

ESTUDO RELACIONADO Á DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES POR ENVELHECIMENTO.

Larissa Meincke Eickhoff ^{a*}, Liege Goergen Romero ^a, Laura de Castro ^a, Anderson Luís Gay ^a.

^a Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI), Ijuí, Brasil.

E-mails: larissa_eickhoff@hotmail.com, liege.goergen@hotmail.com, laura-decastro@hotmail.com, andersonluis_@hotmail.com

Resumo

A perda de área superficial catalítica ou do suporte e interações metal/suporte é um dos fatores pelos quais um catalisador pode ser desativado. No catalisador automotivo a desativação térmica resulta na aglomeração dos metais nobres acarretando em decréscimo da atividade catalítica. Os catalisadores automotivos são de extrema importância para os veículos, pois é através desses que os gases tóxicos liberados da combustão no motor, como o monóxido de carbono (CO₂) se transformam em água (H₂O) e gás nitrogênio (N₂). Através dessa transformação, é possível diminuir a emissão de poluentes diminuindo a poluição num todo.

Palavras Chaves – desativação, degradação, catalisador.

1. Introdução

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação sem que seja consumido no processo ou afete o equilíbrio. O uso de catalisador torna possível obter um produto final através de uma rota diferente com uma barreira menor de energia. A maioria dos catalisadores mantém suas atividades no mesmo nível por um tempo indefinido, pois estão sujeitos a desativação, ou seja, sujeitos a um declínio na atividade do catalisador [5].

A desativação de catalisadores, em geral, é um fenômeno complexo, pois pode decorrer de um único fator ou, mais frequentemente, devido a um somatório de fatores associados às condições de operação do catalisador. O desenvolvimento de diferentes tecnologias de preparo de catalisadores, novas formulações, bem como a otimização das condições de operação são formas possíveis de minimizar o problema da desativação. Como exemplos de causas gerais de desativação tem-se a ocorrência de envenenamento causado por uma interação forte entre contaminantes e reagentes e os sítios catalíticos, a formação de compostos intermediários que podem bloquear o acesso aos sítios, além da sinterização da fase ativa ocasionada pela operação sob altas temperaturas, entre outros [7].

2. Material e método.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi realizado um estudo teórico sobre a desativação de catalisadores. Em um primeiro momento a pesquisa baseou-se nos mecanismos de desativação de catalisador em geral, conforme Tabela 1. Em seguida, enfatizou-se a desativação de catalisadores por envelhecimento tanto por degradação térmica, assim como, mecânica.

Tabela 1. Mecanismos de desativação na catálise em geral.

Mecanismo	Descrição
Lixiviação	Perda da fase ativa por dissolução da mesma no meio reacional
Degradação térmica	Perda de área superficial catalítica ou do suporte e interações metal/suporte
Envenenamento	Forte quimissorção de espécies nos sítios ativos, inutilizando-os para a reação catalítica
Reações vapor-sólido e sólido-sólido	Reações entre vapores ou componentes do suporte com a fase ativa, resultando em fase inativa
Atrito	Perda de material catalítico ou área superficial interna devido à abrasão ou descolamento do material catalítico
Formação de vapor	Reações entre fases gás/sólido com a produção de compostos voláteis e perda de fase ativa
Deposição de coque	Deposição física de espécies carbonáceas, oriundas da fase fluida, sobre a superfície do catalisador

3. Resultados e discussão

3.1 Degradação Térmica

Degradação térmica geralmente se refere à perda da atividade superficial via modificações estruturais do catalisador. Argyle e Bartholomew (2015) citam os exemplos mais comuns deste tipo de desativação: perda de área catalítica superficial devido ao aumento dos cristalitos metálicos da fase ativa, redução de área do suporte e da fase ativa pelo colapso dos poros característicos da estrutura do suporte e transformações químicas das fases catalíticas em fases não catalíticas [1].

Os dois primeiros processos são usualmente referenciados como sinterização. Para o processo de sinterização ocorrer, é necessário empregar temperaturas elevadas ($\geq 500^{\circ}\text{C}$) e é geralmente acelerado pela presença de vapor de água. A sinterização é um fenômeno físico e ocorre tanto em catalisadores metálicos suportados como em catalisadores não suportados. Muitos trabalhos experimentais e teóricos focaram no estudo da sinterização em catalisadores metálicos suportados [10-11]. Para este tipo de processo, a redução da área superficial ativa ocorre devido à aglomeração e coalescência de pequenos cristalitos metálicos em cristais maiores com uma menor razão superfície/volume.

Segundo Bartholomew (1993) e Forzatti e Lietti (1999) existem alguns mecanismos que explicam o crescimento dos cristalitos metálicos [3-6]. Os principais são migração atômica e migração dos cristalitos. A migração atômica envolve o "descolamento" de pequenos átomos

metálicos de um cristalito e o transporte destes átomos entre a superfície até sua captura por cristalitos maiores, que são mais estáveis devido a menor contribuição da energia de superfície. A migração dos cristalitos envolve o seu transporte como um todo pela superfície do suporte até a colisão e coalescência das partículas. Alguns fatores, além da temperatura, podem influenciar a taxa de sinterização de um catalisador. Os mais citados são: sistema de reação, tipo de metal, suporte, promotores e tamanho de poros [2].

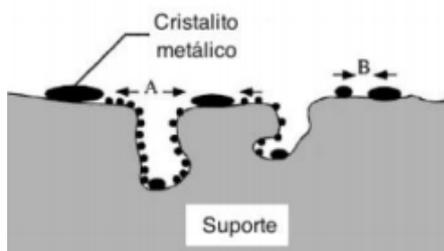


Fig. 1. Modelos para o crescimento dos cristalitos: A) migração atômica, B) migração dos cristalitos.

Segundo Moulijn et al. (2001), o efeito da temperatura na sinterização de metais e óxidos está relacionado com o ponto de fusão dos compostos. O autor criou duas relações semi-empíricas para explicar a taxa de sinterização: temperatura de Hüttig e de Tamman. A temperatura de Hüttig tem relação com os átomos na superfície e a temperatura de Tamman com os átomos no interior da estrutura do catalisador (bulk). Quando a temperatura atinge 30% da temperatura de fusão ($T_{Hüttig} = 0,3 T_{fusão}$), os átomos na superfície adquirem uma mobilidade devido aos aumentos das vibrações. Por outro lado, quando a temperatura atinge 50% da temperatura de fusão ($T_{Tamman} = 0,5 T_{fusão}$), os átomos no bulk catalítico tornam-se móveis. Ou seja, a sinterização inicia-se dentro desses intervalos de temperatura [7]. A Tabela 2 apresenta os valores de temperatura de fusão, Hüttig e Tamman para diversos metais e óxidos.

Tabela 2. Temperatura de fusão, tamman e huttig para metais e óxidos.

Composto	T fusão (°C)	T tamman (°C)	T huttig (°C)
Ag	1233	617	370
Al ₂ O ₃	2045	886	422
Mo	2883	1442	865
MoS ₂	1458	729	437
NiO	2228	1114	668
Pd	1828	914	548
Pt	2028	1014	608

No catalisador automotivo a desativação térmica resulta na aglomeração dos metais nobres acarretando em decréscimo da atividade catalítica, perda das funções do óxido de cério como promotor e estocador de oxigênio, perda de área superficial da γ -Al₂O₃ e dos outros óxidos porosos do washcoat por transformações de fases ou sinterização. A sinterização ocorre devido a difusão de pequenas partículas sobre a superfície. Partículas maiores ganham mobilidade em temperaturas

mais elevadas. Além da temperatura, a taxa de sinterização também pode depender da composição do gás que envolve a estrutura porosa [4].

Trata-se de um processo irreversível onde há perda de área ativa por crescimento cristalino dos compostos, inclusive da fase metálica (metais nobres) e assemelha-se à cristalização, onde partículas maiores crescem a partir de partículas menores [7]. A operação do sistema a altas temperaturas também pode proporcionar perdas de OSC (capacidade de estocagem de oxigênio) por sinterização do óxido de cério. Porém, promove fortes interações entre metais preciosos e o suporte, diminuindo a atividade catalítica pelo decréscimo de sítios ativos disponíveis [4].

3.2 Degradação mecânica

A degradação mecânica é um processo físico que pode ocorrer de diferentes formas dependendo do tipo de reator. Os principais fatores que ocasionam este processo de desativação é o esmagamento dos grânulos ou pellets do catalisador, durante a etapa de carregamento do reator, o atrito que leva à redução de tamanho e quebra dos grânulos do catalisador gerando finos, principalmente em reatores do tipo lama e fluido, e ainda, a erosão das partículas de catalisador devido às altas velocidades da fase fluida [1].

É necessário que os catalisadores possuam resistência mecânica suficiente para aguentar as tensões a que são submetidos nos leitos catalíticos. Além do problema do esmagamento, tem-se a geração de finos, que pode levar a um aumento de pressão na entrada do reator, causando sérios problemas operacionais [9].

4 Conclusão

A desativação de catalisadores pode decorrer de diversos fatores, entre eles, através da degradação térmica e mecânica. Porém, através de estudos e desenvolvimento de novas formulações, é possível retardar o problema de desativação, prolongando o tempo de eficiência do catalisador.

REFERÊNCIAS

- [1] ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. "**Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review.**" *Catalysts*, v.5, pp. 145-269, 2015.
- [2] BARTHOLOMEW, C. H. "**Sintering and redispersion of supported metals: Perspectives from the literature of the past decade.**" *Em Catalyst Deactivation 1997* (Studies in Surface Science and Catalysis), Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, v. 111, pp. 585–592, 1997.
- [3] BARTHOLOMEW, C. H.; SPIVEY, J. J.; AGARWAL, S. K. "Model catalyst studies of supported metal sintering and redispersion kinetics." *Em Catalysis (Specialist Periodical Report)*, Eds. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, v. 10, pp. 41–82, 1993.
- [4] FERNANDES, J. L.; DOMINGUES, L. H.; PINHEIRO, C. I. C.; OLIVEIRA, N. M. C.; RIBEIRO, F. R. "Influence of different catalyst deactivation models in a validated simulator of an industrial UOP FCC unit with high-efficiency regenerator." *Fuel*, v. 97, pp. 97-108, 2012.
- [5] FOGLER H. S., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 2009.**
- [6] FORZATTI, P.; LIETTI, L. "Catalyst Deactivation." *Catalysis Today*, v. 52, pp. 165-181, 1999.

- [7]MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F. "Catalyst Deactivation: is it Predictable? What to do?" *Ampliem Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16, 2001.
- [8]NOVAES, L. R.; PACHECO, M. E.; SALIM, V. M. M.; RESENDE, N. S. "Accelerated deactivation studies of hydrotreating catalysts in pilot unit." *Applied catalysis a-general*, 2017.
- [9]PACHECO, M. E. "Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidro tratamento em Plantas Piloto." Tese de D. Sc., COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- [10]RUCKENSTEIN, E.; DADYBURJOR, D. B. "Sintering and redispersion in supported metal catalysts." *Chemical Engineering*, v. 1, n° 1, pp. 251-356, 1983.
- [11]WANKE, S. E.; FLYNN, P. C. "The sintering of supported metal catalysts". *Catalysis Review*, v. 12, n° 1, pp. 93–135, 1977.