

DESENVOLVIMENTO DE UMA UNIDADE PARA A REDUÇÃO E CALCINAÇÃO DE CATALISADORES PARA ENSAIOS DIDÁTICOS

Diego Santana da Silva – diego.ba.quimica@hotmail.com
Universidade Salvador
Avenida Cardeal da Silva, 132, Federação
40.210-630 – Salvador – Bahia

Daniel Freire Almeida – danielfreire88@hotmail.com
Universidade Federal da Bahia
Rua Prof. Aristides Novis, 02, Federação
40.210-630 – Salvador – Bahia

Jordan Gonzaga Andrade Batista Silva – jordangonzaga@hotmail.com
Universidade Federal da Bahia

Samira Maria Nonato de Assumpção – samira.assumpcao@gmail.com
Universidade Federal da Bahia

Ronaldo Costa Santos – ronaldo.ead@gmail.com
Universidade Salvador; Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação-BA

Luiz Antônio Magalhães Pontes – uolpontes@uol.com.br
Universidade Federal da Bahia; Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação-BA

Resumo: A catálise heterogênea constitui uma importante vertente nos processos industriais químicos e petroquímicos, principalmente, por trazer inúmeros benefícios à sociedade moderna. Catalisadores ativos e seletivos são essenciais para o bom desempenho das reações químicas e os processos pré-reacionais de calcinação e a redução são necessários para obter boas propriedades catalíticas. Por isso, com o objetivo de contribuir com o aprendizado dos alunos dos cursos de engenharia química da Universidade Salvador (UNIFACS), e os alunos do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPEQ) da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia (UFBA), o presente trabalho explana o desenvolvimento de uma planta de bancada para a redução e calcinação de catalisadores, associando os conhecimentos teóricos, adquiridos em sala de aula, com a prática. A unidade foi construída seguindo um conceito versátil de design estrutural e processo que permitem a segurança, salubridade do operador, garantia das especificações dos catalisadores produzidos e precisão dos parâmetros de operação. Catalisadores de níquel e rutênio suportados em óxido de nióbio foram calcinados e reduzidos na unidade montada e, através da Difração de Raio X (DRX) verificou-se a formação de fases em óxido (RuO_2 e NiO) e fase metálica, respectivamente indicando que a proposta da planta foi alcançada.

Palavras-chave: Catálise, Redução, Calcinação, Pré-tratamento.

1 INTRODUÇÃO

A catálise é uma área de conhecimento que proporciona inúmeros benefícios à sociedade moderna. Em particular a catálise heterogênea apresenta diversas aplicações na indústria química e petroquímica, tais como a geração de energia, recuperação de efluentes gasosos e desenvolvimento de novos materiais. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos altamente seletivos aos produtos de interesse, com melhores conversões e maior tempo de campanha, contribui com a redução dos custos operacionais. As reações catalíticas são baseadas em fenômenos de superfície, nos quais as propriedades como composição, natureza eletrônica e dispersão dos sítios ativos, impactam nos mecanismos reacionais. Neste sentido, o estudo e desenvolvimento de metodologias de produção e tratamento de catalisadores apresenta grande importância para o curso de engenharia química e pós-graduação na linha da engenharia das reações químicas.

O conhecimento cinético das reações e das propriedades dos catalisadores utilizados é essencial para o bom desempenho catalítico. Alguns processos, como de oxidação e hidrogenação (reações de oxirredução), ocorrem preferencialmente sobre os sítios metálicos. Tratamentos pré-reacionais para ativação dos sítios, tais como a calcinação e redução, se mostram necessários para essas reações. A calcinação consiste na formação de óxidos sob uma atmosfera oxidante (ar sintético ou comprimido), além de remover impurezas e umidade. O processo de redução consiste na transformação dos óxidos metálicos presentes para sua forma metálica (fase mais ativa), sob um fluxo contínuo de hidrogênio e aquecimento. O desenvolvimento de protótipos tecnológicos relacionados à calcinação e redução dos materiais, pode ser considerada uma ferramenta importante no aprendizado para os alunos de pesquisa em engenharia química, alinhando os conceitos teóricos com a concepção e manufatura de unidades de bancada.

Sendo assim, na busca por um aprendizado prático para os alunos de graduação e pós-graduação da Universidade Salvador (UNIFACS) / Universidade Federal da Bahia (UFBA) – Campus Salvador, foi desenvolvido uma planta de redução/calcinação para catalisadores, que de forma acadêmica, laboratorial e analítica, auxilia as vertentes de reações catalíticas em andamento. A planta de redução/calcinação de catalisadores permite o desenvolvimento de trabalhos de conclusão de curso (TCC) e iniciações científicas (IC), pois exemplifica as teorias abordadas nas disciplinas dos cursos de engenharias química, apresentadas no “Quadro 1”, com seus respectivos exemplos.

Quadro 1 - Disciplinas dos cursos de engenharia aplicadas na planta de redução dos catalisadores.

Disciplinas	Teorias
Química Inorgânica	Estudo da caracterização química dos catalisadores – fases cristalinas
Controle de Processos	Simulação/aplicação dos resultados, controladores PID.
Cinética e Reatores	Estudo da temperatura de redução dos metais e dimensionamento do reator de vidro para redução.
Catálise Heterogênea	Estudo das propriedades químicas dos catalisadores e da temperatura de redução fase metálica.
Ciência dos Materiais	Estudo dos catalisadores e seleção de materiais para a construção de planta de redução e calcinação.

Fonte: Autores.

2 CONSTRUÇÃO DA PLANTA DE REDUÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL

A planta foi elaborada para a realização de calcinação e redução de catalisadores, aplicados em diversos processos industriais. Ela encontra-se no Laboratório de Catálise e Ambiente (CATAM) que vêm desenvolvendo pesquisas em variadas vertentes na área da catálise e possui vínculo com o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) devido à parceria existente entre UFBA e UNIFACS (SANTOS et al. 2018). O processo de elaboração considerou-se a necessidade de haver uma unidade específica para realizar redução ou calcinação *in situ*, capaz de processar maiores quantidades de catalisador por cada operação e evitar a interrupção dos testes em andamento em outras unidades catalíticas existentes. Outros fatores considerados foram a garantia das especificações dos catalisadores produzidos, precisão dos parâmetros de operação, segurança e salubridade.

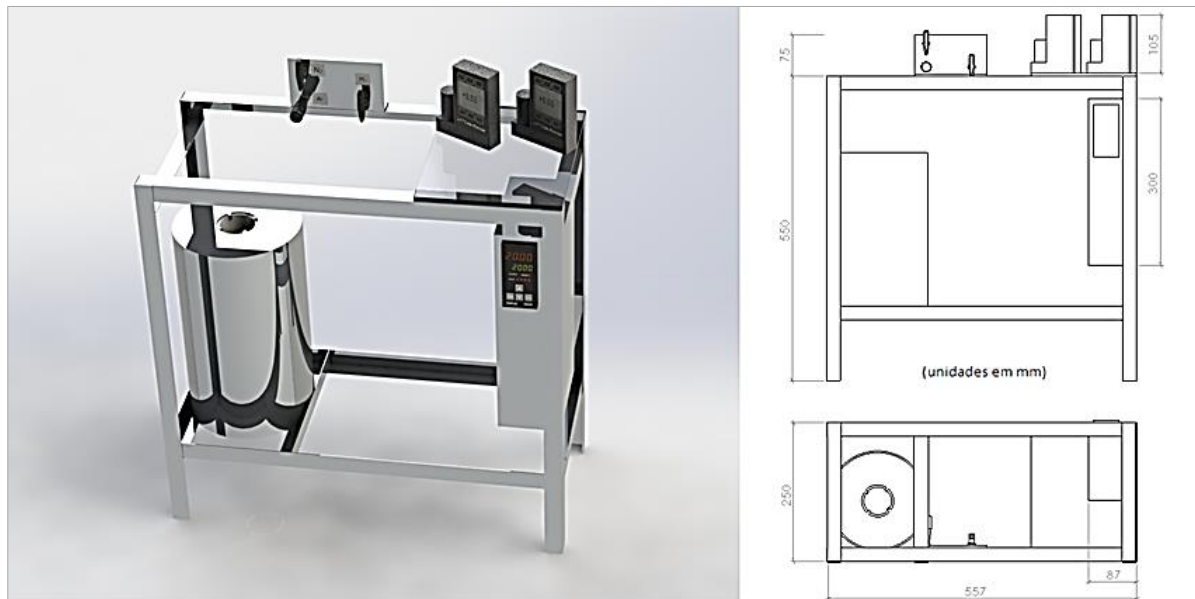
2.1 Modelagem da estrutura e dos componentes básicos da unidade

O processo de calcinação (oxidação) e redução consistem na elevação da temperatura com vazão controlada de gases que promovam atmosfera oxidante ou redutora, respectivamente. A planta, então, foi idealizada para operar com alimentação de hidrogênio puro e a possibilidade de variar a concentração de H_2 através de mistura com N_2 . Com isso, pode-se obter diferentes níveis de atmosfera redutora, a depender da necessidade. A alta inflamabilidade do H_2 conduz ao projeto de um sistema fechado, estanque e com controle preciso da mistura desses gases. Além disso, desejou-se a flexibilizar a unidade para realizar calcinação, além da redução. O que amplia a utilidade do sistema montado, economiza espaço útil de laboratório, pois dispensa a necessidade de construção de dois sistemas para cada processo isolado.

O processo de oxidação em sistema fechado favorece a uma maior homogeneidade do catalisador calcinado. Pois, o fluxo de ar passa através de todo leito e, também, favorece a retirada mais eficaz dos produtos da reação (NO_x , ClO^- , CO_x , SO_x , entre outros) provenientes dos materiais precursores do processo de preparação do catalisador. Essa pode ser uma alternativa para a produção de catalisadores com baixos teores de contaminantes, que facilita o estudo experimental e a caracterização físico-química, comparada com os processos tradicionais de calcinação (forno mufla + cadinho de porcelana), mesmo com fluxo de ar induzido. No entanto, a opção proposta exige um maior critério no projeto e montagem para evitar a possibilidade de mistura acidental entre o gás oxidante e o gás inflamável.

O conceito estrutural da planta foi desenvolvido em cantoneiras de alumínio, visando reduzir os custos de manufatura. Este tipo de perfil estrutural possui excelente manuseio, possibilitando uma variedade de conexões para a montagem. Buscou-se um *design* estrutural aberto de modo a deixar os componentes e tubulações visíveis para facilitar o acesso para manutenção, verificação de vazamentos, aplicação de melhorias e sistemas auxiliares. Além disso, essa estrutura favorece a segurança, pois favorece a dissipação de calor, sendo possível manter os componentes eletrônicos e outros, como válvulas e chaves de acionamento (passíveis de manuseio do operador), afastados das partes quentes do processo. Diante dessas considerações, a planta foi modelada com a utilização do software CAE (*Computer-Aided Engineering*) *SolidWorks*®, Figura 1.

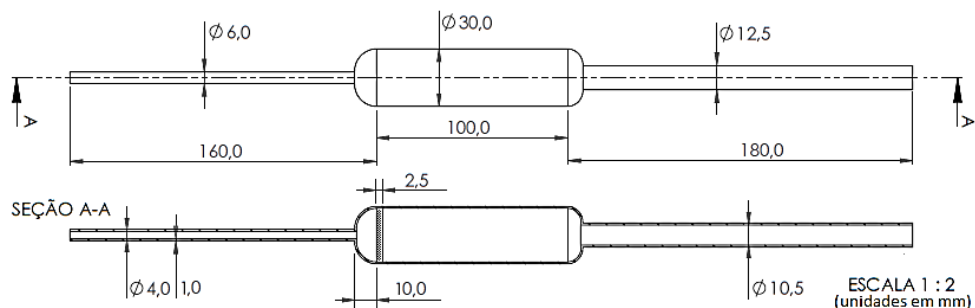
Figura 1 – Modelagem da planta de calcinação/redução.



Fonte: Autores.

Como visto na Figura 1, ao lado esquerdo do modelo projetado no *software*, foi proposto para o aquecimento dos catalisadores um forno que consiste em dois cilindros concêntricos. O cilindro interno é composto de material refratário, e na sua porção central interna deve ser alocado o reator que contém o catalisador a ser processado. Na superfície oposta a interna desse cilindro, é enrolada uma resistência elétrica do tipo espiral, que, com esse formato, é possível alcançar uma maior potência elétrica (5500 W) em um pequeno espaço. O cilindro externo é formado por um chapa de alumínio para proteção e acabamento. A parte interna entre os cilindros é preenchida com material refratário que promove o isolamento térmico para o meio externo e aumenta a estabilidade térmica na porção central do forno. A espessura da camada refratária foi calculada para promover uma temperatura na superfície lateral externa do forno entre 30 a 40 °C (operando-se com 500 °C). De acordo com o modelo de forno desenvolvido, foi escolhido reatores do tipo I com leito fixo, para serem confeccionados em vidro. Conforme a necessidade de processo, os reatores podem ser constituídos em borossilicato (temperatura de trabalho 500 °C) ou quartzo (temperatura de trabalho 1000°C). A Figura 2 mostra o desenho do reator de vidro projetado em *SolidWorks®*.

Figura 2 – Desenho com dimensões do reator de vidro.



Fonte: Autores.

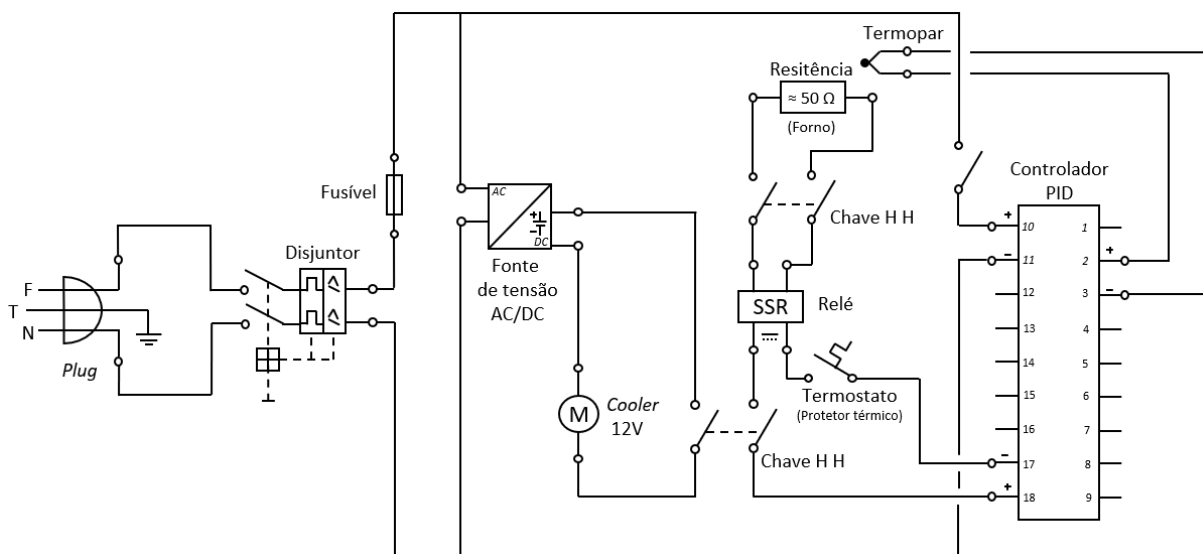
O reator foi projetado com dimensões maiores do que os existentes nas outras unidades de teste catalítico no laboratório de modo a aumentar a capacidade de processamento para

aproximadamente 20 g de material, no máximo, por cada operação. Na parte inferior do reator há uma placa de sinterizada de borossilicato com porosidade de 2 μm com a função de suportar o catalisador e evitar que ocorra lixiviação de partículas menores do leito formado, evitando perda de material e danos a outras partes do sistema.

2.2 Descrição dos componentes eletrônicos

No processo de calcinação ou redução é necessário o controle preciso do aquecimento. Variações abruptas nas taxas de aquecimento e oscilações das temperaturas programadas podem prejudicar o processo reacional, a difusão dos reagentes/produtos do material, danificar a estrutura dos catalisadores e comprometer a repetitividade da unidade. Desta forma, foi selecionado um controlador do tipo PID da Novus, modelo N2000. Os parâmetros Proporcional, Integral e Derivativo (PID) trazem ao processo o ajuste necessário, o qual garante que o *set point* de temperatura não seja ultrapassado, minimizando os erros e as oscilações. Além disso, a *interface* deste equipamento permite a programação de diferentes estágios de aquecimento e patamares de temperaturas, a auto sintonia dos parâmetros PID, aumentando a versatilidade e facilidade de operação do sistema. O controlador foi acoplado em um painel juntamente com os outros componentes eletrônicos necessários para a automação do sistema de aquecimento conforme Figura 3.

Figura 3 – Diagrama elétrico simplificado da unidade.



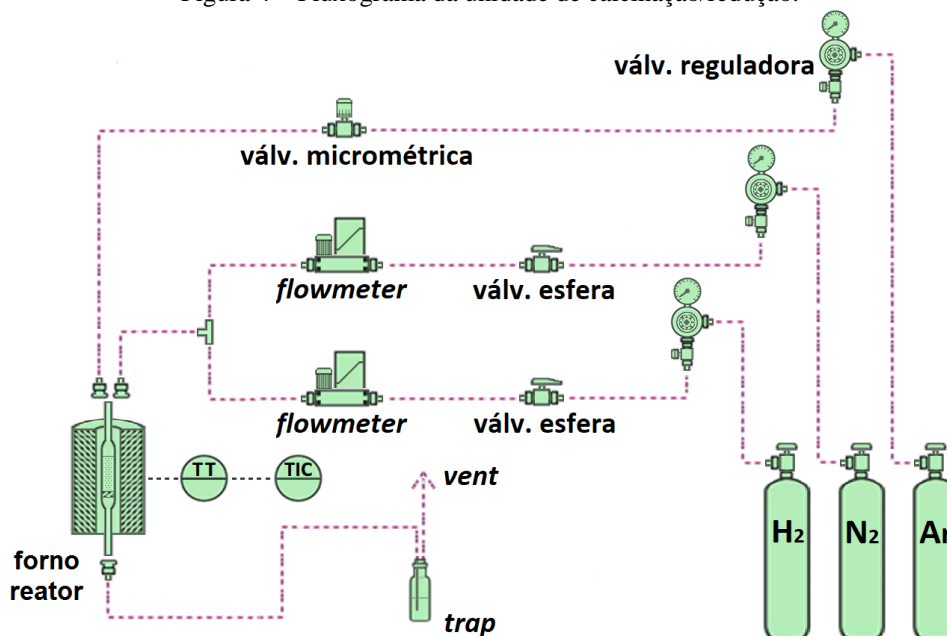
Fonte: Autores.

Para o chaveamento da carga resistiva do forno de aquecimento optou-se pela utilização de relé de estado sólido (*solid state relay* - SSR) que é mais adequado para as contínuas energizações do controle PID para uma maior durabilidade, comparado a outros relés eletromecânicos convencionais. O módulo do painel contém chaves manuais de acionamento do controlador e chaves de segurança para desenergizar o sistema ou o comando de aquecimento, caso ocorra algum imprevisto operacional. Foi necessária a instalação de um *cooler* para resfriamento do dissipador térmico do relé e dos componentes eletrônicos que emitem calor. O emprego de fusível juntamente com disjuntor aumenta a segurança, pois essa combinação é redundante para proteção contra curtos-circuitos, além de sobrecargas e superaquecimento no sistema ou da rede elétrica.

2.3 Descrição do processo

O processo reacional de redução ou oxidação ocorre com fluxo de gás descendente com o reator em posição vertical. A mistura dos gases N_2 e H_2 é realizada precisamente através controladores de vazão *flow metter* da Cole Parmer, modelo 32907-57, com visor próprio para configuração dos parâmetros. A opção para fluxo de Ar sintético é realizada através de uma válvula agulha micrométrica, que garante um ajuste eficaz. No entanto, para este caso, a vazão deve ser aferida com bolhômetro pelo método da bolha de sabão (FUNDACENTRO, 2002 e ABNT, 1988), ou aparelho de medição de vazão portátil de cromatografia gasosa. A corrente de Ar sintético é fisicamente separada do sistema de mistura N_2/H_2 , por motivos de segurança. Isto é devido à ampla faixa de explosividade da mistura Ar/H_2 , que acidentalmente poderia ocorrer caso o sistema fosse construído com a seleção desses gases em uma mesma linha de tubulação. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma da unidade de calcinação/redução.

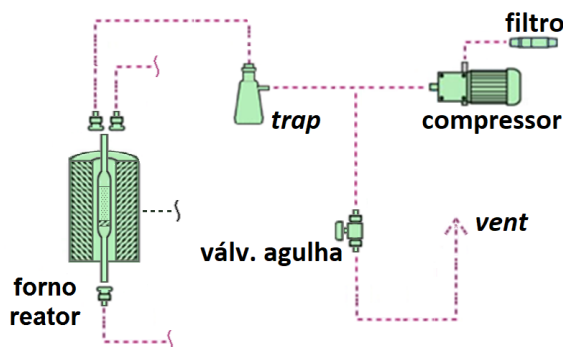


Fonte: Autores.

Os gases especiais, provenientes dos cilindros na casa de gás, são ajustados inicialmente através de válvulas diafragma reguladoras de pressão próximas da unidade. A pressão é regulada em 1 kgf/cm^2 (manométrica) para promover segurança do processo que contém partes frágeis de vidro borossilicato. Os gases são direcionados através da seção de mistura e ajuste de vazão/pressão através de linhas de inox de 1/8". A partir deste ponto, é utilizada linha flexível de poliamida (*nylon*) para acoplamento no reator de vidro a fim de evitar tensões mecânicas. As tubulações e *nipples* de conexão utilizadas são do tipo OD (*outside diameter*) da Swagelok para assegurar uma maior estanqueidade em trabalhos com gases perigosos, como o H_2 . O acoplamento aos tubos de entrada/saída do reator é realizado através de *nipples* de redução de 1/8" x 1/2" e 1/4" x 1/8", respectivamente. São utilizadas anilhas e contra anilhas de PTFE (*teflon*) para evitar vazamentos e aliviar as tensões da dilatação térmica com os tubos de vidro do reator. O gás efluente do reator é conduzido através de uma tubulação de inox de 1/8" para um vaso borbulhador com água (*trap*), que, além de servir como visor de fluxo, é capaz de retirar produtos condensáveis para evitar o acúmulo destes na tubulação de *vent* para o ambiente externo.

Uma alternativa menos custosa ao uso de Ar sintético, principalmente quando operado com altas vazões, é a substituição por Ar de compressor. Isto pode ser feito com sistema à parte que utiliza um pequeno compressor alternativo de diafragma, conforme Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma da unidade de calcinação/redução.



Fonte: Autores.

Neste caso, verifica-se que o controle de vazão é feito indiretamente em uma derivação do fluxo principal com válvula agulha, sendo necessário o uso de filtro e vaso de trap, o qual ainda serve para retirar pulsação proveniente do compressor diafragma. Nesse caso, também é necessário o uso de um bolhômetro para aferição da vazão.

2.4 Resultados e Discussões

Após a montagem da planta (Figura 6) foram realizados testes de calcinação e redução de catalisadores de rutênio e níquel suportados em óxido de nióbio. Os catalisadores sintetizados foram calcinados sob fluxo de ar sintético ($55 \text{ cm}^3/\text{min}$) à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos sob atmosfera de hidrogênio e nitrogênio, com a proporção volumétrica igual a $5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$.

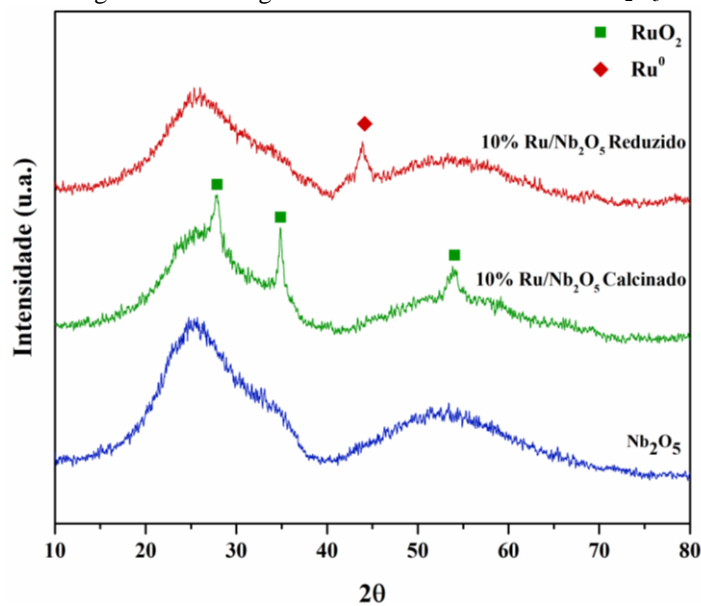
Figura 6 – Planta de redução e calcinação montada.



Fonte: Autores.

A Figura 7 apresenta os difratogramas das amostras do suporte de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e do catalisador rutênio suportado com teor de 10% do metal ativo ($10\% \text{ Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$), reduzidos a 250° C durante 3 horas.

Figura 7– Difratomogramas do catalisador 10% Ru/Nb₂O₅.

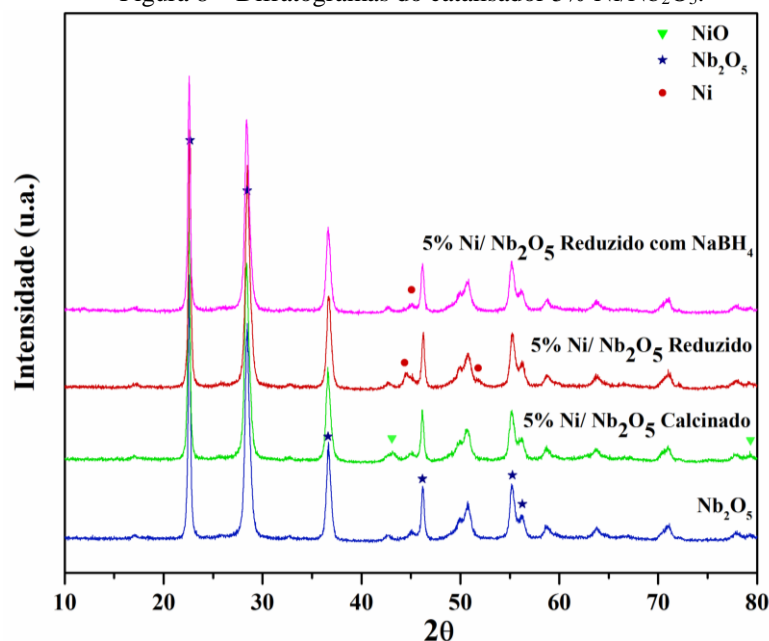


Fonte: Autores.

A partir da análise de difração de raios X, pode-se observar, na amostra calcinada, a presença de picos intensos em 27,8°, 34,9° e 53,9° indexados ao RuO₂ (JCPDS 88-0323), em que o rutênio apresenta estado de oxidação +4. Para amostra reduzida, verificou-se um pico intenso em 44° indexado ao metal rutênio metálico em estado de oxidação zero (JCPDS 06-0663) (ROMERO *et al.*, 2017; GUO *et al.*, 2014).

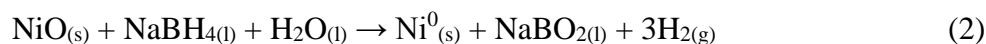
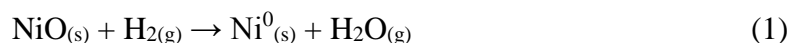
Na Figura 8 são apresentados os difratogramas do catalisador Ni/Nb₂O₅. Nessa etapa foi comparada a eficiência da utilização da planta perante processos que utilizam outros reagentes químicos que promovam a redução química das espécies presentes no catalisador. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂/N₂ a 500 °C durante 3 horas na unidade. O outro processo de redução utilizou uma solução do agente redutor de borohidreto de sódio (NaBH₄) em água e álcool etílico (99%) à temperatura ambiente.

Figura 8 – Difratomogramas do catalisador 5% Ni/Nb₂O₅.



Fonte: Autores.

Para o estudo comparativo, as etapas de redução do óxido de níquel ocorrem de acordo com equações 1 e 2 para a reação sob o fluxo de H₂ e para a reação com o borohidreto de sódio (NaBH₄), respectivamente:



Para a amostra calcinada foi observada a presença de dois picos referentes ao óxido de níquel (NiO) em aproximadamente 43° e 79° (JCPDS 78-0643). Na amostra reduzida observa-se a presença de dois picos em 44° e 51°, indexado ao níquel metálico (JCPDS 87-0712) (LEAL *et al.*, 2019). Na redução com NaBH₄, observou-se que o pico de 44° apresentou baixa intensidade e a ausência do pico de 51°. Desta forma, verifica-se que a etapa de redução utilizando a corrente de H₂ na unidade de bancada mostrou-se mais eficiente que a redução utilizando o agente redutor borohidreto. A utilização do processo de redução sob uma corrente gasosa possui, ainda, a vantagem de não possuir etapas posteriores para a obtenção do catalisador, como filtração e lavagem para a remoção dos sais resultantes da reação com o borohidreto.

2.5 Outras perspectivas

A planta de bancada apresenta controle preciso de temperatura e vazão de gás, com reator de leito fixo, que possibilitam o desenvolvimento de outros processos. A exemplo tem-se a realização de testes voltados para regeneração de catalisadores desativados por deposição de coque. Neste processo ocorre a oxidação do coque com Ar, formando monóxido e dióxido de carbono, empregando taxas de aquecimento constante.

Os controladores de vazão *flow metter* apresentam a possibilidade de ajustar o fluxo para operação com outros tipos de gases, misturas padrões e hidrocarbonetos. Isto proporciona o desenvolvimento de outros métodos de tratamento e reações nos catalisadores amplificando o caráter multipropósito da unidade construída.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a montagem da planta de redução e calcinação verificou-se a versatilidade do sistema que permite reações à diferentes temperaturas e fluxos de gases. Os catalisadores estudados mostraram a presença de fases na forma de óxidos, quando calcinados, e fase metálica, quando reduzidos, indicando que a proposta da unidade montada foi alcançada. Além disso, ratificou-se a eficiência do processo a partir da maior formação de fase metálica no processo de redução com a planta montada. A unidade demonstra um alto potencial no desenvolvimento de projetos acadêmicos, permitindo uma maior interação e aprendizagem dos alunos dos cursos de graduação e pós-graduação em engenharia química com a aplicação dos conceitos teóricos envolvidos nas disciplinas.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pelo Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação (IBTR) e Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal da Bahia (PPEQ – UFBA). Agradecimentos especiais ao Grupo de Catálise e Ambiente (CATAM) e ao corpo docente da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e da Universidade Salvador (UNIFACS).

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10562**: Calibração de vazão, pelo método da bolha de sabão, de bombas de baixa vazão utilizadas na avaliação de agentes químicos no ar. São Paulo, 1988.

FUNDAÇÃO JORGE DUPRAT E FIGUEIREDO - FUNDACENTRO. **NHO-07**: Norma de Higiene Ocupacional: Calibração de bombas de amostragem individual pelo método da bolha de sabão. São Paulo, 2002.

GUO, X.; WANG, X.; GUAN, J.; CHEN, X.; QIN, Z.; MU, X.; XIAN, M. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 733-740, 2014.

LEAL, G. F.; BARRETT, D. H.; CARRER, H.; FIGUEROA, S. J. A., TEIXEIRA-NETO, E.; CURVELO, A. A. S.; RODELLA, C. B. Morphological, Structural, and Chemical Properties of Thermally Stable Ni-Nb₂O₅ for Catalytic Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 5, p. 3130-3143, 2019.

ROMERO, A.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; ALONSO, E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of D-glucose into sorbitol. **Applied Catalysis A: General**, v. 528, p. 49-59, 2017.

SANTOS, Ronaldo C.; ALMEIDA, Daniel F.; SILVA, Diego S. da; FONSECA, Fernanda S. C.; CUNHA, Jeysa T. B.; PONTES, Luiz A. M. Desenvolvimento de um teste catalítico de bancada para ensaios didáticos de craqueamento de hidrocarbonetos e compostos organossulfurados. In: XLVI Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 2018, Bahia. **Anais**. Salvador, 2018.

DEVELOPMENT OF A TESTING UNIT FOR THE REDUCTION AND CALCINATION OF CATALYSTS FOR DIDACTIC TESTS

Abstract: *Heterogeneous catalysis is an important part of the processes of chemical and petrochemical industries, mainly because it brings innumerable benefits to modern society. Active and selective catalysts are essential for the good performance of chemical reactions, but steps before reaction, such as calcination and reduction are required to have great catalytic properties. Therefore, with the objective of contributing to the students' learning of the Chemical Engineering Undergraduate Program at Salvador University (UNIFACS) and Chemical Engineering Graduate Program (PPEQ) at Polytechnic School of the Federal University of Bahia (UFBA), the present work explores the development of a testing unit for the reduction and calcination of catalysts, aligning academic theory into practice. The unit was built following a versatile concept of structural design and process that allows for the safety, salubrity of the operator, assurance of the specifications of the catalysts produced and precision of the operating parameters. Nickel and ruthenium catalysts supported on niobium oxide were calcined and reduced in the assembled unit and, through X-Ray Diffraction (XRD), oxide (RuO₂ and NiO) and metallic phase formation were observed respectively, indicating that the objective was achieved.*

Key-words: *Catalysis, Reduction, Calcination, Pretreatment.*