



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16588-TDI/1576

**FILTRO A BASE DE NANOFIBRAS DE CARBONO
PARA SEQUESTRO DE ENXOFRE EM EFLUENTES
GASOSOS RICOS EM H₂S**

Nelize Maria de Almeida Coelho

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr.
Ricardo Vieira, aprovada em 04 de setembro de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/08.11.20.07>>

INPE
São José dos Campos
2009

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16588-TDI/1576

**FILTRO A BASE DE NANOFIBRAS DE CARBONO
PARA SEQUESTRO DE ENXOFRE EM EFLUENTES
GASOSOS RICOS EM H₂S**

Nelize Maria de Almeida Coelho

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr.
Ricardo Vieira, aprovada em 04 de setembro de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/08.11.20.07>>

INPE
São José dos Campos
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C65f Coelho, Nelize Maria de Almeida.
Filtro a base de nanofibras de carbono para sequestro de enxofre em efluentes gasosos ricos em H₂S / Nelize Maria de Almeida Coelho. – São José dos Campos : INPE, 2009.
107 p. ; (INPE-16588-TDI/1576)

Dissertação (Mestrado em Meteorologia) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
Orientador : Dr. Ricardo Vieira.

1. Reação de Claus modificado. 2. Nanofibras de carbono. 3. Níquel. 4. Remoção de enxofre. 5. Catálise heterogênea. I.Título.

CDU 544.47:544.344

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

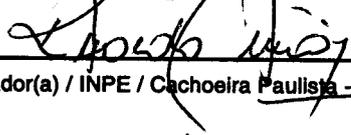
**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



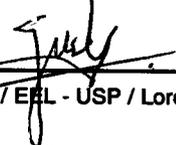
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Ricardo Vieira



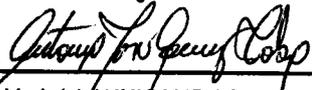
Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Gilberto Marques da Cruz



Convocado(a) / EEL - USP / Lorena - SP

Dr. Antônio José Gomes Cobo



Convocado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): Nelize Maria de Almeida Coelho

São José dos Campos, 04 de setembro de 2009

*“Quem conduz e arrasta o mundo não são
as máquinas, mas as idéias.”*

Victor Hugo

*A meus pais,
Marli e Benedito (in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Marli e Benedicto (in memoriam), pelos ensinamentos que formam os alicerces de minha história. Novamente, em especial, a minha mãe, pelo apoio, encorajamento e amor incondicional; pelas palavras sábias nos momentos de dificuldade, que sempre me mostraram o caminho certo a percorrer quando me sentia perdida ou demonstrava desânimo. Às famílias Almeida Lopes, Almeida Fleury, Almeida Rosa e Alves D'Aloia, pela confiança e incentivo. A meu namorado Felipe pelo amor, companhia e compreensão.

Ao Dr. Ricardo Vieira pela orientação e ao professor Dr. Gilberto Marques da Cruz pela colaboração. A ambos, pelas importantes considerações feitas durante o trabalho, que foram muito valiosas para a pesquisa desenvolvida e, fundamentais, para meu amadurecimento científico.

Ao INPE, pela oportunidade de estudo e utilização de suas dependências. Aos funcionários, especialmente aqueles do LAS e LCP, pela competência profissional em atender sempre às minhas demandas como aluna da instituição. Aos meus amigos e companheiros de estudo e trabalho André, Cátia, Jomar, Rafael, Raonei, entre outros não mencionados, pela força, compreensão, contribuição, apoio, ajuda, ensinamentos, e pelos momentos descontraídos e divertidos que me foram proporcionados. Também à Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, pelo incentivo e amizade. Aos vigilantes do LCP, pela imensa disposição e ajuda durante, principalmente, a fase de testes.

Aos membros da banca examinadora, pela disposição em analisar este trabalho e pelas sugestões recebidas.

À CAPES, pela bolsa de estudos e, à FAPESP, pelo financiamento do projeto, incentivos que tornaram viável a realização deste trabalho.

Finalmente, quero explicitar o quanto foi bom ter por perto pessoas inteligentes, experientes e exigentes que acreditaram no meu potencial. A todos vocês, meus amigos, eu deixo o meu eterno e sincero agradecimento.

RESUMO

Nas últimas décadas, a recuperação de enxofre a partir de efluentes gasosos contendo H_2S tem se tornado cada vez mais importante devido aos rigorosos limites de emissão impostos pela legislação de proteção ao meio ambiente. Este processo, conhecido como Claus Modificado, se baseia na reação de oxidação direta de H_2S em enxofre elementar, o qual é um produto de alto valor agregado. No entanto, limitações termodinâmicas do equilíbrio desta reação permitem uma máxima eficiência de 98%, mesmo operando com três reatores em série. Este trabalho contempla um estudo de diferentes parâmetros nesta reação, empregando catalisadores de níquel suportados em compósitos macroscópicos de nanofibras de carbono. Estes materiais apresentam a vantagem de um fácil manuseio em aplicação industrial. Para tanto, foi preparado um suporte catalítico à base de nanofibras de carbono pela impregnação de 2% (p/p) de níquel sobre um feltro de carbono e, posterior, decomposição catalítica de uma mistura contendo etano e hidrogênio. Esse suporte foi impregnado com precursor de níquel, de maneira que os teores metálicos obtidos ficassem compreendidos entre 0,16 e 15% (p/p). Tanto o suporte como os catalisadores foram caracterizados por: microscopia eletrônica de varredura; medidas de área específica (B.E.T.); e picnometria a hélio. Numa primeira fase de testes, a razão entre os reagentes O_2/H_2S e o teor de níquel impregnado no catalisador foram estudados através da metodologia de planejamento de experimentos, pelo do método de superfície de resposta. Os resultados obtidos permitiram constatar que o teor de níquel, quando aumentado até 6%, eleva o número de sítios ativos e o rendimento em enxofre capturado; no entanto, entre 6-11,6% o mesmo não ocorre, o que pode indicar um aparente crescimento das partículas metálicas. Em relação à razão O_2/H_2S , foi possível constatar que, quando do emprego da mesma acima da razão estequiométrica (0,5), o aumento da presença de O_2 não interferiu no rendimento da reação, o que permite supor que, nestas condições, a ordem parcial em relação ao reagente O_2 é zero. Posteriormente, dois outros parâmetros foram estudados: temperatura da reação e adição de água ao meio reacional. Em relação aos testes com variação da temperatura e sem adição de água ao meio reacional, dois diferentes fenômenos foram identificados: a $120^\circ C$, a ausência de água no estado líquido dificultou a remoção de enxofre dos sítios catalíticos, enquanto que, a $180^\circ C$, a liquefação do enxofre permitiu a manutenção da atividade em nível elevado por um tempo prolongado. Quando das reações com adição de 30% (v/v) de vapor de água, foi constatado que, para qualquer temperatura, a reatividade foi mantida em um nível máximo ($t_{100}=100\%$), por um tempo prolongado, que mesmo após 288h, não apresentou qualquer indício de desativação. Importante frisar que, nesta última condição, o carregamento em enxofre atingiu cerca de 60% da massa inicial do catalisador, indicando que a capacidade de armazenamento de enxofre pelos materiais aqui investigados é superior àqueles relatados na literatura.

CARBON NANOFIBERS BASED FILTER TO SULFUR REMOVAL FROM EFFLUENTS RICH IN H₂S

ABSTRACT

Over the last few decades, sulfur recovery from the H₂S-containing acid gases have become more and more important due to the ever increasing standards of efficiency required by environmental protection measures. The general trend is to selectively transform H₂S into elemental sulfur which is a valuable product, by the modified Claus process. However, due to thermodynamic limitations of the Claus equilibrium reaction, typical sulfur recovery efficiencies are only 96% for a three stage reactor plant. The present work studies different parameters in this reaction, employing nickel supported on macro-structured carbon nanofibers. These materials have the advantage of easy handling in industrial application. A carbon nanofibers based catalytic support was prepared by impregnation of 2wt.% of nickel on a carbon felt, followed by a catalytic decomposition of a mixture containing ethane and hydrogen. Later, this support was impregnated with the nickel precursor, so the metal levels obtained were between 0.16 and 15wt.%. The support and the catalysts were characterized by: scanning electron microscopy; specific area analysis (BET); and helium pycnometry. In the first phase of testing, the O₂/H₂S ratio and the nickel impregnated in the catalyst were studied using design of experiments methodology, by the surface response method. The results revealed that the nickel loading, when increased until 6%, raises the number of active sites and the sulfur yield, however, between 6-11,6% it does not occur, which may indicate an apparent growth of metal particles. Regarding the O₂/H₂S ratio, it was possible to observe that when employing it above of the stoichiometric ratio (0.5), the increasing of O₂ did not affect the yield of the reaction, which suggests that, in these conditions, the partial order on the O₂ reagent is zero. Afterwards, two other parameters were studied: the reaction temperature and the addition of water to the reaction medium. For tests with temperature variations and without addition of water to the reaction medium, two different phenomena were identified: at 120°C, the absence of water in liquid state hindered the sulfur removal from the catalytic sites, whereas at 180°C, the sulfur liquefaction allowed the maintenance of high activity for a long time. For the reactions performed with addition of 30vol.% of water vapor, it was observed that, for any temperature, the reactivity was maintained at a maximum level (t₁₀₀=100%) for a long time and, even after 288h, did not present any evidence of deactivation. It's important to mention that, in this last condition, the sulfur loading was about 60% of the catalyst initial mass, indicating that the sulfur storage capacity for the materials investigated here is higher to those reported in the literature.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1.	INTRODUÇÃO GERAL.....	23
2.	CLAUS MODIFICADO	27
2.1	Introdução.....	27
2.2	Processo Claus Modificado	28
2.3	Processos Pós-Claus	30
2.3.1	Catalisadores utilizados para reações a $T > 180^{\circ}\text{C}$	31
2.3.2	Catalisadores utilizados para reações a $T < 180^{\circ}\text{C}$	34
2.4	Mecanismo de Reação	39
3.	NANOFILAMENTOS DE CARBONO	43
3.1	Introdução.....	43
3.2	Suporte Catalítico	44
3.3	Estado da Arte dos Nanofilamentos de Carbono.....	46
3.4	Métodos de Síntese.....	51
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	53
4.1	Preparação do Suporte Catalítico à base de NFC.....	53
4.2	Preparação do Catalisador	54
4.3	Unidade de Bancada para pós-Claus Modificado.....	55
4.4	Reação de oxidação direta de H_2S em enxofre elementar	57

4.5	Planejamento Experimental via Metodologia de Superfície de Resposta	60
4.6	Técnicas de Caracterização	63
4.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	63
4.6.2	Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)	64
4.6.3	Picnometria a Hélio.....	64
4.7	Tratamento dos Dados Experimentais.....	65
4.7.1	Velocidade Espacial Horária.....	66
4.7.2	Tempo de Contato	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Introdução.....	69
5.2	Caracterização das NFC's e dos Catalisadores Ni/NFC.....	69
5.2.1	Resultados de MEV	70
5.2.2	Resultados de B.E.T.....	72
5.2.3	Resultados de Picnometria a Hélio.....	73
5.3	Ensaio Preliminares: Planejamento de Experimentos	74
5.4	Estudo de variáveis individuais.....	79
5.4.1	Influência da composição de alimentação dos gases.....	80
5.4.2	Influência da temperatura de reação e da adição de vapor de água ao meio reacional	84
5.5	Reação de pós-Claus Modificado em condições otimizadas e com tempo de reação prolongado até 288h.	92
6.	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	95
6.1	Conclusões.....	95
6.2	Sugestões.....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

LISTA DE FIGURAS

2.1: Representação de uma Unidade Claus Modificado Industrial	29
3.1: Formas usuais dos catalisadores industriais	44
3.2: Estruturas alotrópicas do Carbono	47
3.3: Representação esquemática de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.....	48
3.4: Esquema e imagem MET dos planos prismáticos das nanofibras de carbono, sintetizadas por via catalítica, com estrutura de “chapéus chineses” empilhados ao longo do eixo axial da fibra.....	49
3.5: Suportes Catalíticos à base de nanofibras de carbono desenvolvidos pelo grupo francês.	50
4.1: Fotografia da unidade de síntese de nanofibras de carbono, aberta e fechada.....	54
4.2: Esquema da unidade de teste catalítico, onde: (1) reguladores de pressão, (2) controladores de fluxo, (3) válvulas de esfera de 2 vias, (4) borbulhador de gás, (5) linha aquecida, (6) reator em quartzo, (7) forno elétrico e (8) cromatógrafo a gás.....	56
4.3: Fotografia da unidade de testes catalíticos para a reação de oxidação direta do H ₂ S em enxofre elementar.....	57
4.4: Fotografia ampliada: A: Reator, B: Catalisador alocado no interior do reator.	58
4.5: A: Superfície de Resposta. B. Gráfico de contornos, representação alternativa para a superfície de resposta; cada contorno corresponde a uma altura particular da superfície de resposta, em cada linha a resposta é constante.....	61
4.6: Esquema do planejamento em estrela da primeira fase de testes.	62
5.1: Imagens obtidas por MEV. A: Fibra de carbono nua (“in natura”). B: Fibra de Carbono totalmente recoberta por nanofibras de carbono após síntese de 2h sob fluxo de mistura de Hidrogênio e Etano.	70

5.2: Imagem obtida por MEV de um feltro de carbono impregnado com 2% de níquel. Nota-se acúmulo de metal nos vales da fibra.	71
5.3: Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono.....	73
5.4: Superfície de Resposta para as variáveis de resposta estudadas: A: tempo para início da desativação do catalisador (t_{100}) e B: conversão no patamar (x_{pat}).	76
5.5: Gráfico com os resultados obtidos nos testes em que se variou a razão estequiométrica (O_2/H_2S).	81
5.6: Esquema das rotas reacionais que podem ocorrer nos casos de razões O_2/H_2S elevadas ($\geq 0,5$) na mistura reacional.	83
5.7: Gráfico com os resultados obtidos nos testes em que se variou a temperatura de reação.	86
5.8: Fotografias do reator carregado de enxofre durante a reação a 180°C, em presença do catalisador 15%NiS ₂ /NFC. A: Condensação do enxofre nas paredes internas do reator, após o leito catalítico. B: Vista superior do acúmulo de enxofre na base fria do reator.	89
5.9: Esquema das rotas reacionais que podem ocorrer nos casos de temperaturas elevadas.	90
5.10: Imagens MEV do catalisador 15%NiS ₂ /NFC, antes (A) e após (B) teste realizado a 60°C, durante 288h.	93

LISTA DE TABELAS

3.1: Vantagens e desvantagens dos materiais convencionais utilizados atualmente nas indústrias químicas e petroquímicas	45
4.1: Primeira fase de testes: Planejamento Experimental	62
5.1: Resultados de área específica obtidos através de B.E.T.	72
5.2: Resultados de d_{Relativa} obtidos através de Picnometria a Hélio.....	74
5.3: Condições experimentais adotadas para o planejamento e suas respectivas respostas.	75
5.4: Condições experimentais adotadas e as respectivas respostas, utilizando 15%Ni (p/p).....	80
5.5: Quantidade de enxofre depositada sobre o catalisador a 60°C utilizando 15%Ni (p/p).....	82
5.6: Condições Experimentais adotadas e as respectivas respostas, utilizando 15%Ni (p/p) e razão O_2/H_2S igual a 2.	85
5.7: Quantidade de enxofre depositada sobre o catalisador, utilizando 15%Ni (p/p).....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	-	Duas dimensões
B.E.T.	-	Brunauer-Emmet-Teller
CVD	-	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DRX	-	Difratometria de raios X
IGCC	-	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWNT's	-	<i>Multi-walled Carbon Nanotubes</i>
SWNT's	-	<i>Single-walled Carbon Nanotubes</i>
NFC's	-	Nanofibras de Carbono
NTC's	-	Nanotubos de Carbono
RSM	-	<i>Response Surface Methodology</i>
SiC	-	Carbeto de Silício
TCD	-	Thermal Conductivity Detector

1. INTRODUÇÃO GERAL

A importância do petróleo na sociedade, tal como está atualmente organizada, é extensa e fundamental; o petróleo, além de ser uma das principais fontes de energia utilizadas pela humanidade, tem nos seus derivados a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo. Porém, durante seu processo de refino, as refinarias consomem grandes quantidades de água e de energia, produzindo volumes significantes de despejos líquidos e resíduos sólidos de difícil tratamento, além de diversos gases nocivos para a atmosfera. Em decorrência destes rejeitos, a indústria de refino de petróleo é uma grande degradadora do meio ambiente, uma vez que tem potencial para afetá-lo em todos os níveis: ar, água, solo e, conseqüentemente, todos os seres vivos que habitam o planeta.

A capacidade atual de prospecção do petróleo não ultrapassa a 30% das reservas naturais. Assim, com o avanço da tecnologia de extração deste produto, acredita-se ainda permanecer por longo tempo a dependência desta fonte energética e, conseqüentemente, os efeitos nefastos ao meio ambiente provenientes da emissão de poluentes dos seus processos de produção e refino. No entanto, para atender às metas de emissão previstas pela legislação e ao compromisso industrial com o desenvolvimento sustentável, as petroquímicas iniciaram a busca por soluções corretivas e preventivas para reverter o débito com o meio ambiente e diminuir os impactos ambientais gerados pelo refino do petróleo.

O petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos a qual, no seu estado bruto, tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível. Para que seu potencial energético seja aproveitado ao máximo, o petróleo deve ser submetido a uma série de processos de beneficiamento para a obtenção de derivados com grande interesse comercial. Nestes processos, óleo diesel, querosene, nafta pesada, gasóleos, entre outros, podem ser obtidos; como inconveniente, há a formação do gás de refinaria, cuja

composição envolve metano, etano, gás sulfídrico e vapores de amônia. A emissão atmosférica destes gases, principalmente dos compostos derivados do enxofre, é a grande problemática no que tange aos impactos ambientais.

Paralelamente, o carvão mineral é hoje a segunda fonte de energia primária no mundo; este, que alimentou a Revolução Industrial na Europa e na América do Norte, tendo sido o principal combustível industrial e doméstico durante mais de um século, foi perdendo rapidamente a importância por tornar-se mais caro, mais difícil de transportar e por exigir recursos maiores para o seu processamento devido à sofisticada tecnologia de produção. Entretanto, com o possível advento da crise energética mundial, tornou-se interessante considerar o carvão como útil na produção de substitutos do petróleo através do uso de processos de gaseificação em larga escala. Assim, para os países que dispõem de reservas internas de carvão, tais processos constituem uma alternativa ao petróleo importado e uma fonte potencial de divisas.

O carvão mineral é formado através da decomposição da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Esse material soterrado é submetido a elevadas pressões e temperaturas e, em contato com o ar, é transformado num produto sólido, de cor escura, que contém carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e cinzas. Os carvões são classificados de acordo com o estágio de carbonização do material em: Antracito, Betuminoso, Sub-Betuminoso e Lignito, sendo o de melhor qualidade o Antracito, por conter conteúdo carbonífero superior a 90% (REIS, *et al.*, 2005). No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão localizadas nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Em Santa Catarina, algumas cidades se destacam como Criciúma, Lauro Müller, Siderópolis e Urussanga como produtoras e/ou vias de escoamento da produção.

Os carvões de baixo poder calorífico e altos teores de cinzas e de enxofre, características predominantes nos carvões nacionais, têm sido utilizados quase que exclusivamente para produção de energia, porém podem também ser

empregados via tecnologia de gaseificação de carvão para a geração termelétrica, no processo de gaseificação integrada a ciclo combinado (IGCC - Integrated Gasification Combined Cycle). Esta tecnologia caracteriza-se por um desempenho ambiental que assegura os mais exigentes padrões de emissão, além de apresentar menor produção específica de CO₂, devido ao maior rendimento térmico global, que pode alcançar um nível de 50%. No gaseificador, o enxofre é volatilizado sob condições redutoras para formar gás sulfídrico e outros compostos sulfurados. Estes compostos são, então, lavados, recuperados, e convertidos em enxofre elementar pelo uso da tecnologia Claus (VARGAS, 2001).

O gás sulfídrico, ou H₂S, é um gás altamente tóxico e irritante, que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. Além disso, o H₂S é um gás ácido que reage facilmente com metais, gerando dois grandes problemas nas unidades de exploração de energias fósseis. Do ponto de vista técnico, este gás ataca equipamentos e tubulações provocando um alto custo de manutenção; do ponto de vista químico, age como veneno sobre a atividade e a seletividade dos muitos catalisadores constituídos de metais ou óxidos metálicos utilizados nos processos de refino do petróleo; o enxofre se fixa fortemente sobre estes e, conseqüentemente, altera ou impede a adsorção dos reagentes; a incorporação do enxofre sobre fases metálicas também favorece a sinterização, responsável pela perda de atividade catalítica.

Os efluentes gasosos contendo H₂S necessitam, portanto, passar por tratamento antes de serem despejados no meio ambiente; neste processo, o gás de refinaria é recuperado e pode ser usado como combustível, enquanto o enxofre elementar é removido e pode ser posteriormente comercializado. O método mais utilizado para tal é o Processo Claus, no qual gás sulfídrico é queimado levando à formação de dióxido de enxofre, que, na presença de um catalisador de bauxita, reage com o gás sulfídrico residual a fim de se produzir o enxofre elementar. A cinética do processo é limitada devido à natureza de

suas reações principais tenderem ao equilíbrio; por esta razão, apresenta uma capacidade teórica de recuperar, no máximo, 98% de enxofre a partir do gás ácido, restando, assim, uma pequena fração de H_2S com alto custo de eliminação que, esporadicamente, é queimada nas chaminés das refinarias produzindo óxidos de enxofre como o SO_2 e o SO_3 .

Os óxidos de enxofre são gases irritantes e seus efeitos são decorrentes da formação de ácido sulfúrico e ácido sulfuroso quando em contato com água. Seus efeitos de intoxicação levam a uma irritação intensa das vias aéreas superiores e dificuldade na respiração, ocasionando contrições nos brônquios, aumento da produção de mucos, seguidas por distúrbio da consciência e até a morte. Na natureza, os óxidos de enxofre provocam as chuvas ácidas, que além de ocasionarem a corrosão de estruturas de metal ou concreto, levam à redução do pH do solo e ao conseqüente aumento da solubilidade de metais pesados e tóxicos, contaminando o lençol freático, a agricultura e a pecuária local.

Diante dos fatos, um desafio ecológico e, sobretudo, econômico anima a indústria da catálise na criação de materiais e metodologias de maior eficiência e menor custo no controle dos índices de rejeito impostos pelos poderes públicos. Assim, este trabalho contempla um estudo de diferentes parâmetros da reação de oxidação direta do H_2S em enxofre elementar, ou Reação de Claus Modificado, realizada a partir de um filtro catalítico à base de nanofibras de carbono para remoção de enxofre de efluentes gasosos contendo H_2S . Acreditamos que o material possa contribuir para a redução da emissão de H_2S , principalmente por se tratar de um material com alta capacidade de armazenamento em enxofre e por permitir uma reação a baixa temperatura, fatores estes diferenciados em relação aos catalisadores comerciais.

2. CLAUS MODIFICADO

2.1 Introdução

O enxofre é o 13º elemento em ordem de abundância na crosta terrestre, sendo encontrado na natureza em estado livre ou em compostos, sobretudo na forma de sulfetos e sulfatos, entre os quais a galena (sulfeto de chumbo), a blenda (sulfeto de zinco), o cinábrio (sulfeto de mercúrio), a estibinita (sulfeto de antimônio), a pirita de cobre (sulfeto de cobre), o sulfato de cálcio (gesso) e a barita (sulfeto de bário). Os depósitos de enxofre podem ser encontrados em regiões vulcânicas, em arenitos betuminosos e em sedimentares de formações terciárias como petróleo, carvão e gás natural.

A busca por fontes energéticas conduziu o homem à exploração de petróleo; os processos de beneficiamento envolvidos para que este tivesse aplicações industriais, no entanto, levavam à liberação de enxofre na forma de gás sulfídrico, cuja alta toxicidade implica em um conseqüente e grave impacto ambiental. A crescente exploração teve como resultado a produção de grandes quantidades de gases sulfurados e exigiu uma regulamentação ambiental rígida que definisse os parâmetros de emissão para a atmosfera. Diante do exposto, a recuperação de enxofre a partir dos gases residuais de refinarias petroquímicas e do processamento de gás natural começou a se mostrar como uma grande necessidade ambiental e, sobretudo, econômica.

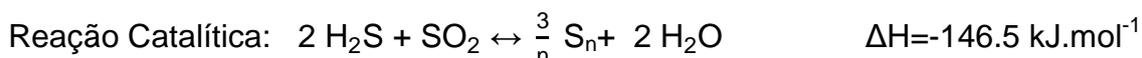
As refinarias, então, adaptaram um processo muito antigo desenvolvido, em 1883, pelo químico inglês Carl Friedrich Claus, cujo objetivo consistia em recuperar enxofre elementar a partir do efluente CaS gerado na produção de Na_2CO_3 via processo Leblanc. Após mais de 55 anos com pequenas mudanças no processo original, em 1936, a I.G. Farbenindustrie A. G. introduziu o conceito da etapa de combustão altamente exotérmica seguida de etapas catalíticas moderadamente exotérmicas. Após estas inovações, o processo passou a ser conhecido como Processo Claus Modificado.

2.2 Processo Claus Modificado

O processo Claus foi descoberto há mais de 115 anos e, nos últimos 50 anos, tem sido empregado pelas refinarias de petróleo e gás natural com o objetivo de recuperar enxofre elementar a partir dos efluentes gasosos sulfurados gerados nos seus processos de beneficiamento. É dividido basicamente em duas etapas (CHUN *et al.*, 1998); a primeira consiste numa oxidação térmica, na qual um terço do sulfeto de hidrogênio (H₂S) é queimado com ar em um incinerador a temperaturas elevadas (1000-1200°C), ocorrendo a formação de dióxido de enxofre (SO₂).



A etapa subsequente consiste numa reação catalítica e ocorre em reatores adiabáticos dispostos em série a uma temperatura compreendida entre 200-300°C; sobre um catalisador, geralmente a alumina (Al₂O₃), o dióxido de enxofre formado na etapa anterior reage com os dois terços de sulfeto de hidrogênio restantes formando enxofre elementar. O efluente de saída é então resfriado até 160°C, permitindo assim a separação do enxofre sólido formado nos condensadores. O vapor de água gerado neste processo não é extraído e permanece no fluxo reacional para a seqüência do método.



Nota-se que esta é uma reação de equilíbrio; em virtude disto, existe uma limitação termodinâmica da ordem de 98% para a conversão, o que exige uma série de unidades de separação seqüenciais durante o processo Claus a fim de se deslocar o equilíbrio da reação para a direita e, assim, aumentar a conversão do H₂S em enxofre elementar. Cada estágio envolve etapas de aquecimento, reação, resfriamento e separação.

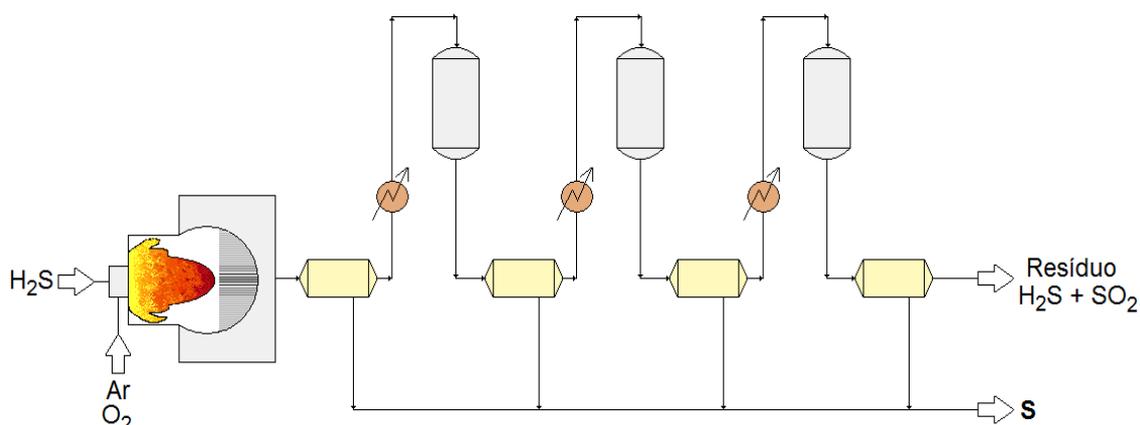


Figura 2.1: Representação de uma Unidade Claus Modificado Industrial

Teoricamente, a uma temperatura reacional de 230°C , já poderia obter-se uma conversão de 99% do fluxo gasoso, mas, devido à complexidade do equilíbrio da reação Claus, a temperatura de reação não pode ser muito diminuída, pois o enxofre poderia condensar-se sobre o catalisador e, particularmente, no interior dos poros induzindo a uma perda de atividade ao longo do tempo. Então, para se recuperar a atividade dessulfurante da alumina, um tratamento térmico subsequente seria necessário; neste, o enxofre condensado na porosidade do material poderia ser extraído. Entretanto, o procedimento seria impossível uma vez que a alumina não apresenta boa resistência à sulfatação; a consequência direta seria uma perda de atividade dessulfurante. Outra questão é que o dissulfeto de carbono (CS_2) e o sulfeto de carbonila (COS), produzidos durante a etapa térmica, reagem com o dióxido de enxofre nos conversores catalíticos à elevada temperatura. Assim, para conduzir a reação a uma situação ótima de eficácia, os conversores catalíticos trabalham a temperaturas próximas dos 230°C e recuperam em torno de 95-98% de enxofre (GEORGE, 1975). Geralmente, três conversores catalíticos têm uma eficácia próxima de 20%, 8% e 2%, respectivamente; a eficácia da etapa térmica é próxima de 70% (CHRISTIE, 2003). No mais, a relação entre o sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre deve ser mantida constante e, sobretudo, estequiométrica quando da sua entrada no primeiro reator catalítico para se

obter uma situação ótima em eficácia (BERBEN, 1992). Isto implica em um controle acurado dos gases de entrada (H_2S e ar) no forno à combustão e uma tecnologia eficiente.

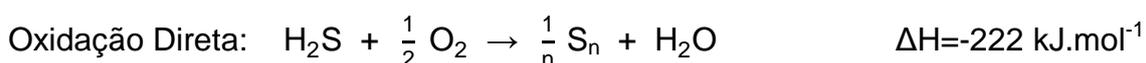
A concentração residual dos compostos sulfurados nas saídas das unidades Claus é de 0,5-2,5% em função do número de conversores catalíticos; são constituídos de H_2S , SO_2 , CS_2 , COS e outras impurezas. Geralmente, efetua-se uma hidrogenação para transformar todos estes compostos residuais em H_2S , o qual pode ser queimado em dióxido de enxofre e devolvido ao "circuito Claus" ou tratado por um método pós Claus. Tendo em vista o propósito das legislações atuais, cada vez mais rigorosas, o tratamento de efluentes pós Claus se faz necessário para atingir as normas em curso (NGUYEN, 2006).

2.3 Processos Pós-Claus

Muitos métodos industriais com conceitos diferentes foram desenvolvidos para o tratamento de gases oriundos da reação Claus. Eles podem ser queimados transformando todos os compostos sulfurados em SO_2 ou podem ser cataliticamente tratados a fim de se obter somente H_2S ; na seqüência, processos de absorção extraem esses compostos que são, posteriormente, reciclados na planta Claus. Os processos baseados no conceito de absorção podem ser 99,9% eficientes, entretanto, requerem investimentos muito altos, entre eles citam-se os processos SCOT, BSR/Amine, ARCO, Resulf, HCR e RAR.

Outro conceito utilizado é baseado na oxidação catalítica do H_2S residual em enxofre elementar. Para tal, uma das possibilidades mais promissoras é a oxidação direta do H_2S em enxofre elementar que, diferentemente da reação catalítica do processo Claus, não apresenta limitações termodinâmicas. Neste caso, a reação é realizada basicamente sob duas condições de temperatura; em uma temperatura superior ao ponto de orvalho do enxofre ($>180^\circ C$), ou

seja, em modo de funcionamento contínuo, como por exemplo: processos BSR/Hi-Activ. Claus, MODOP, BSR/Selectox e SuperClaus; ou em uma temperatura inferior a ele (<180°C), em modo descontínuo, como por exemplo: processos MCRC, Amoco CBA, IFP-Clauspol e Sulfreen (KELLER, 1999).



Os problemas principais na oxidação catalítica do H₂S decorrem do fato de que os catalisadores utilizados possuem alta atividade que conduz à formação de SO₂, diminuindo, conseqüentemente, a seletividade da reação de oxidação direta do H₂S em enxofre elementar e a estabilidade do catalisador. Na presença de enxofre e vapor, muitos dos suportes óxidos utilizados são sulfatados com o decorrer do tempo, perdendo sua atividade catalítica (KELLER *et al.*, 1999a). Assim, a necessidade de se empregar catalisadores mais estáveis e seletivos impulsionou a indústria da catálise no desenvolvimento de novos materiais; após uma investigação extensa de patentes e artigos acadêmicos sobre o tema, identificou-se que muitos dos catalisadores e suportes catalíticos testados deram origem a patentes. Neste tópico, vamos nos ater ao estado da arte relativo à reação de oxidação seletiva de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em enxofre elementar e aos vários materiais catalíticos utilizados para tal, inclusive as nanofibras de carbono.

2.3.1 Catalisadores utilizados para reações a T>180°C

O desafio científico e econômico de se encontrar um catalisador com maiores eficiência e seletividade àqueles adotados pela indústria, e capazes de realizar a oxidação seletiva direta do H₂S em enxofre elementar sem a influência de impedimentos termodinâmicos, gerou uma movimentação constante entre os pesquisadores no mercado da catálise, elevando o número de materiais estudados e a disseminação do conhecimento na área.

O grupo de Chung sugeriu o emprego do catalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a 275°C , mostrando suas boas resistências à sulfatação e à sulfidação, as quais são conhecidas como algumas das principais causas de desativação catalítica em processos de recuperação de enxofre. Testes reacionais pós-dopagem com K_2O e B_2O_3 revelaram que a oxidação seletiva de H_2S ocorre em sítios ácidos enquanto que a reação de Claus inversa em sítios básicos (CHUN *et al.*, 1998). Este mesmo grupo também estudou, a 260°C , o desempenho catalítico do $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ e do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ em presença de amônia, demonstrando, também, altas taxas de conversão e muito baixas seletividades ao produto indesejado SO_2 , uma vez que este reage com a amônia produzindo sais de amônia (PARK *et al.*, 1998). Em seqüência, o grupo sul coreano estudou o comportamento do Cr_2O_3 amorfo e do Cr/SiO_2 como catalisadores nesta reação. Estes materiais apresentaram um carregamento máximo de enxofre para a razão estequiométrica de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 1:2. Sob temperaturas de até 300°C , o Cr_2O_3 exibiu maior carregamento de enxofre e melhor resistência à água em relação ao exibido pelo cromo suportado em sílica (Cr/SiO_2). Já sob temperaturas acima de 300°C , o carregamento de enxofre sobre o catalisador suportado se tornou similar ao apresentado pelo óxido amorfo. Os autores explicaram a elevada atividade catalítica como resultado da quantidade de oxigênio e da força da ligação Cr-O; o mecanismo sugerido foi via redox. Os resultados de ambos catalisadores foram superiores àqueles apresentados pelo TiO_2 (UHM *et al.*, 1999). Mais tarde, o grupo estudou vários óxidos binários metálicos de forma a apontar qual deles permite maior carregamento de enxofre sem desativação acentuada, mesmo na presença de grande quantidade de água. Os catalisadores contendo VOx e TiOx apresentaram a melhor atividade. Para temperaturas acima de 250°C , os óxidos BiVOx , ZrV_2O_7 , TiVOx , e MnVOx mostraram atividade catalítica estável na oxidação seletiva do H_2S em enxofre elementar, porém, para temperaturas abaixo de 230°C , o TiVOx foi o único catalisador capaz de manter esse desempenho. Uma conversão e uma seletividade muito mais elevadas foram obtidas quando se incorporou Fe, Cr e Mo ao catalisador original (SHIN *et al.*, 2001).

Laperdrix estudou o sistema $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desenvolvido pela empresa Procatalyse, o qual se mostrou muito seletivo para a reação de oxidação do H_2S , uma vez que não foram detectados traços de SO_2 . Segundo os autores, os resultados sugerem que as formações de sulfeto e polissulfeto na superfície do catalisador são conseqüência, respectivamente, da adsorção simples do enxofre e da oxidação de S^{-2} a S^0 . O enxofre elementar aparece após diversas horas e é resultado da clivagem de cadeias muito longas de polissulfeto. Concomitantemente, o H_2S não é mais totalmente consumido devido à perda de atividade superficial, oriunda da acumulação de enxofre no interior dos poros da alumina. As características notáveis do $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são sua baixa habilidade de formar espécies sulfatadas e sua excelente seletividade ao enxofre, mesmo sob um excesso de oxigênio (LAPERDRIX *et al.*, 2000).

Estudos realizados por Davydov compararam a atividade catalítica de vários óxidos metálicos, a 250°C , na reação de oxidação catalítica do H_2S em enxofre elementar, porém somente alguns deles demonstraram atividade estável, a seqüência encontrada foi: $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{CoO} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{Sb}_6\text{O}_{13} > \text{CuO} > \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} = \text{Cr}_2\text{O}_3$. Os catalisadores V_2O_5 , MgO e Mn_2O_3 foram os catalisadores mais seletivos e conduziram à reação de oxidação direta do H_2S ; os óxidos de bismuto, ferro e cobre foram igualmente muito eficientes, mas conduziram à formação de SO_2 . Os autores concluíram que os óxidos de metais dos grupos II-IV têm reatividade aparentemente maior para a reação de oxidação do H_2S por SO_2 do que para a oxidação do H_2S por O_2 , enquanto que para os óxidos estáveis a relação inversa foi observada (DAVYDOV *et al.*, 2003).

O grupo de Ledoux estudou a reação sobre o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ a temperaturas superiores à do ponto de orvalho do enxofre (temperaturas acima de 180°C). Na presença de quantidades elevadas de oxigênio, a partir de proporções de $3\text{O}_2:1\text{H}_2\text{S}$, este material apresentou uma diminuição na seletividade em enxofre elementar. Em contrapartida, a inserção de 20% de

vapor ao meio reacional, levou a um aumento da conversão, que se manteve 100% durante as 25h de testes. Os resultados catalíticos mostraram que a fase inicial do ferro (óxido ou sulfato) foi subseqüentemente modificada sob a mistura reacional para formar, provavelmente, oxisulfato de ferro ou um sulfato não estequiométrico muito ativo e seletivo para a oxidação do H₂S. Os autores também demonstraram que o catalisador possui uma elevada estabilidade sob o fluxo reacional durante semanas em uma planta piloto industrial, não sendo observada nenhuma desativação, mesmo na presença de uma quantidade grande de vapor. O bom desempenho foi associado à ótima dispersão da fase ativa e às propriedades físicas intrínsecas do suporte SiC que, por apresentar elevada condutividade térmica, age impedindo a formação de pontos quentes na superfície do catalisador, potencializadores da oxidação a SO₂, dispersando rapidamente o calor através de todo suporte (KELLER *et al.*, 2001).

2.3.2 Catalisadores utilizados para reações a T<180°C

O método a baixa temperatura apresenta muitas vantagens, porém o principal inconveniente ligado a este modo de funcionamento é a necessidade de se operar regenerações periódicas para a remoção do enxofre elementar formado durante a reação, o qual se deposita, sob a forma sólida, na superfície do catalisador. Por conseguinte, a fim de se manter uma atividade dessulfurante constante e eficiente, o catalisador deve ser submetido à regeneração em temperaturas mais elevadas ($\geq 250^{\circ}\text{C}$) de modo que o enxofre depositado possa ser evacuado do leito catalítico e removido sob a forma líquida. Além disso, são necessários pelo menos três reatores trabalhando em paralelo: enquanto o primeiro está em funcionamento, o segundo está em modo de regeneração e, o terceiro está em processo de resfriamento. Devido à temperatura mais baixa empregada neste método, em relação ao contínuo, a atividade catalítica por sítio ativo é menor, o que implica em trabalhar com

tempos de contato mais elevados, conseqüentemente, reduzindo de maneira sensível o volume de gás tratável por unidade de tempo.

Um estudo efetuado por Steijns avaliou a cinética da oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio na faixa de temperatura entre 20-250°C sobre quatro tipos diferentes de catalisadores de base carbono: Molecular sieve 13X; Carbon molecular sieve (CMS); carvão ativado do tipo RBWI; γ -Al₂O₃. Foi observado que a reação a baixa temperatura apresenta uma melhor seletividade à formação de enxofre (valores próximos a 100%), comparada àquela obtida no modo contínuo e a elevada temperatura. Isto se deve ao fato de que a reação secundária de oxidação do enxofre em SO₂ é muito desfavorecida em temperaturas mais amenas ($\leq 200^\circ\text{C}$). Neste caso, a elevada energia de ativação para a formação de SO₂ (120kJ.mol⁻¹) explica a alta seletividade para a formação do enxofre, embora o SO₂ seja termodinamicamente o produto mais favorecido (STEIJNS *et al.*, 1976).

Trabalhos posteriores estudaram a relação entre a superfície específica do suporte e a atividade dessulfurante. Os resultados parecem evidenciar que um material com superfície externa muito elevada também possui porosidade relevante para armazenar o enxofre formado. Grande parte dos trabalhos foi realizada sobre carvão ativo e as conclusões dos autores convergem para a mesma hipótese, ou seja, de que a desativação do catalisador faz-se conjuntamente com a diminuição de sua superfície específica, mostrando que esse efeito é devido ao enxofre obstruir progressivamente os poros do material (SREERAMAMURTHY *et al.*, 1975; COSKUN *et al.*, 1980; DALAI *et al.*, 1993; PRIMAVERA *et al.*, 1998; YANG *et al.*, 1998; BAGREEV *et al.*, 2001). Alguns trabalhos foram realizados visando limitar a desativação do catalisador pela adição de promotores como aerossol de cloreto de ferro e iodo (LATIF *et al.*, 1980; KLEIN *et al.*, 1984).

Primavera *et al.* investigaram o efeito da água sobre o carvão ativado, utilizado como catalisador da reação de oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio sob

baixas temperaturas (25 a 70°C). Como resultado, notou-se que a água tem grande influência na taxa de reação e na quantidade de enxofre que pode ser adsorvido antes da regeneração. Os autores, então, sugeriram que a presença da água acelera a reação por permitir a dissolução do H₂S e facilitar seu contato com o oxigênio quimissorvido na superfície do catalisador. Além disso, sugeriu-se que ela também retarda o processo de desativação por promover a adsorção do enxofre no catalisador e a posterior deposição e remoção deste dos sítios ativos. O carvão ativo após regeneração apresentou uma diminuição significativa da capacidade de armazenamento de enxofre, indicando a instabilidade deste catalisador em função dos ciclos de regeneração e sua susceptibilidade à sulfatação (PRIMAVERA *et al.*, 1998). A importância da água nesta reação também foi observada mais tarde por Bagreev que confirmou um melhor comportamento catalítico para carvões ativos com maior grau de humidificação (BAGREEV *et al.*, 2001).

Wu *et al.* conduziram a reação de oxidação direta do H₂S em enxofre elementar sobre catalisadores de carvão ativado. A temperatura de trabalho variou entre 110-150°C, a proporção O₂:H₂S foi de 2:1 e a velocidade espacial limitada em 3100h⁻¹, condições estas para garantir uma alta eficiência de conversão. Foi observada conversão de 100% e seletividade em enxofre nas reações conduzidas até a temperatura de 180°C, empregando o H₂ puro como gás de arraste. Os autores estudaram a influência da razão O₂:H₂S na reação e concluíram que à medida que esta aumenta, há um aumento na produção de SO₂. A velocidade espacial também foi observada e concluiu-se que quanto maior for o valor desta variável, maior será a deposição de enxofre; haverá, ainda, uma conseqüente diminuição da conversão de H₂S, levando a um menor tempo para desativação do catalisador. Este parâmetro se mostrou não relevante na quantidade de SO₂ formada (WU *et al.*, 2005a; WU *et al.*, 2005b).

O grupo de Ledoux estudou o potencial catalítico do sulfeto de níquel e do óxido de ferro suportados em carbeto de silício (SiC) nesta reação. Ambos

catalisadores exibiram altas atividade e seletividade nos intervalos de temperatura estudados (40-240°C). O NiS₂/SiC apresentou, durante aproximadamente 30h, uma eficiência de 100% para uma temperatura abaixo do ponto de orvalho da água (40 e 100°C) e de 99,95% para uma temperatura entre os pontos de orvalho da água e do enxofre (120°C); já o Fe₂O₃/SiC apresentou 99,8% para uma temperatura superior ao ponto de orvalho do enxofre (240°C). Os autores sugeriram que os bons resultados obtidos nos três intervalos térmicos podem ser explicados pela natureza do suporte. O SiC é muito estável quimicamente não sendo susceptível ao vapor d'água e aos componentes sulfurados, permitindo a formação de uma fase ativa muito específica de oxissulfito de níquel ou de ferro, a qual não pode ser completamente estabilizada em um suporte a base de óxido, devido à interferência entre os átomos de oxigênio do suporte e a fase ativa (KELLER *et al.*, 1999a). Continuando o trabalho, Keller et al. estudaram a mesma reação a 60°C sobre o catalisador NiS₂/SiC. Foram observadas altas atividade e seletividade catalíticas, a reação levou à formação de enxofre elementar sem vestígios de SO₂ na saída do reator. O resultado foi coerente com outros trabalhos já relatados na literatura, onde SO₂ e outros compostos de enxofre oxidados são produzidos apenas em altas temperaturas. A presença de água na superfície do catalisador poderia explicar a ausência de desativação catalítica mesmo sob alta deposição de enxofre, que forma aglomerados de grandes cristais porosos que deixam livre grande parte da superfície, permitindo o acesso de reagentes gasosos aos sítios encobertos. Os autores também relataram a elevada estabilidade do suporte SiC em função de testes catalíticos e de ciclos de regeneração (KELLER *et al.*, 1999b). Mais tarde, o grupo realizou testes com esta reação a uma temperatura de 40°C e demonstrou que, diferentemente daqueles a 60°C, foi necessário um período de ativação para que fosse atingida conversão de 100%. Este período foi atribuído ao tempo necessário para a fase inicial NiS₂ ser superficialmente transformada na provável fase ativa oxissulfito (LEDOUX *et al.*, 2000; KELLER *et al.*, 2002).

Recentemente, Nhut et al. sugeriram a utilização de nanotubos de carbono (NTC) como suporte da fase ativa NiS_2 na reação de oxidação do H_2S em enxofre elementar a 60°C . O fato conduziu a um aumento significativo do desempenho catalítico total na reação, em termos da atividade dessulfurante e da resistência à deposição de enxofre sólido, em relação àqueles encontrados anteriormente pelo grupo com o sistema NiS_2/SiC . Os autores atribuíram os resultados, principalmente, às características morfológicas dos nanotubos de carbono que, além de apresentarem inerticidade química e ausência de sulfatação, possuem alta superfície externa que permite maior contato entre os reagentes e os sítios ativos, e elevado volume útil entre os nanotubos, proporcionando maior capacidade de carregamento de enxofre. Além disso, a morfologia tubular dos nanotubos poderia induzir a um efeito de confinamento do gás ou do líquido no interior destes, conduzindo a comportamentos físico-químicos específicos quando comparados àqueles observados na maioria dos materiais. Os catalisadores NiS_2/NTC demonstraram um carregamento em peso da ordem de 180% e, após 70 horas de reação, ainda exibiam uma conversão de 90% (NHUT *et al.*, 2004). Já prevendo a dificuldade do emprego destes materiais nanométricos em reatores de leito fixo, devido a problemas de perda de carga causados pelo alto grau de empacotamento e a problemas de arraste do catalisador pelo gás reacional, foi desenvolvido um novo tipo de material como suporte a base de nanofibras de carbono, aliando às características nanométricas destes materiais, uma forma que pode ser útil para o armazenamento de enxofre (PHAM-HUU *et al.*, 2001).

Em face do exposto, acredita-se que a utilização de um suporte macroscópico à base de nanofibras de carbono (crescidas na superfície das fibras de carbono constituintes do feltro) venha apresentar alta eficácia na reação de oxidação do H_2S em enxofre elementar, devido a sua alta capacidade de armazenamento de enxofre sólido e sua facilidade de manuseio, principalmente, quando empregado em reatores de leito fixo convencionais.

2.4 Mecanismo de Reação

Em todos os processos de catálise heterogênea, para que ocorra a reação, pelo menos um dos reagentes deve ficar retido na superfície do catalisador sólido, sob forças atrativas, por um período significativo de tempo, fenômeno este chamado de adsorção. Dependendo do valor, da origem e da extensão da perturbação às estruturas eletrônicas provocados por estas forças, o fenômeno de adsorção pode ser classificado em dois tipos: fisissorção e quimissorção. A forma mais fraca de adsorção é a adsorção física, caracterizada, principalmente, pela ausência de perturbações nas estruturas eletrônicas do material adsorvido e na superfície. Por outro lado, a adsorção química é decorrente de fortes interações entre o adsorbato e o substrato, conduzindo à formação de novas ligações e, assim, à modificação das estruturas eletrônicas. A adsorção química é facilitada pelo fato de que os átomos da superfície possuem número de coordenação mais baixo em relação àqueles que se encontram no interior do sólido. Assim, com a formação de uma ligação química, há um contrabalanço dos números de coordenação e das forças que mantêm os átomos ligados à superfície do sólido. Este tipo de adsorção não é sempre molecular, pois a ocorrência de ligações químicas com a superfície e a grande variação de entalpia podem levar à ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida. Assim, conduzindo ao enfraquecimento das forças de ligação intramoleculares do reagente, a quimissorção constitui a primeira etapa de natureza química do processo catalítico heterogêneo.

Em catálise heterogênea, dois mecanismos reacionais são mais comumente citados, o proposto por Langmuir (Figura 2.2) e o proposto por Rideal-Eley (Figura 2.3).

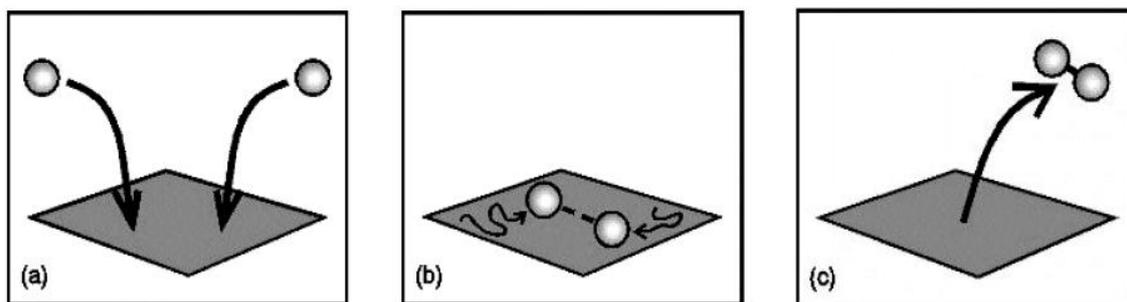


Figura 2.2: Mecanismo reacional do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Fonte: Baseada em Nguyen (2006)

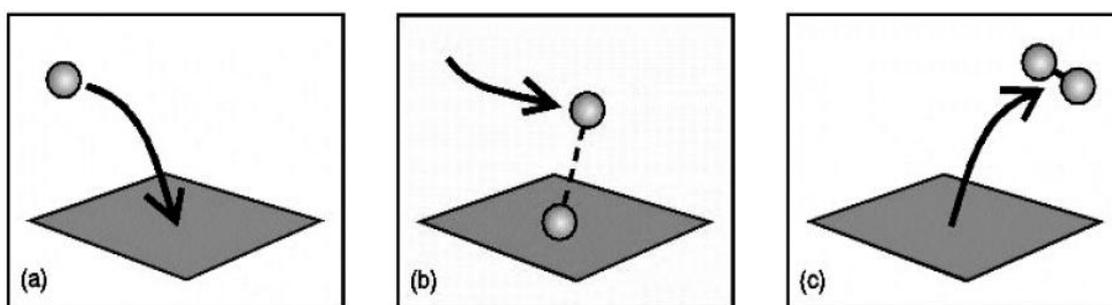


Figura 2.3: Mecanismo reacional do tipo Rideal-Eley.

Fonte: Baseada em Nguyen (2006)

No mecanismo proposto por Langmuir-Hinshelwood, a reação ocorre entre moléculas adsorvidas na superfície do catalisador para formar uma nova molécula, que se dessorve. As etapas de adsorção e dessorção são rápidas quando comparadas à reação na superfície (etapa limitante), o que pode ser justificado por uma baixa energia de ativação nos processos de adsorção e dessorção em relação aos processos de reação sobre a superfície. Nestas condições existe um “quase” equilíbrio adsorção/dessorção que determina a taxa de conversão. Já no mecanismo proposto por Rideal-Eley, a reação ocorre entre uma molécula que está adsorvida na superfície e uma molécula no estado gasoso. Este mecanismo ocorre menos freqüentemente que aquele proposto por Langmuir-Hinshelwood.

O mecanismo da reação de oxidação catalítica do sulfeto de hidrogênio ainda não é muito bem conhecido, mas para as reações de oxidação seletiva realizadas sobre óxidos metálicos, se aceita o mecanismo de Mars-Van Krevelen ou mecanismo redox. Satterfield sugere que a superfície oxidada do catalisador oxida o reagente e, posteriormente, é re-oxidada pelo oxigênio contido na fase gasosa (SATTERFIELD, 1991). Borekov propõe um mecanismo com etapas múltiplas para as reações de oxidação seletiva do H₂S, ocorrendo simultaneamente um mecanismo descontínuo (Mars-Van Krevelen) e outro do tipo contínuo (Langmuir-Hinshelwood ou Rideal-Eley). Assim, o autor demonstra que quando a taxa de uma mesma reação conduzida com fluxo de reagentes em mistura é diferente daquela com fluxo de reagentes individuais, segue-se um mecanismo do tipo Mars-Van Krevelen; caso contrário, segue-se um mecanismo contínuo (BORESKOV, 1986). Através desta técnica, Davydov mostrou que a reação de Claus transcorrida sobre Al₂O₃ e TiO₂ obedece ao mecanismo contínuo, enquanto que sobre o catalisador V₂O₅ suportado em TiO₂, ela obedece ao mecanismo Mars-Van Krevelen (DAVYDOV *et al.*, 2003). Portanto, pode-se supor que o mecanismo da reação de oxidação seletiva do H₂S por O₂ passa por um mecanismo do tipo redox para um catalisador do tipo óxido metálico suportado. Isto permite uma melhor compreensão dos resultados obtidos por Piéplu que estudou a utilização do óxido de ferro mássico Fe₂O₃ e o óxido misto Fe₂O₃-Cr₂O₃ nesta reação. O autor salienta que a desativação desses catalisadores deve-se a sulfatação do óxido precursor; por outro lado, ele observou que a água no fluxo (sob a forma de vapor) tem um efeito benéfico para a conversão de H₂S e para a seletividade em enxofre (PIÉPLU, 1994).

3. NANOFILAMENTOS DE CARBONO

3.1 Introdução

Os catalisadores são conhecidos instrumentos que aceleram e orientam as reações químicas, permitindo a transformação de produtos abundantes e de baixo custo em outros de grande valor agregado. São numerosas as pesquisas no domínio da catálise e novos catalisadores são freqüentemente introduzidos nos processos comerciais com vistas à obtenção de melhorias dos seus rendimentos financeiros.

Os catalisadores são geralmente constituídos por uma fase ativa depositada sobre um suporte sólido. O suporte, devido à sua alta porosidade, tem como objetivo facilitar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos e a difusão dos produtos, reduzindo as reações secundárias nefastas à seletividade. Outro papel importante dos suportes catalíticos é permitir uma alta dispersão da fase ativa, aumentando, conseqüentemente, a atividade intrínseca do catalisador e, portanto, reduzindo a quantidade de fase ativa necessária para a reação, sobretudo quando esta última é constituída de metais nobres, caros e pouco abundantes.

Em geral, os suportes devem apresentar uma superfície específica relevante ($>100\text{m}^2/\text{g}$) e uma elevada estabilidade química à pressão e à temperatura da reação. A introdução de novos suportes catalíticos na reação de Claus Modificado é claramente pouco freqüente, e muito pouco foi desenvolvido comercialmente desde o fim da última Guerra Mundial; os mais utilizados atualmente ainda residem na alumina, na sílica e no carbono, todos introduzidos durante o século XX.

3.2 Suporte Catalítico

Os suportes catalíticos utilizados atualmente em reatores de leito fixo apresentam-se essencialmente sob a forma de grãos, extrudados, *pellets* ou monólitos, e respondem a aplicações específicas definidas a fim de minimizar problemas de perda de carga e de difusão, oferecendo, ao mesmo tempo, uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e uma rápida difusão dos produtos (Figura 3.1).

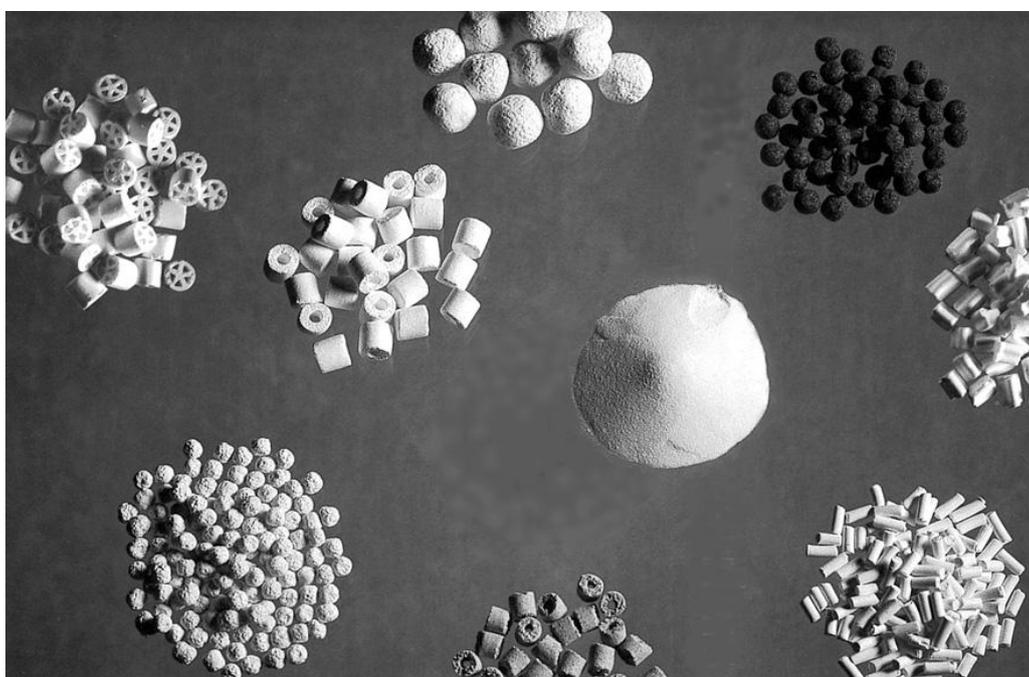


Figura 3.1: Formas usuais dos catalisadores industriais

Fonte: Baseado em Vieira (2003)

Nos suportes catalíticos, a presença de certas características peculiares é considerada de extrema importância, e fundamental, para que estes alcancem altas performances, são elas: (i) propiciar alta dispersão da fase ativa, a qual permite obter uma maior superfície de contato entre a fase ativa e os reagentes; (ii) elevada resistência mecânica, a fim de restringir vários problemas de atrito e minimizar perdas de fase ativa; (iii) baixa reatividade química, para restringir a ocorrência de reações secundárias entre o suporte e

a fase ativa; (iv) distribuição porosa apropriada à melhor difusão dos reagentes e produtos da reação; e, finalmente, (v) alta condutividade térmica, que evita a formação de pontos quentes sobre a superfície do catalisador e a conseqüente destruição do suporte ou a sinterização da fase ativa.

Os suportes mais utilizados na indústria atualmente são os materiais à base de óxidos, como a alumina e a sílica, e à base de carbono; as principais características destes suportes estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens dos materiais convencionais utilizados atualmente nas indústrias químicas e petroquímicas

Suporte	Vantagens	Desvantagens
Alumina	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada superfície específica • Adequada distribuição de poros • Excelente resistência mecânica • Excelente resistência à oxidação 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa condutividade térmica • Alta reatividade química
Sílica	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada superfície específica • Adequada distribuição de poros • Excelente resistência à oxidação 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa condutividade térmica • Baixa resistência mecânica
Carbono	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada superfície específica • Alta condutividade térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande proporção de microporos (problemas de difusão) • Baixa resistência à oxidação

Como se pode constatar, os suportes óxidos, como a alumina e as zeólitas, apresentam elevada superfície específica e adequada distribuição porosa. Além disso, eles apresentam elevada resistência à oxidação, permitindo freqüentes regenerações sob atmosfera com presença de oxigênio. No entanto, alguns destes suportes apresentam uma condutividade térmica muito baixa e uma alta reatividade tanto com a fase ativa depositada, quanto com reagentes e produtos, o que fatalmente implica na ocorrência de reações secundárias indesejáveis durante a reação catalítica.

O carbono é um dos suportes catalíticos mais utilizados, sobretudo em reações em fase líquida ou em meio agressivo; as vantagens deste material são: a alta condutividade térmica e a elevada resistência química em relação a agentes agressivos como ácidos ou bases. Entretanto, o carbono apresenta alguns inconvenientes como: a degradação química em presença de oxigênio ou hidrogênio a altas temperaturas (>500°C) e a grande proporção de microporos na sua matriz, tornando a acessibilidade de reagentes e a remoção de produtos problemáticas.

3.3 Estado da Arte dos Nanofilamentos de Carbono

Descoberta em meados da década de 80 (KROTO *et al.*, 1985), a família de fulerenos representa a terceira forma alotrópica do carbono, depois do diamante e do grafite (Figura 3.2). Os fulerenos foram observados através da técnica de espectrometria de massa, tendo sido identificada, entre as espécies formadas, grande quantidade de fragmentos constituídos por 60 átomos de carbono, aos quais os pesquisadores propuseram uma estrutura semelhante à de uma bola de futebol, com 32 faces (20 hexagonais e 12 pentagonais) e com um carbono localizado em cada vértice dos polígonos.

Após a descoberta, outras moléculas de carbono na forma de gaiola foram sintetizadas; estas são basicamente constituídas por um número par de átomos de carbono, tais como C70, C76, C82, C84. O aumento do número de átomos na estrutura confere um alongamento na forma semi-esférica inicial, a qual passa a apresentar-se na forma semi-cilíndrica, dando origem aos nanotubos de carbono.

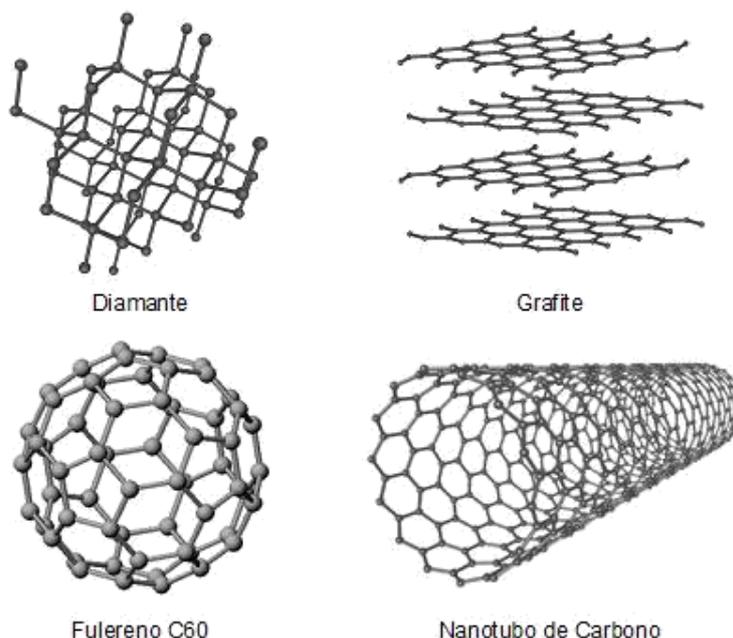


Figura 3.2: Estruturas alotrópicas do Carbono

Os nanotubos de carbono foram primeiramente observados por Iijima, via microscopia eletrônica de transmissão, em resíduos de descarga por arco elétrico, aos quais ele denominou de nanotubos de carbono de múltiplas paredes ou *multi-walled carbon nanotubes* (MWNT's) (IIJIMA, 1991). Os nanotubos de carbono foram descritos como camadas de grafite (grafenos), compostas de átomos de carbono ligados por ligações covalentes híbridas sp^2 , enroladas sob si mesmas paralelamente ao eixo dos tubos, produzindo cilindros concêntricos perfeitos, que podem ter suas extremidades fechadas por uma calota contendo alguns pentágonos (IIJIMA *et al.*, 1992). Iijima revelou, através de difração eletrônica, que, nos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, o espaçamento entre duas folhas de grafite é de 0,34nm, valor este próximo ao da distância interplanar entre dois planos d_{0002} de um grafite cristalizado, que é de 0,335nm (IIJIMA, 1991). Mais tarde, em 1993, Iijima sintetizou nanotubos de parede simples ou *single-walled carbon nanotubes* (SWNT's) em eletrodos de grafite dopados por cobalto ou ferro. As duas variedades de nanotubos de carbono são mostradas na Figura 3.3.

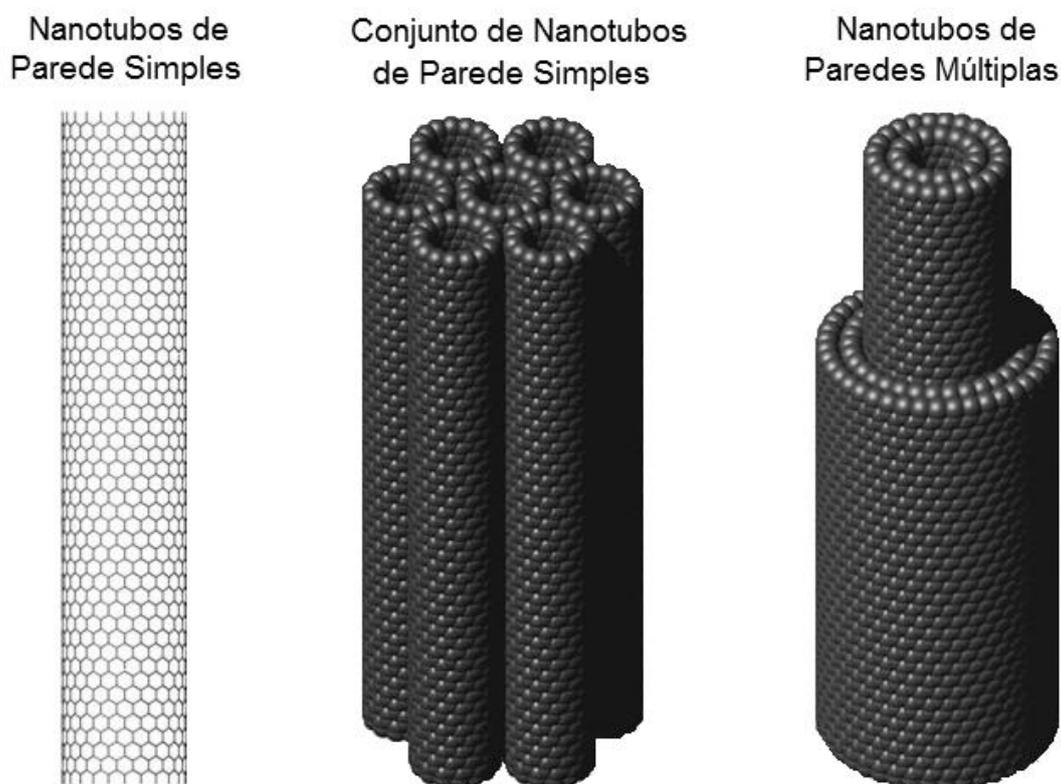


Figura 3.3: Representação esquemática de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas.

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima, um crescente número de pesquisas quanto às propriedades únicas destes materiais foi desenvolvido, alavancando perspectivas de desenvolvimento em diversas áreas. No entanto, a incapacidade de sintetizá-los em quantidade suficiente apresentou-se como um grande obstáculo até que, mais tarde, Ebbesen e Ajayan descreveram um método capaz de produzir maiores quantidades deste material; o feito representou um grande progresso neste domínio e incentivou, ainda mais, pesquisas que continuam a aumentar até os dias de hoje (EBBESSEN *et al.*, 1992).

As interessantes propriedades físico-químicas apresentadas pelos nanofilamentos de carbono são devidas à sua forma nanométrica e à sua estrutura composta principalmente de ligações de carbono sp^2 ; estas características os tornam atraentes para diversas aplicações que vão desde

reforço mecânico à catálise, sendo esta última a mais promissora aplicação para estes nanomateriais à base de carbono (LEDOUX *et al.*, 2003; DE JONG *et al.*, 2000; SALMAN *et al.*, 1999).

As nanofibras de carbono (NFC) apresentam propriedades físicas e mecânicas similares às dos nanotubos de carbono. A diferença entre estes dois materiais é estrutural. As nanofibras são formadas pelo empilhamento de placas de grafite na forma de chapéu chinês (Figura 3.4), enquanto os nanotubos por placas enroladas sobre si mesmas. Sendo assim, a superfície das nanofibras é composta basicamente de planos prismáticos expostos, bastante reativos, enquanto a dos nanotubos é composta de placas de grafeno. Esta disposição do carbono na superfície das NFC pode facilitar a dispersão e a ancoragem da fase metálica sobre a superfície do material, proporcionando uma interação metal-suporte bastante peculiar (PHAM-HUU *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2006).

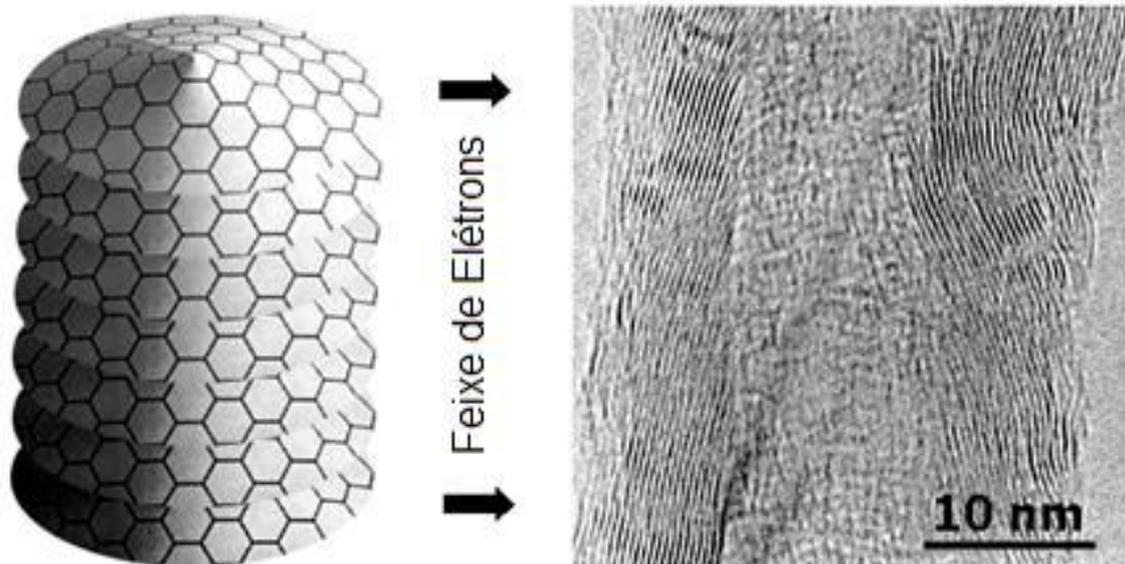


Figura 3.4: Esquema e imagem MET dos planos prismáticos das nanofibras de carbono, sintetizadas por via catalítica, com estrutura de “chapéus chineses” empilhados ao longo do eixo axial da fibra.

Fonte: Baseada em Vieira (2003)

Os nanofilamentos de carbono apresentam como principais vantagens em relação aos suportes catalíticos tradicionais a alta condutividade térmica, incrementando a difusão do calor gerado na reação, e a ausência de poros fechados, diminuindo assim os fenômenos de má difusão de massa. Entretanto, a utilização direta de NTC e NFC em reatores de configuração clássica ainda é limitada. O tamanho nanométrico do substrato dificulta o seu emprego em reatores de leito fixo, devido à perda de carga causada pelo alto grau de empacotamento e a problemas de arraste do catalisador pelo gás reacional.

A fim de eliminar estes inconvenientes, foi desenvolvido um novo tipo de material à base de NFC, unindo uma forma macroscópica às características nanométricas destes materiais (PHAM-HUU *et al.*, 2001; LEDOUX *et al.*, 2003). Tal procedimento consiste em fazer crescer NFC sobre a superfície de um suporte macroscópico (feltro, espuma, tecido...) com uma forma pré-definida, através do método de deposição química a partir da fase vapor (CVD) (Figura 3.5) (VIEIRA *et al.*, 2004). Este suporte apresenta, ainda, um grande volume interno o qual poderá ser útil para o armazenamento de enxofre.

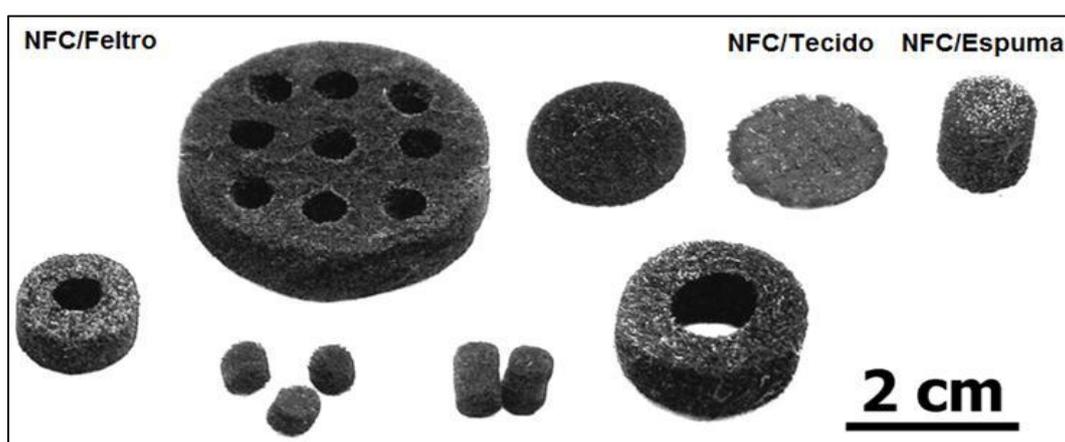


Figura 3.5: Suportes Catalíticos à base de nanofibras de carbono desenvolvidos pelo grupo francês.

Fonte: Adaptado de Pham-Huu (2001).

Este novo suporte macroscópico à base de NFC foi empregado com sucesso em diversas reações, tais como: na decomposição catalítica da hidrazina (VIEIRA *et al.*, 2005); na hidrogenação do cinamaldeído (LEDOUX *et al.*, 2003); na síntese do estireno (DELGADO *et al.*, 2006) e na reação de Fischer-Tropsch (FURTADO, 2009). Os bons resultados experimentais obtidos com o emprego do feltro de grafite recoberto por NFC, em diferentes reações, abrem uma perspectiva de serem obtidos também bons resultados na aplicação deste material como suporte catalítico do níquel na reação de Claus Modificado.

3.4 Métodos de Síntese

Desde a sua descoberta em 1991 por Iijima, os nanofilamentos de carbono foram sintetizados por vários métodos, a saber: ablação a laser; arco elétrico e decomposição catalítica.

Dentre os diferentes métodos empregados na síntese de nanofilamentos de carbono, a decomposição catalítica é o mais promissor devido à simplicidade, baixo custo de produção e ao elevado rendimento em relação aos outros métodos. Este método consiste na decomposição de um hidrocarboneto (metano, etano, acetileno, benzeno) ou de monóxido de carbono, na presença ou não de hidrogênio, a temperaturas entre 400 e 1000°C, sobre a superfície de um metal de transição (Co, Fe, Ni ou ligas de seus precursores), o qual pode estar sob a forma de pó metálico ou depositado em suportes como alumina, sílica ou carbono (DAI *et al.*, 1996; HAFNER *et al.*, 1998; CHENG *et al.*, 1998; KONG *et al.*, 1998; ERMAKOVA *et al.*, 2001; MAURON *et al.*, 2002). Diversos parâmetros, entre os quais: natureza do catalisador; tamanho das partículas metálicas; temperatura; tempo de síntese e composição da mistura gasosa reacional, influenciam na estrutura, nas propriedades e no rendimento das espécies carbonadas produzidas (BOELLAARD *et al.*, 1985; KRISHNANKUTTY *et al.*, 1997).

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Preparação do Suporte Catalítico à base de NFC

As nanofibras de carbono foram preparadas via decomposição catalítica de uma mistura gasosa, composta por etano e hidrogênio, sobre partículas de níquel previamente impregnadas em um feltro de carbono, que desempenha o papel de precursor macroscópico. O precursor em feltro de carbono, fornecido pela Seecil – Carbon Technologies, é composto de uma rede de microfibras de carbono, entrelaçadas, com diâmetro externo de cerca de 15µm, comprimento da ordem de vários milímetros e superfície específica menor que 1m²/g.

Primeiramente, placas de feltro (3x2cm) foram tratadas com ácido nítrico 60% (Merck), em temperatura ambiente por cerca de 1h. Este tratamento visou ativar a superfície do material através da inserção de funções oxigenadas que favorecem a fixação do níquel na superfície das microfibras constituintes do feltro.

O sal precursor de níquel, N₂NiO₆.6H₂O (Nitrato de Níquel II hexahidratado – Acrós – Pureza de 99%), foi dissolvido em uma solução aquosa contendo 50% de etanol e inserido na superfície do feltro através de uma impregnação incipiente, levando em conta o volume absorvível pelo material. O teor mássico teórico do níquel foi fixado em 2% do peso total do suporte.

Uma vez preparadas, as placas de feltro foram secadas a temperatura ambiente por 12h e, em seguida, colocadas em um forno a 120°C por mais 12h. Posteriormente, estas placas foram calcinadas a 350°C por 2h, com o objetivo de transformar o sal precursor em seu óxido correspondente (NiO).

Para a síntese das NFC na superfície do feltro, as placas de feltro foram dispostas ao longo do interior de um tubo de quartzo (Figura 4.1), colocado em um forno elétrico tubular na posição horizontal.

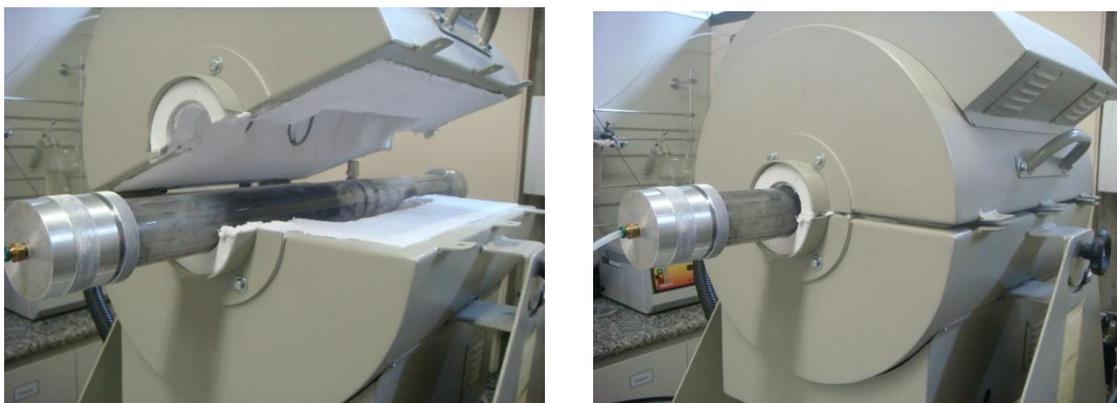


Figura 4.1: Fotografia da unidade de síntese de nanofibras de carbono, aberta e fechada.

Neste reator, foi efetuada a redução do metal sob fluxo de hidrogênio puro a uma temperatura de 400°C, durante 1h. Após este tratamento, a temperatura foi elevada a 700°C e o fluxo de hidrogênio foi substituído pela mistura reacional, contendo hidrogênio e etano numa razão volumétrica de 4:1 ($H_2:C_2H_6$) e uma vazão total de 125mL/min. O precursor foi mantido nestas condições durante 2h, período no qual ocorreu a síntese das NFC. O rendimento em nanofibras foi, em média, 100% em relação ao peso inicial do precursor. A superfície do feltro foi completamente recoberta por uma camada de NFC, aumentando sua superfície específica de 1m²/g para cerca de 80m²/g.

O hidrogênio presente na mistura reacional tem o objetivo de evitar a formação de carbono amorfo sobre os sítios ativos, o que pode diminuir a quantidade de nanofibras formadas.

4.2 Preparação do Catalisador

O catalisador foi preparado a partir de uma segunda impregnação de níquel sobre o suporte catalítico à base de carbono recoberto por NFC, conforme descrição no item anterior. Este material foi cortado em forma de pastilhas com o mesmo diâmetro interno do reator utilizado para a reação de oxidação de H₂S

(22mm). Novamente, o sal precursor de níquel utilizado foi o $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Níquel II hexahidratado – Acrós – Pureza de 99%), dissolvido em concentrações pré-definidas em uma solução aquosa contendo 50% etanol e inserido na superfície do suporte através de uma impregnação incipiente, levando em consideração o volume adsorvível pelo material. Os teores do níquel impregnado variaram entre 0,4 a 15,0% do peso total do suporte.

Após impregnação, o suporte foi secado a temperatura ambiente por 12h e, em seguida, em um forno a 120°C durante mais 12h. Depois, foi calcinado a 350°C por 2h com o objetivo de transformar o sal precursor no óxido correspondente (NiO).

4.3 Unidade de Bancada para reação de pós-Claus Modificado

A unidade de bancada para reação de pós-Claus Modificado, ou reação de oxidação direta de H_2S em enxofre elementar, é composta, basicamente, por controladores de vazão, uma rede de distribuição dos gases de síntese, um borbulhador de gás, um forno elétrico tubular e um cromatógrafo a gás. A Figura 4.2 mostra o esquema de montagem desta unidade de teste catalítico.

A unidade é composta por uma linha de distribuição de gases em aço inoxidável 316, conexões (Swagelok) e válvulas de esfera “tudo ou nada” (Swagelok) também em aço inoxidável 316. As linhas utilizadas foram mantidas aquecidas a 85°C, por fitas aquecedoras, controladas por um relé de estado sólido (Novus), visando evitar problemas de condensação de água ou de retenção de reagentes e produtos da reação. Os gases foram introduzidos na unidade de teste catalítico por intermédio de controladores mássicos de fluxo da marca Aalborg, previamente ajustados e calibrados. As misturas gasosas foram fornecidas pela Air Liquide, estas, contendo 0,5% de sulfeto de hidrogênio (H_2S) diluído em hélio e 0,5% de oxigênio diluído em hélio, foram

introduzidas separadamente no reator. Uma linha complementar de hélio puro permitiu obter fluxos ainda mais diluídos de acordo com a necessidade.

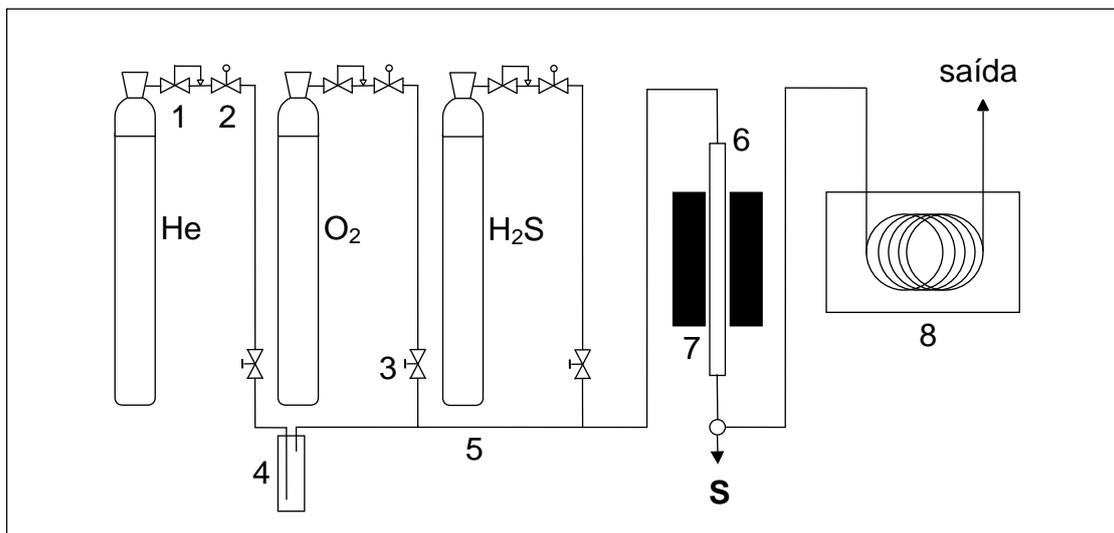


Figura 4.2: Esquema da unidade de teste catalítico, onde: (1) reguladores de pressão, (2) controladores de fluxo, (3) válvulas de esfera de 2 vias, (4) borbulhador de gás, (5) linha aquecida, (6) reator em quartzo, (7) forno elétrico e (8) cromatógrafo a gás.

Em algumas reações, vapor de água foi introduzido no fluxo reacional através de um borbulhador de gás, construído em aço inoxidável, borbulhando hélio em água destilada; a concentração do vapor d'água foi determinada pela temperatura e pressão do saturador. De um modo geral, a variação dos fluxos dos gases e a manutenção de uma dada temperatura no saturador de vapor d'água permitem a obtenção de um fluxo reacional constante em uma ampla gama de concentrações.

A Figura 4.3 apresenta uma fotografia do sistema já montado e em operação com a reação de oxidação do H_2S em enxofre elementar.



Figura 4.3: Fotografia da unidade de testes catalíticos para a reação de oxidação direta do H₂S em enxofre elementar.

4.4 Reação de oxidação direta de H₂S em enxofre elementar

A oxidação seletiva de H₂S em enxofre elementar foi realizada em um reator tubular de quartzo com 60cm de comprimento e 22mm de diâmetro interno, sob pressão atmosférica e em modo isotérmico. Dez pastilhas cilíndricas do catalisador preparado (totalizando cerca de 3,5 gramas), com exatamente 22mm de diâmetro (diâmetro interno do reator) e 0,5mm de altura (espessura original do feltro), foram inseridas no reator de modo que ficassem perfeitamente ajustadas com a parede do mesmo e não permitissem fluxo preferencial dos gases reacionais fora do leito catalítico. O reator foi alocado verticalmente, em um forno tubular elétrico marca Carbolite, para facilitar a remoção do enxofre elementar, posicionando as pastilhas de catalisador na

zona isotérmica do mesmo (Figura 4.4). A mistura gasosa foi fixada com fluxo descendente máximo em 40mL/min e 70mL/min. A composição mássica gasosa de alimentação utilizada para o H₂S foi de 0,1-0,3%, para o O₂ de 0,028-0,60% e para o He de 99,1-99,8%, correspondendo a uma razão de 0,4 a 4 O₂/H₂S, a partir de uma velocidade espacial entre aproximadamente 700h⁻¹ e 1500h⁻¹ e tempo de contato entre 2 e 5 segundos.

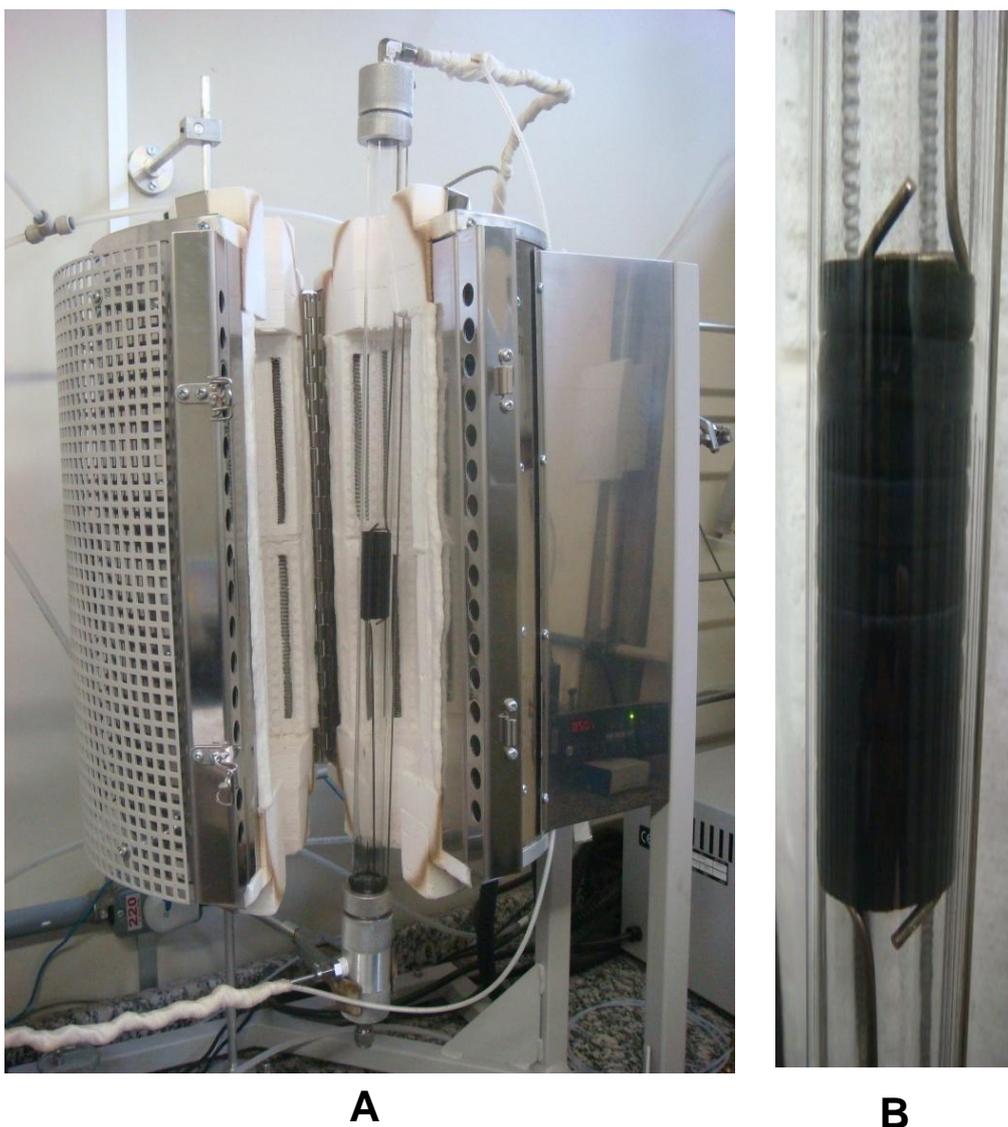


Figura 4.4: Fotografia ampliada: A: Reator, B: Catalisador alocado no interior do reator.

Uma vez acondicionados no reator, os catalisadores foram sulfetados *in situ* por 2h, à temperatura de 300°C e sob fluxo de sulfeto de hidrogênio. Este procedimento visa à formação da fase ativa NiS₂. Detalhes relativos à preparação e à caracterização de NiS₂ já foram relatados em publicações anteriores (KELLER *et al.*, 1999^a; LEDOUX *et al.*, 2000; KELLER *et al.*, 2002)

Após sulfetação, o fluxo de H₂S foi substituído pelo He e foi estabelecida a temperatura de trabalho. Uma vez estabilizada a temperatura, a mistura reacional foi adicionada, iniciando a reação de pós-Claus Modificado segundo as condições estabelecidas pelo planejamento de experimentos adotado (ver Item 4.5).

Durante algumas reações, vapor de água foi adicionado ao fluxo de reagentes a fim de reproduzir as condições industriais da reação, uma vez que a água formada durante o processo Claus não é removida antes da unidade de remoção de enxofre. A concentração de vapor, da ordem de 30%, em volume, foi fornecida através de um borbulhador de gás mantido a 85°C.

As análises dos gases produzidos e daqueles não convertidos na reação foram realizadas *on-line* utilizando um cromatógrafo a gás marca Varian Star 3400CX equipado com uma coluna empacotada Chromosorb102 de 1/8" de diâmetro e 12' de comprimento, um loop de 2mL e um detector de condutividade térmica (TCD). A opção pelo uso desta coluna foi devida ao seu bom desempenho na separação de O₂, H₂S, SO₂ e H₂O. As condições de trabalho do equipamento foram definidas: fluxo de gás de arraste 30mL/min; temperatura da coluna 60°C; temperatura do detector 120°C e temperatura do filamento 300°C.

4.5 Planejamento Experimental via Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta, ou RSM (*Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G. E. P. Box na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais; é muito útil na modelagem e análise de problemas nos quais a variável de resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis independentes.

O planejamento experimental é constituído por duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é normalmente feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Tendo concluída a modelagem e determinada a região de interesse, ou de máxima inclinação, é possível obter uma superfície de resposta na forma gráfica, que é definida como sendo a representação geométrica da variável resposta como uma função de um ou mais fatores quantitativos (Figura 4.5). Após o ajuste do modelo aos dados, pode-se estimar a sensibilidade da resposta aos fatores, além de determinar os níveis dos fatores nos quais a resposta é ótima.

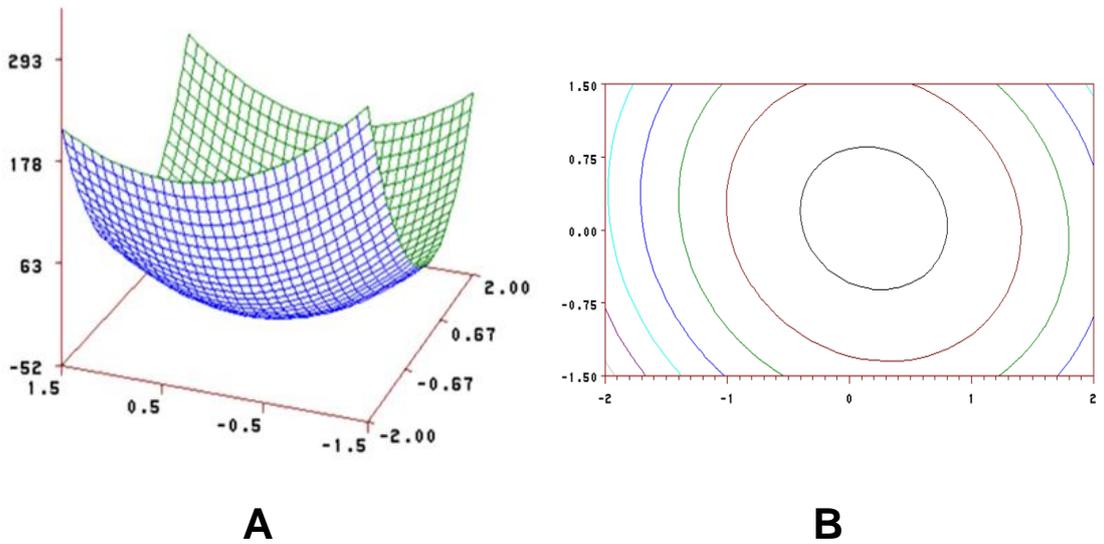


Figura 4.5: A: Superfície de Resposta. B. Gráfico de contornos, representação alternativa para a superfície de resposta; cada contorno corresponde a uma altura particular da superfície de resposta, em cada linha a resposta é constante.

Na metodologia de superfície de resposta o número de variáveis e o número de respostas não são restritos. A RSM pode ser aplicada a qualquer número de variáveis independentes e pode modelar simultaneamente várias respostas, Essa característica é importante em muitas situações práticas, sobretudo na indústria, onde vários critérios têm de ser satisfeitos ao mesmo tempo (BARROS NETO *et al.*, 1995).

Neste trabalho, realizamos uma primeira fase de testes utilizando a ferramenta planejamento de experimentos, testes estes que foram, portanto, denominados testes preliminares. Os fatores escolhidos para estudo foram: o teor de níquel impregnado no suporte catalítico e a razão das concentrações iniciais de O_2/H_2S . O planejamento estrela foi utilizado a partir do planejamento fatorial 2^3 (2 fatores e 3 níveis de estudo) somado a duas repetições no ponto central, totalizando, ao final, 10 reações (Figura 4.6) (Tabela 4.1).

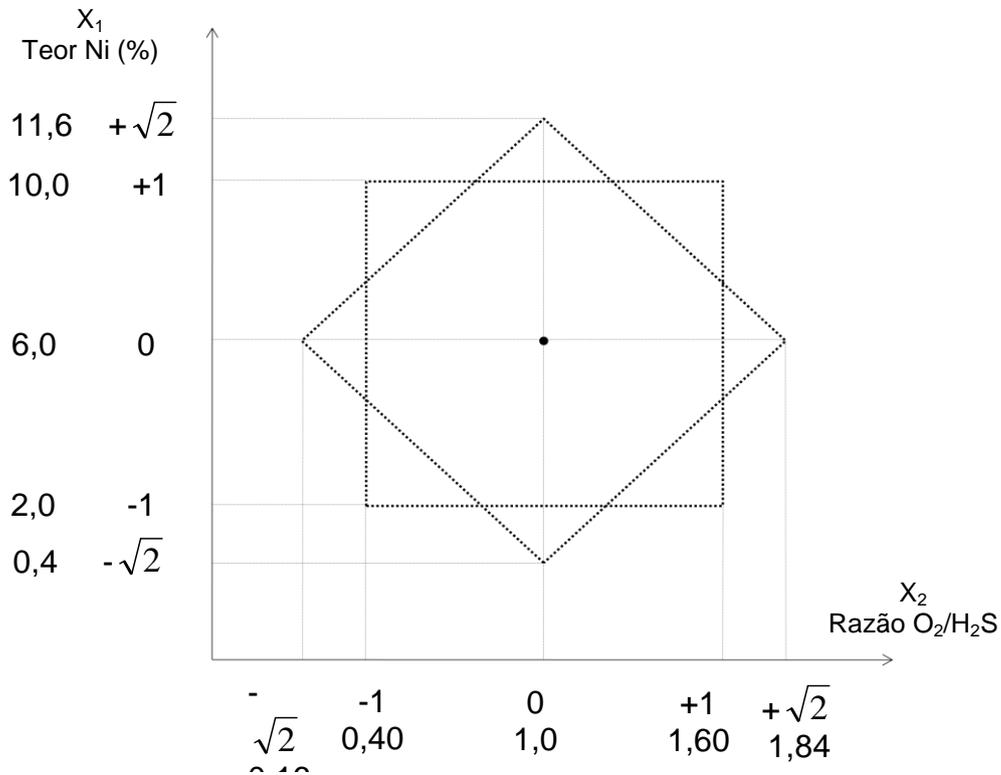


Figura 4.6: Esquema do planejamento em estrela da primeira fase de testes.

Tabela 4.1: Primeira fase de testes: Planejamento Experimental

Ensaio	X ₁ (Ni)	X ₂ (O ₂)	% Níquel	Razão O ₂ /H ₂ S	Concentrações (%)		
					H ₂ S	O ₂	He
1	-1	-1	2,0	0,40	0,175	0,070	99,755
2	+1	-1	10,0	0,40	0,175	0,070	99,755
3	-1	+1	2,0	1,60	0,175	0,280	99,545
4	+1	+1	10,0	1,60	0,175	0,280	99,545
5	0	0	6,0	1,00	0,175	0,175	99,650
6	0	0	6,0	1,00	0,175	0,175	99,650
7	$-\sqrt{2}$	0	0,4	1,00	0,175	0,175	99,650
8	0	$\sqrt{2}$	6,0	1,84	0,175	0,322	99,503
9	$\sqrt{2}$	0	11,6	1,00	0,175	0,175	99,650
10	0	$-\sqrt{2}$	6,0	0,16	0,175	0,028	99,797

Depois de realizados os ensaios e extraídos os resultados desta primeira fase de testes, conforme o planejamento previamente definido, outros oito testes complementares foram efetuados a partir dos parâmetros reacionais ajustados na condição ótima de trabalho; o objetivo foi estudar o comportamento desta reação em diferentes temperaturas, 60, 120 e 180°C e na presença e ausência de vapor d'água.

4.6 Técnicas de Caracterização

4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Seu princípio de funcionamento é baseado na análise de elétrons secundários ou elétrons retro-espalhados resultante do bombardeamento da amostra com auxílio de um canhão de elétrons. O feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra provoca uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem. Cada feixe derivado fornece um tipo de informação, que está relacionada com a topografia da superfície, contornos e tamanhos de grãos, contrastes entre elementos de diferentes números atômicos, regiões interfaciais, taxa de nucleação, etc. Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente na superfície da amostra. As imagens de MEV deste trabalho foram obtidas através de um microscópio Leica-Zeiss LEO 440. As amostras à base de NFC foram colocadas diretamente no equipamento, não necessitando qualquer tratamento superficial para incrementar a condutividade da mesma. As análises tiveram como principal objetivo o controle do recobrimento da superfície do

feltro de carbono pelas NFC e a visualização de partículas de enxofre depositadas sobre a superfície das nanofibras.

4.6.2 Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

A determinação da área específica e do volume poroso dos suportes, por adsorção reversível do nitrogênio a -196°C , foi realizada com o emprego de um aparelho volumétrico estático, da marca Coulter, modelo SA 3100.

Os suportes foram previamente secados a 200°C , durante 2h, sob vácuo dinâmico antes de cada medida. A adsorção de nitrogênio foi feita a -196°C e em diferentes pressões relativas, com a dessorção sendo realizada a temperatura ambiente. A partir das isotermas de adsorção, a área superficial específica e o volume de poros foram determinados pela teoria de B.E.T. e pelo método t-plot.

As informações obtidas por esta análise foram utilizadas principalmente para o controle do recobrimento da superfície das fibras de carbono constituintes do feltro pelas nanofibras de carbono.

4.6.3 Picnometria a Hélio

A picnometria é uma técnica usada para a determinação da densidade relativa de um sólido. As análises de densidade foram realizadas em um picnômetro multi-volume da marca Micromeritics, modelo 1305. O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão). O método é baseado na variação da pressão de gás na câmara de volume conhecido. Antes de iniciar a análise propriamente dita, as amostras foram secadas ao ar a 200°C durante 2h.

4.7 Tratamento dos Dados Experimentais

O cromatógrafo foi calibrado em função dos reagentes e produtos da reação, estabelecendo uma curva padrão de calibração para os componentes H₂S, O₂ e SO₂, relacionando a área do pico correspondente no cromatograma e a concentração real dos gases; assim, a cada injeção executada durante o período reacional, as concentrações dos reagentes e produtos na saída do reator puderam ser determinadas. De acordo com o balanço material, ainda foi possível determinar a conversão de H₂S, a seletividade em enxofre e em SO₂, e o rendimento global da reação.

Uma reação catalítica pode ser avaliada, em termos de balanço material, por sua conversão, seletividade e rendimento, a definir:

- **Conversão**

A conversão é a razão entre a quantidade de reagente transformado em outras espécies químicas ($Q_{ReagTransf}$) (ou a quantidade inicial diminuída da quantidade final/sobressalente de reagente) e a quantidade inicial do reagente ($Q_{ReagInicial}$), ou seja:

$$Conversão = \frac{Q_{Reag\ Transf}}{Q_{Reag\ Inicial}}$$

- **Seletividade**

A seletividade de uma espécie química p é definida como a razão entre a quantidade formada desta espécie (Q_p) e a quantidade de reagente transformado ($Q_{ReagTransf}$), assim:

$$Seletividade_p = \frac{Q_p}{Q_{Reag\ Transf}}$$

- Rendimento

O rendimento de uma reação em espécie p é definido como a razão entre a quantidade formada desta espécie (Q_p) e a quantidade inicial do reagente ($Q_{ReagInicial}$). Pode ser obtido, simplesmente, pelo produto da conversão pela seletividade, portanto:

$$Rendimento_p = \frac{Q_p}{Q_{Reag\ Inicial}} = Conversão * Seletividade_p$$

No caso de produtos no estado sólido como o enxofre, pode-se expressar a quantidade formada/depositada fazendo-se uma diferença entre a massa inicial e final do catalisador, ou seja, relacionando a massa do produto com a massa de catalisador temos a porcentagem de enxofre depositado.

$$\% \text{ Enxofre} = \frac{M_{\text{Catalisador Final}} - M_{\text{Catalisador Inicial}}}{M_{\text{Catalisador Inicial}}} \times 100 = \frac{M_{\text{Enxofre Depositada}}}{M_{\text{Catalisador Inicial}}} \times 100$$

4.7.1 Velocidade Espacial Horária

A velocidade espacial horária (WHSV) foi uma das variáveis estudadas neste trabalho e seu cálculo considera a vazão dos gases reagentes e o volume do catalisador:

$$WHSV = \frac{V}{V_{\text{cat}}} \times 60$$

Onde: WHSV: Velocidade Espacial Horária, h^{-1}

V: Vazão total dos gases, cm^3/min

V_{cat} : Volume do Catalisador, cm^3

O volume do catalisador (V_{cat}) foi determinado por medida de picnometria de He como mencionado no item 4.6.3.

4.7.2 Tempo de Contato

O Tempo de Contato (t_c) foi calculado a partir da velocidade espacial:

$$t_c = \frac{1}{\text{WHSV}} \times 3600$$

Onde: t_c : Tempo de Contato, s

WHSV: Velocidade Espacial Horária, h^{-1}

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

A reação de pós-Claus Modificado deve ser realizada em condições otimizadas, visando obter a máxima conversão do H_2S em enxofre elementar e a mínima formação de gases sulfurados, como SO_x . Problemas de desativação acelerada do catalisador são comuns nesta reação, pois esta ocorre nos sítios ativos localizados sobre o suporte, os quais são freqüentemente recobertos pelo enxofre sólido formado durante o processo. Com isso, a vida útil do catalisador é fortemente influenciada pelo mecanismo de escoamento do enxofre acumulado durante a reação, sendo este governado por vários parâmetros de reação tais como temperatura, presença de água e características estruturais do catalisador.

Neste capítulo, são apresentados os resultados de um estudo detalhado dos diferentes parâmetros de reação, tais como composição da alimentação dos gases, quantidade de metal impregnado, temperatura, presença de água, e suas influências sobre a conversão de sulfeto de hidrogênio e a seletividade em enxofre elementar. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo carregado com catalisadores de níquel suportados em nanofibras de carbono na forma macroscópica.

5.2 Caracterização das NFC's e dos Catalisadores Ni/NFC

Os suportes e catalisadores utilizados neste trabalho foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Análise de Superfície Específica pelo método BET e por picnometria de hélio, a fim de se obter informações acerca da morfologia do suporte e da densidade relativa e área específica do catalisador.

5.2.1 Resultados de MEV

As análises por MEV tiveram como objetivo verificar a morfologia do suporte e do catalisador à base de nanofibras de carbono. A Figura 5.1A mostra a imagem de fibras “in natura” do feltro de carbono precursor, onde podem ser observadas as microfibras nuas, ou seja, sem as nanofibras crescidas sobre o material. Já a Figura 5.1B representa a imagem da fibra de carbono após a reação de crescimento de nanofibras de carbono, na qual se observa a eficiência da reação pela total cobertura da fibra por nanofilamentos.

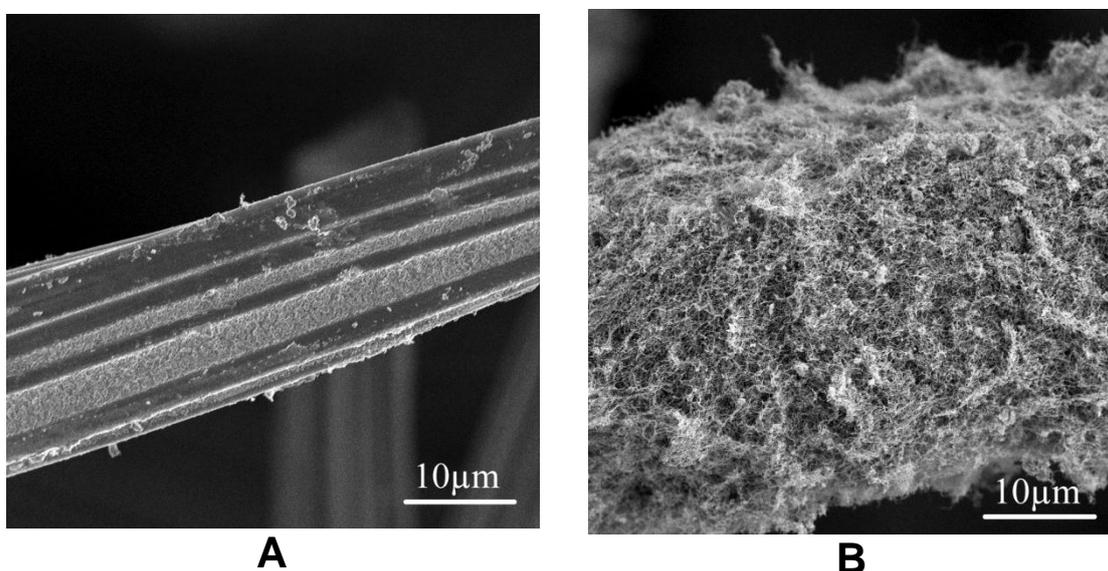


Figura 5.1: Imagens obtidas por MEV. A: Fibra de carbono nua (“in natura”). B: Fibra de Carbono totalmente recoberta por nanofibras de carbono após síntese de 2h sob fluxo de mistura de Hidrogênio e Etano.

Na Figura 5.1A é possível observar as microfibras de grafite nuas, cuja superfície apresenta seção reta irregular, não cilíndrica, e composta de vales, onde as partículas de níquel são preferencialmente depositadas (regiões de menor energia potencial) para o crescimento de nanofibras de carbono. O diâmetro médio destas fibras é de, aproximadamente, 15 μm . O feltro de carbono utilizado como precursor do suporte catalítico apresenta uma superfície específica de aproximadamente 1 m^2/g .

A Figura 5.1B apresenta uma micrografia de um compósito de nanofibras de carbono sintetizada por CVD sobre um hospedeiro macroscópico de feltro de carbono; observa-se que as fibras do feltro que, antes do crescimento, apresentavam uma superfície nua, após 2h sob a mistura reacional ($H_2 + C_2H_6$), já se apresentavam completamente recobertas por uma densa rede de nanofibras de carbono, com uma maior resistência mecânica e área superficial aumentada para até $80m^2/g$.

Como dito anteriormente, o níquel se deposita preferencialmente nos vales da microfibras de carbono pelo fato destas regiões apresentarem menor energia potencial (Figura 5.2). Este fato implica numa má dispersão do metal ao longo da fibra, o que fatalmente influenciaria negativamente no rendimento da reação de síntese de NFC's. No entanto, o rendimento em nanofibras de carbono apresentado é muito elevado, da ordem de 100% em relação ao peso inicial do precursor; isto pode ser explicado por um mecanismo de crescimento de re-exposição de metal do tipo *Octopus* proposto pelo grupo francês liderado por Ledoux (PHAM-HUU *et al.*, 2006).

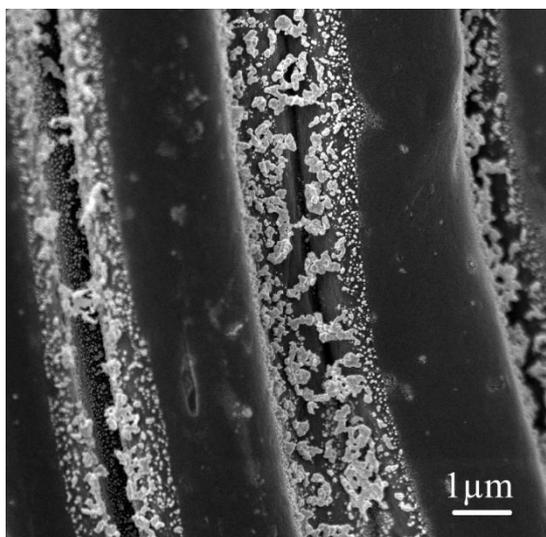


Figura 5.2: Imagem obtida por MEV de um feltro de carbono impregnado com 2% de níquel. Nota-se acúmulo de metal nos vales da fibra.

5.2.2 Resultados de B.E.T.

Esta análise permite controlar o recobrimento da superfície das fibras de carbono constituintes do feltro pelas nanofibras de carbono; além disto, permite observar se há um aumento significativo no tamanho das partículas metálicas depositadas sobre o suporte catalítico. A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos através desta técnica para amostras de NFC puras e impregnadas com 5, 10 e 15% (p/p) de níquel.

Tabela 5.1: Resultados de área específica obtidos através de B.E.T.

Amostra	Área Específica (m ² /g)
Feltro	1,0 ± 0,1
NFC	81,0 ± 5,0
NFC + 5%Ni	78,5 ± 5,0
NFC + 10%Ni	76,0 ± 5,0
NFC + 15%Ni	82,0 ± 5,0

Observando os resultados apresentados na Tabela 5.1, nota-se que o aumento da área específica do precursor com o recobrimento do feltro por nanofibras de carbono é de cerca de 80 vezes, o que representa um aumento significativo na área disponível para a ancoragem da fase ativa. Além disto, ao compararmos as áreas específicas das nanofibras de carbono, impregnadas com diferentes quantidades de níquel, notamos que esta não sofre grande variação, considerando o desvio padrão do equipamento utilizado que é de ± 5 . Estes resultados indicam que, mesmo com a adição de até 15% (p/p) de metal sobre as fibras, não há variação da área específica. O fato pode ser associado à elevada área específica do material, o qual não possui poros, mas espaços vazios interconectados, o que permite a dispersão do níquel sem comprometer a área específica do suporte.

A Figura 5.3 apresenta uma curva típica de isoterma de adsorção dos suportes catalíticos à base de nanofibras de carbono. Esta figura mostra que o nitrogênio foi significativamente adsorvido a baixas pressões relativas ($< 0,2 P/P_0$), implicando em uma estrutura contendo microvazios (isoterma do tipo I), provavelmente causada pelas cavidades internas e interplanares das nanofibras de carbono.

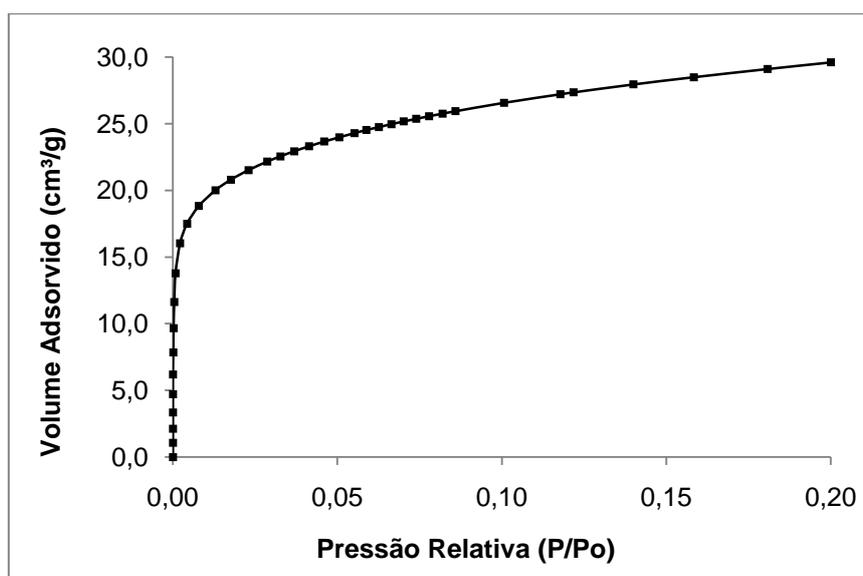


Figura 5.3: Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono.

5.2.3 Resultados de Picnometria a Hélio

A picnometria a hélio tem como objetivo determinar a densidade relativa de um sólido (d_{Relativa}). Neste trabalho, como o teor de metal impregnado nas NFC's foi variado entre 0,4 e 15% (p/p), estas medidas forneceram informações importantes no que tange à influência desta variação na densidade do material e, conseqüentemente, na velocidade espacial horária da reação (WHSV). A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos através desta técnica para amostras de NFC puras e impregnadas com 5 e 10% de níquel.

Tabela 5.2: Resultados de d_{Relativa} obtidos através de Picnometria a Hélio

Amostra	d_{Relativa} (g/cm³)
NFC	1,008
NFC + 5%Ni	1,025
NFC + 10%Ni	1,044
Média	1,026

Analisando os dados da Tabela 5.2, observa-se que para teores de níquel entre 0 e 10% (p/p), a variação na densidade relativa do material é quase nula. Desta forma, como nos testes preliminares o teor máximo de níquel impregnado nas NFC's é 11,6% (p/p), faixa em que não há variação significativa da densidade relativa do material, pode-se excluir, nestes testes, qualquer possibilidade da influência deste parâmetro nas variáveis de resposta estudadas. Para os cálculos de WHSV foi, portanto, considerado o valor médio de $d_{\text{Relativa}}=1,026\text{g/cm}^3$.

No entanto, nos estudo das variáveis individuais, o teor de níquel impregnado nas NFC's foi de 15% (p/p). Neste caso, para os cálculos de WHSV foi considerado um valor de $d_{\text{Relativa}}=1,280\text{g/cm}^3$.

5.3 Ensaios Preliminares: Planejamento de Experimentos

Nestes ensaios teve-se como objetivo determinar uma faixa ideal de trabalho em função de dois fatores estudados em conjunto: teor de metal impregnado no suporte catalítico e composição gasosa de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$. As variáveis de resposta abordadas foram: tempo para o início da desativação do catalisador, ou seja, tempo de conversão 100% (t_{100}) e conversão no patamar (x_{pat}).

Nesta fase de testes catalíticos foi elaborada uma seqüência de dez reações de acordo com o planejamento experimental proposto na Tabela 4.1; neste caso os parâmetros: teor de metal no suporte (Var 1) e composição gasosa

O₂/H₂S (Var 2) foram avaliados em conjunto. O fluxo total de gases foi mantido em 40mL/min, sendo o fluxo de H₂S fixado em 14mL/min (concentração de 1750ppm) e o restante completado com oxigênio e hélio, segundo a composição de alimentação estabelecida pelo planejamento. A velocidade espacial foi de, aproximadamente, 700h⁻¹ e o tempo de contato de, aproximadamente, 5 segundos. Os resultados obtidos nos testes também se encontram resumidos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Condições experimentais adotadas para o planejamento e suas respectivas respostas.

Exp.	Var 1	Var 2	% Ni	O ₂ /H ₂ S	Respostas	
					t ₁₀₀ (min)	x _{pat} (%)
CM-01	-1	-1	2,0	0,40	30	34,5
CM-02	+1	-1	10,0	0,40	300	55,0
CM-03	-1	+1	2,0	1,60	10	60,5
CM-04	+1	+1	10,0	1,60	270	45,0
CM-05	0	0	6,0	1,00	300	39,0
CM-06	0	0	6,0	1,00	310	41,0
CM-07	$-\sqrt{2}$	0	0,4	1,00	10	58,0
CM-08	0	$\sqrt{2}$	6,0	1,84	320	53,5
CM-09	$\sqrt{2}$	0	11,6	1,00	390	64,0
CM-10	0	$-\sqrt{2}$	6,0	0,16	60	51,0

A partir deste modelo, as influências das variáveis nestas condições de reação foram representadas pela superfície de resposta apresentada na figura a seguir. As respostas são indicadas sobre o eixo z em função das variáveis independentes indicadas nos eixos x e y.

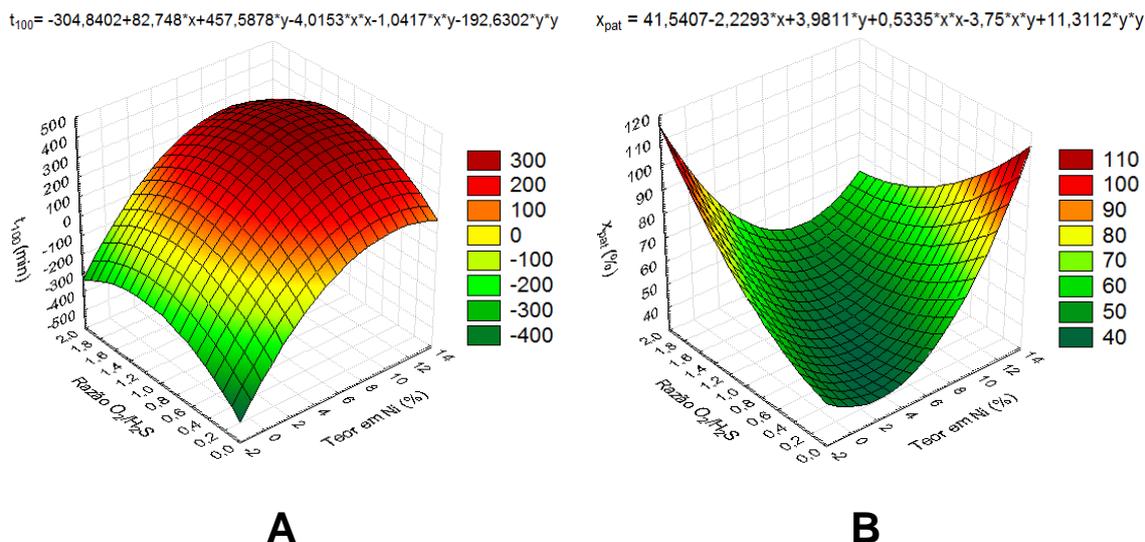


Figura 5.4: Superfície de resposta para as variáveis de resposta estudadas: A: tempo para início da desativação do catalisador (t_{100}) e B: conversão no patamar (x_{pat}).

Segundo o modelo de gráfico de contornos (Figura 5.4A), a atividade da reação, ou seja, a conversão de H_2S é aumentada quando se eleva o teor de metal impregnado no suporte catalítico. Em relação à razão O_2/H_2S , uma gama de valores intermediários, de 0,8 a 1,5, parece sustentar a melhor condição de reação. De fato, as reações que apresentaram as maiores conversões de H_2S foram CM-08 e CM-09, realizadas com 6,0 e 11,6%Ni e razões O_2/H_2S de 1,84 e 1,0, respectivamente.

Já na Figura 5.4B, em que a conversão no patamar (x_{pat}) foi a variável de resposta estudada, foram identificadas duas regiões “ótimas” de trabalho: (i) teores de níquel muito baixos ou nulo *versus* altas razões de O_2/H_2S e (ii) elevados teores de níquel *versus* baixíssimas razões de O_2/H_2S . Contudo, a primeira condição apresentada (i) não é fisicamente possível para uma reação catalítica em ausência do catalisador, e a segunda (ii) é reflexo de uma reação conduzida a uma velocidade muito baixa devido à quantidade limitada de reagentes, o que tem como consequência pouca quantidade de enxofre formado e, portanto, não sendo interessante para os objetivos deste trabalho.

Além disto, observando o formato das curvas, constata-se que a variação da razão O_2/H_2S pouco influencia nos resultados obtidos, o que permite supor que para razões superiores à estequiométrica, a ordem parcial da reação em relação ao reagente O_2 é zero. A inclinação das curvas centrais é única e exclusivamente devida à variação do teor de níquel. Desta forma, iremos desconsiderar esta variável de resposta (x_{pat}) como objeto deste estudo.

Na Tabela 5.3, observando as reações CM-05 e CM-06 e suas respectivas respostas, t_{100} e x_{pat} , podemos verificar a reprodutibilidade nos testes catalíticos, já que ambas foram efetuadas nas mesmas condições. Paralelamente, nesta mesma tabela, ao observarmos os pares de testes CM-05 e CM-08, CM-02 e CM-04, CM-01 e CM-03, constata-se que, para razões O_2/H_2S iguais ou superiores a 0,4, a proporção de O_2 em nada influencia no t_{100} . O mesmo não ocorre ao compararmos os testes CM-05 e CM-10, em que, neste último, utilizou-se uma razão O_2/H_2S de apenas 0,16, abaixo da razão estequiométrica, levando a um resultado de t_{100} extremamente curto, cinco vezes menor. Pelos resultados obtidos é possível concluir que a utilização de razões O_2/H_2S inferiores a 0,4 levam a resultados de t_{100} relativamente curtos, mesmo em presença de altos teores de níquel. Este último resultado sugere que a quantidade de oxigênio no meio reacional, por ser tão baixa, faz com que o H_2S se apresente como um excesso, mesmo ainda havendo sítios ativos disponíveis para a reação. Como forma de confirmar estas constatações e melhor analisar a influência do parâmetro O_2/H_2S nesta reação, este parâmetro será estudado individualmente em uma segunda fase de testes, complementares.

Apesar da qualidade dos resultados apresentados na Tabela 5.3, não é possível desconsiderar a possibilidade de diferentes temperaturas no leito catalítico, causadas pela alta exotermicidade da reação, como já sugerido pela literatura (STEIJNS *et al.*, 1976), no caso de altos níveis de conversão e de concentração de metal. No entanto, a simples observação dos resultados dos

testes CM-02 e CM-04, leva à conclusão de que tais diferenças de temperatura não foram significativas neste trabalho.

Assim como constatado por Bineesh et al. em catalisadores de V/Zr-PILC, observamos, neste trabalho que, para teores de níquel entre 6 e 11,6% não há grande diferença de t_{100} , o que indica que as partículas de metal crescem muito entre estes dois teores, com pequeno aumento do número de sítios ativos, o que não parece ocorrer entre 2 e 6% (BINEESH *et al.*, 2009).

Através dos resultados mostrados na Tabela 5.3 podemos observar que os testes com maior teor de níquel tendem a manterem-se por mais tempo com 100% de conversão de H_2S , exemplo das reações CM-02 e CM-09. Bineesh et al. observaram um fenômeno semelhante testando, nesta mesma reação, catalisadores do tipo V/Zr-PILC impregnados com diferentes teores de vanádio. Nesse caso, não foi observada conversão de 100% em nenhum dos testes, todavia o aumento do teor de metal impregnado influenciou no aumento da conversão em regime permanente da reação que, com 2% de metal, atingiu cerca de 75% e, com 6%, cerca de 89%. Os mesmos pesquisadores também observaram que uma porcentagem exagerada de metal passa a não ser benéfica e citam, para 14% de metal, uma conversão de somente 80%. Isto se deve ao fato de que uma quantidade crescente de metal gera uma cobertura mais uniforme no suporte, além de proporcionar maior formação da fase ativa e, portanto, um maior número de sítios catalíticos. Porém quando a porcentagem metálica é demasiadamente alta, a dispersão metálica diminui, havendo formação de partículas muito grandes do metal, reduzindo, conseqüentemente, a superfície ativa para a reação catalítica (BINEESH *et al.*, 2009).

Neste trabalho, não foi observada em nenhum dos testes presença de SO_2 ; sendo assim, assumimos como 100% a seletividade em enxofre.

Ainda de acordo com a Figura 5.4A, observa-se que a região em que se obtém maior tempo de conversão 100% de H₂S em enxofre elementar está localizada na parte alta do relevo (vermelho); este domínio corresponde a um elevado teor metálico, na faixa de 8-12% (p/p), e uma relação gasosa amena, menos influente, na faixa entre 0,8 e 1,5. Portanto, a fim de garantirmos quantidade suficiente de níquel e de oxigênio, utilizaremos estes dados como base para a segunda fase de testes catalíticos.

5.4 Estudo de variáveis individuais

Na segunda fase de testes catalíticos, o objetivo dos testes experimentais foi estudar o comportamento individual de três variáveis supostamente importantes para a reação: composição de alimentação dos gases, temperatura de reação e adição de água ao meio reacional. A partir dos resultados obtidos será possível avaliar o grau de influência destas variáveis na reação e prever as melhores condições de trabalho, dado um interesse final específico. As respostas abordadas foram o tempo para o início da desativação do catalisador t_{100} , a conversão atingida no patamar x_{pat} e o carregamento de enxofre depositado sobre o leito catalítico.

Nestes testes, o fluxo total de gases foi aumentado de 40mL/min para 70mL/min de maneira que se tornasse possível variar a razão O₂/H₂S, uma vez que este parâmetro é um dos objetos de estudo deste segundo grupo de ensaios. Assim, a velocidade espacial passou a ser de, aproximadamente, 1500h⁻¹ e o tempo de contato de, aproximadamente, 2,3s. O teor de metal foi fixado em 15% a fim de garantir um número elevado de sítios ativos.

5.4.1 Influência da composição de alimentação dos gases

Nesta nova série, de três reações, estudou-se a influência da composição da mistura dos reagentes na reação de oxidação direta de H₂S em enxofre elementar, mais precisamente, a influência do aumento da concentração de oxigênio, uma vez que a concentração de H₂S foi mantida constante em 1000ppm e a de oxigênio variada entre 2000 e 4000ppm. A combinação dos parâmetros empregados e os resultados obtidos nos testes encontram-se resumidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Condições experimentais adotadas e as respectivas respostas, utilizando 15%Ni (p/p).

Exp.	O ₂ /H ₂ S	Temp. (°C)	Adição Água	Respostas	
				t ₁₀₀ (min)	x _{pat} (%)
CM-11	2	60	Não	480	21
CM-12	3	60	Não	510	19
CM-13	4	60	Não	510	18

Observando-se os dados apresentados na Tabela 5.4, nota-se que a variação de desempenho das reações, mesmo estas estando sob composições de alimentação diferentes, é mínima. Não foram encontrados na literatura estudos que abrangessem este tipo de comparação, nas condições experimentais adotadas neste trabalho. Com referência a estes dados por nós obtidos, os quais nos parecem ser conclusivos, acreditamos que o aumento na quantidade de oxigênio acima da proporção estequiométrica (O₂/H₂S=0,5) não é responsável por uma alteração do tempo de conversão 100%, ou t₁₀₀, ou mesmo por um acréscimo ou decréscimo de conversão quando a reação alcança seu estado estacionário. Desta forma, pode-se supor que a ordem parcial relativa ao oxigênio, quando este está acima da composição estequiométrica, seja igual a zero, o que não conflita com as conclusões obtidas por Steijns et al. (STEIJNS *et al.*, 1976).

Objetivando verificar visualmente as afirmações anteriores, construiu-se um gráfico (Figura 5.5) a partir dos dados obtidos na Tabela 5.4, o qual permite uma comparação da atividade catalítica neste grupo de reações, em que foram conduzidos três testes sob diferentes valores da composição gasosa O_2/H_2S .

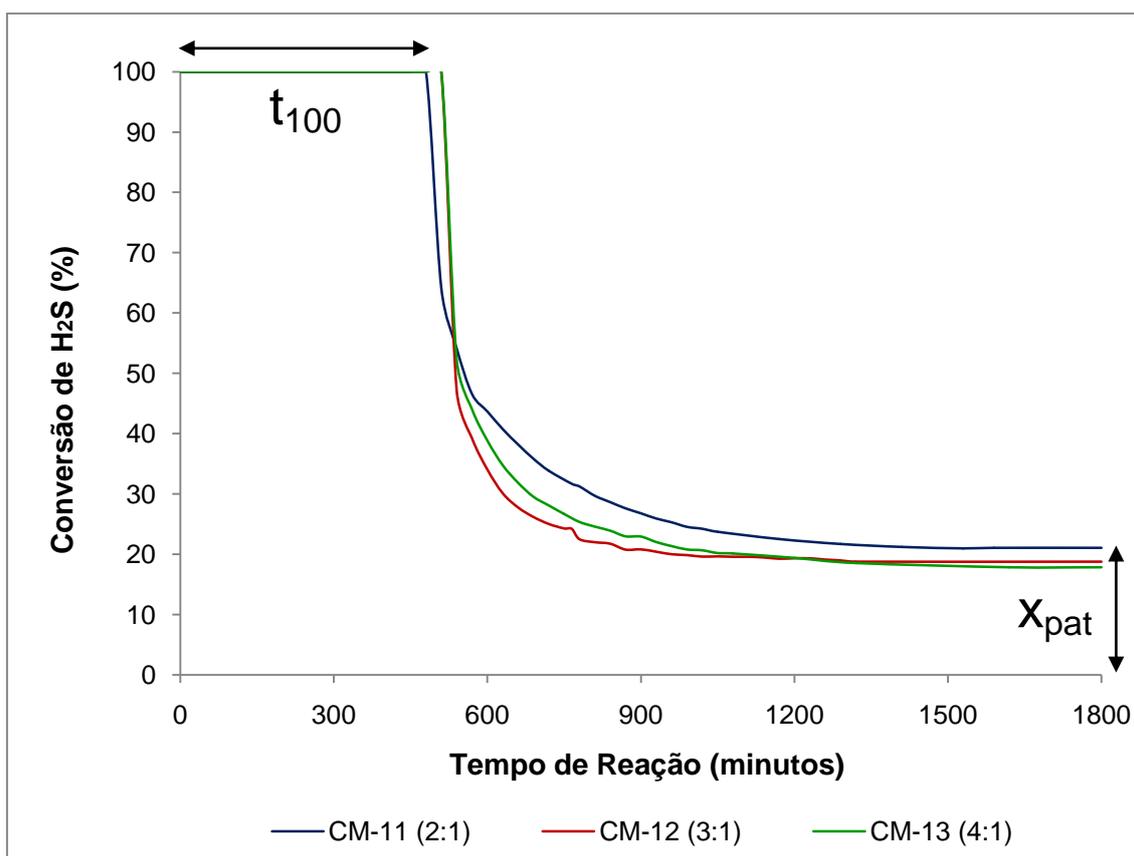


Figura 5.5: Gráfico com os resultados obtidos nos testes em que se variou a razão estequiométrica (O_2/H_2S).

Como forma de avaliar o carregamento de enxofre nos catalisadores, sob influência das três diferentes composições estequiométricas, estes foram pesados antes e após as reações, que tiveram duração de 30h. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Quantidade de enxofre depositada sobre o catalisador a 60°C, utilizando 15%Ni (p/p).

Exp.	Razão O ₂ /H ₂ S	Massa do Leito Catalítico (g)			Carga %
		Antes	Depois	Saldo	
CM-11	2	3,8179	3,8314	0,0135	0,35
CM-12	3	3,9348	3,9537	0,0189	0,48
CM-13	4	3,5846	3,6004	0,0158	0,44

Novamente, observa-se pouca diferença entre as quantidades de enxofre depositadas no leito catalítico, comprovando as afirmações anteriores de que o aumento da quantidade de oxigênio na mistura gasosa, em proporções acima da estequiométrica, não interfere no tempo de conversão 100%, na conversão no estado estacionário, bem como no carregamento de enxofre no leito catalítico.

O grupo de Steijns, trabalhando entre 100-200°C, observou que a influência do aumento de oxigênio no meio reacional está na diminuição da seletividade em enxofre elementar (STEIJNS *et al.*, 1976). Wu et al. estudaram a influência da razão O₂/H₂S no comportamento catalítico do carvão ativado nesta reação, a 150°C, e observaram que um aumento desta razão reduz a seletividade em enxofre elementar a aproximadamente 0%, com 15h de reação, em razões estequiométricas superiores a 3 (WU *et al.*, 2005b). Yasyerli et al. também estudaram este efeito em óxidos mistos a 300°C e observaram que, após aproximadamente 100min de reação, a seletividade para o SO_x era de 100% para razões gasosas acima de 3 (YASYERLI *et al.*, 2004); este grupo, mais tarde, relatou o mesmo fenômeno em catalisadores mistos de Ce-V (YASYERLI *et al.*, 2006). Anteriormente, o grupo de Chun já apontava que uma razão O₂/H₂S de 2 empregando TiO₂/SiO₂ e uma razão de 4 sobre TiO₂, em uma temperatura de 250°C foi suficiente para que se atingisse 0% de seletividade em enxofre (CHUN *et al.*, 1998). O grupo de Ledoux também observou, a 240°C, uma diminuição na seletividade em enxofre com o aumento

da razão O_2/H_2S na reação, porém, em catalisadores 5%Fe/SiC, o efeito de super oxidação se mostrou menos presente e, mesmo para uma razão de 12,5, os pesquisadores ainda observaram 85% de seletividade em enxofre elementar (KELLER *et al.*, 2001). Todos estes resultados confirmam que o SO_x , dos quais a maior ocorrência sendo o SO_2 , é produzido principalmente a temperaturas $\geq 150^\circ C$, proveniente da super oxidação do H_2S e da oxidação do enxofre elementar formado. Neste caso, o excesso de oxigênio desvia a rota preferencial (formação de S^0) para uma rota paralela competitiva (formação de SO_2), ou mesmo, facilita uma etapa seqüencial para a reação (formação de SO_2 a partir de S^0). Em outras palavras, a temperaturas elevadas ($\geq 150^\circ C$), a reação de oxidação direta do H_2S em enxofre elementar compete com a reação de super oxidação do H_2S e ainda dá seqüência à oxidação do enxofre elementar formado, conforme Figura 5.6 (STEIJNS *et al.*, 1976; PARK *et al.*, 1998; CHUN *et al.*, 1998; YASYERLI *et al.*, 2004).

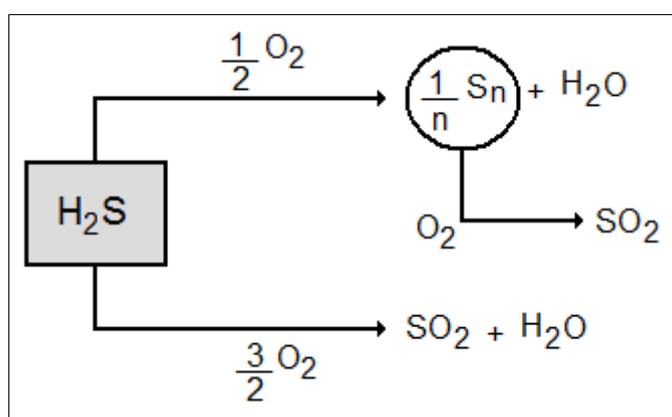


Figura 5.6: Esquema das rotas reacionais que podem ocorrer nos casos de razões O_2/H_2S elevadas ($\geq 0,5$) na mistura reacional.

Neste trabalho, em nenhum dos testes foi possível detectar quantitativamente a formação de SO_2 . Não foram encontradas na literatura referências à formação de SO_2 sob temperaturas amenas, em torno de $60^\circ C$, como utilizada neste trabalho. Isto acontece, pois, a $60^\circ C$, a energia do sistema não é suficiente

para romper a barreira termodinâmica das energias de ativação necessárias para que as reações paralela ou subsequente ocorram.

Segundo Wu et. al., razões O_2/H_2S entre 0,5 e 1 já seriam suficientes para a completa conversão de H_2S . No entanto, os autores relatam que baixas razões não são suficientes para evitar a formação de COS, levando-os a fixarem tal razão em 2:1 para os experimentos realizados por eles (WU et al., 2005b). Seguindo esta sugestão, para os testes subsequentes, em que serão avaliadas as influências da temperatura da reação e da adição de vapor d'água na mistura reacional, utilizaremos também a razão O_2/H_2S igual a 2.

5.4.2 Influência da temperatura de reação e da adição de vapor de água ao meio reacional

Nesta série de reações, estudou-se a influência do aumento da temperatura nas variáveis de resposta estudadas. As temperaturas dos testes foram propositalmente selecionadas de maneira a conduzir a reação a uma baixa temperatura, 60°C, a uma temperatura mediana (entre a temperatura de ebulição da água e a temperatura de orvalho do enxofre), 120°C, e a uma alta temperatura, 180°C (temperatura de orvalho do enxofre).

Devido ao fato da água ser também um produto da reação em questão, é inevitável ao se discutir a influência da temperatura, investigar o papel relevante da água, que exerce comportamento diferenciado em função do estado físico em que se encontra; a 60°C, líquida e, a partir de, aproximadamente, 100°C, gasosa. Para tal, repetiram-se as mesmas condições empregadas nos testes anteriores, porém introduzindo-se ao fluxo de reagentes, vapor d'água. De posse das respostas, foi possível analisar os valores de t_{100} , da conversão no estado estacionário x_{pat} e a quantidade de enxofre depositada sobre o catalisador.

As combinações dos parâmetros empregados nos testes realizados, bem como os resultados obtidos, encontram-se resumidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Condições Experimentais adotadas e as respectivas respostas, utilizando 15%Ni (p/p) e razão O₂/H₂S igual a 2.

Exp.	Temp. (°C)	Adição Água	Respostas	
			t ₁₀₀ (min)	x _{pat} (%)
CM-11	60	Não	480	21
CM-14	120	Não	390	29
CM-15	180	Não	700	70,5
CM-16	60	Sim	>1800	100
CM-17	120	Sim	>1800	100

Na Figura 5.7 estão representados graficamente os resultados obtidos nos testes. Observa-se que as reações com adição inicial de vapor d'água (CM-16, e CM-17) não estão representadas no gráfico; estas, por se manterem com conversão máxima durante as 30h de reação, apresentam t₁₀₀>1800min e x_{pat}=100%, e conferem curvas de conversão fixas em 100%, não sendo, portanto, necessário exibi-las no gráfico.

Analisando as curvas de conversão obtidas, nota-se que um aumento da temperatura de 60°C para 180°C provoca um aumento do tempo de conversão 100%, t₁₀₀, e também um aumento da conversão no patamar, x_{pat}, quando a reação alcança seu estado estacionário. Porém, para a temperatura de 120°C, esta tendência não é verificada e, mesmo esta reação estando a uma temperatura mediana, a mesma apresenta seu início de desativação num menor tempo. Em relação à conversão mínima, o resultado desta reação (120°C) ficou muito próximo àquele obtido na reação conduzida a 60°C. Estes resultados evidenciam o papel fundamental da água nesta reação.

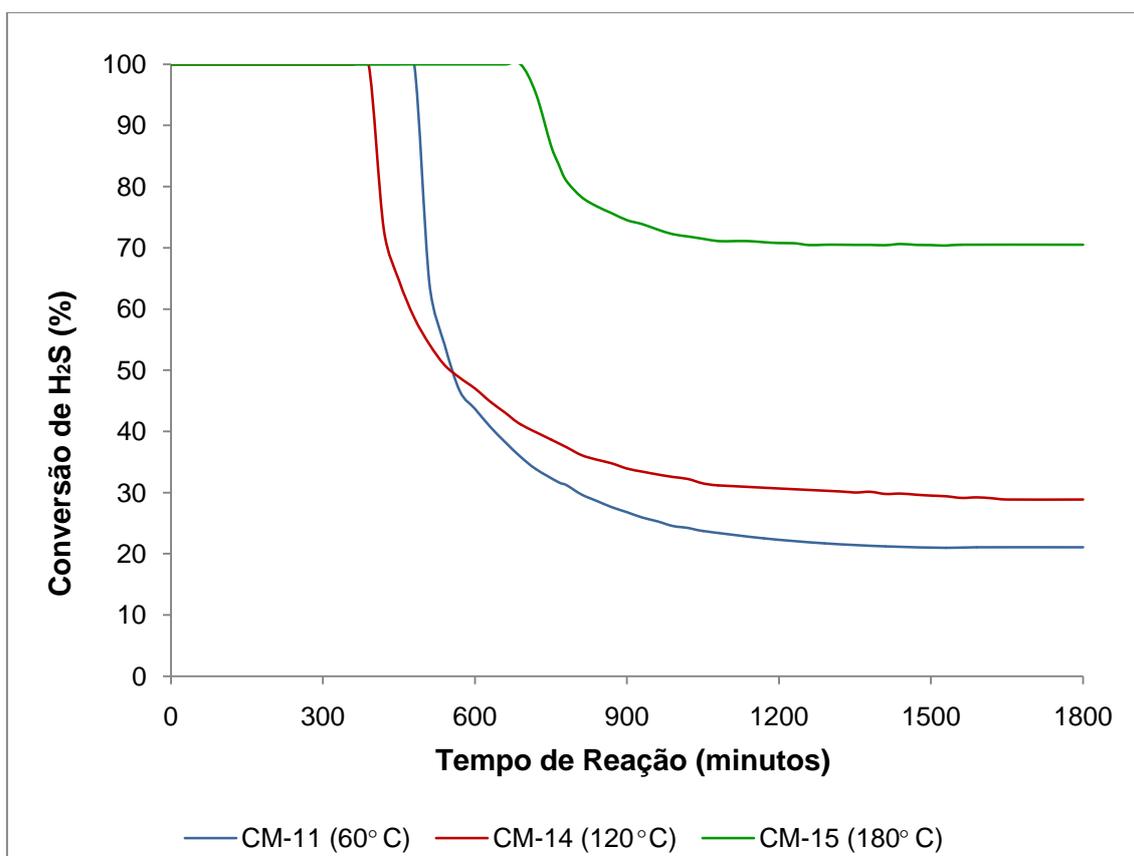


Figura 5.7: Gráfico com os resultados obtidos nos testes em que se variou a temperatura de reação.

Primavera et al. estudaram particularmente o efeito da adição de água nesta reação, operada sobre carvão ativo e em baixas temperaturas (entre 25-70°C). O grupo observou que a quantidade de enxofre que pode ser armazenada no catalisador durante a reação é positivamente influenciada pela presença de água. Sob baixas umidades, o grupo verificou uma desativação acelerada do catalisador, enquanto que sob umidade acentuada foi detectado um prolongamento da sua vida útil e, conseqüentemente, um aumento no carregamento de enxofre elementar (PRIMAVERA *et al.*, 1998). O grupo de Ledoux também observou o mesmo comportamento em testes feitos sobre NiS₂/SiC, entre temperaturas de 40-60°C (KELLER *et al.*, 2002). Ambos os grupos de autores associaram este melhor desempenho do catalisador em presença de água a um papel transportador que esta pode exercer, ou seja, o

filme de água carrega o enxofre gerado pelas partículas da fase ativa para outros sítios do material, permitindo que os sítios ativos permaneçam disponíveis. Este movimento mecânico, conseqüentemente, retarda o processo de desativação do catalisador e, por isto, uma maior conversão poderia ser observada. Outros autores, em trabalhos mais antigos, sugerem que os gases O_2 e H_2S se dissolvem no filme de água e, portanto, a reação catalítica ocorreria mais rapidamente na fase aquosa em relação ao catalisador seco (KLEIN *et al.*, 1984; COSKUN *et al.*, 1980). Bineesh *et al.* observaram que o efeito da água pode ser positivo ou negativo dependendo da concentração desta; para catalisadores de V/Zr-PILC, 6% (v/v) de água é o valor ideal para que a reação alcance sua conversão máxima. O grupo explica que quantidades muito elevadas de água podem levar a uma competição entre esta e o H_2S pelo sítio ativo do catalisador; além disto, a reação de Claus reversa pode ser promovida com o excesso de água (BINEESH *et al.*, 2009). Há autores, porém, que observaram um efeito negativo da água. Park *et al.*, utilizando catalisadores V_2O_5/SiO_2 e Fe_2O_3/SiO_2 , identificaram que a água age como um veneno catalítico nesta reação (PARK *et al.*, 1998).

Neste trabalho, uma característica peculiar das nanofibras de carbono, a hidrofobicidade, confirma as sugestões feitas pelos grupos de Primavera e Ledoux; neste caso, a água adicionada ao fluxo gasoso, ao penetrar o material, é forçada a deixá-lo, realizando um movimento reverso, no qual as partículas de enxofre formadas são carregadas pelo filme aquoso até a superfície externa do catalisador. Este comportamento explica perfeitamente porque, em presença de água, uma mesma reação a $60^\circ C$, realizada a seco, pode ter sua conversão no patamar aumentada de 21% para 100% durante um mesmo tempo de reação (CM-11 e CM-16).

O papel transportador da água pode ser ainda mais evidenciado ao observarmos as reações a seco efetuadas a 60, 120 e $180^\circ C$ (Figura 5.7); neste caso, um aumento da temperatura elevaria a reatividade e,

conseqüentemente, a conversão das reações em relação àquelas transcorridas a menor temperatura. Porém, isto não foi observado para a reação a 120°C (CM-14) em relação a 60°C (CM-11), em que os resultados mostram valores muito semelhantes de conversão no patamar para ambas as reações, 21 e 29%. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que, a 120°C, a água se encontra no estado gasoso e, portanto, não é tão eficiente na remoção de enxofre quanto água, a 60°C, no estado líquido. Assim, é de se esperar que, nesta temperatura, o catalisador atinja uma conversão no patamar pouco maior daquela obtida a 60°C, 21% (maior temperatura), mas comece a se desativar em um menor tempo, 390 minutos (ausência de água líquida).

O aumento da temperatura do sistema é responsável por um aumento na conversão de H₂S em enxofre sólido. Todavia, na reação conduzida a 180°C, o aumento de cerca de 300 minutos no tempo de conversão 100% (t_{100}), não está associado à presença de água (uma vez que nesta temperatura a água se encontra no estado gasoso), mas sim a outro fator. A 180°C o enxofre encontra-se no estado líquido e, conseqüentemente, pode ser facilmente despreendido para fora dos sítios ativos sem a necessidade da água, deixando-os livres por um tempo maior.

A Figura 5.8 ilustra a condensação do enxofre após a passagem no leito catalítico, seguindo um fluxo descendente no reator e, ao encontrar temperaturas menores na parte inferior do reator, solidifica-se nas paredes do mesmo, podendo ser removido com a ajuda de um soprador de ar quente.

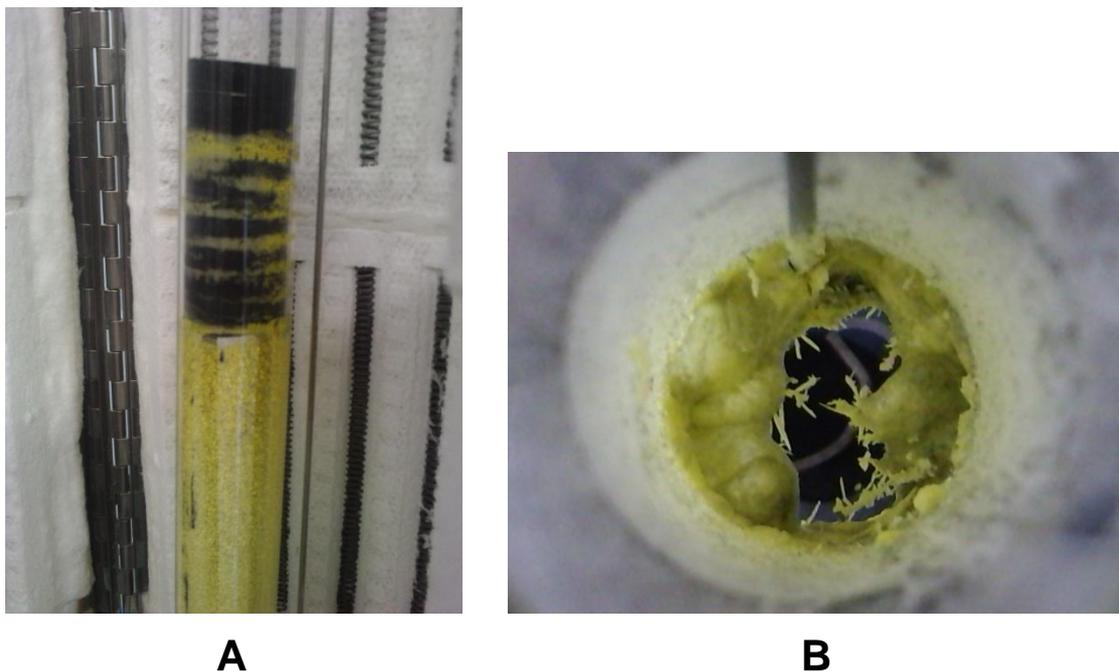


Figura 5.8: Fotografias do reator carregado de enxofre durante a reação a 180°C, em presença do catalisador 15%NiS₂/NFC. A: Condensação do enxofre nas paredes internas do reator, após o leito catalítico. B: Vista superior do acúmulo de enxofre na base fria do reator.

Em relação à influência da temperatura nesta reação, é evidente que ao se fornecer maior energia ao sistema, este terá uma maior reatividade. No entanto, há outro fator que pode ser alterado em função da temperatura: a formação indesejada de SO₂. Steijns et. al estudaram esta reação em temperaturas entre 100-200°C e observaram que, nesta faixa de temperatura, a taxa de formação de SO₂ é, no mínimo, um fator 100 vezes menor que a taxa de oxidação do H₂S. Porém, em temperaturas superiores a 300°C, a ordem de magnitude destas taxas se iguala e o SO₂ passa a ser um intermediário da reação (Figura 5.9). O grupo explica o fato devido à energia de ativação para a oxidação de enxofre (~125KJ/mol) ser muito maior que a energia de ativação para a oxidação de H₂S (~40KJ/mol); assim, somente um grande aumento da energia do sistema, ou seja, a temperaturas acima de 200°C, há energia

suficiente para que a oxidação do enxofre ocorra (STEIJNS *et al.*, 1976). Como, neste trabalho, o produto de interesse da reação de oxidação do H_2S é o enxofre elementar, determinamos que a temperatura dos nossos experimentos não ultrapassasse 200°C .

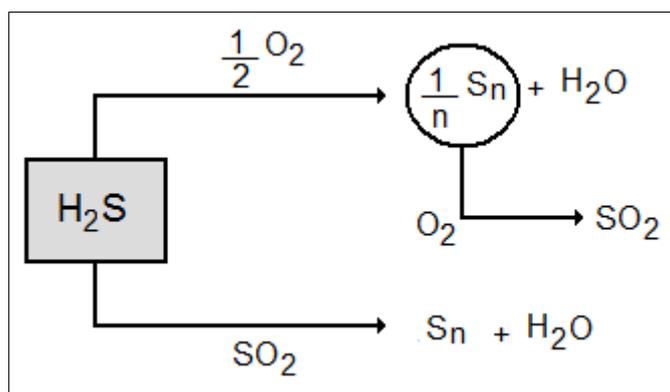


Figura 5.9: Esquema das rotas reacionais que podem ocorrer nos casos de temperaturas elevadas.

Outros grupos também estudaram o efeito da temperatura nesta reação. Wu *et al.* realizaram testes com carvão ativado em temperaturas compreendidas entre 110 e 190°C . Os autores observaram que o aumento da temperatura gera um aumento significativo da conversão de H_2S , porém uma diminuição considerável da seletividade em S^0 . Segundo o grupo, um aumento da temperatura resulta numa maior pressão de vapor do enxofre e, conseqüentemente, numa maior emissão de SO_2 (WU *et al.*, 2005b). Benguellah *et al.* realizaram testes entre 250 e 600°C e também obtiveram as mesmas conclusões (LOURA *et al.*, 2004). Shin *et al.* observaram efeito semelhante em catalisadores BiVO_x (SHIN *et al.*, 2001), assim como o grupo de Ledoux em catalisadores de carvão de silício (KELLER *et al.*, 2001; NGUYEN *et al.*, 2007). Outros testes realizados pelo grupo de Yasyerli com óxido misto Ce_2V_2 em temperaturas entre 200 e 300°C não apresentaram formação de SO_2 mesmo para temperaturas superiores a 250°C (YASYERLI *et al.*, 2004).

Os resultados obtidos neste trabalho, no que tange ao aumento da conversão com o aumento da temperatura, são coerentes com os apresentados na bibliografia. Nos testes, mesmo a temperaturas mais altas, entenda-se 180°C, não foi observada a presença de SO₂ e o catalisador NiS₂/NFC se mostrou muito eficiente na reação de oxidação de H₂S em enxofre elementar e, mesmo após 30h de reação, este apresentou conversões de 61, 65 e 86%, respectivamente, para temperaturas de 60, 120 e 180°C, sem adição de água ao meio reacional.

Mais uma vez, como forma de avaliar o carregamento de enxofre nos catalisadores, sob influência das três diferentes temperaturas e da adição de água, estes foram pesados antes e após a reação, que durou 30h. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Quantidade de enxofre depositada sobre o catalisador, utilizando 15%Ni (p/p)

Exp.	Temp. (°C)	Adição Água	Massa do Leito Catalítico (g)			Carga %
			Antes	Depois	Saldo	
CM-11	60	Não	3,8179	3,8314	0,0135	0,35
CM-14	120	Não	3,5477	3,5770	0,0293	0,83
CM-15	180	Não	3,8853	4,0044	0,1191	3,07
CM-16	60	Sim	3,6049	3,7616	0,1567	4,35
CM-17	120	Sim	3,5750	3,7623	0,1873	5,24

Analisando os dados apresentados na Tabela 5.7, observa-se, claramente, que há um aumento do carregamento de enxofre à medida que se aumenta a temperatura. Este aumento é ainda mais acentuado ao compararmos os testes a seco com aqueles realizados em presença de água. Estes valores só vêm a confirmar que a conversão aumenta com o aumento da temperatura e, também que a adição de água exerce papel fundamental nesta reação, permitindo, sob as mesmas condições reacionais, uma maior atividade e, conseqüentemente, um maior carregamento de enxofre. Este maior carregamento de enxofre para

temperaturas mais elevadas, 180°C, confirma a não ocorrência de SO₂ sob estas condições; se assim o fosse, a massa de enxofre depositada cairia, pois parte do H₂S consumido estaria sendo transformado em massa gasosa que não poderia ser depositada na superfície do catalisador.

5.5 Reação de pós-Claus Modificado em condições otimizadas e com tempo de reação prolongado até 288h.

Neste ensaio teve-se como objetivo observar o comportamento da reação de pós-Claus Modificado durante um tempo prolongado de teste. As condições reacionais foram definidas de acordo com os resultados obtidos nos testes anteriores e ajustadas para uma condição ótima de trabalho, visando à máxima conversão de H₂S em enxofre elementar. O fluxo total de gases foi mantido em 70mL/min com adição de 30% (v/v) de vapor d'água, sendo a concentração de H₂S fixada em 1000ppm e a de O₂ em 2000ppm durante as primeiras 160h e, posteriormente, aumentada para 3000ppm de H₂S e 6000ppm de O₂, até o final do teste. Esta condição reacional mais drástica teve como objetivo forçar uma possível desativação do catalisador, pelo recobrimento dos sítios ativos com enxofre elementar. A velocidade espacial foi mantida a 1500h⁻¹ com tempo de contato de 2,3s. Ainda, o teor de metal foi fixado em 15% e a temperatura de reação em 60°C.

Os resultados obtidos neste teste não permitiram observar qualquer desativação do catalisador durante 288h, levando a concluir que a presença de água é um fator primordial para a manutenção da conversão no mais alto nível por um tempo prolongado. A quantidade de enxofre elementar retida foi de cerca de 2,4g, o que representa 60% da massa inicial do catalisador.

A Figura 5.10 mostra que o enxofre produzido nas condições empregadas nesta reação migra para a superfície externa do emaranhado de nanofibras,

formando placas sólidas de enxofre, permitindo ainda que o catalisador permaneça ativo após um período tão prolongado de utilização.

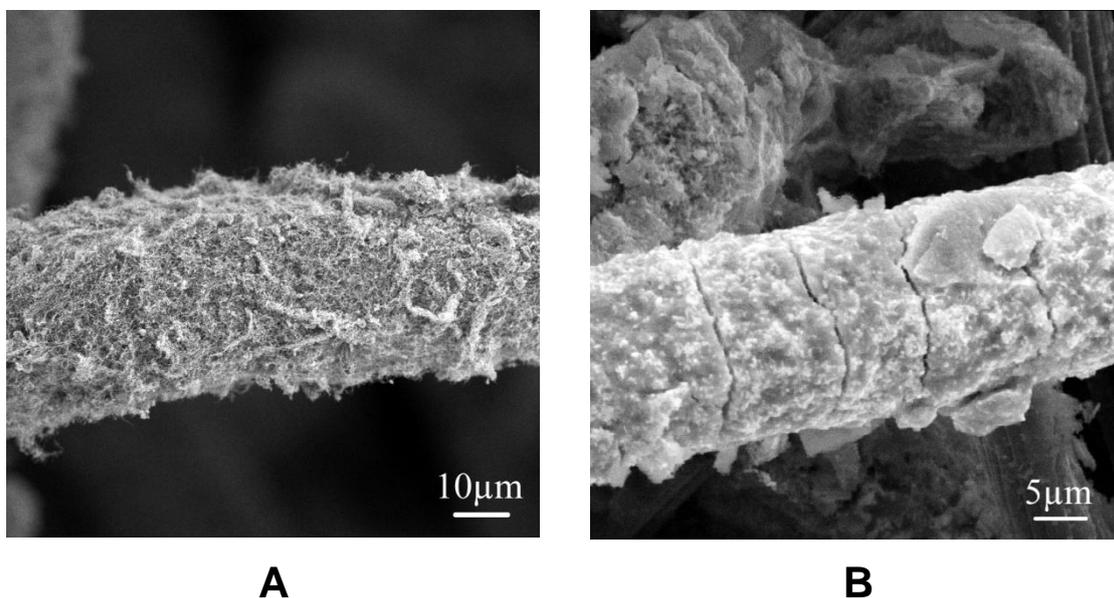


Figura 5.10: Imagens MEV do catalisador 15%NiS₂/NFC, antes (A) e após (B) teste realizado a 60°C, durante 288h.

Tendo em vista que, na revisão bibliográfica, não foi encontrada qualquer relato referente a testes prolongados, da ordem de 288h, sem a ocorrência de desativação, os resultados aqui obtidos se mostram promissores, merecendo uma investigação mais aprofundada para futuras aplicações industriais, principalmente por se tratar de um catalisador macroscópico com maior facilidade de manipulação.

6. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

- ✓ Quando da deposição de 2% de níquel sobre as microfibras do feltro de carbono, o metal se depositou preferencialmente sobre os vales das mesmas, o que não impediu seu total recobrimento por nanofibras de carbono, após serem submetidas à reação de síntese sob uma mistura de H_2 e C_2H_6 . A área específica do material, inicialmente de $1m^2/g$, após recobrimento de nanofibras de carbono, evoluiu para cerca de $80m^2/g$.
- ✓ Após a impregnação de níquel sobre as NFC's, não ocorreu variação significativa da área específica do compósito, mesmo quando da introdução de até 15% (p/p) de metal.
- ✓ Com a utilização de catalisadores contendo entre 0,4% a 11,6% de níquel e razões O_2/H_2S compreendidas entre 0,16 e 1,84, foi constatado que o teor de níquel, quanto maior entre os índices empregados, conduziu a um maior tempo de conversão a 100% de H_2S em enxofre elementar, enquanto que, a variação da razão O_2/H_2S pouco influenciou o parâmetro t_{100} , o que permite supor que a ordem parcial da reação em relação ao reagente O_2 é zero.
- ✓ O aumento do teor metálico de níquel de 2 para 6% conduz a um aumento significativo do parâmetro t_{100} , indicando que não há variação importante da dispersão metálica; no entanto, entre 6 e 11,6%, tal fato não ocorre, o que permite supor que, nesta faixa, as partículas metálicas têm suas dimensões aumentadas, com conseqüente diminuição da dispersão.

- ✓ A adição de água ao meio reacional favorece a migração do enxofre elementar formado sobre os sítios ativos para a superfície externa do emaranhado de nanofibras de carbono, fato este devido à hidrofobicidade deste tipo de material. Conseqüentemente, uma mesma reação quando conduzida com a adição de água, teve seu t_{100} aumentado em quatro vezes, mesmo a 60 ou 120°C.
- ✓ Dois diferentes fenômenos ocorrem, influenciando a atividade dos catalisadores, quando a temperatura de reação é aumentada de 60 para 120 e 180°C: (i) a 60°C, o transporte de enxofre elementar é favorecido não apenas pela água adicionada ao meio reacional, mas também pela água formada durante a reação, ambas no estado líquido; (ii) a 120°C, a água encontra-se no estado vapor, diminuindo sua influência sobre o transporte, enquanto que o enxofre ainda não atingiu seu ponto de orvalho; desta forma a mudança do estado físico da água reduziu drasticamente o efeito que se poderia esperar do aumento da temperatura de reação; e (iii) a 180°C, o fator primordial para a manutenção de elevados rendimentos da reação e da manutenção do parâmetro t_{100} por tempos mais prolongados, podem ser atribuídos ao fato do enxofre, em estado líquido, migrar para fora dos sítios ativos, mesmo em ausência de água líquida.
- ✓ Não foi observada qualquer desativação do catalisador 15%Ni/NFC, a 60°C, em presença de mistura reacional contendo 30% de vapor de água, durante 288h de teste. Tal resultado é promissor, uma vez que a proporção de enxofre elementar retida foi de 60% da massa inicial do catalisador, o que indica ser este material potencialmente utilizável em reações a nível industrial.

6.2 Sugestões

Para a continuidade deste trabalho, podem ser sugeridas as seguintes atividades:

- ✓ Estudo do crescimento das partículas metálicas, em função do teor níquel adicionado às nanofibras de carbono.
- ✓ Determinação do tempo necessário para o início da desativação dos catalisadores Ni/NFC submetidos a reações com adição de água.
- ✓ Investigação das condições necessárias para a reativação de catalisadores Ni/NFC, bem como do percentual de eventuais perdas de atividade a cada ciclo de regeneração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. **Carbon**, v. 39, p. 2303-2311, 2001.

BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

BERBEN, P. H. **Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur on alumina-supported catalyst**. 1992. PhD Dissertation - University of Utrecht, Netherlands, 1992.

BINEESH, K. V.; KIM, S.-Y.; JERMY, B. R.; PARK, D.-W. Synthesis, characterization and catalytic performance of vanadia-doped delaminated zirconia-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, p. 150-158, 2009.

BOELLAARD, E.; DE BOKX, P. K.; KOCK, A. J. H. M.; GEUS, J. W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts : III. Morphology. **Journal of Catalysis**, v. 96, p.481-490, 1985.

BORESKOV, G. K. **Heterogeneous catalysis**. Moskow: Nauka, 1986. p. 304.

CHENG, H. M.; LI, F.; SU, G.; PAN, H. Y.; HE, L. L.; SUN, X.; DRESSELHAUS, M. S. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 3282-3284, 1998.

Faraday Management Solutions. **UK process plant capability removal of sulphur from oil and gas fuels and sulphur recovery**. London: 2003. p. 40.

CHUN, S. W.; JANG, J. Y.; PARK, D. W.; WOO, H. C.; CHUNG, J. S. Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 235-243, 1998.

COSKUN, I.; TOLLEFSON, E. L. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide over activated carbon. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 58, p. 72-76, 1980.

DAI, H., RINZLER, A. G., NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. **Chemical Physics Letters**, v. 260, p. 471-475, 1996.

DALAI, A. K.; MAJUMDAR, A.; CHOWDHURY, A.; TOLLEFSON, E. L. The effects of pressure and temperature on the catalytic oxidation of hydrogen sulfide in natural gas and regeneration of the catalyst to recover the sulfur produced. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, p. 75-82, 1993.

DAVYDOV, A. A.; MARSHNEVA, V. I.; SHEPOTKO, M. L. Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide. I. The comparison study of the catalytic activity Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p. 93-100, 2003.

DE JONG, J. P.; GEUS, J. W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. **Catalysis reviews, Science and Engineering**, v. 42, p. 481-510, 2000.

DELGADO, J. J.; VIEIRA, R.; REBMANN, G.; SU, D. S.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J.; SCHLÖGL, R. Supported carbon nanofibers for the fixed bed synthesis of styrene. **Carbon**, v. 44, p. 809-812, 2006.

EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, p. 220-222, 1992.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; CHUVILIN, A. L.; KUVSHINOV, G. G. Decomposition of methane over Iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. **Journal of Catalysis**, v. 201, p. 183-197, 2001.

FURTADO, J. L. B. **Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico a base de nanofibras de carbono para produção de combustíveis limpos através da Síntese de Fischer-Tropsch**. 2009. 151 p. (INPE-16219-TDI/1540). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://mtc-m18.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.02.18.40/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2009.

GEORGE, Z. M. **Effect of basicity of the catalyst on claus reaction**. In: **Advances in chemistry series - Sulfur removal and recovery from industrial processes**. 139. Washington D.C.: American Chemical Society, 1975. ISBN13: 9780841202177. eISBN: 9780841223202.

HAFNER, J. H.; BRONIKOWSKI, M. J.; AZAMIAN, B. R.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SMITH, K. A.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. **Chemical Physics Letters**, v. 296, p. 195-202, 1998.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. **Nature**, v. 356, p. 776-778, 1992.

KELLER, N. **Nouveau matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre**

élémentaire, 1999. PhD Dissertation - L'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1999.

KELLER, N.; PHAM-HUU, C.; CROUZET, C.; LEDOUX, M. J.; SAVIN-PONCET, S.; NOUGAYREDE, J.-B.; BOUSQUET, J. Direct oxidation of H₂S into S. New catalysts and processes based on SiC support. **Catalysis Today**, v. 53, p. 535-542, 1999a.

KELLER, N.; PHAM-HUU, C.; ESTOURNES, C.; LEDOUX, M. J. Low-temperature selective oxidation of hydrogen sulfide into elemental sulfur on a NiS₂/SiC catalyst. **Catalysis Letters**, v. 61, p. 151-155, 1999b.

KELLER, N.; PHAM-HUU, C.; ESTOURNÈS, C.; LEDOUX, M. J. Low temperature use of SiC-supported NiS₂-based catalysts for selective H₂S oxidation Role of SiC surface heterogeneity and nature of the active phase. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, 2002.

KELLER, N.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J. Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, 2001.

KLEIN, J.; HENNING, K.-D. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons. **Fuel**, v. 63, p. 1064-1067, 1984.

KONG, J.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.

KRISHNANKUTTY, N.; PARK, C.; RODRIGUEZ, N. M.; BAKER, R. T. K. The effect of copper on the structural characteristics of carbon filaments produced from iron catalyzed decomposition of ethylene. **Catalysis Today**, v. 37, p. 295-307, 1997.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

LAPERDRIX, E.; COSTENTIN, G.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C.; NÉDEZ, C.; SAVIN-PONCET, S.; NOUGAYRÈDE, J. Selective oxidation of H₂S over CuO/Al₂O₃: Identification and role of the sulfurated species formed on the catalyst during the reaction. **Journal of Catalysis**, v. 189, p.63-69, 2000.

LATIF, B. A. J.; SMITH, J. W. Oxidation of hydrogen sulfide to elementary sulfur on an activated carbon bed in the presence of iron (III) chloride aerosol. **Powder Technology**, v. 27, p. 143-148, 1980.

LEDOUX, M. J.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; NOUGAYRÈDE, J.-B.; SAVIN-PONCET, S.; BOUSQUET, J. Selective oxidation of H₂S in Claus tail-gas over SiC supported NiS₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 61, p. 157-163, 2000.

LEDOUX, M. J.; VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 333-342, 2003.

LI, P.; LI, T.; ZHOU, J. H.; SUI, Z. J.; DAI, Y. C.; YUAN, W. K.; CHEN, D. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. **Microporous and mesoporous materials**, v. 95, p. 1-7, 2006.

LOURA, B. B.; ALHAZOV, T. G.; FIOLETOVA, O.; AMIRGOULIANE, N. S. Oxydation catalytique du dihydrogène sulfuré par les oxydes Cr-Fe-Zn. **Comptes Rendues Chimie**, v. 7, p. 45-50, 2004.

MAURON, P.; EMMENEGGER, C.; ZÜTTEL, A.; NÜTZENADEL, C.; SUDAN, P.; SCHLAPBACH, L. Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 40, p. 1339-1344, 2002.

NGUYEN, P. **Optimisation des catalyseurs à base de fer supporté sur β -SiC pour la réaction d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre élémentaire.**

2005. These de Doctorat - L'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2006.

NGUYEN, P.; EDOUARD, D.; NHUT, J.-M.; LEDOUX, M. J.; PHAM, C.; PHAM-HUU, C. High thermal conductive β -SiC for selective oxidation of H_2S : a new support for exothermal reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 76, p. 300-310, 2007.

NHUT, J.-M.; NGUYEN, P.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; LEDOUX, M.-J. Carbon nanotubes as nanosized reactor for the selective oxidation of H_2S into elemental sulfur. **Catalysis Today**, v. 91/92, p. 91-97, 2004.

PARK, D. W.; CHUN, S. W.; JANG, J. Y.; KIM, H. S.; WOO, H. C.; CHUNG, J. S. Selective removal of H_2S from coke oven gas. **Catalysis Today**, v. 44, p. 73-79, 1998.

SICAT. Cuong Pham-Huu; Ricardo Vieira; Loïc Charbonnière; Raimond Ziessel; Marc-Jacques Ledoux. **Composites à base de nanotubes ou nanofibres de carbone déposés sur un support active pour application en catalyse.** FR Patent 0115178, 2001.

PHAM-HUU, C.; VIEIRA, R.; LOUIS, B.; CARVALHO, A.; AMADOU, J.; DINTZER, T.; LEDOUX, M. J. About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 240, p. 194-202, 2006.

PIÉPLU, A. **Elimination catalytique des polluants sulfurés (H_2S , COS, CS_2).** 1994. PhD Dissertation - University of Caen, Caen, 1994.

PRIMAVERA, A.; TROVARELLI, A.; ANDREUSSI, P.; DOLCETTI, G. The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 173, p. 185-192, 1998.

REIS, L. B. D.; FADIGAS, E. A. A.; CARVALHO, C. E. **Energia, recursos naturais e a prática do desenvolvimento sustentável**. Barueri/SP: Manole, 2005.

SALMAN, F.; PARK, C.; BAKER, R. T. K. Hydrogenation of crotonaldehyde over graphite nanofiber supported nickel. **Catalysis Today**, v. 53, p. 385-394, 1999.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in industrial practice**. New York: McGraw-Hill. 1991

SHIN, M. Y.; PARK, D. W.; JONG, S. C. Development of vanadium-based mixed oxide catalysts for selective oxidation of H₂S to sulfur. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, p. 409-419, 2001.

SREERAMAMURTHY, R.; MENON, P. G. Oxidation of H₂S on active carbon catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 37, p. 287-296, 1975.

STEIJNS, M.; DERKS, F.; VERLOOP, A.; MARS, P. The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalyzed by sulfur. **Journal of Catalysis**, v. 42, p. 87-95, 1976.

UHM, J. H.; SHIN, M. Y.; ZHIDONG, J.; CHUNG, J. S. Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over chromium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 293-303, 1999.

VARGAS, A. F. **Gaseificação do carvão, uma alternativa energética ambientalmente limpa para o século XXI**. 2001. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia, PUC/RS, Porto Alegre, 2001.

VIEIRA, R. **Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l'hydrazine pour des applications**

spatiales. 2003. These de Doctorat - L'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2003.

VIEIRA, R.; LEDOUX, M.-J.; PHAM-HUU, C. Synthesis and characterization of carbon nanofibers with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, p. 1-8, 2004.

VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; AMADOU, J.; LEDOUX, M. J. Mecanismo de crescimento de nanofibras de carbono sobre Ni/C. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13; Congresso de Catálise do Mercosul, 3, 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...**, 13° Congresso Brasileiro de Catálise; 3° Congresso de Catálise do Mercosul, 3. São Carlos/SP: SBCat, 2005. v. 2, p. 748-752.

WU, X.; KERCHER, A. K.; SCHWARTZ, V.; OVERBURY, S. H.; ARMSTRONG, T. R. Activated carbons for selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. **Carbon**, v. 43, p. 1084-1114, 2005a.

WU, X.; SCHWARTZ, V.; OVERBURY, S. H.; ARMSTRONG, T. R. Desulfurization of gaseous fuels using activated carbons as catalysts for the selective oxidation of hydrogen sulfide. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1774-1782, 2005b.

YANG, A.; TOLLEFSON, E. L.; DALAI, A. K. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulphide: process optimization and kinetic studies. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, p. 76-86, 1998.

YASYERLI, S.; DOGU, G.; AR, I.; DOGU, T. Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H_2S to elemental sulfur over Cu-V and Cu-V-Mo mixed oxides in a fixed bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 4001-4009, 2004.

YASYERLI, S.; DOGU, G.; DOGU, T. Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce–V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique. **Catalysis Today**, v. 117, p. 271-278, 2006.