

## ESTUDO RELACIONADO Á DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES POR ENVELHECIMENTO.

Larissa Meincke Eickhoff <sup>a\*</sup>, Liege Goergen Romero <sup>a</sup>, Laura de Castro <sup>a</sup>, Anderson Luís Gay <sup>a</sup>.

<sup>a</sup> 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 (CO<sub>2</sub>) se transformam em água (H<sub>2</sub>O) e gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). 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.

\*Autor en correspondencia.

**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

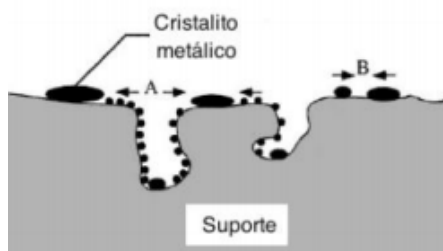
#### 3.1 Degradação Térmica

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2045	886	422
Mo	2883	1442	865
MoS <sub>2</sub>	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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.