



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102020006833-4 B1

(22) Data do Depósito: 03/04/2020

(45) Data de Concessão: 08/07/2025

(54) Título: CATALISADOR PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E/OU GÁS DE SÍNTESE, SEU MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO EM PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

(51) Int.Cl.: B01J 23/755; B01J 23/88; B01J 23/888; B01J 23/887; B01J 23/89; (...).

(52) CPC: B01J 23/755; B01J 23/88; B01J 23/888; B01J 23/8872; B01J 23/89; (...).

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ; PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): RENATO DIAS BARBOSA; ROBERTO CARLOS PONTES BITTENCOURT; FABIO MENEZES PASSARELLI; VICTOR LUIS DOS SANTOS TEIXEIRA DA SILVA; ANTONIO MARCOS FONSECA BIDART; JULIANA PEREIRA SILVA.

(57) Resumo: CATALISADOR PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E/OU GÁS DE SÍNTESE, SEU MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO EM PROCESSO DE REFORMA A VAPOR. A presente invenção trata de um catalisador, e seu método de obtenção, para geração de hidrogênio e/ou gás de síntese. Mais especificamente, a presente invenção descreve um catalisador à base de níquel, molibdênio e tungstênio, para processos de reforma a vapor de gás natural ou de outras correntes de hidrocarbonetos (gás de refinaria, propano, butano, nafta ou qualquer mistura destes) que apresenta elevada resistência à desativação por deposição de coque. De acordo com a presente invenção, o catalisador tem como fase ativa o NiMoW, na forma mássica e/ou suportado em um óxido de alumina e outros suportes óxidos de alta área superficial, podendo conter também outros promotores. Além disso, a presente invenção ensina a produção de um catalisador cuja a fase ativa de NiMoW tem elevada atividade para reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos.

CATALISADOR PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E/OU GÁS DE SÍNTESE, SEU MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO EM PROCESSO DE REFORMA A VAPOR

Campo da Invenção

[001] A presente invenção trata de um catalisador, e seu método de obtenção, para geração de hidrogênio e/ou gás de síntese a partir de reforma a vapor de hidrocarbonetos.

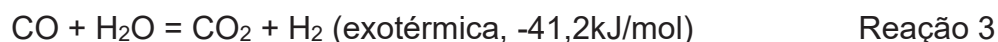
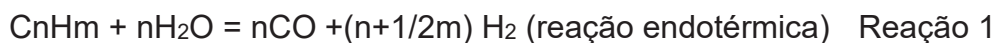
[002] Mais especificamente, a presente invenção descreve um catalisador à base de níquel, molibdênio e tungstênio, para processos de reforma a vapor de gás natural ou de outras correntes de hidrocarbonetos (gás de refinaria, propano, butano, nafta ou qualquer mistura destes) que apresenta elevada resistência à desativação por deposição de coque. A fase ativa composta por níquel, molibdênio e tungstênio propicia ainda uma elevada atividade catalítica para as reações de reforma, prolongando o tempo de campanha das unidades de geração de hidrogênio e reduzindo o custo de produção do hidrogênio e do gás de síntese.

Descrição do Estado da Técnica

[003] A reforma catalítica a vapor é o principal processo industrial de conversão de gás natural e outros hidrocarbonetos em gás de síntese e hidrogênio. Esse processo tem sido muito estudado visando à obtenção de hidrogênio para processos de refino e gás de síntese para produção de combustíveis sintéticos (GTL), metanol, amônia, ureia e outros produtos de interesse petroquímico (Tao, Y., "Recent Advances in Hydrogen Production Via Autothermal Reforming Process (ATR)": A Review of Patents and Research Articles *Recent Patents on Chemical Engineering*, v.6, pp.8-42, 2013; e Li, D.; Tomishige, K. "Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals", *Applied Catalysis A: General*, v.408, pp.1-24, nov.2011).

[004] O hidrogênio e os gases ricos em hidrogênio e monóxido de carbono, conhecidos como gás de síntese, são atualmente produzidos

industrialmente, principalmente, pelo processo de reforma a vapor do metano ou nafta. As principais reações que ocorrem no processo de reforma a vapor são apresentadas abaixo (reações 1,2 e 3):



[005] O processo de reforma a vapor pode ter diferentes configurações, a depender do tipo de carga e do uso desejado para o gás rico em hidrogênio a ser produzido. A reforma a vapor é usualmente conduzida pela introdução do hidrocarboneto (carga), previamente purificado, e do vapor, em reatores de reforma. Tais reatores compreendem tubos metálicos, com dimensões típicas de 7 cm a 15 cm de diâmetro externo e altura na faixa de 10 metros a 13 metros, localizados no interior de um forno de aquecimento, que supre o calor necessário para as reações. O conjunto formado pelos tubos metálicos e pelo forno é chamado de reformador primário.

[006] A temperatura típica da entrada de carga no reformador primário situa-se na faixa de 400°C a 550°C, e a de saída, na faixa de 750°C a 950°C, em pressões típicas de 10 kgf/cm² a 35 kgf/cm². Essas condições severas requerem a utilização de ligas metálicas especiais para a confecção dos tubos. Devido a seu alto preço, os reformadores respondem por uma fração considerável dos custos fixos do processo.

[007] Os catalisadores empregados na reforma a vapor devem apresentar características como alta atividade, tempo de vida razoavelmente longo, boa transferência de calor, baixa perda de carga, alta estabilidade térmica e excelente resistência mecânica. A atividade dos catalisadores de reforma a vapor pode ser definida por parâmetros conhecidos na indústria, como a temperatura de “*approach*”, o teor de metano efluente do reformador primário e a temperatura de parede dos tubos do reformador (Rostrup-Nielsen, J.R. “Catalytic Steam Reforming”, *Spring-Verlag*, 1984).

[008] Dentre os principais problemas que levam à redução da atividade do catalisador à base de níquel sobre suportes refratários destacam-se a deposição de carbono (coque) (Rostrup-Nielsen, J.R. "Coking on nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbon", *Journal of Catalysis*, v.33, pp.184-201, 1974; e Borowiecki, T. "Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons: direct and indirect factors affecting the coking rate", *Applied Catalysis*, v.31, pp.207-220, 1987); o envenenamento por compostos de enxofre (Rostrup-Nielsen, J.R. "Catalytic Steam Reforming", Springer-Verlag, 1984); a contaminação por cloretos e a desativação por exposição a temperaturas elevadas (sinterização) (Sehested, J.; Carlsson, A.; Janssens, T.V.W.; Hansen, P.L.; Datye, A.K. "Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports", *Journal of Catalysis*, v.197, pp.200-209, jan.2001; e Sehested, J.; Gelten, J.A.P.; Remediakis, I.N.; Bengaard, H.; Norskov, J.K. "Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures", *Journal of Catalysis*, v.223, pp.432-443, abr.2004). Bem menos conhecido na literatura é o efeito negativo sobre a atividade do catalisador provocado por um baixo grau de redução das espécies de óxido de níquel presentes no mesmo. Normalmente os catalisadores utilizados industrialmente no processo de reforma a vapor são constituídos de espécies de óxido de níquel depositadas num suporte refratário de baixa área superficial, em geral menor do que 10 m²/g. Tais espécies precisam ser reduzidas a níquel metálico para que o catalisador apresente atividade de conversão dos hidrocarbonetos a hidrogênio. Usualmente esta etapa de redução é realizada no próprio reator, utilizando-se agentes redutores selecionados entre hidrogênio, amônia, metanol e gás natural, em presença de substancial excesso de vapor. Um baixo grau de redução das espécies de óxidos de níquel presentes a níquel metálico compromete a atividade do catalisador. Esta situação é mais crítica no topo dos reatores, onde a temperatura é mais baixa, pois é sabido que temperaturas baixas dificultam a redução das espécies de óxido de níquel a níquel metálico (Kim, P.; Kim, Y.;

Kim,H.; Song, I.K.; Yi, J. "Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas", *Applied Catalysis A: General*, v.272, pp.157-166, set.2004).

[009] A literatura ensina que certas características do catalisador de níquel suportado influenciam sua taxa de redução, como por exemplo, o teor de níquel presente (Kim, P.; Kim, Y.; Kim,H.; Song, I.K.; Yi, J. "Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas", *Applied Catalysis A: General*, v.272, pp.157-166, set.2004); a temperatura utilizada na etapa de calcinação durante o seu processo de fabricação (Teixeira, A.C.S.C.; Giudici, R. "Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation", *Chemical Engineering Science*, v.54, pp.3609-3618, jul.1999) e o tipo de suporte refratário utilizado. Uma tendência normalmente encontrada na literatura é atribuir a catalisadores de reforma a vapor que utilizam suportes do tipo aluminato de magnésio ou aluminato de cálcio a capacidade de promoverem a redução das espécies de óxido de níquel a níquel metálico em temperaturas mais elevadas do que aqueles baseados em alfa-alumina.

[0010] Embora apresentem uma maior dificuldade para sofrer redução, os catalisadores de reforma a vapor que utilizam suportes com caráter básico, do tipo aluminato de magnésio ou aluminato de cálcio, por exemplo, são recomendados para processamento de cargas que apresentem maior tendência à formação de coque, como é o caso de nafta ou gás natural contendo hidrocarbonetos com cadeias maiores do que C4. A literatura sugere que seria desejável o uso de suportes de elevada área superficial para o preparo de catalisadores de reforma a vapor, que permitam, teoricamente, a obtenção de um maior grau de dispersão da fase ativa (níquel metálico), com consequente aumento da atividade de reforma a vapor.

[0011] O pedido de patente PI1000656-7 ensina o preparo de um catalisador de reforma a vapor do tipo níquel suportado em aluminatos de magnésio promovido por um metal alcalino, particularmente o potássio, com

maior resistência à desativação por coque e maior atividade do que os materiais em acordo com o estado da arte.

[0012] Os documentos de patentes WO 91113831 e US 4,880,757 ensinam o preparo de aluminatos de magnésio de elevada área superficial pela adição de promotores, tais como o óxido de zircônio, em sua formulação. Na prática, no entanto, observa-se que a atividade dos catalisadores de reforma a vapor à base de níquel sobre suportes de elevada área superficial é menor que a esperada e até inferior à de catalisadores semelhantes sobre suportes de baixa área superficial.

[0013] A literatura ensina que o cério tem sido muito empregado como suporte e/ou promotor de catalisadores na reação de reforma a vapor do metano, pois apresenta resistências térmica e mecânica satisfatórias e também alta capacidade de armazenamento de oxigênio (Purnomo, A.; Gallardo, S.; Abella, L. Salim, C. Hinode, H. "Effect of ceria loading on the carbon formation during low temperature methane steam reforming over a Ni/CeO₂/ZrO₂ catalyst", *React Kinet Catal Lett*, v.95, pp.213-220, 2008; e Andreeva, D.; Idakiev, V.; Tabakova, T.; Ilieva, L.; Falaras, P.; Bourlinhos, A.; Travlos, A. "Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts", *Catalysis Today*, v.72, pp.51-57, fev.2002). Esta última característica contribui significativamente para a remoção, por oxidação, de precursores carbonáceos formados na superfície do suporte. Quando o catalisador está no seu estado reduzido, vacâncias de oxigênio estão presentes na superfície do cério. Mesmo que o oxigênio não esteja presente na fase gasosa, água e/ou CO₂ formados podem servir como meio oxidante. Moléculas de H₂O e/ou CO₂ se dissociam na superfície do material e o oxigênio atômico formado reoxida o cério. O alto número de vacâncias facilita a mobilidade do oxigênio atômico, que também pode atuar como oxidante dos depósitos carbonáceos (Sekini, Y.; Haraguchi, M.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. "Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ in an electric field", *Catalysis Today*, v.171, pp.116-125, ago.2011; Koo, K.Y.; Roh, H.S.; Seo, D.J.; Yonn,

W.L.; Bin, S. “Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process”, *Applied Catalysis A General*, v.340, pp.183-190, jun.2008; e Vagia, E.C.; Lemonidou, A.A. “Investigations on the properties of ceria–zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming”, *Journal of Cataysis*, v.269 (2010) pp. 388-396, fev.2010).

[0014] Estudos envolvendo a modificação do suporte Al₂O₃ com CeO₂ e La₂O₃ mostraram que a adição de CeO₂ e La₂O₃ em um catalisador contendo 7 % (m/m) Ni/Al₂O₃ alteraram as características morfológicas do catalisador, levando a um aumento a área específica e a dispersão do níquel, melhorando, consequentemente, as propriedades catalíticas. A adição de 6 % (m/m) de cério ao catalisador 7 % (m/m) Ni/Al₂O₃ conduziu a um aumento de aproximadamente 10 % na conversão do metano a 550°C (conversão de metano sem cério = 70%, conversão de metano com cério = 82 %). O catalisador 7 % (m/m) Ni/Al₂O₃ promovido com 6 % (m/m) de La₂O₃ alcançou quase a mesma conversão a 550 °C obtida para o material sem a adição de promotores (conversão de metano com catalisador promovido com lantânio = 74 %) (Dan, M. *et al.*; “Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification”, *Reaction Kinetics Mechnisms and Catalysis*, v.105, pp. 173-193, fev.2012)

[0015] De acordo com a literatura (Liu, C.J.; Ye, J.; Jiang, J.; Pan., Y. “Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane”, *ChemCatChem*, v.3, pp.529-541, fev.2011), o ponto chave para o desenvolvimento de catalisadores de Ni resistentes à formação de coque é o controle do tamanho do cristalito. Vale ressaltar, que o uso de CeO₂ e de ZrO₂, tanto como promotores quanto como suportes, apresenta vantagem no que se refere ao aumento da atividade e, ainda mais importante, na redução da tendência à formação de coque.

[0016] O documento PI0903348-3 ensina que a baixa atividade dos catalisadores de níquel em suportes de elevada área superficial decorre da maior dificuldade de reduzir as espécies de óxido de níquel a níquel metálico. Este fenômeno foi verificado especialmente em condições industriais, onde ocorre um grande excesso de vapor durante a etapa de redução, podendo ser explicado pela maior interação das espécies de óxido de níquel com suportes de elevada área superficial (Bittencourt, R.C.P, Cavalcante, R.M., Silva, M.R.G., Fonseca, D.L., Correa, A.A.L. “Avaliação comparativa entre gama-alumina e alfa-alumina como suporte de catalisadores de reforma a vapor pela técnica de TPR na presença de vapor” - 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007 e Bittencourt, R.C.P., Correa, A.A.L., Fonseca, D.L., Mello, G.C., Silva, M.R.G. Nascimento, T.L.P.M., “Caracterização por redução a temperatura programada (TPR) de catalisadores de reforma a vapor - aplicação em condições industriais” - 15º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009). Claramente, do ponto de vista de aplicação industrial, é desejável um método para aumento do grau de redução das espécies de óxido de níquel sobre suportes de elevada área superficial, especialmente os suportes de elevada área superficial do tipo teta-alumina, aluminatos de cálcio, aluminatos de magnésio e misturas. Um método tecnicamente possível para minimizar os problemas associados com a dificuldade de redução do catalisador em condições industriais do reformador primário, seria a sua pré-redução, ou seja, submeter o catalisador durante a sua fase de produção a procedimentos de redução e a seguir de apassivação para permitir o transporte seguro, sem riscos de inflamabilidade. Com a adoção de procedimentos de pré-redução é possível obter um teor significativo de níquel facilmente redutível nas condições industriais praticadas no reformador primário, especialmente na seção de topo dos tubos, onde a temperatura é mais baixa. Entretanto, embora tecnicamente possível, no caso de existirem catalisadores comerciais de reforma a vapor pré-reduzidos, a adoção deste tipo de procedimento implicaria em aumento do

investimento fixo para se ter instalações adequadas e que levaria a um acréscimo de custo do produto final.

[0017] Do ponto de vista de preparação dos catalisadores de reforma a vapor, seria altamente desejável a existência de um método prático de controle do grau de redução do níquel que pudesse ser aplicado a diferentes suportes, particularmente suportes com elevada área superficial. A literatura ensina o uso de um segundo metal na formulação de catalisadores do tipo níquel suportado, para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese em processos de oxidação parcial.

[0018] No documento de patente US 7,223,354, por exemplo, reporta-se a invenção de um catalisador para produção de gás de síntese pela oxidação parcial de hidrocarbonetos leves que utiliza um catalisador à base de níquel em solução sólida, com óxido de magnésio promovido por, ao menos, um promotor escolhido do grupo do Cr, Mn, Mo, W, Sn, Re, Rh, Ru, Ir, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Bi, Sb, In e P.

[0019] A literatura ensina o uso de metais do grupo da Pt em formulações de catalisadores de reforma a vapor, como metal ativo ou como promotor de atividade (Wei, J., Iglesia, E. "Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts", *Journal Physical Chemistry B*, v.108, pp. 7253-7262, abr.2004; Rostrupnielsen, J.R.; Hansen, J.H.B. "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals", *Journal of Catalyst*, v.144, pp.38-49, nov.1993; Wei, J., Iglesia, E. "Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium", *Journal of Catalysis*, v. 225, pp.116-127, jul.2004; e Wei, J.; Iglesia, E. "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.6, pp.3754-3759, 2004; Nitz, M., *et al.* "Structural Origin of the High Affinity of a Chemically Evolved Lanthanide-Binding Peptide", *Chemie International Edition*, v.43, pp. 3682-3685, jul.2004; e Wei, J.; Iglesia, E. "Mechanism and Site Requirements

for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals”, *Journal of Physical Chemistry B*, v.108 pp. 4094-4103, mar.2004). Porém, os catalisadores produzidos com metais do grupo da Pt são muito mais caros que os preparados com níquel, embora apresentem menor tendência à formação de carbono.

[0020] No documento de patente EP 1,338,335 descreve-se um catalisador de reforma a vapor consistindo de cobalto ou níquel, em teores entre 01% a 20% p/p, um componente selecionado do grupo Pt, Pd, Ru, Rh e Ir, com teores entre 01% a 8% p/p, sobre um suporte composto por óxido de alumina e óxido de cério.

[0021] No documento de patente US 4,998,661 descreve-se um catalisador de reforma a vapor contendo pelo menos um óxido de metal selecionado entre óxido de níquel, óxido de cobalto ou óxido de platina sobre suportes compostos por alumina e óxidos selecionados do grupo do Ca, Ba ou Sr.

[0022] No documento de patente US 7,309,480 descreve-se um catalisador de reforma a vapor constituído de pelo menos um metal ativo, selecionado do grupo de Pt, Pd ou Ir sobre um suporte. Todavia, nenhuma menção é feita a respeito do uso de promotores metálicos para o aumento da taxa de redução das espécies de óxido de níquel do catalisador.

[0023] A literatura ensina o efeito do uso de promotores metálicos para catalisadores de reforma a vapor do tipo níquel sobre suportes refratários visando à redução do teor de coque.

[0024] No documento de patente US 4,060,498 descreve-se o uso de prata, em teores de, pelo menos, 2 mg por 100 gramas do catalisador à base de níquel, como promotor para reduzir a formação de coque.

[0025] No documento de patente US 5,599,517 descreve-se o uso de um metal selecionado do grupo consistindo de Ge, Sn, e Pb, com teores entre 1% a 5%; 0,5% a 3,5% e 0,5% a 1% (p/p), respectivamente, em catalisador à base de níquel, como promotor para reduzir a formação de coque. Em ambas as

patentes, o metal é adicionado como promotor para a redução da taxa de formação de coque, trazendo como efeito indesejável a redução da atividade do catalisador.

[0026] O documento de patente WO 2007/015620 descreve o uso de um catalisador de reforma a vapor à base de níquel, impregnado com Ru ou Pt, em teores de 0,001% a 1,0% p/p, capaz de apresentar atividade de reforma a vapor na faixa de temperatura de 380°C a 400°C, sem a etapa de pré-redução. De acordo com esta invenção, o catalisador para uso em células a combustível em estações de produção de hidrogênio de pequeno porte, que são submetidas a ciclos frequentes de parada e partida, apresenta a vantagem de dispensar o uso de equipamento auxiliar para o fornecimento de agente redutor, como hidrogênio ou a amônia.

[0027] Considerando o elevado preço dos metais nobres como, por exemplo, o Ru e a Pt, para que a sua utilização em catalisadores de reforma a vapor tenha sucesso comercial, é preciso reduzir o seu uso somente ao estritamente necessário, especialmente em unidades de grande porte que utilizam volumes elevados de catalisadores. Em unidades de reforma a vapor de grande porte, a necessidade do uso de promotores para aumentar a taxa de redução das fases de óxido de níquel, ocorre somente na região de entrada dos reatores, que é a região de menor temperatura. Deve ser feita ainda, uma distinção do procedimento de redução de um catalisador de reforma a vapor que utilize gás natural (ou propano ou butano) de um catalisador que utilize nafta como matéria-prima. De acordo com a prática industrial e as recomendações dos fabricantes de catalisadores comerciais, é obrigatória a realização de uma etapa de redução, com a adição de um agente redutor - que pode ser o gás natural, o hidrogênio, a amônia ou o metanol - antes da introdução da alimentação de nafta ao reator. Esta etapa de redução é efetuada na presença de grande excesso de vapor, e tem como objetivo evitar que o catalisador seja inutilizado por uma rápida e excessiva formação de coque, que ocorreria pela alimentação direta de vapor e nafta sobre um

catalisador não reduzido. Desta forma, unidades industriais de reforma a vapor que utilizam nafta como matéria-prima, possuem equipamentos e condições para a prévia e obrigatória etapa de redução do catalisador. A literatura ensina ainda que a adição de metais nobres a catalisadores à base de óxido de níquel suportado favorece a redução das espécies de óxido de níquel para níquel metálico utilizando H₂ seco como agente de redução (Nowak, E.J.; Koros, R.M. "Activation of supported nickel oxide by platinum and palladium", *Journal of Catalysis*, v.7, pp.50-56, jan.1967; e Li, X.; Chang, J.S., Park, S.E. "CO₂ reforming of methane over zirconia-supported nickel catalysts, I. Catalytic specificity", *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, v.67, pp.375-381, jul.1999).

[0028] A literatura também ensina que a presença de vapor dificulta a redução do óxido de níquel suportado (Richardson, J.T.; Lei, M.; Turk, B.; Forster, K.; Twigg, V. "Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α -Al₂O₃", *Applied Catalysis A: General*, v.10, pp.217-237, mar.1994; e Zielinski, J. "Effect of water on the reduction of nickel/alumina catalysts Catalyst characterization by temperature-programmed reduction", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v.93, pp. 3577-3580, 1997).

[0029] O documento PI0903348-3 ensina que um pequeno teor de metal nobre é capaz de eliminar os efeitos negativos do vapor de água sobre a taxa de redução das espécies de óxido de níquel, particularmente quando utilizando suportes de elevada área superficial.

[0030] Assim, apesar de existirem na literatura especializada várias citações e descrições de processos envolvendo o uso de um segundo metal na preparação de catalisadores de reforma a vapor à base de níquel sobre suportes refratários, estes processos não chegam a caracterizar o uso de um segundo metal para acelerar a taxa de redução das espécies de óxido de níquel na presença de vapor de água e com catalisadores preparados com o uso de suportes de elevada área superficial. Adicionalmente, o documento PI0903348-3 ensina o uso do catalisador promovido somente em regiões de baixa temperatura dos reatores do processo de reforma a vapor, mais

particularmente, na seção superior do reator, preferencialmente, a uma profundidade de até 30% a partir do topo do reformador primário, e que possa ser aplicado para uma ampla faixa de matérias-primas alimentadas ao processo e tipos de suportes utilizados para preparo dos catalisadores.

[0031] A literatura ensina ainda a utilização de ouro, como promotor em catalisadores de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, para aumentar a resistência à desativação por coque (Dan, M. *et al.* "Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification", *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v.105, pp.173-193, fev.2012; e Chin, Y.H. *et al.* "Structure and reactivity investigations on supported bimetallic Au-Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming", *Journal of Catalysis*, v.244, pp.153-162, dez.2006). Segundo a literatura, sistemas binários de Ni-Au não formam uma liga maciça, formam apenas uma liga superficial. Nesta liga, o ouro bloqueia os sítios que são responsáveis pela formação de carbono (Chin, Y.H. *et al.* "Structure and reactivity investigations on supported bimetallic Au-Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming", *Journal of Catalysis*, v.244, pp.153-162, dez.2006). O catalisador Ni-Au/ Al_2O_3 apresentou um aumento de 10 % na conversão do CH_4 ($X = 85\%$) quando comparado ao catalisador Ni/ Al_2O_3 ($X = 75\%$) na reação de reforma a vapor a 550°C . A taxa de reação por sítio ativo (turnover frequency - TOF) para o catalisador promovido com Au apresentou um valor ligeiramente maior quando comparado com o obtido para catalisadores de Ni/ Al_2O_3 (Dan, M. *et al.* "Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification", *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, v.105, pp.173-193, fev.2012). A literatura ensina o uso de La, Rh e B como promotores para melhorar a dispersão e aumentar a resistência a formação de coque de em um catalisador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ (Ligthart, D.A. J.M.; Pieterse, J.A.Z.; Hensen, E.J.M. "The role of promoters for Ni catalysts in low temperature (membrane) steam methane reforming", *Applied Catalysis A General*, v.405, pp.108-119 out.2011). O lantânio foi selecionado

como promotor porque melhora a dispersão do metal e previne a formação de coque. Já o boro inibe a difusão de carbono no “*bulk*”. O ródio foi escolhido devido a sua resistência à formação de coque e à alta atividade na reforma a vapor do metano.

[0032] Em relação a formação de coque, a literatura ensina o emprego de aditivos como Sn, Sb, Bi, Ag, Zn e Pb, em concentrações na faixa de 1-2 % (m/m), nos catalisadores à base de níquel. A adição desses metais contribuiu para a redução da deposição de coque e o mecanismo de inibição proposto foi baseado na hipótese de que a interação dos níveis eletrônicos *p* ou *d* desses metais com os elétrons *3d* pode prevenir a formação de ligações carbono (*2p*)-níquel (*3d*) responsáveis pela formação do carbeto de níquel (precursor do coque). A melhor razão entre a reforma a vapor e taxa de formação de coque foi obtida quando se adicionou 1,75 % (m/m) de Sn. O catalisador promovido com Sn apresentou uma atividade muito maior e com uma menor taxa de formação de coque quando comparado ao catalisador de Ni não promovido sob condições reacionais similares (Trimm, D.L. “Catalysts for the control of coking during steam reforming”, *Catalysis Today*, v.49, pp.3-10, fev.1999).

[0033] Também se ensina na literatura o uso de catalisadores de níquel / α -alumina promovidos por óxidos de Mo (0,5%), W (2,0%), Ba (2,0%), K (1,0%) e Ce (0,2%, 0,5%, 1,0% e 2,0%) para a reação de reforma a vapor de n-butano. Foi observado que os catalisadores com cério apresentaram um aumento na área metálica e na atividade quando comparados ao catalisador sem promotor. No caso dos catalisadores promovidos com os outros metais, houve uma diminuição tanto da área metálica quanto da atividade. Em relação à tendência à formação de coque, os catalisadores promovidos com K, Ba, Mo e W apresentaram um processo de desativação mais lento que os catalisadores promovidos com Ce e sem promotor. Em relação à resistência à desativação por coque, os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,5% de WO_3 ou MoO_3 (Armor, J. N., “The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H_2 ”. *Applied Catalysis A: General*, v.21, pp.159-176, 1999; Barelli, L.; Bidini,

G.; Corradetti, A.; Desideri, U. "Production of hydrogen through the carbonation–calcination reaction applied to CH₄/CO₂ mixtures", *Energy*, v.32, pp.834–843, mai.2007; Borowiecki, T.; Golębiowski, A.; Ryczkowski, J.; Stasinska, B. "The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.119, pp.711, 1998 ; e Borowiecki, T.; Golcebiowski, A. "Influence of molybdenum and tungsten additives on the properties of nickel steam reforming catalysts", *Catalysis Letters*, v.25, pp.309-313, set.1994).

[0034] O emprego de catalisadores de Ni/Al₂O₃ promovidos com até 2% de molibdênio para reação de reforma a vapor do metano também é ensinado na literatura (Maluf, S.S; Assaf, E.M. "Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming", *Fuel*, v.88, pp.1547-1553, set.2009). As reações conduzidas com razões vapor/carbono iguais a 4 mostraram que todos os catalisadores preparados (0,00%, 0,05%, 0,5%, 1,0% e 2,0% de molibdênio) apresentaram altas atividade e estabilidade. Contudo, quando a razão vapor /carbono foi reduzida para 2,0, os catalisadores contendo 0,00%, 0,5%, 1,0% e 2,0% de molibdênio apresentaram desativação após aproximadamente 400 minutos de reação, tendo somente o catalisador promovido com 0,05% de molibdênio apresentado estabilidade à formação de coque por um longo período de tempo (mais de 30 horas de reação). No caso catalisador contendo 0,05% Mo, a explicação para o comportamento apresentado está relacionada com a possível ocorrência de uma interação eletrônica entre as espécies molibdênio e níquel. Neste caso, as espécies MoO_x transferem elétrons para o Ni metálico. Este efeito levaria a um aumento da densidade eletrônica dos sítios de Ni, diminuindo o número de sítios disponíveis, porém tornando-os mais ativos. Assim, a reação de desidrogenação do metano ocorreria em menor proporção, levando a uma menor produção de carbono. Neste caso, a menor quantidade de carbono formado na forma de filamentos seria mais facilmente gaseificada. Teores mais elevados de molibdênio poderiam causar o bloqueio de sítios ativos de Ni pelas espécies MoO_x, o que levaria à formação de "clusters" sobre

a superfície do catalisador, os quais reduziriam a eficiência da transferência de elétrons.

[0035] Como visto acima, a possibilidade de usar níquel com outros metais, especialmente metais nobres, tem sido largamente estudada com o intuito de aumentar a atividade, a resistência a formação de carbono e também permitir usar o mesmo catalisador para diferentes cargas do processo de reforma a vapor. Contudo, mesmo com a função de promotores (uso em quantidades muito pequenas), o emprego de metais nobres como, por exemplo, Ru e a Pt, em formulações de catalisadores de reforma a vapor impacta diretamente nos custos de produção de hidrogênio e/ou gás de síntese. Assim, a busca por catalisadores com menor custo de produção, alta estabilidade hidrotérmica e alta resistência à formação de coque ainda se constitui como um desafio a ser superado. No entanto, para os catalisadores de metais não nobres, a desativação e a deposição de carbono tornaram-se os principais obstáculos para o desenvolvimento de novos materiais.

[0036] Neste contexto, na presente invenção se ensina um novo catalisador de reforma a vapor, com base num sistema ativo do tipo NiMoW, na forma mássica ou suportado em um óxido de alumina e outros suportes óxidos, com alta resistência à desativação por coque. Este catalisador tem como benefício adicional o menor consumo de vapor pois permite trabalhar com uma relação vapor/carbono menor, quando se deseja obter gás de síntese com baixas relações H_2/CO para uso em processos petroquímicos (GTL, metanol, etc). Adicionalmente, seu custo de produção é menor quando comparado aos catalisadores contendo metais nobres.

[0037] A alta resistência do presente catalisador à desativação pela formação de coque, quando operando em condições de baixas relações vapor/carbono, pode estar associada à formação de carbetos de molibdênio e tungstênio que ainda mantem uma certa capacidade de promover a reação de reforma via mecanismo de carburação / oxidação. Este mecanismo foi ensinado na literatura quando do emprego destes carbetos em reações de

reforma a seco (Zhang, A. et al. "In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 803-807, abr.2011; Shi, C. et al. "Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming", *Applied Catalysis A: General*, v. 431-432, pp. 164-170, jul.2012; York, A.P.E., Claridge, J.B., Brungs, A.J., Tsang, S.C. and Green, M.L.H. (1997) Molybdenum and Tungsten Carbides as Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas using Stoichiometric Feedstocks, *Chemical Communications*, pp. 39-40, 1997). O β -Mo₂C foi ativo na reforma seca, reforma a vapor e oxidação parcial do metano a gás de síntese, nas condições de 8 bar de pressão e temperaturas variando entre 847 e 947°C, sem apresentar deposição de carbono na superfície. No mecanismo cíclico de oxidação/recarburacão do carbeto, o Mo₂C seria responsável por ativar o CO₂ ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$) oxidando-se (MoO_x) e o níquel (Ni⁰) responsável por decompor o CH₄ ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C(s)} + 2\text{H}_2$); posteriormente, o óxido de molibdênio seria recarburado autotermicamente pelo carbono depositado sobre os sítios de Ni⁰ (Zhang, A. et al. "In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane", *Catalysis Communications*, v. 12, pp. 803-807, abr.2011; e Shi, C. et al. "Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming", *Applied Catalysis A: General*, v. 431-432, pp. 164-170, jul.2012). Nesse caso, entretanto, para que o catalisador permaneça ativo e estável durante longos períodos de campanha, é necessário que as taxas de consumo de CO₂ e de CH₄ sejam iguais.

[0038] Neste cenário, a presente invenção ensina a produção de um catalisador cuja a fase ativa de NiMoW tem elevada atividade para reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos sendo o níquel o maior responsável pela decomposição do metano em H₂ e C(s) e tendo os outros metais uma ação sinérgica sobre a atividade e a resistência à formação de coque do catalisador. Neste caso, quando o catalisador de NiMoW opera em condições de baixa relação vapor/carbono, provavelmente, ocorre a formação de carbeto de molibdênio e tungstênio que ainda mantem uma certa capacidade de promover

a reação de reforma, via mecanismo de carburação/oxidação, mitigando, assim, a consequente desativação por deposição de carbono dos sítios ativos de níquel. O retorno da relação vapor carbono para o patamar original termina, provavelmente, por promover a descaburação do catalisador e aumentar a sua atividade para o processo de reforma a vapor. Os documentos WO 2018/117339, WO 00/42119, US 2019/0126254 e BR 1120180156159 ensinam métodos de preparação de catalisadores de NiMoW, usados na forma sulfetada, para reação/processo de hidrefino (desulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrocraqueamento etc) de correntes de petróleo e derivados. As reações e os processos de hidrotamento são totalmente diferentes das reações de reforma a vapor tanto do ponto de vista dos reagentes, produtos, cinética, termodinâmica e mecanismo de reação envolvidos quanto do ponto de vista das condições de processos (temperatura, pressão, velocidade espacial, entre outros). Nenhum documento do estado da técnica revela um catalisador de NiMoW com alta resistência à desativação por coque para geração hidrogênio e/ou gás de síntese a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos tal como aquele da presente invenção.

[0039] Na presente invenção, de forma inédita, a forma trimetálica do NiMoWo (não sulfetado) é utilizada diretamente no processo de reforma a vapor de correntes de hidrocarbonetos. Nesta invenção, o catalisador trimetálico de NiMoW é preparado via coprecipitação em meio amoniacal de uma mistura de paratungstato e/ou metatungstato de amônio, molibdato de amônio e nitrato de níquel, refluxo por 3 horas, envelhecimento, secagem e calcinação.

[0040] A baixa resistência a desativação hidrotérmica e por coque dos catalisadores comerciais de reforma a vapor de hidrocarbonetos leva a uma redução do tempo de campanha das unidades de geração de hidrogênio e gás de síntese, gerando um aumento de CAPEX e paradas mais frequentes de produção.

[0041] Com objetivo de aumentar o tempo de campanha das unidades de geração de hidrogênio, e assim reduzir o custo de produção de hidrogênio e do

gás de síntese, a presente invenção propõe um catalisador à base de níquel, molibdênio e tungstênio para reforma a vapor de correntes de hidrocarbonetos (gás natural, gás de refinaria, propano, butano ou nafta, ou misturas deles) para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese que apresenta alta resistência a desativação pela deposição de carbono (coque). De acordo com a presente invenção, o catalisador do processo de reforma tem como fase ativa o NiMoW, na forma mássica e/ou suportado em um óxido de alumina e outros suportes óxidos de alta área superficial, podendo conter também outros promotores. A presente invenção ensina a produção de um catalisador cuja a fase ativa de NiMoW tem elevada atividade para reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos sendo o níquel o maior responsável pela decomposição do metano em H_2 e $C(s)$ e tendo os outros metais uma ação sinérgica sob a atividade e a resistência a formação de coque do catalisador.

[0042] De acordo com a presente invenção, o catalisador é especialmente adequado para uso em unidades industriais de grande capacidade de produção de hidrogênio ou gás de síntese pelo processo de reforma a vapor, podendo ainda ser usado em todo o leito catalítico ou na metade superior dos reatores, ou preferencialmente na região de 30% superior dos reatores, por apresentar alta resistência à desativação por coque, o que aumenta o tempo de campanha e minimiza os custos de produção do gás de síntese e/ou do hidrogênio.

[0043] A invenção também apresenta ganhos econômicos adicionais, por não substituir o níquel por metais nobres (mantem um custo baixo de produção do catalisador), por permitir a operação em baixas razões vapor/carbono e por apresentar maior resistência ao processo de desativação por formação de coque, desta forma contribuindo para a extensão do tempo de campanha das unidades de geração de hidrogênio e gás de síntese.

[0044] Ademais, a maior resistência à desativação do catalisador da presente invenção reduz a frequência de operações de troca de inventários as quais envolvem um maior risco operacional. Consequentemente, há uma

menor geração de rejeitos sólidos (metais pesados) e menores custos ligados à disposição do catalisador gasto.

[0045] Outra vantagem adicional do catalisador da presente invenção é que a formação de fases ativas do tipo carbetos de Mo_2C e WC , permite a utilização de gás natural com altas concentrações de CO_2 (faixa de até 70%), tais como o gás natural proveniente do pré-sal e outras correntes de hidrocarbonetos contendo altos teores de CO_2 , como carga da reforma a vapor, utilizando menores quantidades de vapor d'água em relação ao convencionalmente utilizado. É esperado também uma maior resistência à desativação por envenenamento de enxofre.

Descrição Resumida da Invenção

[0046] A presente invenção objetiva viabilizar um catalisador de reforma a vapor de hidrocarbonetos (gás natural, gás de refinaria, propano, butano ou nafta, ou misturas deles) para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese que apresente alta resistência à desativação pela deposição de carbono (coque). Este catalisador também permite trabalhar com menores relações vapor/carbono que os catalisadores tradicionais, sem sofrer desativação, e/ou com correntes ricas em CO_2 (até 70%). O catalisador do processo de reforma a vapor tem como base o NiMoW , na forma mássica e/ou suportado em um óxido de alumina e outros suportes óxidos de alta área superficial. Assim, a presente invenção vantajosamente apresenta ganhos econômicos, por não substituir o níquel por metais nobres, permitir operar com menores razões vapor/carbono e apresentar maior resistência ao processo de desativação por formação de coque do que os catalisadores somente à base de níquel, conforme o estado da técnica, o que minimiza os custos de produção do gás de síntese e/ou do hidrogênio.

Breve Descrição dos Desenhos

[0047] A presente invenção será descrita com mais detalhes a seguir, com referência às figuras em anexo que, de uma forma não limitativa do escopo inventivo, representam exemplos de realização da mesma.

- A Figura 1 representa um gráfico de conversão em função do tempo para a reação de reforma a vapor do metano à temperatura de 850 °C e 20 bar. A atividade dos catalisadores foi medida inicialmente utilizando-se uma relação vapor/carbono de 3 e uma GHSV de 36000 h⁻¹ (linha base). Durante a etapa de desativação a relação vapor/carbono foi reduzida para 1,0 e as outras condições reacionais foram mantidas;

- A Figura 2 ilustra o resultado de DRX dos Exemplos 1 e 2;

-A Figura 3 ilustra micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – do catalisador NiMoW (calcinado a 300°C) - ampliações de 2000, 10000 e 20000 vezes, respectivamente.

Descrição Detalhada da Invenção

[0048] Para que possam ser mais bem compreendidos e avaliados, tanto o catalisador trimetálico de NiMoW, com elevada resistência à desativação por coque, para uso em processos de produção de hidrogênio e/ou geração de gás de síntese, quanto seu processo de produção e o processo que utiliza o dito catalisador para produzir hidrogênio e/ou gás de síntese por meio da reforma a vapor de hidrocarbonetos, serão agora descritos em detalhe.

[0049] A presente invenção diz respeito a um catalisador utilizado no processo de reforma de hidrocarbonetos, em presença de vapor de água e ausência de oxigênio, para produção de hidrogênio e/ou gás de síntese, caracterizado por a corrente de hidrocarbonetos ser gás natural, gás de refinaria, propano, butano ou nafta, ou misturas deles, particularmente apropriado para trabalhar com baixas relações vapor/carbono e apresentar baixa tendência à desativação por deposição de carbono.

[0050] A presente invenção trata da preparação de um catalisador trimetálico de NiMoW com área superficial entre 20 e 150 m²/g. O precursor de amônia formado também pode ser suportado em um suporte refratário pertencente por, exemplo, ao grupo das aluminas, especialmente o das “alfa” e “teta-aluminas”, aos aluminatos de cálcio, ou aluminatos magnésio, aos óxidos de zircônio, lantânio ou cério, aos hexa-aluminatos, titânia ou ainda mistura

destes, em quaisquer proporções, podendo, adicionalmente, conter metais alcalinos, preferencialmente potássio, em teores entre 0,2% a 15%, preferencialmente entre 0,5% a 6% p/p (expresso como K_2O). A área superficial do suporte refratário deve ser superior a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, mais preferencialmente situar-se entre $20 \text{ m}^2/\text{g}$ e $100 \text{ m}^2/\text{g}$. As partículas do suporte refratário e/ou o catalisador óxido na sua forma mássica podem estar sob as mais variadas formas, que sejam consideradas adequadas ao uso industrial no processo de reforma a vapor, as quais são selecionadas dentre as formas esférica, cilíndrica com um furo central (anéis de "*Rashing*") e cilíndrica com vários furos, destas, preferencialmente as que possuam 4, 6, 7 ou 10 furos, podendo ainda a superfície dos cilindros ser ondulada. As partículas do suporte e/ou catalisador mássico estão preferencialmente na faixa de 13 mm a 20 mm de diâmetro e 10 mm a 20 mm de altura, com a menor espessura da parede entre 2 mm a 8 mm, preferencialmente entre 3 mm a 6 mm.

[0051] O catalisador trimetálico mássico e suportado de NiMoW é preparado via coprecipitação em meio amoniacal (NH_4OH) de uma mistura de paratungstato e/ou metatungstato de amônio, molibdato de amônio e nitrato de níquel, refluxo por 3 horas, envelhecimento, secagem e calcinação.

[0052] Mais especificamente, o processo de preparação do catalisador à base do um óxido trimetálico de NiMoW, na forma mássica ou suportado, segue as seguintes etapas:

- 1) preparar uma solução, preferencialmente aquosa, de um sal solúvel de tungstênio preferencialmente na forma de paratungstato e/ou metatungstato em meio amoniacal;
- 2) preparar uma solução, preferencialmente aquosa, contendo sais de níquel e molibdênio, preferencialmente dentro do grupo dos nitratos, acetatos, carbonatos e compostos e/ou complexos amoniacaís;
- 3) misturar ambas as soluções e ressolubilizar o precipitado formado com solução de NH_4OH ;

4) refluxar a solução por um período entre 2 a 10 horas até que o pH atinja valores entre 5 e 8 e aguardar a lenta formação e crescimento do precipitado de NiMoW-NH₄ em suspensão, sob agitação, por 5 a 24 horas à temperatura ambiente.

5) secar o precipitado de NiMoW-NH₄, a temperaturas entre 80 e 120°C, por 1 a 24 horas, e calciná-lo a temperaturas entre 200 e 650°C por, 1 a 8 horas, preferencialmente entre 200 e 350 °C.

6) a impregnação do precursor trimetálico, formado na etapa 3, no suporte de óxido inorgânico, preferencialmente alumina ou aluminatos de cálcio ou magnésio ou mistura destes, pode ser realizada por meio das técnicas do volume de poros (ponto úmido), pelo método de excesso de solução, precipitação, entre outros.

7) alternativamente, as etapas para impregnação do precursor trimetálico sobre o suporte inorgânico e posterior secagem e calcinação podem ser repetidas até que o teor desejado do óxido no suporte inorgânico seja obtido. Os percentuais do precursor trimetálico no suporte inorgânico podem variar entre 5 % a 35% (p/p), preferencialmente entre 12% e 20% (p/p).

8) alternativamente a calcinação do catalisador (etapa 5) pode ser substituída pela redução direta em fluxo de um agente redutor, selecionado dentre hidrogênio, formaldeído ou metanol em condições de temperatura entre 300 a 800°C, por 1 a 24 horas, e seguida de resfriamento por fluxo de ar, em temperaturas entre 20 a 60°C, por 1 a 5 horas, de forma a evitar que o catalisador tenha caráter pirofórico quando manuseado.

[0053] Adicionalmente podem-se incluir como aditivos nas soluções aquosas geradas, compostos para controle do pH, aumento da solubilidade ou para controlar a precipitação de componentes da solução. Exemplos, não limitantes destes compostos, são o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido

fosfórico, hidróxido de amônio, carbonato de amônia, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), metanol, etanol, açúcares, etc ou combinações destes compostos.

[0054] O catalisador assim preparado necessita ser ativado, antes do uso industrial, pela redução das fases de óxido de níquel a níquel metálico. A ativação é preferencialmente efetuada “*in-situ*” na unidade industrial durante o procedimento de partida do reformador, pela passagem de um agente redutor, selecionado entre o gás natural, o hidrogênio, a amônia ou o metanol, em presença de vapor, em temperaturas que variam entre 400°C a 550°C, no topo dos reatores, e de 750°C a 850°C, na saída dos mesmos. A pressão durante a etapa de ativação pode ser escolhida, entre 1 kgf/cm² até a pressão máxima de projeto da unidade. A duração da etapa de redução é de 1 a 15 horas, preferencialmente de 2 a 6 horas, sendo o seu término indicado pela temperatura de parede dos tubos, ou pelo teor de metano no efluente do reator, no caso do uso da mistura de gás natural e vapor na etapa de ativação, de acordo com a prática industrial convencionalmente estabelecida. A etapa de ativação “*in situ*” do catalisador é realizada da seguinte forma:

- a) aquecer o reformador contendo o catalisador, com ou sem fluxo de nitrogênio, até temperaturas em torno de 50°C acima do ponto de condensação do vapor na pressão escolhida para se realizar o processo de ativação e a partir deste momento introduzir vapor de água no reator;
- b) iniciar o procedimento de ativação fazendo passar um agente redutor, que pode ser o gás natural, o hidrogênio, a amônia ou o metanol, junto com o vapor d'água, pelos tubos dos reformadores, enquanto se procede ao aquecimento do reformador primário, de modo que as temperaturas de gás de processo na entrada dos tubos fiquem entre 400°C e 550°C e as temperaturas de saída entre 750°C a 850°C, em pressões que variam desde 1 kgf/cm² até a pressão máxima de projeto da unidade, tipicamente de no máximo 40 kgf/cm²;
- c) manter a operação por um período de 1 a 15 horas, preferencialmente de 2 a 6 horas, ou até que o teor de metano nos gases efluentes do

reator se estabilize num patamar mínimo, indicativo do encerramento do processo de ativação;

d) introduzir a alimentação de hidrocarboneto e ajustar as condições operacionais (relação vapor/carga; relação hidrogênio de reciclo/carga; temperatura de entrada e saída do reformador e pressão) de forma a iniciar o processo de produção de hidrogênio.

[0055] Os catalisadores assim preparados podem ser utilizados na produção de hidrogênio e/ou gás de síntese por processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos, em pressões que variam de 1 kgf/cm² a 50 kgf/cm², a temperaturas de 400°C a 850°C, processos estes caracterizados pela presença de uma etapa de reação de hidrocarboneto e vapor para produção de gás de síntese (CO; CO₂, H₂ e metano).

[0056] Os hidrocarbonetos adequados para esta finalidade são o gás natural, gás de refinaria; gás liquefeito de petróleo (GLP), propano, butano ou nafta, ou mistura destes. Tipicamente as condições estacionárias operacionais do período de produção de hidrogênio e / ou gás de síntese compreendem:

1. temperatura de entrada dos reatores tubulares medidas no gás de processo do reformador primário entre 400°C e 600°C.
2. temperatura de saída dos reatores tubulares medidas no gás de processo do reformador primário entre 700°C e 900°C, preferencialmente entre 750°C a 850°C.
3. pressão de saída dos reatores tubulares do reformador primário entre 1 kgf/cm² a 50 kgf/cm², preferencialmente entre 10 kgf/cm² a 30 kgf/cm².
4. relação vapor/carbono (mol/mol) entre 1,5 a 5,0 preferencialmente, entre 2,5 a 3,5, quando utiliza a carga constituída de gás natural, propano, butano e GLP.
5. relação vapor/carbono (mol/mol) entre 2,5 a 6,0 preferencialmente, entre 2,6 a 4,0 quando utiliza a carga de hidrocarboneto contendo nafta.

[0057] A Figura 1 mostra um gráfico da conversão do metano em função do tempo, para a reação de reforma a vapor do metano, à temperatura de 850°C e 20 bar, com objetivo de comparar a estabilidade do catalisador trimetálico de NiMoW em relação a formulações de catalisadores tradicionalmente encontrados na literatura e em relação a um catalisador comercial (Benchmark). A atividade dos diversos catalisadores testados foi medida inicialmente utilizando uma relação vapor/carbono de 3 e uma GHSV de 36000 h⁻¹ (linha base). Na etapa de desativação a relação vapor/carbono foi reduzida para 1,0 e as outras condições reacionais foram mantidas. Durante a etapa de desativação foi observada um aumento da perda de carga dos reatores contendo óxido de NiMo promovidos com 0,1% de Rh, Pt e Pd. O catalisador comercial de referência (1G SR CENPES - Benchmark) também apresentou perda de carga. As elevadas perdas de carga observadas nos leitos dos reatores contendo os catalisadores acima acarretou na interrupção destas corridas. O catalisador trimetálico de NiMoW (testado em duplicata na forma mássica) apresentou maior resistência ao processo de desativação por coque e mostrou uma rápida recuperação da atividade quando se retornou à relação vapor/carbono para a linha base. O catalisador bimetálico de NiMo também apresentou uma boa recuperação da atividade com o aumento da relação vapor/carbono.

Exemplos

[0058] Os exemplos a seguir ilustram a elevada resistência à desativação por coque do catalisador da presente invenção, sem que, no entanto, serem considerados como limitantes do seu conteúdo.

Exemplo 1:

[0059] Este exemplo ilustra o preparo de um catalisador trimetálico de NiMoW em base mássica. A solução contendo tungstênio (solução A) foi preparada inicialmente em um béquer de 500 mL. Adicionou-se 9,6753 g de paratungstato de amônio, 150 mL de NH₄OH (30 – 32 % m/m) e 150 mL de H₂O. A suspensão inicialmente formada (pH=13) foi mantida sob agitação,

80°C, por uma hora, resultando em solução límpida (pH=9,8), decorrente da transformação de paratungstato em metatungstato. A solução contendo níquel e molibdato (solução B) foi preparada em um béquer de 100 mL. Adicionou-se 21,5122 g de nitrato de níquel e 30 mL de H₂O. Mantido sob agitação por 5 minutos na temperatura ambiente (25°C). Em seguida adicionou-se 6,5432 g de molibdato de amônio. Mantendo-se sob agitação por 5 min, na temperatura ambiente (25°C), resultando em solução límpida esverdeada com pH próximo de 3,5. As soluções (A) e (B) foram misturadas em um único béquer. Durante a mistura foi observado a formação de um precipitado cor ciano. Logo em seguida, adicionou-se 120 mL de NH₄OH, ressolubilizando o precipitado inicialmente formado, resultando em uma solução límpida azul de metileno (pH=10,7). A mistura foi então transferida para um balão de duas bocas (1 L). Esta foi mantida sob agitação e aquecimento, em banho de silicone, sob refluxo por aproximadamente 3 horas, sendo seu pH e temperaturas medidas a cada 30 min. Os valores de pH foram medidos, em temperatura próxima a ambiente, retirando-se periodicamente alíquotas de 5 mL. Após 3 horas, o sistema de refluxo foi retirado. Após aproximadamente 1,5 horas de reação, observou-se a formação de turbidez e mudança de coloração (azul para ciano), resultado do processo de precipitação. Quando a mistura reacional atingiu pH próximo a 7 (pH=7,3) o aquecimento foi interrompido. A mistura foi mantida, sob agitação, por aproximadamente 15 horas, para promover a lenta formação e crescimento do precipitado de NiMoW-NH₄ em suspensão. Foi realizada filtração, sob vácuo e à temperatura ambiente, em funil de bunker, utilizando filtro de papel quantitativo. O filtrado (sem lavagem) foi secado em estufa a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas, sendo obtidos ao final do processo uma massa de 14,4 g do precursor NiMoW-NH₄. A Figura 2 mostra o resultado da caracterização das fases cristalinas presentes no precursor (Exemplo 01) por difratometria de raios X (DRX). A composição química foi obtida por fluorescência de raios X (FRX), sendo constatada uma razão molar Ni/(Mo+W) de 2,6 e uma razão molar Mo/W de 0,6. Este precursor, quando

seco a 120 °C e posteriormente calcinado a 300 °C, apresentou uma área BET de 65 m²/g e um diâmetro médio de poros de 25 Å. A análise do precursor calcinado a 300 °C por difratometria de raios X mostrou que o NiMoW apresenta baixa cristalinidade (material microcristalino ou quase amorfo).

[0060] Também não foi observada a presença de fases segregadas dos óxidos dos metais (NiO, MoO₃ e WO₃). Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra calcinada a 300°C, apresentados na Figura 3, mostram que o catalisador mássico é formado por placas (lamelas), que se apresentam sob formas geométricas regulares (retangulares) e irregulares (arredondados), apresentando tamanhos de partículas variados.

Exemplo 2:

[0061] Este exemplo em acordo com a presente invenção ilustra o preparo de um catalisador trimetálico de NiMoW em base mássica. A solução contendo tungstênio (solução A) foi preparada inicialmente em um béquer de 500 mL. Adicionou-se 4,80 g de paratungstato de amônio, 75 mL de NH₄OH (30 – 32 % m/m) e 75 mL de H₂O. A suspensão inicialmente formada (pH=13) foi mantida sob agitação, à temperatura na faixa entre 80 a 90°C, por duas horas, resultando em solução límpida (pH=9,8), decorrente da transformação de paratungstato em metatungstato. A solução contendo níquel e molibdato (solução B) foi preparada em um béquer de 100 mL. Adicionou-se 10,80 g de nitrato de níquel e 15 mL de H₂O. Mantido sob agitação por 5 min na temperatura ambiente (25°C). Em seguida adicionou-se 3,3 g de molibdato de amônio. Mantendo-se sob agitação por 5 minutos, na temperatura ambiente (25°C), resultando em solução límpida esverdeada com pH próximo de 3,5. As soluções (A) e (B) foram misturadas em um único béquer. Durante a mistura foi observado a formação de um precipitado cor ciano. Logo em seguida, adicionou-se 50 mL de NH₄OH, ressolubilizando o precipitado inicialmente formado, resultando em uma solução límpida azul de metileno (pH=10,0). A mistura foi então transferida para um balão de duas bocas (1 L). Esta foi mantida sob agitação e aquecimento, em banho de silicone, sob refluxo por

aproximadamente 3 horas, sendo seu pH e temperaturas medidas a cada 30 min. Os valores de pH foram medidos, em temperatura próxima a ambiente, retirando-se periodicamente alíquotas de 5 mL. Após 3 horas, o sistema de refluxo foi retirado. Após aproximadamente 1,5 horas de reação, observou-se a formação de turbidez e mudança de coloração (azul para ciano), resultado do processo de precipitação. Quando a mistura reacional atingiu pH=7 o aquecimento foi interrompido. A mistura foi mantida sob agitação, por aproximadamente 15 horas, para promover a lenta formação e crescimento do precipitado de NiMoW-NH₄ em suspensão. Foi realizada uma filtração, em temperatura ambiente e sob vácuo, em funil de bunker, utilizando filtro de papel quantitativo. O filtrado (sem lavagem) foi secado em estufa a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas, sendo obtidos ao final do processo uma massa de 9 g do precursor NiMoW-NH₄. A Figura 2 mostra o resultado da caracterização das fases cristalinas presentes no precursor (Exemplo 01) por difratometria de raios X (DRX). A composição química foi obtida por fluorescência de raios X (FRX), sendo constatada uma razão molar Ni/(Mo + W) de 2,0 e uma razão molar Mo/W de 1,1. Nos precursores dos Exemplos 1 e 2, NiMoW-NH₄, secos a 120°C, existe a presença de fases termicamente instáveis (oxi-hidróxidos-amoniacaais de Mo e W) que se decompõem durante calcinação a 300°C, em vazão de N₂.

Exemplo 3:

[0062] Este exemplo em acordo com a presente invenção ilustra o preparo de um catalisador trimetálico de NiMoW de maneira similar ao Exemplo 2 até o ponto em que as soluções (A) e (B) foram misturadas em um único béquer, ressolubilizadas com 50 mL de NH₄OH e transferidas para um balão de duas bocas de 1 litro. Neste ponto, foram adicionados 20 mL de etanol como cosolvente e a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento, em banho de silicone, sob refluxo por aproximadamente 3 horas, sendo seu pH e temperaturas medidas a cada 30 minutos. Os valores de pH foram medidos, em temperatura próxima à ambiente, retirando-se periodicamente alíquotas de

5 mL. Após 3 horas, o sistema de refluxo foi retirado. Após aproximadamente 1,5 horas de reação, observou-se a formação de turbidez e mudança de coloração (azul para ciano), resultado do processo de precipitação. Quando a mistura reacional atingiu pH=7 o aquecimento foi interrompido. A mistura foi mantida sob agitação, por aproximadamente 15 horas, para promover a lenta formação e crescimento do precipitado de NiMoW-NH₄ em suspensão. Em temperatura ambiente realizou-se uma filtração, sob vácuo, em funil de bunker, utilizando filtro de papel quantitativo. O filtrado (sem lavagem) foi secado em estufa a 120°C por um período de aproximadamente 24 horas, sendo obtidos ao final do processo uma massa de 9 g do precursor NiMoW-NH₄.

Exemplo 4:

[0063] Este exemplo em acordo com a presente invenção ilustra o preparo de um catalisador à base óxido trimetálico de NiMoW de maneira similar ao Exemplo 2 até o ponto em que as soluções (A) e (B) foram misturadas em um único béquer, ressolubilizadas 50 mL de NH₄OH e transferidas para um balão de duas bocas de 1 litro. Neste ponto, foram adicionadas 100 gramas de teta-alumina (SPH 508F da Axens, com volume de poro de 0,7 cm³/g no formato de esferas de 3 a 4mm de diâmetro) ao balão. Toda mistura foi mantida sob agitação e aquecimento, em banho de silicone, sob refluxo por aproximadamente 3 horas, sendo seu pH e temperaturas medidas a cada 30 minutos. Os valores de pH foram medidos, em temperatura próxima à ambiente, retirando-se periodicamente alíquotas de 5 mL. Após 3 horas, o sistema de refluxo foi retirado. Após aproximadamente 1,5 horas de reação, observou-se a formação de turbidez e mudança de coloração (azul para ciano), resultado do processo de precipitação. Quando a mistura reacional atingiu pH = 7 o aquecimento foi interrompido. A mistura foi mantida sob agitação, por aproximadamente 15 horas, para promover a lenta formação e crescimento do precipitado de NiMoW-NH₄ em suspensão. Em temperatura ambiente realizou-se uma filtração, sob vácuo, em funil de bunker, utilizando filtro de papel quantitativo. O filtrado (sem lavagem) foi seco em estufa a 120°C por um

período de aproximadamente 24 horas, sendo obtido ao final do processo o precursor NiMoW-NH₄ impregnado sobre a teta-alumina.

Exemplo 5:

[0064] Este exemplo ilustra que o catalisador da presente invenção é particularmente adequado para o uso industrial podendo ser ativado nas condições operacionais ou mesmo em baixas temperaturas. Os testes foram conduzidos em uma unidade multipropósito de catálise combinatória, capaz de avaliar até 16 catalisadores ao mesmo tempo, sob as mesmas condições de processo e/ou variando as condições de cada microrreator de forma independente. Os testes foram realizados com 700 mg do catalisador do Exemplo 2 na forma de pó com granulometria menor ou igual a 140 mesh. No teste catalítico, também foram avaliados o óxido bimetático de Ni_{0,2}MoO_x e o óxido bimetálico de Ni_{0,2}MoO_x promovido, respectivamente, com 0,1% de Rh, Pt e Pd. Todas as amostras foram preparadas em laboratório na mesma granulometria. A título de comparação da vantagem desta invenção, 700 mg de um catalisador comercial com base em níquel com alta resistência a desativação por coque (Benchmark) também foi avaliado. A reação de ativação dos óxidos bimetálicos e trimetálicos foi realizada com hidrogênio a 400°C, com uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, permanecendo nessa condição por 4h. Ao final deste patamar, a temperatura foi aumentada para 500°C a uma taxa de 1,5°C/min. O catalisador comercial foi ativado com hidrogênio usando uma taxa de aquecimento de 1,5 °C/min até a temperatura de 205°C. Nesta temperatura foi introduzido vapor até alcançar uma relação vapor: hidrogênio na faixa de 6 a 10 mol/mol e a temperatura foi elevada até 750°C com uma taxa de 1,5°C/min, mantendo-se a vazão de vapor e hidrogênio. O reator permaneceu nesta condição durante seis horas para terminar a redução. As condições estabelecidas para os testes catalíticos foram: pressão de 20 bar g, temperatura de 850°C, razão vapor/CH₄ de 3 mol/mol, razão H₂/CH₄ de 0,05 mol/mol e GHSV de 36000 h⁻¹. Os gases efluentes dos reatores foram analisados por cromatografia em fase gasosa usando detector de

condutividade térmica (TCD). A atividade foi mensurada pelo grau de conversão do metano. A etapa de desativação por coqueamento foi conduzida reduzindo-se a relação vapor/carbono de 3 mol/mol para 1 mol/mol e mantendo as outras condições de reação constantes. Após a etapa de desativação, foi restabelecida a condição inicial do teste através do aumento da relação vapor/carbono. A Figura 1 mostra o gráfico de conversão do metano em função do tempo para a reação de reforma a vapor do metano, à de temperatura de 850°C e pressão de 20 bar, para os vários catalisadores. Durante a etapa de desativação foi observada um grande aumento da perda de carga dos reatores contendo óxido de NiMo promovidos com 0,1% de Rh, Pt, e Pd, gerando redução de fluxo e entupimento do sistema. O catalisador comercial de referência também apresentou alta perda de carga, inviabilizando a continuação desta corrida. O catalisador trimetálico de NiMoW (testado em duplicata na forma mássica) apresentou maior resistência à desativação por coque e mostrou uma rápida recuperação da atividade quando a condição inicial do teste foi restabelecida (relação vapor/carbono 3). O catalisador bimetálico de óxido de NiMo não promovido também apresentou uma boa recuperação da atividade com o aumento da relação vapor/carbono.

[0065] O Exemplo 5 ilustra que o catalisador da presente invenção apresenta uma resistência a desativação por coque superior àqueles baseados na arte prévia, retornando a um patamar alto de conversão, mesmo após ter sido submetido a condições severas de coqueamento por longos períodos.

[0066] Os resultados demonstram claramente que a presente invenção atinge, com vantagem, os objetivos desejados e elencados anteriormente. Deve ficar claro, entretanto, que tais exemplos possuem caráter meramente ilustrativo, sem constituírem uma limitação ao conceito inventivo aqui descrito. Aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis à matéria em questão, sem, contudo, se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção.

[0067] Em suma, de acordo com a presente invenção, a solução tecnológica para reduzir a desativação do catalisador por deposição de coque, com a consequente redução da perda de carga e aumento do tempo de campanha das unidades de geração de H₂ e gás de síntese, se dá através do catalisador à base de níquel, molibdênio e tungstênio. O catalisador descrito é especialmente adequado para uso em unidades industriais de grande capacidade de produção de hidrogênio ou gás de síntese pelo processo de reforma a vapor, podendo ser usado em todo o leito catalítico ou na metade superior dos reatores, ou preferencialmente na região de 30% superior dos reatores, por apresentar alta resistência a desativação por coque. Assim, o catalisador da presente invenção vantajosamente apresenta ganhos econômicos, por não utilizar metais nobres em sua composição e por reduzir o consumo energético do processo, através da operação das unidades com menores relações molares vapor/carbono, o que é possível devido à sua maior resistência à formação de coque quando comparado aos catalisadores do estado da técnica, à base de níquel. Essas vantagens econômicas implicam na redução dos custos de produção do gás de síntese e/ou do hidrogênio.

REIVINDICAÇÕES

1. CATALISADOR PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO E/OU GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE HIDROCARBONETOS, caracterizado por:

a) a fase ativa ser formada por níquel, molibdênio e tungstênio (NiMoW), onde a razão atômica de Ni/(Mo+W) situa-se entre 6:1 a 5:1 e a razão atômica Mo/W entre 2:1 e 1:1;

b) a área superficial estar na faixa entre 20 e 150 m²/g;

c) utilizar suportes óxidos refratários, com a área superficial superior a 15 m²/g, na proporção de 95% a 65% em peso em relação à composição total;

d) opcionalmente, conter um metal nobre promotor, selecionado de um grupo que compreende Pt, Pd e Rh, e por combinações dos mesmos em quaisquer proporções, em uma concentração na faixa de 0,01% a 1% em peso, calculado como elemento metálico.

2. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o suporte de óxido refratário ser selecionado de um grupo que compreende a alumina, os aluminatos de cálcio e magnésio, os óxidos de zircônio, óxidos de titânia, lantânio e cério, os hexa-aluminatos, e misturas dos mesmos em quaisquer proporções.

3. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase ativa apresentar uma razão atômica Mo/W entre 1,2:1 e 0,8:1.

4. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase ativa apresentar uma razão atômica Mo/W entre 0,8:1 e 0,05:1.

5. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição do catalisador final conter, opcionalmente, de 95% a 65% em peso de suportes óxidos refratários, com a área entre 20 m²/g e 100 m²/g;

6. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo metal nobre promotor ser preferencialmente a platina.

7. CATALISADOR, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal nobre promotor estar presente em concentrações na faixa entre 0,01% a 0,2% em peso, calculado como elemento metálico.

8. MÉTODO DE OBTENÇÃO DO CATALISADOR, descrito na reivindicação 1, caracterizado por compreender as seguintes etapas:

a) preparar uma solução, preferencialmente aquosa, de um sal solúvel de tungstênio, escolhido dentro a forma de paratungstato e/ou metatungstato em meio amoniacal;

b) preparar uma solução, preferencialmente aquosa, contendo sais de Níquel e Molibdênio, escolhidos dentre o grupo dos nitratos, acetatos, carbonatos, sais amoniacaís e complexos amoniacaís;

c) misturar as soluções da etapa a) e b) e ressolubilizar o precipitado formado com solução de NH_4OH ;

d) fazer o refluxo da solução, por um período entre 2 a 10 horas, até atingir um pH na faixa entre 5 e 8 e manter a solução sob agitação, por 1 a 24 horas, à temperatura ambiente;

e) secar o precipitado de NiMoW-NH_4 , a uma temperatura na faixa entre 80 e 120°C , por 1 a 24 horas e calciná-lo a uma temperatura na faixa entre 200 e 650°C , por 1 a 24 horas;

f) opcionalmente, impregnar o óxido trimetálico em um suporte de óxido inorgânico, selecionado dentre alumina, aluminatos de cálcio ou magnésio, hexa-aluminatos de terras raras, titânia ou mistura destes, a partir da etapa c);

g) alternativamente, repetir a etapa f) até que o teor desejado do óxido no suporte inorgânico seja alcançado;

h) alternativamente, podem-se utilizar cosolventes e outros compostos químicos nas soluções aquosas geradas nas etapas a), b) e c) para um melhor controle do pH, aumento da solubilidade e/ou redução da solubilidade.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por a calcinação (etapa e)) ser realizada, preferencialmente, em temperaturas na faixa entre 200 e 350°C .

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o teor do óxido trimetálico no suporte inorgânico variar entre 5 % a 35% (p/p), preferencialmente, entre 12% e 20% (p/p).

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo cosolvente da etapa h) poder ser o ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de amônio, carbonato de amônia, metanol, etanol, acetona, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), açúcares ou combinações destes compostos.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pela calcinação poder ser substituída por uma redução direta em fluxo de um agente redutor.

13. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo agente de redução ser selecionado dentre hidrogênio, formaldeído, metanol ou gás natural.

14. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO OU GÁS DE SÍNTESE PELA REFORMA A VAPOR, **caracterizado** por:

a) carregar o reformador com o catalisador conforme definido nas reivindicações 1 a 7;

b) ativar “*in situ*” os catalisadores na presença de vapor de água e de um agente redutor selecionado dentre hidrogênio, gás natural, amônia e metanol;

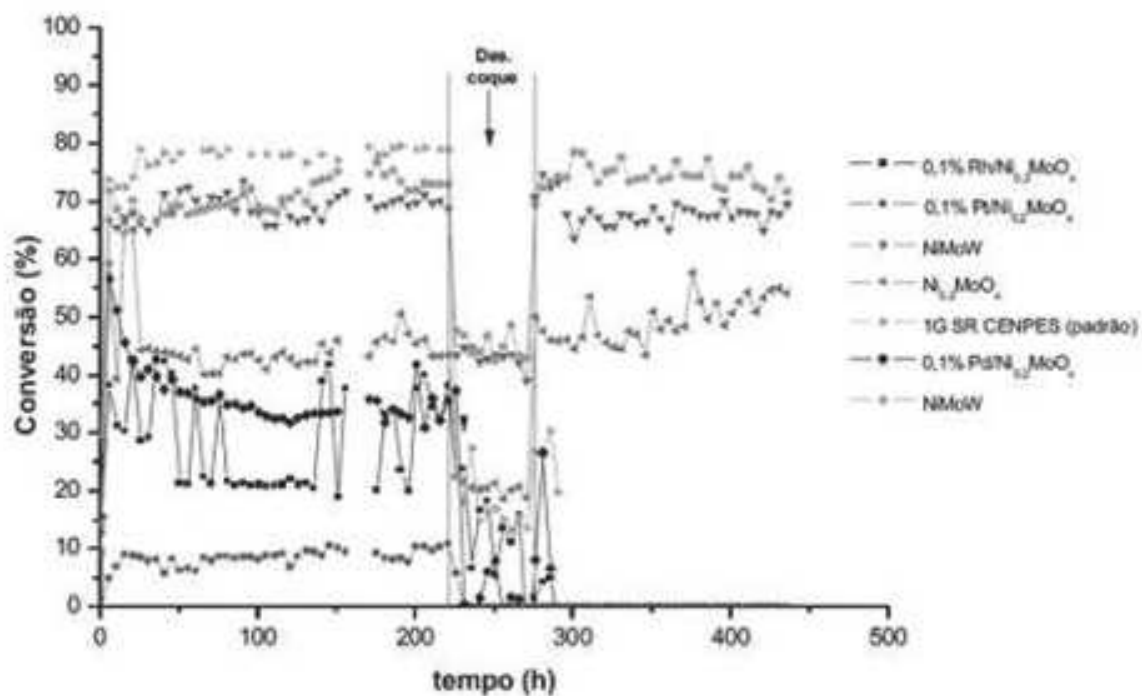
c) introduzir a carga de hidrocarbonetos, ao encerrar a ativação, para dar início à produção de hidrogênio e/ou gás de síntese.

15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** por preferencialmente carregar com catalisador o terço superior dos tubos do reformador.

16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pela carga de hidrocarbonetos poder ser selecionada de um grupo que compreende gás natural, gás de refinaria, gás liquefeito de petróleo, propano, butano, nafta, e mistura dos mesmos em qualquer proporção.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** por operar com relações vapor/carbono (mol/mol) na entrada dos tubos do reformador na faixa entre 0,5 a 6,0.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** por utilizar relações vapor/carbono menores que 1,5 e cargas de hidrocarbonetos contendo concentrações de CO₂ de até 70%.

Figura 1

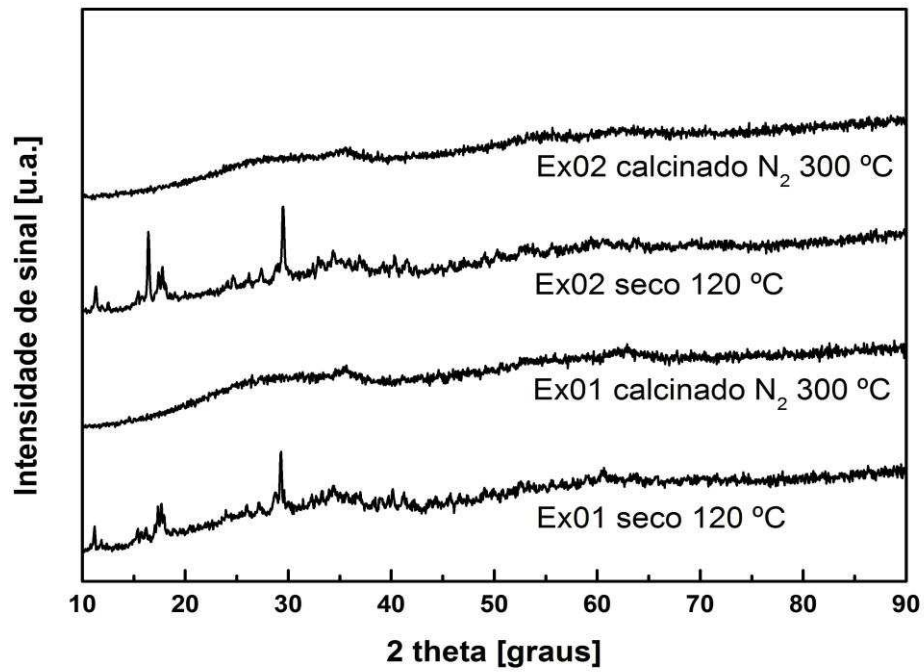


Figura 2

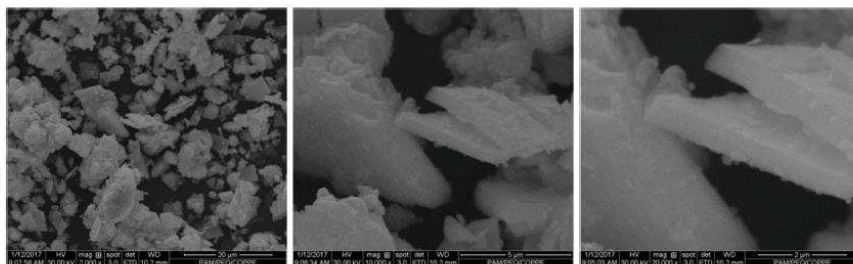


Figura 3