



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

(21) PI 1105737-8 A2

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0109685 - 23/03/2001

(22) Data de Depósito: 22/12/2011

(43) Data da Publicação: 08/10/2013
(RPI 2231)



* B R P I 1 1 0 5 7 3 7 A 2 *

(51) Int.Cl.:

B01J 23/78

B01J 32/00

B01J 35/10

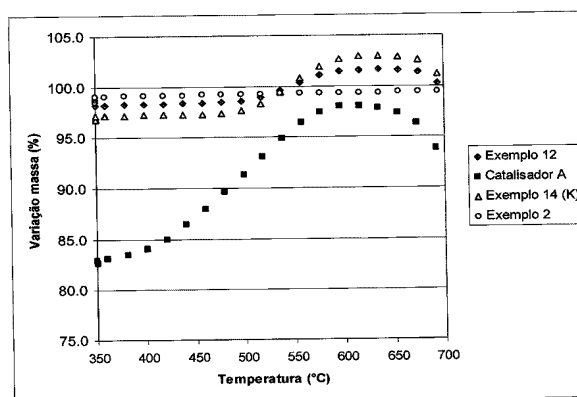
C10K 1/34

(54) Título: CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DE
ALCATRÃO DE GÁS DE SÍNTESE

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

(72) Inventor(es): CRISTINA PONTES BITTENCOURT QUITETE
, MARIANA DE MATTOS VIEIRA MELO SOUZA , ROBERTO
CARLOS PONTES BITTENCOURT

(57) Resumo: "SISTEMA E MÉTODO DE FUMO ELÉTRICO". Um sistema de fumo elétrico (21) compreendendo um cigarro (23) e um acendedor elétrico (25), no qual o cigarro (23) compreende uma superfície fosca de tabaco tubular (66) parcialmente cheia com material de tabaco (80) de modo a definir uma porção de barra de tabaco cheia (60) e uma porção de barra de tabaco vaga (90). O cigarro (23) e o acendedor (25) são mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), o elemento do aquecedor elétrico (37) do acendedor (25) pelo menos parcialmente sobrepõe pelo menos uma porção da porção da barra de tabaco cheia (60). O cigarro (23) e o acendedor (25) são também mutuamente dispostos de modo que quando o cigarro (23) é recebido no acendedor (25), a extremidade livre (15) do cigarro (23) fica fechada. O cigarro (23) inclui uma zona de perfurações (12,14) em uma localização ao longo da porção da barra de tabaco cheia (60), com o cigarro sendo isento de perfurações ao longo da porção da barra de tabaco vaga (90).



CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DE ALCATRÃO DE GÁS DE SÍNTESE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a catalisadores para remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese por reforma a vapor, mais especificamente a catalisadores preparados a partir de um suporte do tipo hexa-aluminato, preferencialmente um hexa-aluminato de um metal alcalino terroso ou de terras raras, tendo incorporado níquel, na forma de seu óxido (NiO). Tais catalisadores são aplicáveis à remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese, em especial de correntes de gás de síntese provenientes de processos de gaseificação de biomassa, sendo resistentes à desativação por deposição de carbono.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Gás de síntese é o nome dado à mistura CO e H₂, nas mais diversas proporções, sendo utilizado em processos de produção de metanol, amônia e combustíveis líquidos, via processo de Fischer-Tropsch, além se servir de fonte para geração de H₂, posteriormente empregado em processos de refino, tais como o hidrotratamento e o hidrocrackeamento; processos de hidrogenações diversos, células a combustível e outros.

Usualmente, o gás de síntese é produzido a partir de fontes não renováveis, como o gás natural, GLP (gás liquefeito de petróleo), nafta ou carvão, porém face às pressões tanto dos governos quanto da sociedade em geral para redução das emissões de gases do efeito estufa (dióxido de carbono (CO₂), compostos sulfurados e nitrogenados) e da dependência de combustíveis fósseis, atualmente existe um grande esforço para a produção de gás de síntese a partir de fontes renováveis, tais como: o bagaço de cana, madeira e resíduos agrícolas.

Uma rota promissora para a produção de gás de síntese a partir da biomassa é a gaseificação, utilizando como agentes oxidantes o ar, O₂, H₂O ou CO₂. A aplicação industrial de processos de gaseificação de

biomassa, porém, é prejudicada pela contaminação do gás de síntese assim produzido com alcatrão (do inglês “tar”). O alcatrão é definido como um grupo de hidrocarbonetos aromáticos com peso molecular superior ao do benzeno. Estes compostos aromáticos são de difícil remoção, podendo

5 acarretar sérios problemas operacionais nos processos industriais que utilizam o gás de síntese oriundo da gaseificação da biomassa como carga. Tais problemas envolvem a desativação dos catalisadores e a obstrução de dutos e equipamentos pela formação de depósitos oriundos da condensação do alcatrão.

10 A remoção do alcatrão de correntes de gás de síntese pode ser efetuada empregando equipamentos tais como torres de lavagem, precipitadores eletrostáticos, ciclones ou filtros adsorventes, todos utilizando métodos físicos de separação. No entanto, tais métodos têm o inconveniente de apresentar baixa eficiência de remoção, custos elevados

15 ou geração de resíduos que fazem necessários tratamentos posteriores.

Dentre as alternativas para a remoção do alcatrão de correntes de gás de síntese tem-se o uso da rota de conversão catalítica do alcatrão pela reação de reforma a vapor. Nesta rota, o alcatrão reage com o vapor d'água da corrente de gás de síntese, na presença de um catalisador,

20 gerando produtos mais leves, como CO, CO₂, H₂ e CH₄.

Os primeiros catalisadores utilizados na rota de conversão catalítica do alcatrão foram catalisadores à base de dolomita, um minério de cálcio e magnésio de ocorrência na natural, cuja fórmula química teórica é CaMg(CO₃)₂, minério este que pode conter ainda teores minoritários e

25 variáveis de outras impurezas, como ferro. Embora de baixo custo, a dolomita só se torna ativa a temperaturas acima de 800°C, apresenta baixa resistência mecânica, baixa resistência à formação de coque e perde atividade em ambientes com elevada pressão de CO₂ devido a formação de CaCO₃, sendo assim, outros minerais à base de cálcio ou ferro foram

30 testados, tais como a olivina.

A olivina é um mineral contendo MgO , Fe_2O_3 e SiO_2 que possui a vantagem, em relação a dolomita, de possuir maior resistência ao atrito. No entanto, apresenta menor área superficial, propriedade importante para se ter uma boa atividade catalítica.

5 Atualmente estuda-se o uso de catalisadores comerciais à base de níquel, usualmente empregados na produção de hidrogênio ou gás de síntese a partir do gás natural ou da nafta, na remoção catalítica de alcatrão de correntes de gás de síntese, produzido a partir de biomassa, pela reforma a vapor, principalmente devido a sua excelente atividade.

10 O documento de patente WO 0189687 é referente a um catalisador tendo níquel como fase ativa dispersa em um suporte de olivina. Tais catalisadores, embora eficientes na conversão do alcatrão de biomassa, são desativados por formação de coque e por impurezas orgânicas presentes na biomassa, tal como o H_2S , álcalis e compostos contendo
15 cloro.

Já o pedido de patente JP 2006/122841 descreve catalisadores para remoção de alcatrão de correntes obtidas em processos de gaseificação de biomassa. Tais catalisadores compreendem níquel suportado em uma zeólita, tendo incorporado ainda o Cério como elemento auxiliar. A
20 atividade catalítica das zeólitas é usualmente atribuída a sua acidez, ou seja, quanto maior a acidez, maior sua atividade catalítica. Porém, no caso de tais catalisadores, a formação de coque aumenta com o aumento da acidez, levando ao envenenamento dos sítios ativos de níquel e dos sítios ácidos das zeólitas e bloqueando os poros da zeólita, o que em última
25 instância leva a desativação do catalisador.

Para evitar os problemas de formação de coque em catalisadores suportados contendo níquel vem-se estudando o uso de catalisadores suportados de metais nobres.

Os pedidos de patente US 2011/0062387 e US 2011/0101278, por
30 exemplo, ensinam o uso de catalisadores para redução do teor de alcatrão

contendo metais nobres selecionados do grupo constituído de Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru e Re depositados em suportes à base de zircônio.

O uso de metais nobres na formulação dos catalisadores, no entanto, implica em custos elevados de produção e processamento.

5 Portanto, a técnica ainda necessita de catalisadores para a remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese que apresentem maior resistência à deposição de coque, baixo custo, e ainda assim capazes de manter alta atividade catalítica, tais como aqueles descritos detalhadamente a seguir.

10 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A remoção de alcatrão de gás de síntese, proveniente de processos de gaseificação de biomassa, por reforma a vapor, pode ser vantajosamente efetuada pelo uso de catalisadores baseados em NiO suportado em hexa-aluminatos.

15 A presente invenção provê catalisadores preparados a partir de um suporte do tipo hexa-aluminato tendo incorporado níquel, na forma de óxido de níquel (NiO), em concentração entre 1% m/m e 20% m/m, apresentando área específica entre 15 m²/g e 30 m²/g.

Tais catalisadores quando utilizados em processos de reforma a vapor para a remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese, em especial de correntes provenientes de processos de gaseificação de biomassa, apresentam maior resistência à desativação por deposição de carbono (coque), menor formação de coque e maior atividade em relação aos catalisadores comerciais de reforma a vapor de gás natural ou nafta.

25 **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

As características do catalisador para a remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese por reforma a vapor, objeto da presente invenção, serão melhor percebidas a partir da descrição detalhada das figuras abaixo identificadas, parte integrante do presente relatório.

30 A FIGURA 1 anexa ilustra o perfil de coqueamento para três

catalisadores em um processo de reforma a vapor, empregando como carga uma corrente formada por 21,5% hidrogênio; 27,3% de CO; 42,9% de CO₂ e 8,3% de CH₄, em temperaturas na faixa de 350°C até 700°C. O catalisador A é um catalisador comercial para reforma a vapor, sendo
5 ainda estudados os catalisadores descritos nos exemplos 2 e 14.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata catalisadores aplicáveis à remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese, em especial daquelas provenientes da gaseificação de biomassa.

10 Tais catalisadores são constituídos por um suporte do tipo hexa-aluminato, tendo incorporado Níquel, na forma de seu óxido (NiO), em concentração entre 1% m/m e 20% m/m, preferencialmente entre 5% m/m e 10% m/m, apresentando área específica entre 15 m²/g e 30 m²/g.

Os catalisadores úteis ao processo de reforma a vapor para
15 remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese são descritos a seguir, segundo o preparo de um suporte do tipo hexa-aluminato, que apresenta estrutura cristalina contendo camadas do tipo Al₂O₄⁻² isoladas por cátions grandes, preferencialmente cátions de metal alcalino terrosos, e lantanídeos (terras raras).

20 Dentre os alcalinos terrosos, utilizam-se preferencialmente o Bário ou Cálcio, já que ambos auxiliam no acréscimo da resistência a deposição de coque, por neutralizar os sítios ácidos do suporte, fator importante quando se empregam elevadas temperaturas de reação (>700°C) e cargas com presença de compostos aromáticos. Já entre os lantanídeos, utiliza-
25 se preferencialmente o La, por auxiliar na adsorção de vapor, essencial para a remoção de coque.

Um suporte de hexa-aluminato, útil para a invenção, deve apresentar um teor acima de 70% m/m de fase cristalina e uma elevada área específica, acima de 10 m²/g, sendo tanto o teor de fase cristalina
30 quanto a área específica afetados pelo adequado controle da temperatura

de calcinação do suporte, quando da sua preparação, devendo estar à temperatura de calcinação preferencialmente entre 1000°C e 1200°C, como ilustrado pelos resultados apresentados no exemplo 5, já que é possível obter a fase cristalina desejada de hexa-aluminato para o hexa-aluminato de Cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) empregando temperaturas de calcinação igual ou superior a 1200°C e para os hexa-aluminatos de Bário ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) e hexa-aluminatos de Lantânio ($\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) temperaturas de calcinação iguais ou superiores a 1000°C.

Como mencionado acima, após calcinação à alta temperatura, tais hexa-aluminatos apresentam elevada área específica (vide exemplo 5), quando comparados a outros materiais utilizados industrialmente para esta aplicação (como a alfa-alumina, que possui áreas específicas típicas de 1 m²/g a 5 m²/g).

O uso de suportes a base de hexa-aluminatos tem como função minimizar a desativação da fase ativa de níquel metálico, provocada pela deposição de coque sobre a superfície do catalisador. O que em última instância, diminui a vida útil do catalisador, aumentando a frequência de renovação do inventário de catalisador de unidades de reforma a vapor, o que acaba por encarecer todo o processo.

A rota preferencial de preparação do suporte de hexa-aluminato é a rota de co-precipitação, que compreende adição de uma solução de um agente precipitante, preferencialmente uma solução aquosa de NH_4OH ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, sobre uma solução, preferencialmente aquosa, de sais de alumínio, preferencialmente nitratos, e sais do elemento promotor, preferencialmente nitratos de La, Ca ou Ba. A mistura é mantida sob agitação, em temperaturas na faixa entre 20°C a 70°C e pH na faixa de 7.0 a 12.0, sendo o precipitado obtido filtrado e seco a temperaturas na entre 80°C e 150°C, e posteriormente calcinado a temperaturas entre 900°C a 1400°C. O suporte de hexa-aluminato preparado pela rota descrita, além das fases cristalinas apontadas previamente, pode conter teores variáveis de

outras fases cristalinas, como alumina, aluminatos e perovskitas.

Tal suporte pode ser formatado, em dimensões adequadas para o seu uso industrial em leito fixo, como esferas, extrudados ou monólitos. Preferencialmente, o material é formatado antes da calcinação.

5 Para o preparo dos catalisadores objeto da presente invenção, Ni é incorporado a um suporte, tal como o aqui descrito, por impregnação do suporte com uma solução aquosa de um sal de níquel, preferencialmente uma solução aquosa de nitrato de níquel.

10 Catalisadores do tipo NiO suportados em hexa-aluminatos são conhecidos na literatura para uso em processos de combustão catalítica do metano (Applied Catalysis A: General, 255, 2003, 279 - 288; Catalysis Today, 47, 1999, 103 - 113) e reforma do metano com CO₂ (Applied Catalysis A General, 198, 2000, 267 - 273).

15 Nestas aplicações os catalisadores expressos simplificadaamente na forma ANiAl₁₁O_{19-δ} (A=Ca, Sr, Ba e La), tendo o níquel como fase ativa, somente são ativados a temperaturas superiores a 800°C, devido a presença em sua composição de espécies de NiO_x com maior interação com o suporte encarecendo o processo industrial devido ao uso de altas temperaturas.

20 Os catalisadores da presente invenção, porém, apresentam picos de redução, entre 360°C e 700°C, podendo ser ativados empregando temperaturas inferiores a 700°C seja por uma corrente de gás de síntese, preferencialmente uma oriunda da gaseificação de biomassa, ou por correntes contendo hidrogênio.

25 Além de poderem ser ativados a menores temperaturas que os catalisadores suportados para reforma a vapor convencionais, os catalisadores da presente invenção apresentam melhor dispersão do níquel no suporte, entre 1% e 15% molar, e maior área metálica, entre 10 m²/g_{Ni} e 75 m²/g_{Ni}, do que os catalisadores convencionais por terem menor
30 diâmetro de partícula do metal, possuindo maior resistência a deposição de

coque, em especial de coque do tipo filamentosos.

Opcionalmente, pode o preparo de tais catalisadores incluir a incorporação de Cério aos suportes de hexa-aluminatos em uma proporção entre 0,2% m/m e 3,0% m/m em relação ao hexa-aluminato. A
5 escolha do Cério para o preparo de tais catalisadores deve-se ao fato de a introdução do Cério na composição de tais catalisadores auxiliar na remoção de depósitos de carbono (coque), já que promove o estoque de oxigênio na estrutura do suporte, facilitando a gaseificação do carbono.

Os catalisadores objeto da presente invenção são especialmente
10 úteis em processos para a remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese por reforma a vapor, onde a carga do processo compreende uma corrente de gás de síntese proveniente de um processo de gaseificação de biomassa. Tais processos empregam temperaturas na faixa de 600°C a 1000°C, preferencialmente entre 700°C e 900°C, pressão variando de 1
15 atm a 30 atm, e relação vapor/carbono variando de 1,0 a 6,0 de forma que a conversão do alcatrão é superior a 50%.

Cargas úteis para o processo são aquelas provenientes do processo de gaseificação de resíduos agro-industriais, resíduos urbanos, de produtos de co-processamento (ex.: biomassa + cargas residuais de
20 refinaria), resíduos de processos de conversão de biomassa (ex: resíduos do processo de biodiesel, e do processo de etanol de segunda geração a partir de material lignocelulósico), entre outras.

Os exemplos a seguir ilustram a preparação do catalisador para a remoção de alcatrão em correntes de gás de síntese, suas características
25 quanto à atividade catalítica, morfologia e resistência a desativação, sem que os mesmos limitem o escopo da invenção.

EXEMPLO 1

Este exemplo descreve o preparo do suporte a base de hexa-aluminato de Ca em acordo com a presente invenção.

30 Duas soluções aquosas, identificadas como A e B, foram preparadas

pela dissolução de 600 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 59,6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, correspondendo a soluções 1M. As soluções A e B foram misturadas e a seguir foi adicionado lentamente sob agitação uma solução de NH_4OH (14,5% p/p) mantendo-se o pH em 8,0 a 8,5 na temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 1 hora e a seguir envelhecida na solução por 12 horas sem agitação a temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado em água destilada e a seguir seco ao ar em temperatura de 110°C - 130°C. Três diferentes amostras contendo dez (10) gramas do material assim preparado foram então calcinadas em temperaturas de 800°C, 1000°C e 1200°C, para a determinação da temperatura ótima de calcinação, conforme descrito no exemplo 5.

EXEMPLO 2

Este exemplo descreve o preparo do suporte a base de hexa-aluminato de Ba em acordo com a presente invenção.

Duas soluções aquosas, identificadas como A e B, foram preparadas pela dissolução de 800 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 88,0 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, correspondendo a soluções 1M. As soluções A e B foram misturadas e a seguir foi adicionado lentamente sob agitação uma solução de NH_4OH (14,5% p/p) mantendo-se o pH em 8,0 a 8,5 na temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 1 hora e a seguir envelhecida na solução por 12 horas sem agitação a temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado em água destilada e a seguir seco ao ar em temperatura de 110°C - 130°C. Três diferentes amostras contendo dez (10) gramas do material assim preparado foram então calcinadas em temperaturas de 800°C, 1000°C e 1200°C, para a determinação da temperatura ótima de calcinação, conforme descrito no exemplo 5.

EXEMPLO 3

Este exemplo descreve o preparo do suporte a base de hexa-aluminato de La em acordo com a presente invenção.

Duas soluções aquosas, identificadas como A e B, foram

preparadas pela dissolução de 599,8 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 59,1 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, correspondendo a soluções 1M. As soluções A e B foram misturadas e a seguir foi adicionado lentamente sob agitação uma solução de NH_4OH (14,5% p/p) mantendo-se o pH em 8,0 a 8,5 na temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 1 hora e a seguir envelhecida na solução por 12 horas sem agitação a temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado em água destilada e a seguir seco ao ar em temperatura de 110°C - 130°C . Três diferentes amostras contendo dez (10) gramas do material assim preparado foram então calcinadas em temperaturas de 800°C , 1000°C e 1200°C , para a determinação da temperatura ótima de calcinação, conforme descrito no exemplo 5.

EXEMPLO 4

Este exemplo descreve o preparo do suporte a base de hexa-aluminato de La promovido por cério em acordo com a presente invenção.

Três soluções aquosas, identificadas como A, B e C, foram preparadas pela dissolução de 640 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 50 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 12,8 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, correspondendo a soluções 1M. As soluções A, B e C foram misturadas e a seguir foi adicionado lentamente sob agitação uma solução de NH_4OH (14,5% p/p) mantendo-se o pH em 8,0 a 8,5 na temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 1 hora e a seguir envelhecida na solução por 12 horas sem agitação a temperatura ambiente. O material foi filtrado e lavado em água destilada e a seguir seco ao ar em temperatura de 110°C - 130°C . Três diferentes amostras contendo dez (10) gramas do material assim preparado foram então calcinadas em temperaturas de 800°C , 1000°C e 1200°C , para a determinação da temperatura ótima de calcinação, conforme descrito no exemplo 5.

EXEMPLO 5

Este exemplo ilustra a escolha da temperatura ótima para a

calcinação dos materiais de forma a se obter como fase cristalina predominante o hexa-aluminato e uma área específica acima de 10 m²/g, em acordo com a presente invenção.

Os materiais obtidos nos exemplos 1, 2 e 3 foram caracterizados pelo método de difração de raios X com tubo de Cu e monocromador, velocidade de 2°/min. e variação de ângulo de 5° a 90°. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com padrões cristalinos reportados na literatura (JCPDS).

Os resultados são apresentados na Tabela 1 e mostram que é possível obter a fase cristalina desejada de hexa-aluminato para o hexa-aluminato de Ca (CaAl₁₂O₁₉) com temperaturas de calcinação igual ou superior a 1200°C e para os hexa-aluminatos de bário (BaAl₁₂O₁₉) e hexa-aluminatos de lantânio (LaAl₁₁O₁₈) em temperaturas iguais ou superiores a 1000°C.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais fases cristalinas identificadas pela técnica de difração de raios X para cada um dos suportes preparados de acordo com a presente invenção e descritos nos exemplos de 1 a 5.

TABELA 1			
	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)		
	800	1000	1200
Exemplo 1	γ -Al ₂ O ₃ e CaAl ₄ O ₇	θ -Al ₂ O ₃ e CaAl ₄ O ₇	α -Al ₂ O ₃ , CaAl ₄ O ₇ e CaAl ₁₂ O ₁₉
Exemplo 2	γ -Al ₂ O ₃ e BaAl ₂ O ₄	θ -Al ₂ O ₃ e BaAl ₁₂ O ₁₉	θ -Al ₂ O ₃ e BaAl ₁₂ O ₁₉
Exemplo 3	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ , LaAlO ₃ e LaAl ₁₁ O ₁₈	α -Al ₂ O ₃ , LaAlO ₃ , e LaAl ₁₁ O ₁₈
Exemplo 4	γ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ e Ce ₆ O ₁₁	θ -Al ₂ O ₃ , LaAl ₁₁ O ₁₈ , CeO ₂ , Ce ₆ O ₁₁ e LaAlO ₃	α -Al ₂ O ₃ , Ce ₆ O ₁₁ e LaAl ₁₁ O ₁₈

Os materiais obtidos nos exemplos 1, 2, 3 e 4 foram caracterizados

pela análise textural conduzida pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET) para determinação de área específica. As amostras foram previamente pré-tratadas a 400°C em vácuo antes da realização dos experimentos. Os resultados de área específica dos suportes de hexa-

5 aluminatos obtidos nos exemplos de 1 a 5 são apresentados na Tabela 2 e mostram que a calcinação entre 1000°C a 1200°C permite obter materiais com elevada área específica, quando comparado com outros materiais utilizados industrialmente para esta aplicação (como a alfa-alumina, com áreas específicas típicas de 1 m²/g a 5 m²/g).

<u>TABELA 2</u>			
	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)		
	800	1000	1200
Exemplo 1	156,0 m ² /g	51,1 m ² /g	13,8 m ² /g
Exemplo 2	150,0 m ² /g	48,5 m ² /g	21,7 m ² /g
Exemplo 3	154,0 m ² /g	74,1 m ² /g	17,9 m ² /g
Exemplo 4	162,0 m ² /g	85,3 m ² /g	16,1 m ² /g

10 Os resultados das Tabelas 1 e 2 permitem concluir que em temperaturas de 1000°C a 1200°C são obtidos materiais com elevada presença da fase cristalina de hexa-aluminato e com boa área específica.

EXEMPLO 6

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO

15 suportado em hexa-aluminato de cálcio em acordo com a presente invenção.

Vinte e seis (26) ml de uma solução aquosa contendo 13,6 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros de 46,5 g do suporte do tipo hexa-aluminato de cálcio preparado

20 em acordo com o exemplo 1 com a temperatura final de calcinação de

1200°C. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de cálcio contendo 7% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N₂ de 17,5 m²/g com diâmetro médio dos poros de 292 Å, distribuição de tamanho de poros com característica bimodal, com máximos em 90 a 380 ângstron.

O catalisador apresentou facilidade de redução das fases de óxido de níquel, com temperatura máxima do pico de redução a 482°C.

EXEMPLO 7

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de cálcio em acordo com a presente invenção.

Dezessete (17) ml de uma solução aquosa contendo 10,6 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros do catalisador preparado em acordo com o exemplo 6. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de cálcio contendo 14% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N₂ de 18,5 m²/g com diâmetro médio dos poros de 178 Å.

O catalisador do exemplo 7 apresentou distribuição de tamanho de poros similar ao catalisador do exemplo 6 e facilidade de redução das fases de óxido de níquel, com temperaturas máximas dos picos de redução a 369°C e 468°C.

Os resultados de dispersão metálica apresentados dos catalisadores do exemplo 6 e 7 (5,50% e 1,91%, respectivamente) são altos em relação ao observado no estado da técnica para catalisadores empregados no processo de reforma a vapor de metano (Catalysis Today 101, 15 - 21, 2005). Uma boa dispersão da fase metálica contribui para uma maior atividade do catalisador nas reações de reforma a vapor.

EXEMPLO 8

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de bário em acordo com a presente invenção.

- 5 Vinte e oito (28) ml de uma solução aquosa contendo 13,6 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros de 50 g do suporte do tipo hexa-aluminato de bário preparado em acordo com o exemplo 2 com a temperatura final de calcinação de 1200°C. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir
- 10 calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de bário contendo 7% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N_2 de 27,3 m^2/g com diâmetro médio dos poros de 209 Å. O catalisador apresentou quatro picos de redução (384°C, 482°C, 647°C e 694°C) demonstrando que possui em
- 15 sua composição espécies de NiO_x com maior interação com o suporte, sinalizado pelos picos com temperatura acima de 650°C. Porém, ainda assim, o catalisador pode ser considerado facilmente redutível em condições industriais.

EXEMPLO 9

- 20 Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de bário em acordo com a presente invenção.

- Dezoito (18) ml de uma solução aquosa contendo 11,4 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para impregnação pelo método do volume
- 25 de poros do catalisador preparado em acordo com o exemplo 8. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de bário contendo 14% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N_2 de 25,5 m^2/g com diâmetro médio dos
- 30 poros de 216 Å. O catalisador apresentou dois picos de redução a 400°C e

506°C, demonstrando que é facilmente redutível.

Pela análise textural dos catalisadores dos exemplos 8 e 9, intui-se que os catalisadores suportados em hexa-aluminatos de bário poderão ter bons resultados na reação de reforma a vapor de tolueno, devido a
5 presença de maior fração de poros de maior diâmetro, na região de mesoporos (2 nm - 50 nm). A análise textural pode influenciar nos resultados da reação de reforma a vapor de tolueno, cujos catalisadores mais ativos foram aqueles com maior fração de macroporos de maior diâmetro permitindo o craqueamento e a reforma a vapor das moléculas
10 de alcatrão.

Os resultados de dispersão metálica apresentados dos catalisadores do exemplo 8 e 9 foram 10,4% e 4,43%, respectivamente.

EXEMPLO 10

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO
15 suportado em hexa-aluminato de lantânio em acordo com a presente invenção.

Quatorze (14) ml de uma solução aquosa contendo 9,7 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros de 47,5 g do suporte do tipo hexa-aluminato de lantânio
20 preparado em acordo com o exemplo 3 com a temperatura final de calcinação de 1200°C. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de lantânio contendo 5% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N_2 de 18,8 m²/g
25 com diâmetro médio dos poros de 299 Å. O catalisador obtido é facilmente reduzido apresentando dois picos de redução das fases de óxido de níquel a 421°C e 501°C.

EXEMPLO 11

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado
30 em hexa-aluminato de lantânio em acordo com a presente invenção.

Doze (12) ml de uma solução aquosa contendo 6,8 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros do catalisador preparado em acordo com o exemplo 10. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de lantânio contendo 9% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N_2 de $17,5 \text{ m}^2/\text{g}$ com diâmetro médio dos poros de $360 \text{ \AA}$. O catalisador obtido é facilmente reduzido apresentando pico de redução a 434°C .

Os gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidos pela técnica de adsorção de N_2 mostram que os catalisadores suportados em hexa-aluminatos de La (exemplos 10 a 11) são monodispersos, no entanto conforme o teor de NiO aumenta, há um deslocamento da curva para a região de menores poros.

EXEMPLO 12

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de lantânio promovido por cério em acordo com a presente invenção.

Dezenove (19) ml de uma solução aquosa contendo 11,7 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros de 47 g do suporte do tipo hexa-aluminato de lantânio promovido por cério preparado em acordo com o exemplo 4 com a temperatura final de calcinação de 1200°C . O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de lantânio promovido por cério e contendo 6% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N_2 de $17,5 \text{ m}^2/\text{g}$ com diâmetro médio dos poros de $292 \text{ \AA}$. O catalisador apresentou quatro picos de redução das fases de óxido de níquel em temperatura de 373°C , 478°C , 594°C e 895°C .

EXEMPLO 13

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de lantânio promovido por cério em acordo com a presente invenção.

Dezesseis (16) ml de uma solução aquosa contendo 5,6 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros do catalisador preparado em acordo com o exemplo 12. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de lantânio promovido por cério e contendo 9% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N₂ de 19,9 m²/g com diâmetro médio dos poros de 314 Å. O catalisador apresentou três picos de redução das fases de óxido de níquel em temperatura de a 388°C, 476°C e 895°C.

EXEMPLO 14

Este exemplo descreve o preparo do catalisador do tipo NiO suportado em hexa-aluminato de lantânio promovido por cério em acordo com a presente invenção.

Doze (12) ml de uma solução aquosa contendo 4,5 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O foram utilizadas para impregnação pelo método do volume de poros do catalisador preparado em acordo com o exemplo 13. O material foi seco a 90°C - 120°C por 12 horas e a seguir calcinado ao ar a 450°C por 4 horas para se obter o catalisador NiO/hexa-aluminato de lantânio promovido por cério e contendo 12% p/p de NiO. O catalisador apresentou área específica determinada pela adsorção de N₂ de 19,7 m²/g com diâmetro médio dos poros de 281 Å. O catalisador apresentou três picos de redução a 370°C, 473°C e 905°C.

Os catalisadores dos exemplos 12, 13 e 14 apresentaram distribuição de tamanho de poros similar aos obtidos para os exemplos 10 e 11.

Os catalisadores dos exemplos 12 a 14 apresentaram vários picos de

redução, com pico de redução característico de espécies de cério (acima de 900°C). Observa-se que a espécie de cério identificada através de difração de raios-X é a Ce_6O_{11} , ao invés da CeO_2 . Os exemplos 15 a 18 confirmam que os catalisadores suportados em hexa-aluminatos de La-Ce e Ba possuem elevada resistência a deposição de carbono e atividade na reforma a vapor do tolueno.

EXEMPLO 15

Este exemplo demonstra a excelente atividade para remoção de alcatrão dos catalisadores preparados em acordo com a presente invenção. Os catalisadores em acordo com a presente invenção foram comparados com materiais comerciais ensinados na literatura para a remoção de alcatrão de gás de síntese, abaixo descritos:

Catalisador A = catalisador comercial de reforma a vapor do gás natural G91EW comercializado pela Sud-Chemie do tipo NiO/suportado;

Catalisador M = catalisador comercial de reforma a vapor da nafta ICI 46.3 comercializado pela Johnson Matthey do tipo NiO/suportado;

Dolomita E = Amostra de dolomita fornecida pela empresa Prominério, calcinada ao ar a 900°C antes do seu uso, com composição (% p/p) analisada por fluorescência de raios X (FRX) de Ca=50; Mg= 16; Si = 1,2 e Fe< 0,1; principais fases cristalinas identificadas por difração de raios X (DRX) de óxido de cálcio (CaO); Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3) e traços de Magnesita (MgCO_3) e $\text{Ca}_7\text{Si}_6(\text{CO}_3)\text{O}_{18} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e área superficial específica de 13,4 m^2/g .

Os experimentos de medida de atividade foram realizados na unidade de microatividade utilizando reator de 9 mm de diâmetro. Conforme ensinado

na literatura, o alcatrão foi simulado pelo uso de tolueno para maior facilidade analítica. O tolueno e a água foram alimentados à unidade em separado, vaporizados e misturados com N₂, usado como carreador. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia utilizando um cromatógrafo a gás da, com dois TCDs (detector de condutividade térmica) e um FID (detector de ionização de chama). A pressão em todos os testes foi mantida constante em 4 atm, a relação vapor/carbono (mol/mol) em 1.5, a vazão total de N₂ de 100 ml/min para uma massa de 300 mg de catalisador com a temperatura de reação sendo variada durante a corrida entre 500°C a 700°C. Os resultados de conversão do tolueno são apresentados na tabela 15.1 e a composição do gás obtido a 650°C na tabela 15.2. Todos os catalisadores contendo fase metálica de NiO (A e exemplos 6 - 14) foram ativados previamente ao teste por redução com 10% H₂/N₂ (100 mL/min) a 650°C por 2 horas, com exceção do catalisador M, que foi reduzido a 850°C. A dolomita (catalisador E) foi previamente calcinada ao ar 900°C por 4 horas.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de conversão do tolueno em função da temperatura (relação Vapor/Carbono (mol/mol = 1,5; Pressão = 4 atm) para os catalisadores acima identificados.

TABELA 3							
		TEMPERATURA (°C)					
CATALIZADOR	TIPO	500	550	600	650	700	750
Catalizador A G91EW	Reforma a Vapor de Gás natural	50	65	70	78,5	N.A.	N.A.
Catalizador M ICI 46.3	Reforma a Vapor de Nafta	0	40	60	67,8	90	100
Dolomita E	Dolomita Comercial	9	9	10	16	16	14
Exemplo 6 (H)	7% NiO/Hexa-Aluminato de cálcio	15	32	50	59,4	N.A.	N.A.
Exemplo 7 (G)	14% NiO/Hexa-Aluminato de Cálcio	45	46	60	64,3	N.A.	N.A.
Exemplo 8 (C)	7% NiO/Hexa-Aluminato de Bário	69	95	96	99,1	N.A.	N.A.

Exemplo 9 (D)	14% NiO/Hexa-Aluminato de Bário	60	100	100	98,8	N.A.	N.A.
Exemplo 10 (I)	5% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio	25	N.A.	80	87,0	N.A.	N.A.
Exemplo 13 (J)	9% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio Promovido por Cério	60	70	78	93,1	N.A.	N.A.
Exemplo 14 (K)	12% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio Promovido por Cério	40	48	55	67,1	N.A.	N.A.

Nota: Acima de 550°C só se observou a formação de CO, CO₂, H₂ e CH₄ em acordo com a completa remoção do alcatrão enquanto abaixo de 550°C observou-se a formação de benzeno em teores variáveis para os materiais contendo NiO (catalisadores A, M e exemplos 6 - 9). O material do tipo dolomita não mostrou a formação de H₂, CO, CO₂ ou CH₄ abaixo de 650°C (catalisador E).

Na Tabela 4 são apresentadas as conversões de tolueno e frações molares do gás produzido a 650°C e 4 atm, quando utilizando os catalisadores acima identificados.

<u>TABELA 4</u>					
CATALISADOR	CONVERSÃO (%)	FRAÇÃO MOLAR (%)			
		H₂	CO	CO₂	CH₄
G91 EW	78,5	21,7	20,6	46,1	11,5
Exemplo 8 (C)	99,1	20,3	6,3	52,1	21,3
Exemplo 9 (D)	98,8	16,0	18,1	58,2	7,7
Exemplo 7 (G)	64,3	26,2	17,0	47,9	8,9
Exemplo 6 (H)	59,4	16,3	21,6	51,2	10,8
Exemplo 10 (I)	87,0	22,3	13,5	56,4	7,8
Exemplo 13 (J)	93,1	25,5	14,0	49,1	11,4
Exemplo 14 (K)	67,1	20,1	22,3	45,0	12,5
ICI 46.3	67,8	21,1	24,8	46,3	7,8

Os resultados da tabela 3 e 4 mostram que os catalisadores em acordo com a presente invenção, especialmente os utilizando hexa-aluminatos de bário e lantânio, permitem obter uma atividade de conversão do alcatrão pela reforma a vapor superior a obtida com catalisadores comerciais de reforma a vapor do gás natural ou da nafta.

EXEMPLO 16

Este exemplo demonstra a menor formação de coque sobre os catalisadores em acordo com a presente invenção na reforma a vapor do tolueno, comparativamente com materiais comerciais ensinados para esta aplicação na literatura.

Os catalisadores recolhidos após os experimentos comparativos descritos no exemplo 15 foram analisados em relação ao seu teor de carbono depositado, os resultados são apresentados na Tabela 5. Alguns não puderam ser avaliados, pois foram descartados após a reação. Os resultados foram obtidos através de TG/DTA, o método emprega N₂ até 700°C (onde é removido o vapor e coque facilmente removível), a partir de 700°C é feita a queima do carbono com o ar sintético até 1000°C.

Na Tabela 5, é apresentado o teor de coque depositado ao longo dos testes conduzidos no experimento 15.

<u>TABELA 5</u>			
Catalisadores Gastos	Teor de Coque (%) (400°C - 700°C)	Teor de Coque (%) (700°C - 900°C)	Teor de Coque Total (%)
A (G91 EW)	5	40	45
Exemplo 14 (K)	4	9	13
Exemplo 10 (I)	2	24	26
Exemplo 13 (J)	3	29	32
Exemplo 6 (H)	3	21	24

As seguintes observações podem ser feitas:

1. A perda de massa referente à faixa de 400°C - 700°C está associada a coque facilmente removível. Em relação ao

percentual de coque, a seguinte ordem pode ser observada:

$A > K > H \cong J > I$.

2. A perda de massa referente à faixa de 700°C a 1000°C é associada à queima de carbono. Observa-se a seguinte sequência em relação à quantidade de coque: $A > J > I > H > K$.
Em relação ao teor de coque total, temos: $A > J > I > H > K$.

Portanto, os catalisadores formulados dos exemplos tiveram menor deposição de coque que o catalisador de referência A.

EXEMPLO 17

- Este exemplo ilustra a excelente resistência à deposição de carbono em condições de reforma a vapor dos catalisadores em acordo com a presente invenção.

Os catalisadores foram testados em equipamento de termogravimetria.

- Os testes foram realizados utilizando-se 25 mg de catalisador moído na faixa menor do que 170 mesh. Inicialmente foi realizada uma etapa de redução das fases de NiO presentes no catalisador 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 100°C até 650°C na taxa de 10°C/min. A temperatura de 650°C foi mantida por 1 hora para término da etapa de ativação do catalisador (redução). A seguir procedeu-se às medidas das taxas de formação de coque, pela substituição da corrente de H₂/Argônio por uma com 5% v/v etano, hidrogênio 10% v/v e nitrogênio 75% v/v saturado em vapor d'água a 15°C com programação de temperatura de 2 horas em 650°C. A resistência a formação do coque filamentosos foi estimada considerando o período de aumento linear da variação de massa com o tempo de experimento.

- A Tabela 6 abaixo apresenta os teores estimados para a taxa de formação de coque.

Os catalisadores foram comparados com os catalisadores comerciais A e M.

<u>TABELA 6</u>		
EXEMPLO	TIPO DE CATALISADOR	TAXA (MG COQUE/ MG CAT.)/MIN
Catalisador A G91EW	Reforma a Vapor de Gás Natural	0,40
Catalisador M ICI 46.1	Reforma a Vapor de Nafta	0,15
Exemplo 6 (H)	7% NiO/Hexa-Aluminato de Cálcio	0,20
Exemplo 7 (G)	14% NiO/Hexa-Aluminato de Cálcio	0,25
Exemplo 8 (C)	7% NiO/Hexa-Aluminato de Bário	0,09
Exemplo 9 (D)	14% NiO/Hexa-Aluminato de Bário	0,20
Exemplo 10 (I)	5% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio	0,20
Exemplo 12	6% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio e Cério	0,18
Exemplo 14 (K)	12% NiO/Hexa-Aluminato de Lantânio Promovido por Cério	0,20

A Tabela 6 mostra que os hexa-aluminatos de lantânio-cério, lantânio, bário e cálcio possuem menor tendência à formação de coque, acompanhado pelo acréscimo da massa em experimento realizado em balança termogravimétrica, do que o catalisador comercial de reforma a vapor de gás natural (catalisador A). Em relação ao catalisador comercial para reforma a vapor de nafta (catalisador M), os catalisadores formulados possuem valores de taxa de coqueamento próximos, sendo que o menor valor encontrado foi para o 7% NiO/hexa-aluminato de bário (catalisador C), considerado o mais ativo na reação de reforma a vapor de tolueno (tabela 15.1).

EXEMPLO 18

Este exemplo ilustra os resultados de uma reação de desidrogenação

do ciclo-hexano, reação que fornece uma estimativa da área e da dispersão da fase metálica do catalisador.

A reação de desidrogenação do ciclo-hexano foi empregada na caracterização dos catalisadores, por ser considerada na literatura como uma reação insensível a fatores geométricos e eletrônicos. Os produtos principais da reação são benzeno, hidrogênio e metano, este último sendo produzido por reação de hidrogenólise, que é favorecida nas condições estudadas. Desse modo, a taxa de reação de formação de benzeno (reação de desidrogenação) fornece uma estimativa da área metálica dos catalisadores.

A Tabela 7 apresenta os resultados da reação de desidrogenação do ciclo-hexano (formação de benzeno e hidrogênio) para os catalisadores testados, e da reação de hidrogenólise, produzindo metano, nas condições a 300°C usando 76 mL/min de H₂ como gás de arraste, sobre pressão atmosférica, por ser a condição cuja seletividade ao produto benzeno é máxima. Todos os catalisadores apresentaram valores de conversão global na faixa de 12% a 20%, e seletividade para benzeno na faixa de 70% a 87%. A taxa da reação da desidrogenação do ciclo-hexano é proporcional ao número de sítios ativos, dando uma indicativa da dispersão metálica e da área metálica. Observa-se a seguinte ordem na dispersão metálica, apresentando resultados superiores ao catalisador comercial G91EW: Exemplo 6(H) ≥ Exemplo 8(C) > Exemplo 9(D) > Exemplo 12 > Exemplo 7(G) > Exemplo 10 (I) ~ G91EW.

A reação de hidrogenólise, por outro lado, é uma reação sensível a estrutura, portanto baixos valores da taxa de hidrogenólise fornecem uma indicativa para outras reações, como por exemplo, para a reação de formação de coque (Catalysis Today, 101, 2005).

Catalisadores com melhor dispersão do níquel no suporte, por terem menor diâmetro de partícula do metal, possuem maior resistência à deposição de coque do tipo filamentoso. Sendo assim, os menores valores

da taxa de hidrogenólise foram encontrados para os catalisadores I (5% NiO/hexa-aluminato de lantânio) e catalisador C (7% NiO/hexa-aluminato de bário), indicando que esses seriam os catalisadores mais resistentes à deposição desse tipo de carbono. O diâmetro do cristalito de níquel foi calculado para as amostras mencionadas na Tabela 7, evidenciando menores valores para os exemplos 8 e 9, correspondentes aos catalisadores suportados em hexa-aluminato de Ba. O maior valor do diâmetro da partícula de Ni encontrado foi para a amostra de Exemplo 7 (G - 14% NiO/hexa-aluminato de cálcio), que apresentou a maior taxa de coqueamento nas condições estudadas, como pode-se observar na Tabela 8.

<u>TABELA 7</u>		
CATALISADOR	TAXA DE HIDROGENÓLISE ($\times 10^4 \text{ mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$)	TAXA DE DESIDROGENAÇÃO ($\times 10^4 \text{ mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$)
G91EW	47	144
Exemplo 8 (C)	26	220
Exemplo 9 (D)	32	170
Exemplo 7 (G)	34	140
Exemplo 6 (H)	41	210
Exemplo 10 (I)	23	140
Exemplo 12	57	162

Os resultados da Tabela 8 mostram que os exemplos de catalisadores suportados em hexa-aluminatos de La, La-Ce e BA, possuem elevadas áreas metálicas o que contribui para uma maior resistência à deposição de carbono do tipo filamentoso do que o catalisador comercial G91EW.

<u>TABELA 8</u>				
CATALISADOR	Área Metálica (m²/g_{Ni})	Dispersão Metálica (%)	Diâmetro de Partícula do Ni (nm)	Taxa Normalizada (MG coque* gNi/h*m²)x10²
Exemplo 8 (C)	69,6	10,4	9,33	2,09
Exemplo 9 (D)	29,5	4,43	22,0	10,98
Exemplo 7 (G)	12,7	1,91	50,8	22,0
Exemplo 6 (H)	38	5,70	17,0	7,18
Exemplo 11 (L)	25,5	3,83	25,4	2,33

REIVINDICAÇÕES

- 1- **CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DE ALCATRÃO DE GÁS DE SÍNTESE**, caracterizado por compreender um suporte do tipo hexa-aluminato tendo incorporado níquel, na forma de óxido de níquel (NiO),
5 em concentração entre 1% m/m e 20% m/m, apresentando área específica entre 15 m²/g e 30 m²/g.
- 2- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração de Níquel está preferencialmente entre 5% e 10%.
- 3- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por
10 o hexa-aluminato ser um hexa-aluminato de metal alcalino terroso.
- 4- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o metal alcalino terroso ser o Bário.
- 5- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o metal alcalino terroso ser o Cálcio.
- 15 6- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o hexa-aluminato ser um hexa-aluminato de Lantânio.
- 7- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte do tipo hexa-aluminato terem área específica superior a 10 m²/g, preferencialmente superior a 15 m²/g.
- 20 8- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentarem a redução das fases de óxido de níquel entre 360°C e 700°C.
- 9- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte do tipo hexa-aluminato ter opcionalmente incorporado por
25 Cério em uma proporção entre 0,2% m/m e 3,0% m/m em relação ao suporte de hexa-aluminato;
- 10- **CATALISADORES**, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por apresentarem redução das fases de óxido de níquel entre 360°C e 910°C.
- 30 11- **PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE ALCATRÃO DE GÁS DE**

5 **SÍNTESE**, caracterizado por compreender o contato de uma corrente de gás de síntese, proveniente de um processo de gaseificação de biomassa, com o catalisador descrito na reivindicação 1, a temperaturas na faixa de 600°C a 1000°C, pressão variando de 1 atm a 30 atm, e relação vapor/carbono variando de 1,0 a 6,0, de forma que a conversão do alcatrão seja superior a 50%.

12- PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por a faixa de temperatura ser preferencialmente entre 700°C e 900°C.

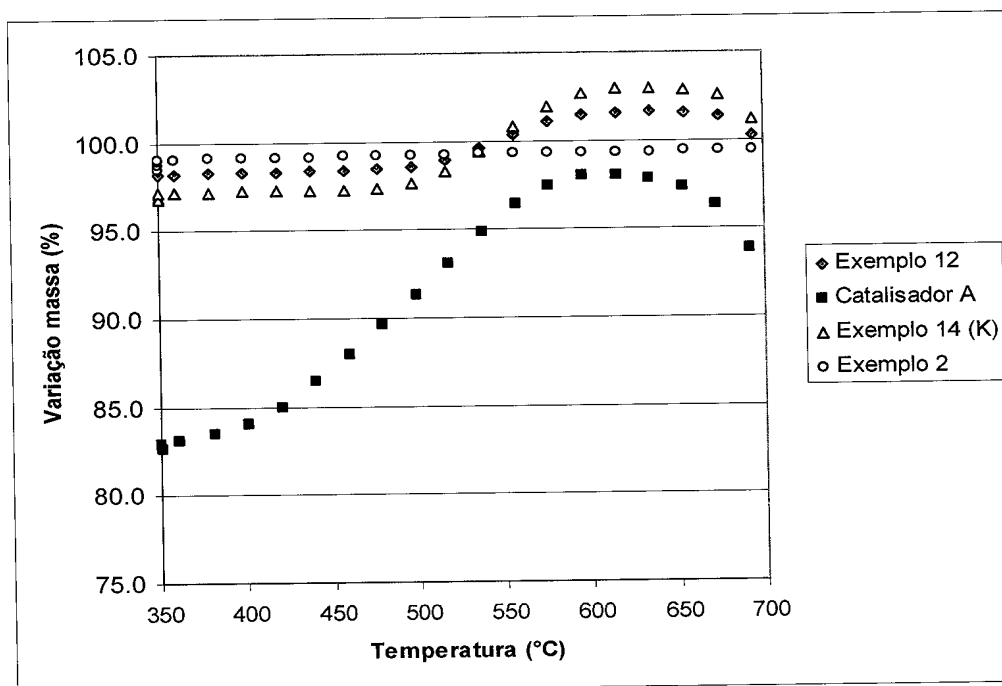


FIGURA 1

RESUMO**CATALISADORES PARA A REMOÇÃO DE ALCATRÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

São descritos catalisadores para uso em processos de reforma a vapor para a remoção de alcatrão de correntes de gás de síntese, em especial de correntes provenientes de processos de gaseificação de biomassa, que apresentam maior resistência à desativação por deposição de carbono (coque), aumentando a vida útil do catalisador. Tais catalisadores são preparados a partir de um suporte do tipo hexa-
aluminato tendo incorporado níquel, na forma de óxido de níquel (NiO), em
concentração entre 1% m/m e 20% m/m, apresentando área específica entre 15 m²/g e 30 m²/g.