalisadores de reforma a vapor com elevada atividade e que possuam propriedades que permitam a manutenção desta atividade por longos períodos, tipicamente, acima de 3 anos de operação contínua.

15 **TÉCNICA RELACIONADA**

A literatura ensina o emprego de metais alcalinos, em especial o potássio, na formulação de catalisadores de reforma a vapor para evitar a deposição de coque.

O documento **US 3,271,325** (*Phineas Davies e Cecil Michael Stone*), ensina que, com o objetivo de reduzir a formação de coque no processo de reforma a vapor, é desejável ter na composição do catalisador a presença de metais alcalinos ou alcalino terrosos, num teor do óxido metálico equivalente a pelo menos 0,5% p/p de K_2O e não superior a 11% p/p de K_2O . Convenientemente, o composto de metal alcalino ou alcalino terroso está presente no catalisador na forma de óxido ou é transformado em óxido nas condições industriais de ativação do catalisador de reforma a vapor.

Os compostos preferidos para a introdução do composto alcalino na formulação dos catalisadores de reforma a vapor seriam os hidróxidos e os carbonatos. No entanto, os nitratos e bicarbonatos também podem ser

utilizados. Preferencialmente o metal alcalino utilizado é o potássio e o sódio, considerando critérios de custo e eficiência.

5 O efeito benéfico na redução dos problemas associados à formação de coque com a introdução de potássio na formulação de catalisadores de reforma a vapor tem sido confirmado na literatura por numerosos estudos, os quais buscam identificar os mecanismos desta ação benéfica, tais como os reportados em: *Applied Catalysis A: General*, 187, (1999), 127-140; *Journal of Catalysis* 209 (2002), 365-384; *Applied Catalysis A: General*, 287 (2004) 169-174.

10 Embora fique claro pelos exemplos acima que é desejável a incorporação de metais alcalinos, especialmente o potássio, na formulação de catalisadores de reforma a vapor com o objetivo de reduzir as taxas de deposição de coque, a literatura também ensina que existem algumas desvantagens que acabam por limitar a sua aplicação.

15 A principal desvantagem diz respeito à redução da atividade da reação de reforma a vapor pela introdução, nos catalisadores, dos promotores constituídos de metais alcalinos.

O documento **US 3,391,089** (*Bertrand J. Mayland, Richard L. Harvin e Charles S. Brandon*), ensina o uso de promotores selecionados do grupo dos metais alcalinos, em teores de 0,25% p/p a 0,95% p/p, no preparo de catalisadores de reforma a vapor do tipo NiO sobre suportes refratários, para diminuir a deposição de coque durante a reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados, por exemplo naftas. Estes autores observaram, no entanto, que ocorre também uma acentuada perda da atividade da reforma a vapor, sendo a ordem de redução observada maior para o lítio e menor para o cério:

lítio > potássio > sódio > cério

Em artigo publicado no livro *Catalyst Deactivation* de 1991, pesquisadores da ICI (atual *Johnson Matthey*) (*R.A.Hadden, J.C Howe, K.C Waugh*) mostram que a adição de 5.7% p/p de potássio através da

impregnação de um catalisador contendo 10% de Ni suportado em alfa-alumina com solução de hidróxido de potássio, seguido de secagem a 100°C por 16 horas, acarreta a diminuição da acumulação de depósitos de coque na superfície do catalisador da reação de reforma a vapor.

- 5 Em artigo mais recente, Golebiowski e colaboradores (*React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, vol. 82, nº 1, 179-189) confirmam os resultados anteriores publicados de que a adição de K₂O sobre um catalisador do tipo Ni/suportado diminui a formação de coque. Esses autores apresentam resultados que também confirmam o aspecto desfavorável da introdução
10 do potássio que é a redução da atividade do catalisador na reação de reforma a vapor.

Outras referências bibliográficas confirmam que a introdução de metais alcalinos, especialmente o potássio, em formulações de catalisadores de reforma a vapor reduz a atividade destes. Podem ser
15 citadas como exemplo:

- a) *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 169-174 2002;
- b) *Catalysis Today* (2006) 111 103-110; e
- c) *Catalytic Steam Reforming*, J.R. Rostrup-Nielsen; Springer-Verlag, 1984.

- 20 A literatura e a prática industrial também ensinam que o efeito da redução de atividade pela introdução de metais alcalinos ocasiona uma maior temperatura na parede dos reatores (tubos). Tal situação, no entanto, traz um impacto negativo, ou seja, aumentam o risco de ruptura dos tubos e reatores.

- 25 O documento **US 4,250,060** (Reginald G. S. Banks e Alan Williams), aqui inserido por referência, mostra que o aumento da temperatura de operação no reformador primário pode ocasionar um outro efeito indesejável, qual seja, a perda de atividade do catalisador por sinterização da fase ativa de níquel metálico, que é favorecida pelo aumento da
30 temperatura de reação. Desta forma, o que se propõe é uma restrição do

teor de potássio de um valor de 0% a não mais do que 0.43% e de sódio de um valor de 0% a não mais do que 0.1%, no preparo de um catalisador para gaseificação de cargas pesadas por um processo de reforma a vapor do tipo níquel/alumina, preparado por uma rota de co-precipitação.

- 5 Segundo esta fonte, os teores de metais alcalinos escolhidos permitiram obter uma boa resistência à deposição de coque, sem uma significativa perda da estabilidade do catalisador por sinterização da fase ativa de níquel metálico.

- O documento **US 4,060,498** (*Hiroshi Kawagoshi, Masato Takeuchi e Fumito Nakajima*), mostra que uma outra desvantagem no uso de potássio está relacionada com a evaporação que ocorre deste componente do catalisador, seguido da sua condensação em seções posteriores do reformador, levando a problemas de potenciais obstrução de linhas e de redução da eficiência térmica.
- 10

- 15 A evaporação dos compostos de potássio da superfície do catalisador é favorecida pelo baixo ponto de fusão do composto KOH que é introduzido nesta forma ou se forma a partir de outros compostos de potássio adicionados ao catalisador nas condições de operação industrial.

- O documento **US 3,759,678** (*Bertrand L. Chamberland and Eric J. Hoag*) ensina o preparo de um catalisador de reforma a vapor com teores de sódio e potássio inferior a 30 ppm como um meio para evitar problemas associados com a formação de depósitos no sistema de geração de vapor de uma unidade de produção de hidrogênio.
- 20

- O documento **US 3,926,583** (*Jens Richard Rostrup-Nielsen*), por exemplo, ensina um processo para preparar um catalisador de reforma a vapor que compreende a mistura íntima de uma solução de aluminato de sódio ou de potássio, com uma solução aquosa de sal de magnésio e de níquel, ou uma solução aquosa de sal de níquel contendo óxido de magnésio finamente dividido e disperso no catalisador.
- 25

- 30 A mistura resultante é co-precipitada para obter uma mistura íntima

de hidróxidos de níquel, alumínio e magnésio (ou óxido de magnésio).

A mistura é lavada até ficar substancialmente livre de cátions de sódio e potássio em qualquer forma. A seguir a mistura é seca, desidratada em uma faixa de temperatura compreendida entre 300°C e 750°C e, por fim, formatada e calcinada em uma faixa de temperatura compreendida entre 850°C e 1100°C.

O documento **US 3,926,584** (*John Robert Adsetts*), mostra um processo para reagir hidrocarbonetos de maior peso molecular que o metano com vapor sobre um catalisador a baixas temperaturas, ou seja, entre 200°C e 600°C, para produzir, preferencialmente, gases que possuem em sua composição uma proporção típica entre 50% a 70% de metano e que pode ter o processamento efetuado por longo período de tempo sem mudança do inventário de catalisador. Neste caso o catalisador é um produto de redução de um composto precursor o qual contém 25% a 90% em peso de um composto de níquel calculado em termos de NiO, alumina, 0,1% a 10% de um composto de metal alcalino terroso calculado em termos de MgO e 0,05% a 3,5% de um composto de metal alcalino calculado em termos de composto equivalente K₂O, onde o óxido de níquel e a alumina são incorporados por co-precipitação.

Diante do exposto, nota-se que, apesar de existirem na literatura especializada várias citações e descrições de processos envolvendo o emprego de metais alcalinos, especialmente o potássio, na preparação de catalisadores de reforma a vapor à base de níquel sobre suportes refratários, estes processos não chegam a caracterizar o uso destes elementos para aumentar a atividade do catalisador, sendo pelo contrário, usados somente quando estritamente necessário para diminuir a formação de coque.

A técnica também conclui que a introdução de metais alcalinos, especialmente o potássio, possui o efeito indesejável de redução da atividade do catalisador.

A técnica se ressent de um processo que incorpore promotores alcalinos no catalisador de reforma a vapor, de forma a manter as conhecidas propriedades de diminuição da formação de coque e, ao mesmo tempo, que diminua efeitos indesejáveis em termos de redução da atividade do catalisador e a perda por evaporação dos compostos de metais alcalinos, especialmente o potássio, o que causa entupimento quando ocorre a condensação desses compostos na unidade de reforma a vapor.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

10 É um objetivo da presente invenção um método para a obtenção de um catalisador de reforma a vapor do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio com a incorporação de um promotor alcalino, de forma a aumentar a atividade deste catalisador e diminuir a formação de coque.

15 Este objetivo é alcançado por meio da incorporação prévia do composto alcalino sobre o suporte, com condições de preparo e teores que favoreçam sua incorporação na estrutura cristalina, seguido da incorporação da fase níquel.

Um segundo objetivo da presente invenção é um processo para a produção de hidrogênio ou gás de síntese por reforma catalítica de hidrocarbonetos com vapor em presença do catalisador acima obtido.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 A presente invenção refere-se a um método para a obtenção de um catalisador de reforma a vapor do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio com a incorporação de um promotor alcalino, de forma a aumentar a atividade deste catalisador e manter a propriedade de diminuir a formação de coque.

Um segundo objetivo da presente invenção é um processo para a produção de hidrogênio ou gás de síntese por reforma catalítica de hidrocarbonetos com vapor em presença do catalisador acima obtido.

30 A incorporação de um promotor à base de um metal alcalino, em

especial o potássio, é um tema que na técnica é relatado por diversos métodos.

O método para obtenção de um catalisador de reforma a vapor de hidrocarbonetos em fase gasosa do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio com a incorporação de um promotor alcalino, de forma a
5 aumentar a atividade desse catalisador e manter a propriedade de resistência para a formação de coque, objeto da presente invenção, compreende os seguintes passos:

- realizar uma calcinação de uma mistura que pode ser escolhida entre:
10 um sal de metal alcalino e um suporte; e um sal de metal alcalino e seu precursor em uma temperatura que pode variar entre 800°C e 1400°C;
- realizar a incorporação de uma fase de óxido de níquel sobre o
15 suporte da etapa anterior em teores que podem variar entre 10% p/p e 40% p/p.

O suporte do catalisador obtido pelo método da presente invenção pode ser escolhido entre: aluminato de magnésio, alumina e a mistura desses últimos em qualquer proporção. Analogamente, o suporte do catalisador obtido pelo método da presente invenção pode ser escolhido
20 entre: aluminato de cálcio, hexa-aluminatos e a mistura desses últimos em qualquer proporção.

O precursor é um metal alcalino, no presente caso, potássio, e o sal de metal alcalino que pode ser escolhido entre o nitrato de potássio e o hidróxido de potássio. O precursor, potássio, está presente em um teor
25 que pode variar entre 0,1% p/p a 10% p/p.

Preferencialmente, a faixa de temperatura de calcinação varia entre 1100°C e 1300°C, os teores da fase óxido de níquel a ser incorporada ao suporte variam entre 15% p/p a 30% p/p, o teor de potássio precursor varia entre 0,5% p/p a 3,0 % p/p.

30 O método de obtenção do catalisador da presente invenção realiza a

etapa de calcinação em temperaturas entre 800°C a 1400°C, as quais favorecem a entrada dos metais alcalinos na estrutura cristalina do suporte, assim como emprega um teor de metal alcalino, particularmente o potássio num valor menor ou, pelo menos, igual ao previsto pelas estruturas cristalinas ou os equilíbrios de fase de sólidos conhecidos pela técnica anterior.

Os exemplos a seguir são apresentados de forma a ilustrar alguns aspectos da presente invenção, quais sejam, a obtenção do catalisador e as melhores formas práticas para tal.

10 **EXEMPLO 1**

Esse exemplo ilustra o preparo de um material do tipo aluminato de magnésio, para uso como suporte de catalisadores de reforma a vapor, pela técnica de co-precipitação.

Quatrocentos gramas de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água desmineralizada até se obter um volume de solução de 1050 mL.

Cento e vinte e nove gramas de nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água desmineralizada até se obter um volume de solução de 500 mL.

As soluções acima de nitratos de níquel e alumínio foram misturadas e a seguir, sob agitação e à temperatura de 25°C, foram adicionadas sobre uma solução contendo 14,5% p/p de hidróxido de amônio para obtenção de um precipitado. Quando necessário, o pH da mistura foi mantido entre 10 e 11 pela adição de solução de hidróxido de amônio.

A suspensão foi mantida sob agitação por 1 hora e a seguir deixada em repouso por 12 horas. O material precipitado foi filtrado, seco em temperaturas entre 100°C e 110°C por uma noite e a calcinado a 1100°C por 4 horas.

O material calcinado, quando analisado pela técnica de difração de raios-X (DRX) apresentou estrutura cristalina de aluminato de magnésio

(MgAl_2O_4), uma área superficial, determinada pela técnica de adsorção do nitrogênio, de $32 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $0,2 \text{ mL/g}$ e um teor de potássio inferior a $0,01\%$ p/p.

EXEMPLO 2

5 Esse exemplo ilustra o preparo de um catalisador de reforma a vapor a base de níquel suportado em aluminato de magnésio.

Quarenta e três gramas do suporte do tipo aluminato de magnésio obtido no Exemplo 1 foram impregnados, a temperatura de 25°C , pelo método do ponto úmido com 16 mL de uma solução aquosa contendo $8,76$ gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

O material foi seco por 1 noite em temperaturas entre 95°C a 110°C e a seguir submetido à calcinação ao ar na temperatura de 450°C por 4 horas para se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p sobre o suporte.

15 O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO . A última etapa de calcinação foi realizada na temperatura de 600°C por 4 horas.

EXEMPLO 3

20 Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, ilustra o preparo de um catalisador de reforma a vapor a base de níquel suportado em aluminato de magnésio contendo 1% p/p de potássio.

Cento e vinte gramas do material obtido no Exemplo 1 foram impregnados pela técnica de volume de poros com 24 mL de solução aquosa contendo $1,44 \text{ g}$ de KOH .

A amostra foi seca a 100°C e a seguir calcinada a 1200°C por 4 horas para promover a incorporação do potássio na estrutura cristalina do suporte.

A seguir, o catalisador foi preparado de maneira similar ao procedimento do Exemplo 1: cento e onze (111) gramas do suporte do tipo

aluminato de magnésio contendo potássio foram impregnados a temperatura de 25°C pelo método do ponto úmido com 39 mL de uma solução aquosa contendo 22,7 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- 5 O material foi seco por uma noite em temperatura entre 95°C a 110°C e a seguir submetido à calcinação ao ar na temperatura de 450°C por 4 horas, de forma a obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p sobre o suporte.

- 10 O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários a se obter 10% e 15% de NiO sobre o suporte. A última etapa de calcinação foi realizada na temperatura de 600°C por 4 horas.

EXEMPLO 4

- 15 Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, ilustra o preparo de um catalisador de reforma a vapor a base de níquel suportado em aluminato de magnésio contendo 3% p/p de potássio.

- 20 Cento e vinte gramas do material obtido no Exemplo 1 foram impregnados pela técnica de volume de poros com 24 mL de solução aquosa contendo 4,42 g de KOH.

A amostra foi seca a 100°C e a seguir calcinada a 1200°C por 4 horas para se obter a incorporação do potássio na estrutura cristalina do suporte.

- 25 A seguir, o catalisador foi preparado de modo similar ao Exemplo 1: cento e doze gramas (112) do suporte do tipo aluminato de magnésio contendo potássio foram impregnados a temperatura ambiente pelo método do ponto úmido com 39 mL de uma solução aquosa contendo 22,9 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

- 30 O material foi seco a temperatura entre 95°C a 110°C por uma noite e a seguir submetido à calcinação ao ar a 450°C por 4 horas para se obter

um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p.

O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada na temperatura de 600°C por 4 horas.

EXEMPLO 5

Nesse exemplo, tem-se o preparo de um catalisador do tipo níquel suportado em alfa-alumina para efeitos comparativos.

Trezentos gramas de alfa-alumina comercial ALCOA A2G foram impregnadas a temperatura de 25°C pelo método do ponto úmido com 82 mL de uma solução aquosa contendo 62,3 gramas de nitrato de níquel hexa-hidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

O material foi seco por uma noite em temperatura entre 95°C a 110°C e a seguir submetido à calcinação ao ar a 450°C por 4 horas, de forma a se obter um teor de óxido de níquel (NiO) de 5% p/p.

O procedimento de impregnação ao ponto úmido, secagem e calcinação do material, foi repetido duas vezes, usando-se teores de nitrato de níquel necessários para se obter 10% e 15% de NiO. A última etapa de calcinação foi realizada na temperatura de 600°C por 4 horas.

O catalisador apresentou área superficial total de 1 m²/g (medido pela técnica de adsorção do nitrogênio) em equipamento comercializado pela Micromeritics.

EXEMPLO 6

Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, ilustra o preparo de um catalisador do tipo níquel suportado em alfa-alumina contendo 1% de potássio.

Trezentos gramas de hidróxido de alumínio comercial Pural SB foram impregnados com 180 mL de solução aquosa contendo 2,32 gramas de hidróxido de potássio, a seguir seca a 100°C por uma noite e calcinada a 1200°C por 4 horas para fixar o potássio na superfície da alfa-alumina.

Este suporte foi então utilizado para o preparo de um catalisador contendo 15% de NiO conforme descrito no Exemplo 5.

EXEMPLO 7

5 Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, ilustra o preparo de um catalisador do tipo níquel suportado em alfa-alumina contendo 3% de potássio.

10 Trezentos gramas de hidróxido de alumínio comercial Pural SB foram impregnados com 180 mL de solução aquosa contendo 2,32 gramas de hidróxido de potássio, a seguir o material foi seco na temperatura de 100°C por uma noite e calcinado na temperatura de 1200°C por 4 horas para fixar o potássio na superfície da alfa-alumina. Este suporte foi utilizado para o preparo de um catalisador contendo 15% de NiO conforme descrito no Exemplo 5.

15 O processo para a produção de hidrogênio ou gás de síntese pela reforma catalítica de hidrocarbonetos com vapor em presença do catalisador obtido pelo método, objetivo primeiro da presente invenção, será descrito a seguir e compreende as seguintes etapas:

- 20 – proceder ao enchimento total de reatores tubulares de um reformador primário industrial com o catalisador do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio com a incorporação de um promotor alcalino, para reforma a vapor de hidrocarbonetos em fase gasosa;
- 25 – introduzir uma carga de hidrocarboneto no reformador primário sob condições de temperatura de entrada de carga em uma faixa de temperatura entre 400°C e 500°C, condições de temperatura de saída de produto em uma faixa entre 700°C e 900°C, condições de pressão em uma faixa entre 5 kgf/cm² e 50 kgf/cm², e condições de relação vapor/carbono em uma faixa entre 2 mol/mol e 5 mol/mol.

30 Preferencialmente, somente são preenchidos os 50% do espaço

superior do leito catalítico nos reatores tubulares do reformador primário.

Preferencialmente, a pressão de trabalho encontra-se em uma faixa entre 15 kgf/cm² e 30 kgf/cm².

A carga de hidrocarbonetos pode ser escolhida entre gás natural, 5 propano, butano, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás de refinaria (mistura variável de gás natural, hidrogênio e hidrocarbonetos leves), nafta e mistura desses últimos em quaisquer proporções.

Os exemplos a seguir, para fins meramente ilustrativos, são resultados de experimentações com o objetivo de verificar o aumento da 10 atividade de catalisadores que contêm níquel suportado, empregando potássio como precursor segundo a presente invenção.

EXEMPLO 8

Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, demonstra o uso de potássio para aumentar a atividade de catalisadores que contêm 15 níquel suportado em aluminato de magnésio.

Os catalisadores tiveram a atividade de reforma a vapor do metano medida utilizando-se um equipamento comercial "AutoChem II" da empresa *Micromeritics*.

Os testes foram realizados utilizando-se 200 mg de catalisador 20 moído na granulometria menor do que 170 mesh. Inicialmente foi realizada uma etapa de redução, pela passagem de 40 mL/min de um gás contendo 10% de hidrogênio e saturado com vapor de água a 50°C.

A seguir procedeu-se a reação de reforma a vapor do metano, pela 25 passagem de uma corrente de metano (99,99%) saturada em vapor de água a 90°C, correspondendo a uma relação vapor/carbono de 2,3 mol/mol, nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C.

Os gases efluentes do reator foram analisados por espectrometria de massas e a atividade mensurada pelo grau de conversão do metano.

A Tabela 1 mostra que a introdução de potássio em acordo com a 30 presente invenção permite obter um significativo aumento na atividade de

reforma a vapor.

A Tabela 1 a seguir, mostra uma comparação da atividade do catalisador, medida pelo grau de conversão percentual de metano na reação de reforma a vapor, dos catalisadores contendo 15% p/p de NiO.

- 5 O S apresentado na Tabela 1 é a área superficial do catalisador, medida em m^2/g .

<u>TABELA 1</u>				
	Área Superficial	Temperatura (°C)		
		Conversão de metano (%)		
Catalisador	S (m^2/g)	500	530	550
NiO/ MgAl_2O_4	29,7	1	6	9
NiO/ MgAl_2O_4 1%p/p de K	18,9	16	21	26
NiO/ MgAl_2O_4 3%p/p de K	22,2	13	21	29

EXEMPLO 9

- Esse exemplo mostra que a introdução de potássio em catalisadores de reforma a vapor, em acordo com a presente invenção, permite obter uma maior taxa de redução das espécies de óxido de níquel a níquel metálico durante a fase de ativação do catalisador.
- 10

Este efeito contribui para o aumento de atividade dos catalisadores a base de níquel suportado na reação de reforma a vapor, como observado no Exemplo 8.

- 15 Os catalisadores foram testados em equipamento comercial, "AutoChem II", da marca *Micromeritics* modificado, de forma a realizar a técnica de temperatura programada de redução (TPR) em presença de vapor.

- 20 A presença de vapor no gás de redução busca simular as condições observadas industrialmente durante a etapa de redução dos catalisadores.

Os testes foram realizados utilizando 200 mg de catalisador moído na granulometria menor do que 170 mesh. Uma vazão de 40 mL/min de

gás contendo 10% de H_2 (v/v) em argônio foi saturada com vapor de água a 50°C e passada sobre o catalisador, numa programação de temperatura de 100°C até 1000°C, na taxa de 10°C/min.

O consumo de hidrogênio foi monitorado por detector de condutividade térmica e por espectrometria de massas. A facilidade de redução foi determinada pela temperatura onde se observa a temperatura de máximo de consumo de hidrogênio (T_{red} °C).

A Tabela 2 a seguir, mostra uma comparação da temperatura onde se observa redução das espécies de óxido de níquel nos catalisadores contendo 15% p/p de NiO suportados sobre aluminato de magnésio, onde T_{red} °C é a temperatura de máximo consumo de hidrogênio.

<u>TABELA 2</u>		
Catalisador	Teor de K %p/p	T_{red} (°C)
NiO/ $MgAl_2O_4$	0	830
NiO/ $MgAl_2O_4$	1	550 e 770
NiO/ $MgAl_2O_4$	3	430 e 700

EXEMPLO 10

Esse exemplo, em acordo com a presente invenção, ilustra o papel do potássio em promover o aumento da atividade dos catalisadores de reforma a vapor a base de níquel suportado em alfa-alumina.

A atividade de reforma a vapor do metano foi avaliada conforme descrito no Exemplo 8.

A Tabela 3 abaixo representa uma comparação da atividade dos catalisadores de reforma a vapor contendo 15% p/p de NiO nas temperaturas de 500°C, 530°C e após redução em presença de H_2 e vapor.

A Tabela 3 ainda apresenta o valor da área superficial S expressa em m^2/g obtida pela técnica de adsorção do nitrogênio e o valor da temperatura máxima de redução T_{red} expressa em °C obtida pela técnica

de temperatura programada de redução (TPR).

Mostra também que o potássio introduzido nos catalisadores de reforma a vapor, em acordo com a presente invenção, aumenta significativamente a atividade de reforma a vapor, expressa pelo valor de conversão percentual do metano.

TABELA 3					
Catalisador	S (m ² /g)	T _{red} (°C)	Temperatura		
			Conversão de Metano (%)		
			500°C	530°C	550°C
NiO/Al ₂ O ₃	1,8	480	16	20	30
NiO/Al ₂ O ₃ 1%p/p de K	20,6	770	30	-	36
NiO/Al ₂ O ₃ 3%p/p de K	28,5	780	30	35	39

Diferentemente do observado sobre aluminato de magnésio, no exemplo 9, a introdução de potássio no suporte do tipo alfa-alumina acarreta uma maior dificuldade em reduzir as espécies de óxido de níquel a níquel metálico em presença de H₂ e vapor.

Um indicativo desta maior dificuldade é o aumento da temperatura onde ocorre o máximo de consumo do hidrogênio pela técnica de TPR, mostrado na Tabela 2, com a introdução de potássio. Por outro lado, a introdução de potássio acarretou o aumento da área superficial do catalisador, o que contribui para o aumento da atividade.

15 **EXEMPLO 11**

Esse exemplo ilustra que a introdução de metais alcalinos, de acordo com a presente invenção, permite obter catalisadores mais resistentes a deposição de coque.

Os catalisadores foram testados em equipamento de termogravimetria comercial (TGA Mettler Toledo) modelo: TGA/SDTA851E.

Os testes foram realizados utilizando-se 25 mg de catalisador moído com granulometria menor do que 170 mesh.

Inicialmente foi realizada uma etapa de redução pela passagem de 40 mL/min de mistura contendo 10% (v/v) de hidrogênio em argônio saturada com vapor de água a 15°C conjuntamente com 40 mL/min de nitrogênio (gás de proteção) com programação de temperatura indo de 5 100°C até 600°C na taxa de 10°C/min.

A temperatura de 600°C foi mantida por 2 horas para término da etapa de ativação (redução) do catalisador.

A seguir procedeu-se as medidas das taxas de formação de coque, também a 600°C, pela passagem de uma corrente gasosa constituída de 10 5% de etano; 20% de hidrogênio em balanço de nitrogênio, saturada com vapor de água a 15°C, correspondendo a uma relação vapor/carbono de 0,17 mol/mol.

<u>TABELA 4</u>		
Tipo de catalisador	Exemplo	Taxa de coqueamento (mg coque/mg cat.)/min
15%NiO/ MgAl ₂ O ₄	2	0,08
15%NiO/1%K/ MgAl ₂ O ₄	3	0,08
15%NiO/3%K/ MgAl ₂ O ₄	4	0,03
15NiO/alfa-alumina	5	0,08
15%NiO/1%K/alfa-alumina	6	0,07
15%NiO/3%K/alfa-alumina	7	0,05

A diminuição do coqueamento foi mensurada pela taxa inicial de formação de coque, e os resultados apresentados na Tabela 4 acima 15 mostram as taxas de formação de coque sobre os catalisadores de reforma a vapor.

Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma de realização preferida, o conceito principal que norteia a presente invenção, que é um método de obtenção de catalisador para reforma a vapor e um

- processo para a produção de hidrogênio ou gás de síntese, se mantém preservados quanto ao seu caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de
- 5 trabalho em questão, sem, contudo se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de hidrocarbonetos em fase gasosa, catalisador que tenha sua atividade aumentada pela incorporação de metais alcalinos em sua composição, caracterizado por compreender os seguintes passos:

- realizar uma calcinação de uma mistura que pode ser escolhida entre: um sal de metal alcalino e um suporte; e um sal de metal alcalino e seu precursor, em uma temperatura que pode variar entre 800°C e 1400°C;
- realizar a incorporação de uma fase de óxido de níquel sobre o suporte da etapa anterior, em teores que podem variar entre 10% p/p e 40% p/p.

2- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte do catalisador poder ser escolhido entre aluminato de magnésio, alumina e a mistura destes últimos em qualquer proporção.

3- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte do catalisador poder ser escolhido entre: aluminato de cálcio, hexa-aluminatos e a mistura destes últimos em qualquer proporção.

4- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o precursor ser o metal alcalino potássio, e o sal de metal alcalino poder ser escolhido entre nitrato de potássio e hidróxido de potássio.

5- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o precursor, potássio, estar presente em um teor que pode variar entre 0,1% p/p a 10% p/p.

6- MÉTODO DE OBTENÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMA A VAPOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a faixa de

temperatura de calcinação variar entre 1100°C e 1300°C, o teor da fase óxido de níquel a ser incorporada ao suporte variar entre 15% p/p e 30% p/p, o teor de potássio precursor variar entre 0,5% p/p e 3,0% p/p.

7- PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE, pela reforma catalítica de hidrocarbonetos com vapor em presença de catalisador obtido de acordo com o método descrito na reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

- proceder ao enchimento de reatores tubulares de um reformador primário industrial com o catalisador do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio com a incorporação de um promotor alcalino, para reforma a vapor de hidrocarbonetos em fase gasosa;
- introduzir uma carga de hidrocarboneto no reformador primário sob condições de temperatura de entrada de carga em uma faixa entre 400°C e 500°C, condições de temperatura de saída de produto em uma faixa entre 700°C e 900°C, condições de pressão em uma faixa entre 5 kgf/cm² e 50 kgf/cm², e condições de relação vapor/carbono em uma faixa entre 2 mol/mol e 5 mol/mol.

8- PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por somente serem enchidos os 50% superiores ao leito catalítico nos reatores tubulares do reformador primário.

9- PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por as condições de pressão encontrarem-se em uma faixa entre 15 kgf/cm² e 30 kgf/cm².

10- PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a carga de hidrocarbonetos poder ser escolhida entre gás natural, propano, butano, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás de refinaria, nafta e mistura destes últimos em quaisquer proporções.