



CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE PASTAS CERÂMICAS USADAS NA MANUFATURA DE SUPORTE DE CATALISADORES POR EXTRUSÃO

João Emídio L. Silva Júnior

Paulo Roberto de Souza Mendes (pmendes@mec.puc-rio.br)

Mônica Feijó Naccache (naccache@mec.puc-rio.br)

Márcio da S. Carvalho (msc@mec.puc-rio.br)

Department of Mechanical Engineering
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)
Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea
22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Sandra S. X. Chiaro (shirley@cenpes.petrobras.br)

CENPES/Petrobras
Ilha Fundão
21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Resumo. *Suportes de catalisadores usados na indústria do petróleo são geralmente fabricados através da extrusão de pastas cerâmicas. A viscosidade da pasta deve estar dentro de uma determinada faixa; se for muito alta, a pasta pode bloquear a matriz de extrusão e se for muito baixa, o extrudado não terá a resistência mecânica necessária para manter a sua forma. A pasta também deve ser homogênea e estável para evitar a segregação da fase líquida durante o processo de extrusão, e criar uma microestrutura porosa uniforme. A formulação da pasta deve ser desenvolvida visando otimizar o processo de extrusão e as propriedades do extrudado. Esta otimização é geralmente feita através de tentativa e erro em plantas piloto, que torna o processo extremamente lento e oneroso. Neste trabalho o efeito de variáveis de formulação nas propriedades reológicas das pastas é obtido através de reometria capilar. O efeito destas variáveis na qualidade do extrudado formado é também observado. O objetivo é relacionar as propriedades reológicas das pastas com a qualidade do extrudado e assim tornar o processo de otimização da formulação mais eficiente e menos custoso.*

Palavras-chave: *catalisador de hidrorrefino, extrusão, pasta cerâmica.*

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de processar óleos cada vez mais pesados e, conseqüentemente, contaminados com compostos heteroatômicos e metálicos, e a forte pressão da sociedade por combustíveis e produtos de petróleo de melhor desempenho e menos danosos ao meio ambiente têm levado a procura de melhores formulações de catalisadores de hidrorrefino. A otimização da etapa de hidroprocessamento e o desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho torna-se ainda mais importante no Brasil devido à composição dos petróleos da Bacia de Campos.

Os catalisadores de hidrorrefino possuem um suporte cerâmico com uma microestrutura porosa. Os catalisadores de suporte cerâmico também são utilizados em muitas outras aplicações, como na indústria automobilística e controle de emissão de NO_x (Forzatti et al., 1998). A fabricação dos suportes cerâmicos inclui as seguintes etapas: (i) mistura dos pós secos; (ii) adição da fase líquida para o preparo da pasta cerâmica; (iii) moldagem da pasta para formação do suporte propriamente dito; e (iv) secagem e calcinação para retirada da umidade e de aditivos de extrusão.

A moldagem é uma etapa fundamental na fabricação de suporte de catalisadores heterogêneos pois está ligada às exigências do processo industrial: em um reator de leito fixo, como aqueles utilizados nos processos de Hidrorrefino, a camada de catalisador deve manter uma estrutura estável de espaços interpartículas ao longo de sua vida, a fim de apresentar uma permeabilidade do leito elevada, e conseqüentemente uma perda de carga pequena.

Os catalisadores devem ter boa resistência mecânica a fim de resistir a danos durante o transporte até a planta, o enchimento do reator, os tratamentos químicos a que poderão ser submetidos (oxidação, redução, sulfetação, etc...) e danos durante a operação da planta (efeitos térmicos e mecânicos). Uma alta resistência ao atrito também é necessária para impedir a formação de pó durante as operações acima, o que causaria perdas de carga elevadas no leito de catalisador. Ambas as propriedades mecânicas (resistências mecânica e ao atrito) são fortemente influenciadas pela etapa de moldagem. Além das propriedades mecânicas, o processo de moldagem pode também ser usado para otimizar a microestrutura interna do catalisador, e.g. área superficial, volume e distribuição de tamanho de poros. Nos processos de Hidrorrefino, a técnica de moldagem mais empregada é a extrusão.

A extrusão consiste em fazer passar uma pasta, com determinadas propriedades reológicas, através de uma matriz contendo furos que podem ter diferentes formatos e tamanhos. O mais comum é o circular. A pasta deve apresentar características que facilitem o trabalho de extrusão, tais como:

- viscosidade apropriada: enquanto materiais muito viscosos podem bloquear a matriz de extrusão, os pouco viscosos geram produtos que não mantêm o formato após a saída da matriz ou que apresentam baixa resistência mecânica.
- estabilidade: caracterizada pelo fato de não ocorrer, durante a extrusão, uma sedimentação dinâmica do produto, o que levaria à produção, inicial, de extrudados muito úmidos, seguida de bloqueio da placa matriz devido à formação de material muito seco dentro da extrusora.
- homogeneidade: é necessária para garantir a qualidade do produto final.

A otimização do processo de extrusão através da alteração da formulação das pastas é geralmente feita por tentativa e erro, através do ajuste das variáveis de preparo da pasta a ser extrudada. Isso torna o desenvolvimento do processo bastante oneroso. Por este motivo, a pesquisa no sentido de se obter correlações entre as propriedades reológicas das pastas e as variáveis de formulação envolvidas no seu preparo é de fundamental importância para a otimização do processo de extrusão (Benbow et al., 1987; Poslinski et al., 1988; Goetz et al., 1993; Burbidge et al., 1995; Graczik e Gleissle, 1996; Forzatti et al., 1998).

No presente trabalho a relação entre a formulação da pasta, suas propriedades reológicas, e as características de extrusão é ilustrada através da análise da influência de um agente auxiliar de extrusão, hidróxi-etil-celulose (HEC). A viscosidade das pastas é medida utilizando um reômetro capilar. A partir dos dados experimentais de viscosidade em função da taxa de deformação, faz-se um ajuste de curvas via o método dos mínimos quadrados, determinando-se a função viscosidade que melhor descreve o comportamento mecânico das pastas e os parâmetros reológicos a ela relacionados. As propriedades reológicas são relacionadas com as características superficiais e microestrutura (volume de poros) do extrudado.

2. REOMETRIA CAPILAR

Reômetros capilares são muito utilizados para medir propriedades reológicas de materiais de alta viscosidade e obter dados a altas taxas de cisalhamentos. O escoamento no interior do reômetro ocorre devido a um gradiente de pressão. O princípio de funcionamento do reômetro capilar é muito simples e os dados obtidos são bastante precisos. Uma grande vantagem é o fato de não existir regiões de superfície livre, que podem, entre outros problemas, causar evaporação de solventes. Além disso, um outro fator que torna a utilização dos reômetros capilares muito intensa é o fato de que a sua geometria é muito similar a do escoamento em dutos e em extrusoras. Uma corrida em um reômetro capilar pode ser utilizada como um excelente teste inicial para verificar o desempenho do processo de extrusão de um determinado material.

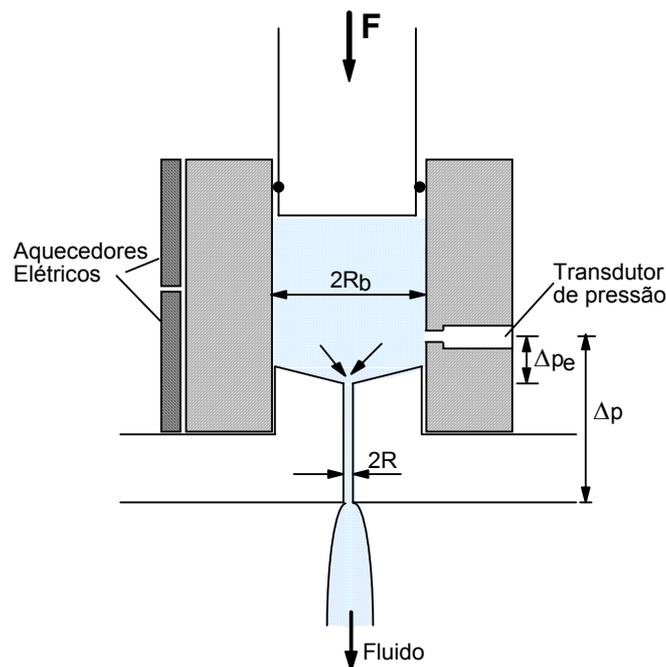


Figura 1. Esquema do reômetro capilar

Um esquema simplificado da geometria do reômetro capilar é mostrado na Fig.(1). O fluido é colocado num barril cilíndrico de raio igual a $2R_b$, com temperatura controlada. Um pistão empurra o fluido para dentro do capilar, de diâmetro muito pequeno, igual a $2R$. É medida a diferença de pressão entre uma posição um pouco antes da entrada do capilar e a saída (pressão atmosférica). Esta diferença de pressão (Δp) é então relacionada com a vazão (ou com a força F , conhecida) e com a viscosidade, a ser determinada. Na determinação desta relação, algumas hipóteses são consideradas:

- Escoamento totalmente desenvolvido (i.e., velocidade radial e tangencial nulas e a velocidade axial é uma função só da coordenada radial)
- Escoamento laminar ($Re = \rho V 2R / \mu < 2100$)
- Escoamento isotérmico
- Não deslizamento nas paredes
- Fluido incompressível e viscosidade independente da pressão.

Assim, a equação de conservação de quantidade de movimento linear na direção axial é dada por:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau)}{\partial r} \quad (1)$$

onde r e x são as coordenadas radial e axial, p é a pressão e τ é a tensão cisalhante. A eq. (1) pode ser integrada para obter a distribuição de tensão cisalhante:

$$\tau = \frac{\Delta p_c}{L} \frac{r}{2} \quad (2)$$

onde Δp_c é a queda de pressão ao longo do tubo capilar e L é o comprimento do tubo capilar. Para determinar a viscosidade, é preciso calcular também a taxa de deformação $\dot{\gamma} = \partial u / \partial r$. A vazão volumétrica Q é dada por:

$$Q = 2\pi \int_0^R u(r)rdr \quad (3)$$

Integrando por partes, usando a condição de não deslizamento e diferenciando a equação resultante em relação a τ_w obtém-se a equação de Weissenberg-Rabinowitsch:

$$-\frac{du}{dr} \Big|_{\tau_w} = \dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_{aw} \left[3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_w} \right] \quad (4)$$

onde τ_w é a tensão cisalhante na parede e $\dot{\gamma}_{aw} = 4Q/\pi R^3$ é a taxa de deformação Newtoniana na parede. Assim, pode-se avaliar a viscosidade pela seguinte expressão:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi R^4 \Delta p_c}{2QL} \left(\frac{n'}{3n'+1} \right) \quad (5)$$

onde $1/n' = d \ln Q / d \ln \Delta p_c$.



Figura 2. Reômetro capilar ACER 2000 utilizado para caracterização reológica das pastas cerâmicas.

Neste trabalho, o reômetro utilizado na determinação das propriedades reológicas foi o ACER2000 (Rheometrics Scientific), mostrado na Fig.(2). Utilizou-se um capilar de 5 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. O capilar utilizado possui um ângulo de entrada de 60° , diminuindo assim as perdas de entrada. Este equipamento permite a realização de testes com uma força máxima de 60kN. O valor da viscosidade do material para cada taxa de cisalhamento, controlada através da velocidade do pistão, era calculado somente após o sinal do transdutor de pressão entrar em regime permanente. O tempo médio para o escoamento atingir o regime permanente era em torno de 200 s. Figura (3) mostra uma curva típica de variação da tensão de cisalhamento na parede com o tempo até o regime permanente ser atingido.

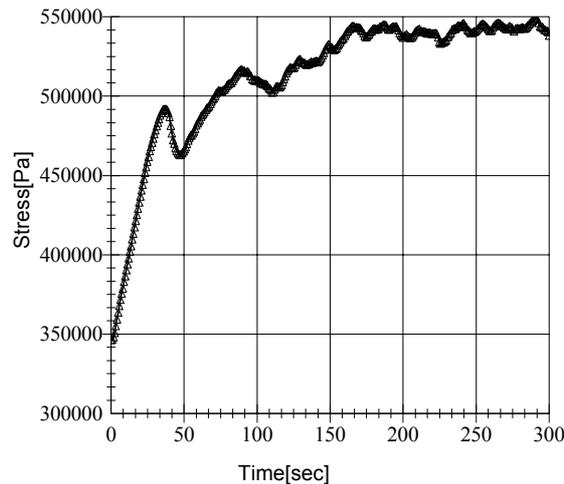


Figura 3. Variação da tensão cisalhante na parede com o tempo até atingir o regime permanente.

3. FORMULAÇÃO

A formulação das pastas cerâmicas utilizadas na manufatura de suportes de catalisadores de Hidrorrefino consiste de partículas de alumina, solução peptizante (água e ácido acético) e aditivos orgânicos (HEC e PEG) e inorgânicos (negro de fumo ou serragem). Os aditivos são utilizados para obter a microestrutura final desejada e como auxiliares de extrusão. Neste trabalho, duas formulações de pastas são analisadas, com o objetivo de determinar a influência da concentração do aditivo HEC na reologia da pasta, nas características de extrusão e na microestrutura do suporte. Os componentes de cada pasta e as respectivas concentrações são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1: Formulação das pastas testadas.

	Pasta A	Pasta B
Total de solução (g)	292	292
Solução Peptizante (g) (1% Ácido Acético)	280	292
HEC	12	0
Alumina (g)	600	600
Massa Solução / Massa Alumina	0.487	0.487

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

As propriedades reológicas das diferentes pastas cerâmicas testadas foram obtidas através de reometria capilar. Para cada taxa de cisalhamento imposta, a viscosidade do material é obtida a

partir da velocidade do pistão (que em conjunto com o diâmetro do capilar determina a taxa de cisalhamento) e da pressão lida no transdutor (que está relacionada com a tensão de cisalhamento na parede do capilar) instalado no final do barril de armazenamento, conforme ilustrado na Fig.(1).

Como a medida de pressão é feita no barril e não no capilar, a perda de carga devido a contração abrupta entre o barril de armazenamento e o capilar deve ser estimada. O procedimento usual é dividir a diferença de pressão medida pela transdutor em duas parcelas: diferença de pressão devido à contração (perdas de entrada) e a queda de pressão devido ao escoamento no capilar.

$$\Delta P = \Delta P_{ent} + \Delta P_{cap} = \Delta P_{ent} + \kappa L .$$

Para uma determinada vazão do material, a perda de entrada não varia com o comprimento do capilar L ; já a parcela devido ao escoamento no capilar é proporcional ao seu comprimento. Desta forma, a perda de entrada pode ser estimada através da extrapolação da variação da pressão medida com o comprimento do capilar: é igual a diferença de pressão correspondente a um capilar de “comprimento igual a zero”. Este procedimento é ilustrado na Fig.(4) para uma das pastas cerâmicas testadas. A leitura de diferença de pressão foi obtida para três capilares (com 5, 10 e 15 mm de comprimento). Observe que, como esperado, a medida que o comprimento do capilar aumenta, a perda de carga devido ao escoamento no capilar também aumenta e conseqüentemente a leitura da diferença de pressão. A extrapolação dos dados obtidos para $L=0$ corresponde a uma diferença de pressão aproximadamente igual a zero. Pode-se concluir que a queda de pressão devido à contração entre o barril e o capilar é desprezível em comparação com a queda de pressão relacionada com o escoamento no capilar.

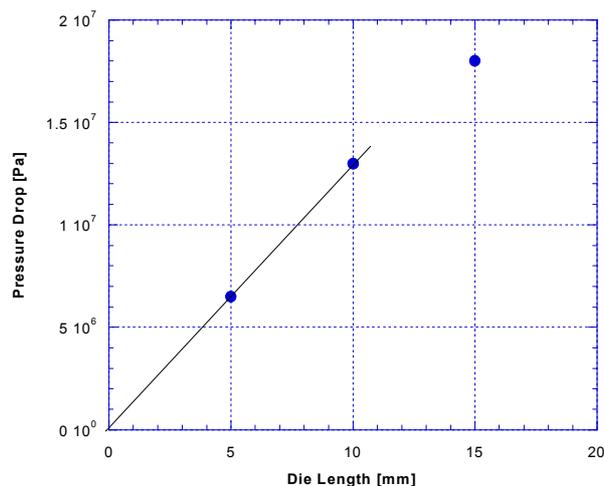


Figura 4. Estimativa da perda de carga na entrada do capilar.

Gleissle et al. (1993) apresentaram resultados nos quais a viscosidade da pasta variava com o comprimento do capilar utilizado nas medições. Este problema foi atribuído ao possível deslizamento que ocorre na parede do capilar. Este problema não ocorreu nas medições apresentadas neste trabalho. A função viscosidade independe do comprimento do capilar utilizado, conforme mostrado na Fig.(5).

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com um capilar de comprimento 5 mm. Este comprimento permitia obter dados a altas taxas de cisalhamento sem o risco de atingir o fundo de escala do transdutor de pressão utilizado.

A tensão de cisalhamento na parede do capilar em função da taxa de cisalhamento para as duas pastas da Tab.1 são apresentadas na Fig.(6). A inclinação da curva tensão versus taxa de cisalhamento aumentou com o acréscimo de HEC (pasta A – com HEC; pasta B – sem HEC). A função viscosidade correspondente é apresentada na Fig.(7). A variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento pode ser muito bem representada por uma lei de potência (fluido “power-law”), isto é a viscosidade é dada por

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1},$$

onde, K é o índice de consistência e n é o índice de comportamento do fluido.

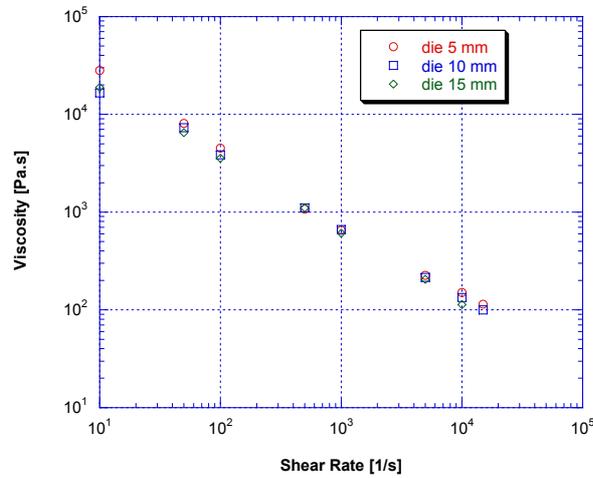


Figura 5. Viscosidade para diferentes comprimentos de capilar.

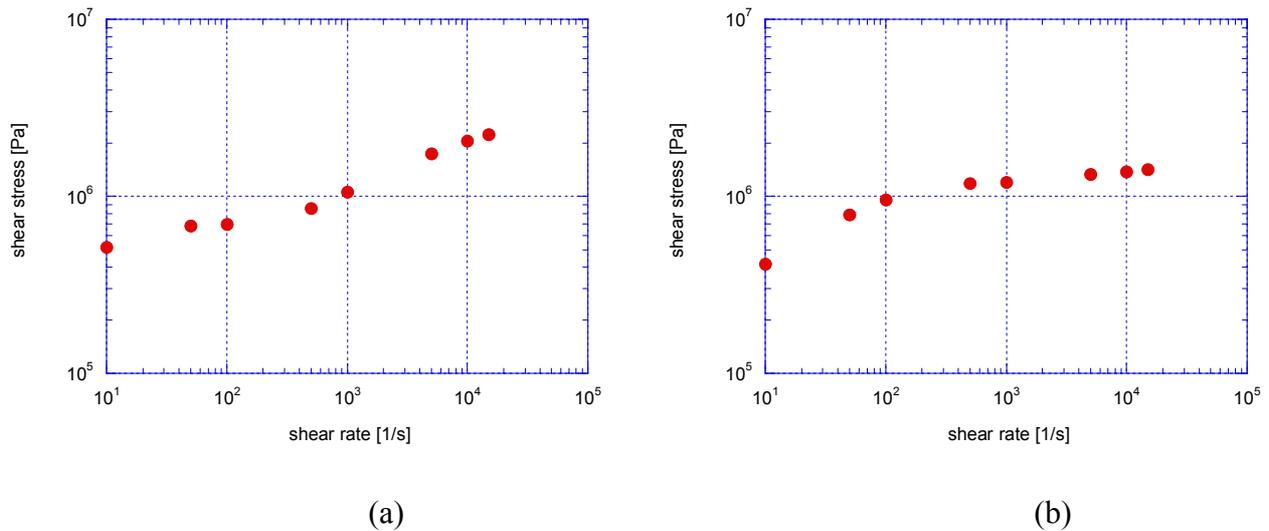


Figura 6. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: (a) Pasta A e (b) Pasta B.

Os valores das constantes reológicas das duas pastas testadas são apresentados na Tab.2. O acréscimo de HEC na formulação das pastas acarretou em uma queda no valor de K e um aumento no valor de n . O valor do índice de comportamento n possui uma influência forte na forma do perfil de velocidade no capilar. Para $n \approx 1$, o fluido possui características semelhantes a um fluido Newtoniano e o perfil de velocidade aproxima-se do perfil parabólico. Conforme n diminui, e a viscosidade cai mais acentuadamente com a taxa de deformação, o perfil de velocidade torna-se mais achatado na região central do capilar, como ilustrado na Fig.(8). Nestes casos, a maior parte da deformação sofrida pelo material ocorre em uma pequena camada próxima à parede. Como o material não se deforma na maior parte do escoamento, materiais com baixo n possuem boas características de extrusão (Forzatti et al., 1998). As observações da qualidade do extrudado durante as medições no reômetro capilar confirmam este fato: O extrudado obtido com a pasta A

apresentou instabilidades a altas taxas de cisalhamento e o extrudado obtido com a pasta B apresentou características geométricas estáveis, sem a formação de defeitos de extrusão.

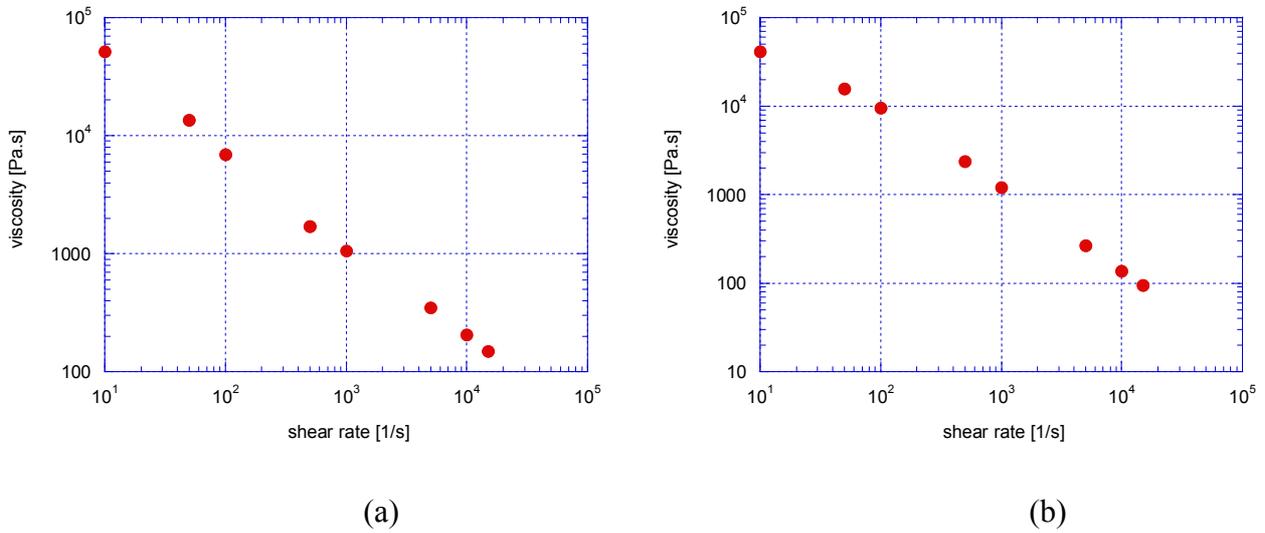


Figura 7. Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento: (a) Pasta A e (b) Pasta B.

Tabela 2: Constantes reológicas das pastas cerâmicas testadas.

	Pasta A	Pasta B
Índice de Consistência: K [Pa.s ⁿ]	28.4 x 10 ⁴	40.9 x 10 ⁴
Índice de Comportamento: n	0.21	0.14

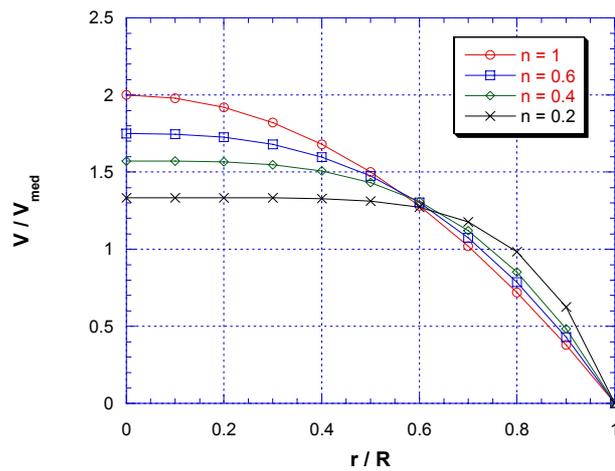


Figura 8. Perfil de velocidade em função do índice de comportamento do material.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que a reometria capilar pode ser utilizada como uma importante ferramenta para testar a capacidade de um material ser extrudado. Desta forma, o processo de desenvolvimento e otimização de novas formulações de pastas cerâmicas usadas na fabricação de suportes de catalisadores torna-se mais rápido e com menor custo.

O mesmo procedimento está sendo utilizado em uma análise completa da influência dos diferentes componentes de formulação das pastas cerâmicas em sua reologia e características de extrusão. As principais variáveis sendo estudada são: tipo de misturador, tempo de mistura, tipo de alumina, razão massa solução por massa de alumina, aditivos orgânicos e inorgânicos.

6. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FINEP / CTPETPRO e PETROBRAS.

7. REFERÊNCIAS

Benbow, J. J., Oxley, E.W. e Bridgwater, J., 1987, "The extrusion mechanics of pastes – The influence of paste formulation on extrusion parameters", *Chemical Engineering Science*, vol.42 (9), pp.2151.

Burbidge, A. S. E Bridgwater, J., 1995, "Single screw extrusion of pastes", *Chemical Engineering Science*, vol.50 (16), pp.2531.

Forzatti, G., Ballardini, D. E Sighicelli, L., 1998, "Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts", *Catalysis Today*, vol.41, pp.87.

Gleissle, W., Graczyk, J. E e Buggisch, H., 1993, "Rheological Investigation of Suspensions and Ceramic Pastes: Characterization of Extrusion Properties", *KONA*, no.11, pp.125.

Goetz, J., Buggisch, H e Peciar, M., 1993, "NMR Imaging of pastes in a ram extruder", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol.49(2), pp.252.

Graczyk, J. E Gleissle, W., 1996, "Rheology and Extrudability of Alumina Paste for Catalysts", *Industrial Ceramics*, vol.16 (3), pp.199.

Poslinski, A. J., Ryan M. E., Gupta R. K., Seshadri, S. E Frechette, F. J., 1988, "Extrusion behavior of filled polymeric systems exhibiting an apparent yield stress", *Polymer Engineering and Science*, vol.28 (7), pp.453.

8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CERAMIC PASTES USED IN THE MANUFACTURING OF CATALYST SUPPORT BY EXTRUSION

João Emídio L. Silva Júnior

Paulo Roberto de Souza Mendes (pmendes@mec.puc-rio.br)

Mônica Feijó Naccache (naccache@mec.puc-rio.br)

Márcio da S. Carvalho (msc@mec.puc-rio.br)

Department of Mechanical Engineering

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea

22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Sandra S. X. Chiaro (shirley@cenpes.petrobras.br)

CENPES/Petrobras

Ilha Fundão

21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

***Abstract:** The support for catalyst used in the oil industry is usually manufactured by extrusion of ceramic pastes. The paste has to have specific rheological characteristics to improve the extrusion process and the quality of the catalyst. The viscosity has to be within a given range; if it is too high, the paste may block the extrusion matrix and if it is too low, the extrudate will not have the desired mechanical strength. Moreover, the paste has to be stable and homogeneous to avoid liquid segregation during the extrusion process, that will affect the quality of the extrudate, and to obtain an uniform pore structure. The main formulation variables that affect the rheological properties of the paste are the mean size and distribution of the powder particulates, extrusion additives, degree of mixture, volume and composition of the liquid phase. The formulation of the paste should be changed in order to improve the extrusion process and the extrudate properties. This optimization is usually done by extensive trial and error pilot plant trials, which are extremely expensive and time consuming. In this work, the effect of different formulation variables on the rheological properties of ceramic pastes is determined with capillary rheometry. The effect of these properties on the extrusion process is also determined by observation of the extrudate formed in the capillary rheometer and on a laboratory scale extruder. The main goal is to determine the optimized formulation through an analysis of the rheological properties of the paste.*

***Keywords:** Catalyst, Ceramic Pastes, Extrusion, Capillary Rheometry.*