

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE METANAÇÃO
CATALISADA POR NÍQUEL SUPORTADO**

*Tese submetida à Universidade Federal
de Santa Catarina para obtenção do
Grau de "Mestre em Ciências"*

Marilene Mazzuchi Zepka

*Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Novembro/1989*

REAÇÃO DE METANAÇÃO CATALISADA POR NÍQUEL SUPORTADO

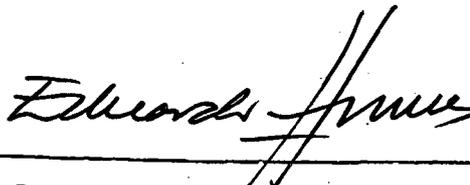
Marilene Mazzuchi Zepka

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

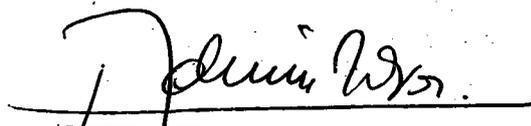
MESTRE EM CIÊNCIAS

Especialização Físico-Química e aprovada em sua forma final pelo

Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da UFSC

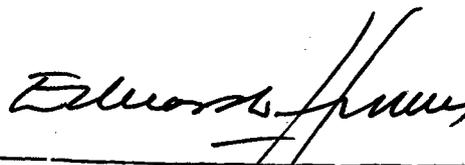


Prof. Dr. Juan Jacob Eduardo Humeres Allende



Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Juan Jacob Eduardo Humeres Allende
Presidente



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen



Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Para

Marcelo, Larissa e Vanessa

A G R A D E C I M E N T O S

- A Deus agradeço pela presença constante em minha vida.

- A meus pais e a família Zepka Boungarten, que mesmo distantes mantiveram-se sempre ao meu lado, lutando e incentivando me, a mais profunda admiração e respeito;

- Ao professor J.J. Eduardo Humeres, orientador desta tese, pela realização e conclusão deste trabalho;

- Ao Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen, CENPES/PETROBRAS, todo o apoio recebido;

- Ao amigo professor Luismar Marques Porto, do Departamento de Engenharia Química da UFSC, que me acompanhou durante este trabalho com valiosas sugestões;

- Ao Departamento de Química da Universidade de Rio Grande pela autorização de afastamento destes três anos de curso de pós-graduação;

- A FINEP pelo apoio financeiro ao projeto;

- Ao CENPES/PETROBRAS, que além do apoio total recebido, permitiram tornar possível as análises de caracterização de catalisadores, que muito enriqueceram esta tese;

- Ao professor Juan Coch, da Universidade de Rio Grande, a quem agradeço a convivência durante meu início de formação profissional.

ÍNDICE GERAL

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| <i>I - INTRODUÇÃO</i> | 1 |
| 1.1 - <i>Considerações Preliminares</i> | 1 |
| 1.2 - <i>Catalisadores Metálicos</i> | 6 |
| - <i>Efeito da velocidade de aquecimento durante a</i> <i>redução na área superficial de níquel</i> | 9 |
| - <i>Efeito da velocidade espacial do hidrogênio so</i> - <i>bre a área superficial de níquel e percentagem de</i> <i>redução a níquel metálico</i> | 11 |
| - <i>Efeito da calcinação de catalisadores após a im</i> - <i>pregnação do suporte e prévia a redução</i> | 12 |
| - <i>Efeito do tempo de impregnação</i> | 12 |
| 1.3 - <i>Catalisadores Bimetálicos</i> | 13 |
| 1.4 - <i>Interação Metal - Suporte</i> | 15 |
| 1.5 - <i>Termodinâmica da Reação</i> | 19 |
| 1.6 - <i>Mecanismo da Reação</i> | 22 |
| <i>II - PARTE EXPERIMENTAL</i> | 30 |
| 2.1 - <i>Reagentes</i> | 30 |
| 2.2 - <i>Materiais</i> | 30 |
| 2.3 - <i>Métodos</i> | 31 |
| 2.3.1 - <i>Sistema de reação</i> | 31 |
| - <i>Alimentação dos gases</i> | 31 |
| - <i>Reator</i> | 34 |
| - <i>Análise do gás de alimentação e produtos</i> | 34 |
| 2.3.2 - <i>Preparo do catalisador</i> | 36 |
| 2.4 - <i>Caracterização dos Catalisadores</i> | 41 |
| 2.4.1 - <i>Difração do Raio-X</i> | 41 |
| 2.4.2 - <i>Teor máximo da impureza dos suportes</i> | 52 |
| 2.4.3 - <i>Microscopia eletrônica dos suportes</i> | 52 |
| 2.4.4 - <i>Teor metálico dos catalisadores impregnados</i> | 52 |
| 2.4.5 - <i>Porosimetria de mercúrio</i> | 57 |
| 2.4.6 - <i>Medida da área superficial</i> | 66 |
| 2.5 - <i>Corrida Típica</i> | 67 |
| 2.6 - <i>Metodologia de Cálculo</i> | 69 |

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| III - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 74 |
| 3.1 - Influência do Suporte | 74 |
| 3.1.1 - Sílica | 74 |
| 3.1.2 - Alumina | 87 |
| 3.1.3 - Nióbia | 96 |
| 3.1.3.1 - Efeito da calcinação pré- via da nióbia em sua for- ma natural | 96 |
| 3.1.3.2 - Efeito das condições de redução no preparo dos catalisadores suporta- dos | 99 |
| 3.1.3.3 - Efeito da temperatura .. | 103 |
| 3.1.3.4 - Efeito de diferentes teo- res de níquel | 106 |
| 3.1.4 - Estudo comparativo entre catalisa- dores de níquel suportados | 110 |
| 3.1.4.1 - Efeito da temperatura .. | 110 |
| 3.1.4.2 - Efeito de diferentes teo- res de níquel | 116 |
| 3.2 - Catalisadores Bimetálicos de Níquel -Cobre Suportados | 121 |
| IV - CONCLUSÕES | 128 |
| V - APÊNDICE - Padrão do Difratoograma de Raio-X | 129 |
| VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 130 |

ÍNDICE DAS TABELAS

| | <u>Pág.</u> |
|--|-------------|
| TABELA I - Suportes de uso mais frequentes e superfícies específicas respectivas | 10 |
| TABELA II - Dados termodinâmicos da reação de metanação | 20 |
| TABELA III - Espécies de CO quimissorvidos na superfície de catalisadores de níquel suportados | 24 |
| TABELA IV - Fatores de resposta térmica (% volume) | 37 |
| TABELA V - Características técnicas das análises de difração de Raios-X | 42 |
| TABELA VI - Teor máximo de impureza dos suportes puros | 53 |
| TABELA VII - Características técnicas de análise com o porosímetro de Hg..... | 59 |
| TABELA VIII - Dados da análise de porosimetria de Hg(suportes puros e alguns catalisadores suportados) | 60 |
| TABELA IX - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Análise cromatográfica. Catalisador 6,5 % Ni/SiO ₂ | 75 |
| TABELA X - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Frações molares de reagentes e produtos. Catalisador Ni/SiO ₂ (6,5 % Ni) | 76 |
| TABELA XI - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Parâmetros cinéticos. Catalisador 6,5 % Ni/SiO ₂ .. | 77 |
| TABELA XII - Superfície específica dos catalisadores suportados sobre sílica | 82 |
| TABELA XIII- Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados sobre sílica | 84 |
| TABELA XIV - Efeito da temperatura. Catalisador 6,9% Ni/Al ₂ O ₃ | 88 |
| TABELA XV - Superfície específica dos catalisadores suportados sobre alumina | 91 |
| TABELA XVI - Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados em alumina | 93 |
| TABELA XVII- Superfície específica dos catalisadores suportados sobre nióbia | 97 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| TABELA XVIII | - Efeito das condições de redução sobre nióbia Catalisador 6,7 % Ni/Nb ₂ O ₅ | 100 |
| TABELA XIX | - Efeito da temperatura. Catalisador 6,7% Ni/ Nb ₂ O ₅ | 104 |
| TABELA XX | - Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados sobre nióbia | 107 |
| TABELA XXI | - Efeito da temperatura na atividade específi ca dos catalisadores suportados | 111 |
| TABELA XXII | - Efeito do teor de níquel na atividade espe cífica dos catalisadores suportados | 118 |
| TABELA XXIII | - Efeito da adição de cobre no catalisador de níquel suportado em sílica a um teor metáli co total fixo | 122 |
| TABELA XXIV | - Efeito da adição de cobre no catalisador de níquel suportado em alumina a um teor metá lico total fixo | 123 |
| TABELA XXV | - Efeito da adição de cobre no catalisador de níquel suportado em nióbia a um teor metáli co total fixo | 124 |

ÍNDICE DAS FIGURAS

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| FIGURA 1. - Variação da quimissorção de H_2 com a quimissorção do CO nos metais do Grupo VIII | 26 |
| FIGURA 2 - Influência do calor de adsorção para o H_2 (Kcal/mol) na atividade catalítica | 26 |
| FIGURA 3 - Vazão (rotâmetro) versus fluxo (bolhometro, CMTF) para a mistura padrão de alimentação | 32 |
| FIGURA 4 - Fluxograma da unidade | 33 |
| FIGURA 5 - Reator | 35 |
| FIGURA 6 - Cromatograma típico obtido na coluna PM 5A | 38 |
| FIGURA 7 - Cromatograma típico obtido na coluna Porapak... .. | 39 |
| FIGURA 8 - Difratoograma da sílica usada como suporte | 43 |
| FIGURA 9 - Difratoograma da alumina usada como suporte | 45 |
| FIGURA 10 - Difratoograma da nióbia usada como suporte | 46 |
| FIGURA 11 - Difratoograma da nióbia usada como suporte | 47 |
| FIGURA 12 - Difratoograma do catalisador 3,5% Ni/ Al_2O_3 | 49 |
| FIGURA 13 - Difratoograma do catalisador 6,7% Ni/ Nb_2O_5 | 50 |
| FIGURA 14 - Difratoograma de raio-X contendo cobre no catalisador de níquel suportado em alumina | 51 |
| FIGURA 15 - Instantâneo de análise de microscopia eletrônica da sílica usada como suporte | 54 |
| FIGURA 16 - Instantâneo de análise de microscopia eletrônica da alumina usada como suporte | 55 |
| FIGURA 17 - Instantâneo de análise de microscopia eletrônica da nióbia usada como suporte | 56 |
| FIGURA 18 - Distribuição de poros da sílica usada como suporte | 61 |
| FIGURA 19 - Distribuição de poros da alumina usada como suporte | 62 |
| FIGURA 20 - Distribuição de poros da nióbia usada como suporte | 63 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 21 - Distribuição de poros para o catalisador 6,5 % Ni/SiO ₂ | 64 |
| FIGURA 22 - Distribuição de poros para o catalisador 6,9 % Ni/Al ₂ O ₃ | 65 |
| FIGURA 23 - Sistema de medição da superfície específica ... | 68 |
| FIGURA 24 - Efeito da vazão de alimentação na conversão de CO. Catalisador 6,5 % Ni/SiO ₂ | 79 |
| FIGURA 25 - Efeito da temperatura na velocidade de formação do metano. Catalisador 6,5 % Ni/SiO ₂ | 80 |
| FIGURA 26 - Superfície específica de catalisadores suporta- dos sobre sílica | 83 |
| FIGURA 27 - Efeito do teor de níquel suportado sobre sílica sobre a velocidade de formação do metano | 85 |
| FIGURA 28 - Efeito do teor de níquel suportado sobre sílica sobre a velocidade de formação de metano (por g de níquel) | 86 |
| FIGURA 29 - Efeito da temperatura na velocidade de formação de metano. Catalisador 6,9 % Ni/Al ₂ O ₃ | 89 |
| FIGURA 30 - Superfície específica de catalisadores suporta- dos sobre alumina | 92 |
| FIGURA 31 - Efeito do teor de níquel suportado em alumina sobre a velocidade de formação do metano | 94 |
| FIGURA 32 - Efeito do teor de níquel suportado em alumina sobre a velocidade de formação de metano (por g de níquel) | 95 |
| FIGURA 33 - Mudanças na superfície de catalisadores de ní- quel suportados em nióbia | 98 |
| FIGURA 34 - Efeito das condições de calcinação e redução na atividade de catalisadores de níquel suportados em nióbia | 102 |
| FIGURA 35 - Efeito da temperatura na velocidade de formação de metano. Catalisador 6,7 % Ni/Nb ₂ O ₅ | 105 |
| FIGURA 36 - Efeito do teor de níquel suportado sobre nióbia sobre a velocidade de formação de metano | 108 |

| | |
|---|------------|
| <i>FIGURA 37 - Efeito do teor de níquel suportado sobre nióbia sobre a velocidade de formação de metano (por g de níquel)</i> | <i>109</i> |
| <i>FIGURA 38 - Efeito da temperatura na atividade específica do catalisador suportado</i> | <i>112</i> |
| <i>FIGURA 39 - Efeito de diversos teores de níquel sobre a atividade específica em catalisadores suportados..</i> | <i>119</i> |
| <i>FIGURA 40 - Efeito de diversos teores de níquel sobre a atividade específica (por g de níquel) em catalisadores suportados</i> | <i>120</i> |
| <i>FIGURA 41 - Efeito do teor de cobre em catalisadores de níquel suportados</i> | <i>126</i> |

R E S U M O

A reação de metanação, entre o hidrogênio e o monóxido de carbono foi estudada usando uma mistura reacional de $H_2/CO(3:1)$, catalisada por níquel suportado em sílica, alumina e nióbia.

O efeito da temperatura foi observado na faixa de 210 a 310°C e o da vazão entre 12 e 84 ml/min, utilizando catalisadores com cerca de 6,7 % Ni nos três suportes, com respeito à atividade dos catalisadores, medida pela velocidade de formação do metano (R_{CH_4}) por grama de catalisador.

A temperatura em que cada catalisador atinge a conversão total de CO segue a ordem, com respeito aos suportes, $Nb_2O_5 < Al_2O_3 < SiO_2$, enquanto que a atividade específica, medida pela R_{CH_4} por unidade de superfície, segue a ordem $Nb_2O_5 \gg Al_2O_3 \cong SiO_2$. Essa maior atividade da nióbia pode ser atribuída à forte interação metal-suporte (FIMS), que enfraquece a ligação de quimissorção do CO e H_2 .

Foi estudado também o efeito do teor de níquel, nos três suportes, a 277°C e vazão de alimentação de 25,4 Nml/min. Neste caso, aparece que a atividade específica do níquel suportado sobre nióbia é muito sensível ao teor metálico e superior à que apresentam os outros dois suportes. Este fato pode-se atribuir também ao forte efeito FIMS da nióbia.

Finalmente, foi estudado o efeito da edição de cobre a catalisadores de níquel, com um teor metálico fixo de 6,7 %, nos três suportes, a 300°C e 25,4 Nml/min de vazão de alimentação. In-diferente ao suporte, o cobre produz uma grande e abrupta diminuição da atividade dos catalisadores que pode ser atribuída à substituição preferencial de átomos de níquel por átomos de cobre no sítio ativo da metanação.

A B S T R A C T

The reaction of methanation between hydrogen and carbon monoxide was investigated using a reaction mixture of $H_2:CO$ (3:1) catalyzed by nickel supported on silica, alumina and niobia.

The effect of temperature was observed in the range of 210 to 310°C and the effect of the flow rate was observed between 12 to 84ml/min, using catalysts with about 6,7 % Ni on the three supports, with respect to the activity of the catalysts, measured by the rate, of formation of methane (R_{CH_4}) per gram of catalyst.

The temperature at which these catalysts reach total conversion of CO follows the order (with respect to the supports): $Nb_2O_5 < Al_2O_3 < SiO_2$ and the specific activity measured by R_{CH_4} per surface unit follows the order $Nb_2O_5 \gg Al_2O_3 \cong SiO_2$. This higher activity of niobia may be caused by the strong metal-support interaction (SMSI) that weakens the linkage of chemisorption between CO and H_2 .

The effect of the nickel content in the three supports was also investigated, at 277°C and feed flow of 25,4 Nml/min. In this case, the specific activity of nickel supported on niobia is very sensitive to the metallic content and greater than that shown by the other two supports. This may be also caused by the SMSI effect of niobia.

Finally, the effect of addition of copper to nickel catalysts was studied using a fixed metallic content of 6,7% in the three supports, at 300°C and 25,4 Nml/min of feed flow. Independently to the support, copper produces a big and steep decrease of the activity of the catalysts, that may be due to the preferential substitution of nickel atoms by copper atoms in the active site of the methanation.

I - INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

À medida que vão se tornando mais escassas as reservas e a oferta de petróleo, aumentam as necessidades de energia e matéria-prima, dissuadindo-se concomitantemente algumas especulações a respeito de alternativas mais ou menos exóticas.

A futura oferta de combustíveis deve levar em conta vários grupos de consumidores ou setores de uso de energia, tais como:¹

- a) doméstico, comercial, algum uso industrial (gás de alto poder calorífico, essencialmente metano);
- b) geração de eletricidade, incluindo algum uso industrial (gás de baixo poder calorífico, mistura de metano, hidrogênio e monóxido de carbono, ou óleo com baixo teor de cinzas e enxofre);
- c) transporte (gasolina ou metanol e combustível gasoso, tal como metano e/ou hidrogênio).

Um crescimento futuro no consumo por cada um desses grupos é esperado, sendo que os combustíveis utilizados para gerar eletricidade (incluindo os nucleares) assumiria uma maior importância.

Combustíveis sintéticos poderão suprir cada um desses setores, sendo que a indústria de combustíveis sintéticos se desenvolverá cada vez mais nos próximos anos, levando em conta fatores técnicos e políticos, tais como, obrigações com o meio ambiente (minimizando sub-produtos de reação que comprometeriam a ecologia), o aumento do custo de investimento (com desenvolvimento de processos mais simples) e a diminuição das reservas de petróleo (com desenvolvimento de processos baseados em outras alternativas energéticas).^{2,3}

O aperfeiçoamento da tecnologia de refino do petróleo e a conseqüente consolidação da indústria petroquímica no pós-guerra

fez com que ocorresse um abandono no desenvolvimento de modernas técnicas e avanços significativos no campo de catálise heterogênea. Com a primeira crise de petróleo (1973) seguida de uma segunda crise (1979), ocorreu uma retomada nas pesquisas nesta área, tendo sido crescente o interesse por grupos de pesquisa no mundo todo, sendo cada vez maior a atenção que vem despertando, visando diminuir e/ou eliminar a perigosa dependência externa em relação ao fornecimento de catalisadores.

Freqüentemente, somos tomados de surpresa com notícias a respeito de novas e importantes descobertas de gás natural (basicamente metano), como é o caso recente ocorrido em Santa Catarina, e também das inúmeras vantagens de seu aproveitamento ⁴.

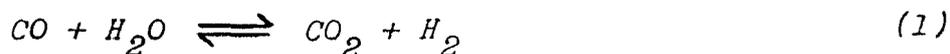
O paradoxo existente entre a descoberta de novas reservas de gás natural e a busca de aprimoramento da síntese de metano, é explicado pelo custo de transporte do gás (investimento e manutenção de gasodutos), que normalmente inviabiliza a sua utilização a grandes distâncias dos centros produtores.

A característica de combustão não-poluente, aliada as suas propriedades intrínsecas de bom combustível, elevada octanagem e alto poder calorífero, vem tornando o gás metano a principal alternativa para substituir o óleo cru ¹.

No Brasil, é intenção governamental substituir parte do óleo diesel importado por gás natural em veículos para transporte de carga e passageiros (fato já em experiência em São Paulo). O desenvolvimento de motores à gás, bem como a sua utilização, é cada vez mais intensa como matéria-prima na indústria química ³.

Pesquisas trarão cada vez mais o desenvolvimento de avançadas tecnologia de gaseificação e novos processos de conversão de gás de síntese, que é constituído pelos gases hidrogênio e o monóxido de carbono, matéria-prima que pode ser obtida de qualquer material que sirva como fonte de obtenção de carbono através do pro

cessos, tais como, reforma por vapor, oxidação parcial de hidrocarb^onetos líquidos e gasosos e geseificação de carvão, podendo gerar misturas de H₂/CO de diversas composições, que, dependendo de sua subsequente utilização, o teor de hidrogênio pode ser aumentado pela transformação química do monóxido de carbono, via reação de deslocamento gás-água, equação 1:



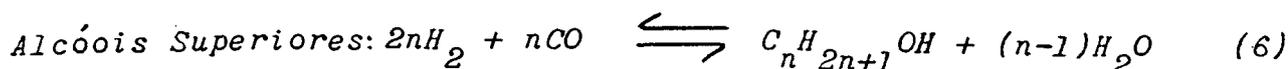
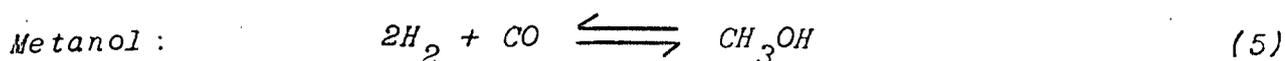
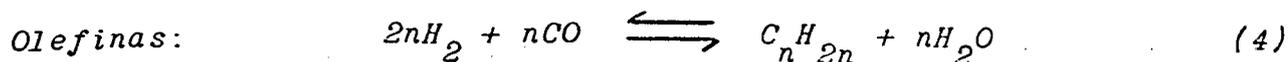
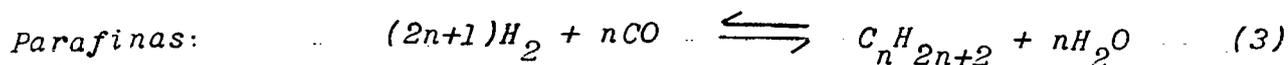
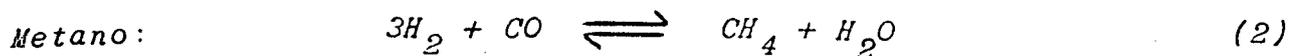
Dentro desse contexto de alternativas energéticas, surge o carvão como fonte de carbono para ambas necessidades de energia e petroquímica.

Na região Sul do país, o carvão é um recurso abundante, mas pouco utilizado para a obtenção de produtos, e pode se constituir fonte importante para a produção de gás de síntese. O carvão é um material sujo, inconveniente de se manusear, com um co-produto de cinzas, acoplado ao fato que aproximadamente 1 1/2 toneladas de carvão são requeridas para suprir a mesma energia que uma tonelada de óleo. Estes fatos tornam-se pouco significativos, quando é lembrado que as reservas mundiais de carvão constituem mais de 65 % de fontes combustíveis fósseis recuperáveis no mundo, sendo enormes quando comparadas as de óleo, onde o petróleo constitui menos que 10 %⁵.

Espera-se que num futuro próximo os produtos químicos e combustíveis derivados do gás de síntese obtido do carvão, se tornem competitivos com os produtos oriundos do petróleo⁶.

A conversão catalítica para produzir numerosos combustíveis e produtos químicos a partir do gás de síntese até poucos anos atrás, era baseada na tecnologia de Fisher-Tropsch (F.T.), que é constituída por uma série de reações paralelas (Equações 2 à 6), envolvendo os gases H₂ e CO e promovidas com o auxílio de catalisado

res, geralmente metais do Grupo VIII da Tabela Periódica associados a catalisadores sólidos. Industrialmente, o ferro tem sido o componente ativo preferido nesta reação, sendo utilizado sob diversas formas. Uma limitação da tecnologia de F.T. é a baixa seletividade a produtos desejados, e a distribuição de produtos é grande (parafinas normais de cadeia linear, α -olefinas e alcóois superiores).



A reação de metanação (Equação 2) ocorre entre o hidrogênio e o monóxido de carbono, e é promovida com auxílio de catalisadores metálicos, sendo o níquel o componente ativo preferido, suportado em materiais, tais como, sílica, alumina, produzindo como principal produto o metano.

Embora a metanação é realmente uma parte do mais generalizado sistema de reações associado com a síntese de Fisher-Tropsch e é realmente tratada como tal, o crescente interesse industrial fez com que este assunto fosse tratado como um assunto diferente e separado.

As plantas de metanação comercial devem ser capazes de atingir velocidades grandes de produção de gás. O níquel tem sido o constituinte preferido comercialmente para a metanação de traços de monóxido de carbono com vapores de hidrogênio. O catalisador comercial consiste de concentrações altas de níquel, 25 - 77 % em peso, disperso num suporte refratário ¹.

Uma planta produzindo aproximadamente $1,6 \times 10^5 \text{ m}^3$ de me

tano/dia, operando com velocidades espaciais de 1.000 h^{-1} , requer um volume de catalisador de $3 \times 10^3 \text{ m}^3$. A menos que velocidades espaciais sejam aumentadas, o volume de catalisador e o desenho do reator devem tornar-se dispendiosos. Embora este valor para a capacidade de uma planta de CH_4 pareça alto, em cidades com 300 a 500 mil habitantes não menos que $3 \times 10^6 \text{ m}^3$ de gás combustível por dia são consumidos no inverno (USA) ⁷.

Todos catalisadores de metanação, incluindo os de níquel, sofrem um processo de desativação durante a síntese, sendo que essa perda de atividade deve ser levada em conta com respeito ao custo de catalisadores e tempo de manutenção do equipamento. Essas perdas podem resultar de temperaturas muito altas de operações, depósito de carbono ou do envenenamento do catalisador devido a exposição a compostos de enxofre. Com catalisadores de níquel é comum limitar o conteúdo de enxofre no gás de síntese a menos que 1 ppm através de rigorosa purificação ¹.

Na reação de metanação pode-se usar reatores de leito fixo (com uma massa catalítica estacionária por onde flui o gás de síntese) ou reatores de leito fluidizado (com massa catalítica movimentada pela passagem do gás de síntese) ⁸.

Forças mecânicas agindo sobre os catalisadores e causando importantes perdas catalíticas são menores em reatores de leito fixo. Este tipo de reator é mais aconselhado para a reação de metanação desde que seja providenciado uma remoção de calor suficiente. A excelente transferência de calor evita o superaquecimento local e o gradiente de temperatura no reator é usualmente menor que 1°C .

Em geral, a metanação é considerada, principalmente, como uma técnica para formar um combustível rico em metano, tendo alto poder calorífero e baixo conteúdo de CO, tal como substituto do gás natural - SNG, e também purificar gases industriais, livran

do-os de impurezas de CO e CO₂ (0,1 a 0,5 %), que constituem veneno em muitos processos químicos de manufatura, incluindo a produção de amonia ¹.

1.2 - CATALISADORES METÁLICOS

Só na presença de catalisadores, a velocidade de muitas reações químicas, industrialmente importantes, são suficientemente altas. Os catalisadores sólidos podem ser prontamente separados dos produtos de reação. Assim, o uso deles predomina na indústria química.

Um bom catalisador deve reunir várias propriedades para ser de interesse num processo químico. As mais importantes são atividade, seletividade e estabilidade ao calor, veneno e flutuações do processo ⁹. Um catalisador ideal deve também satisfazer critérios de aplicação técnica, tal como, tamanho ótimo de partículas, forma externa, força mecânica, densidade e condutividade térmica. Esses critérios são determinados pelo tipo de reator no qual o catalisador é usado.

No desenvolvimento comercial da síntese de Fisher-Tropsch surgiram as primeiras tentativas para preparar catalisadores de níquel e um número de diferentes composições foram tentadas na seguinte ordem ¹⁰: 100 Ni : 18 ThO₂ : 100 Kieselguhr (terra diatomácea usada comercialmente como auxiliar de filtração) ; 100 Ni : 20 MnO : 100 Kieselguhr e 100 Ni : 25 MnO : 10 Al₂O₃ : 100 Kieselguhr. Resulta que cada uma dessas preparações funcionavam moderadamente bem em pequenos reatores, mas em plantas pilotos e unidades maiores a vida útil do catalisador era pequena, resultante da inadequação dos reatores primitivos de remover o calor de reação. Apesar de sujeitos a efeitos térmicos, os catalisadores de níquel continuaram a ser testados com o objetivo de produção do metano.

Gomo catalisador de metanação, níquel é o mais usado; o metal é relativamente barato, sendo muito ativo quando suportado, e é mais seletivo em metano.

Além de catalisadores de níquel suportado, há os preparados de ligas de alumínio (50 - 60 % Al em peso), conhecidos como níquel de Raney, que são muito usados para hidrogenação em fase líquida, sendo disponível comercialmente com um pó fino em sua forma ativada, e sendo efetivo na metanação quando a proporção de H₂: CO é 3,3 : 1 , a 350 - 450° C e 21,4 atm ¹¹ .

Na hidrogenação de CO em níquel de Raney, num reator de leito fixo, mantendo a conversão a menos que 5 %, foram obtidos só traços de C₂ e C₃ ¹² .

Os metais diferem muito em suas atividades e seletividade na reação do hidrogênio e monóxido de carbono; por exemplo, o cobalto e o ferro produzem hidrocarbonetos líquidos e sólidos, o rutênio é o único em sua habilidade de formar graxas parafínicas de alto peso molecular à altas pressões e baixas temperaturas, o paládio à altas pressões e altas temperaturas produz metanol, enquanto que à baixas pressões e baixas temperaturas dá como produto essencialmente CH₄ ¹³ .

Os produtos podem ser selecionados pela escolha do metal a ser suportado e das condições apropriadas de temperatura e pressão.

Após a formação de metano pela hidrogenação de ambos monóxidos de carbono e dióxido de carbono sobre o níquel obtida por Sabatier e Senderens ¹⁴, estendeu-se o estudo sobre outros metais encontrando que cobre, ferro, platina e paládio não eram catalisadores ativos para a metanação. Vignon, porém, encontrou que metano era produzido ao passar misturas de monóxido de carbono e hidrogênio sobre Fe a 950° C ¹⁵. Essa situação foi esclarecida quando do Fisher e Tropsch, trabalhando com catalisadores de ferro a al

ta pressão, encontraram que quantidade negligenciáveis de metano era formada a 400 e 430°C e 1 atm, porém, considerável quantidade de metano era formada na mesma faixa de temperatura e pressão de 45 atmosferas ¹⁶.

Foi comparado o comportamento de todos os metais de Grupo VIII na reação de metanação utilizando-se catalisadores feitos de metais não suportados e sendo utilizado um reator integral. Desde que técnicas para medida da área superficial do metal não tinha sido ainda desenvolvidas, o efeito de diferenças na área superficial não pode ser incluído para comparar os dados de conversão. Desse estudo resultou que a ordem decrescente de atividade catalítica era: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Pd. As velocidades eram representadas pelo grau de conversão a metano, à várias temperaturas, usando um dado peso do catalisador metálico ¹⁶.

Vannice achou diferenças surpreendentes quando estes metais eram suportados e comparou suas atividades específicas (velocidade por unidade de área superficial do metal) utilizando um reator diferencial, obtendo dados cinéticos mais precisos ¹⁷. Para a reação de metanação, resultou:

| METAL | $N_{CH_4}^* \cdot 10^3 (275^\circ C)$ |
|-------|---------------------------------------|
| Ru | 181 |
| Fe | 57 |
| Ni | 32 |
| Co | 20 |
| Rh | 13 |
| Pd | 12 |
| Pt | 2,7 |
| Ir | 1,8 |

* N_{CH_4} = número de moles de CH_4 / sítio ativo. s

ficando, então, a ordem: $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$.

Verifica-se que a ordem de atividade catalítica foi fortemente alterada, e isto deve-se, principalmente, a velocidade de ter sido relacionada ao número de átomos metálicos na superfície de cada catalisador.

Observa-se ainda que os catalisadores metálicos suportados podem estar formados por partículas metálicas de diferentes tamanhos (acentuado no caso do Ru, Fe, Co e Ni) e a efeitos de interação metal-suporte.

Embora alguns catalisadores são utilizados no estado puro (somente o metal), a grande maioria deles está formado pelo agente ativo (metal) e o suporte. A tabela I mostra os suportes de uso mais freqüente e suas superfícies específicas⁹.

O suporte é usado para aumentar a superfície ativa do catalisador, melhorar a sua estabilidade evitando a união ou sinterização dos grânulos ativos por efeito da alta temperatura, facilitar a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, e ainda melhorar as características mecânicas (evitando a desagregação das partículas e, assim, assegurar uma vida útil maior).

Fixado o teor metálico, a impregnação do sal sobre o suporte pode ser feita utilizando-se um dos diversos métodos, tais como, impregnação, deposição/precipitação ou co-precipitação.

No preparo do catalisador devem ser levadas em conta muitas etapas diferentes, tais como, impregnação do sal metálico, secagem, redução e, em cada passo, variáveis como tempo, temperatura, velocidade de aquecimento e fluxo de gás¹⁸.

Efeito da velocidade de aquecimento durante a redução na área superficial de níquel

A velocidade de aumento de temperatura desde a temperatura ambiente até a temperatura de redução sob atmosfera redutora de hidrogênio, afeta significativamente a magnitude da área

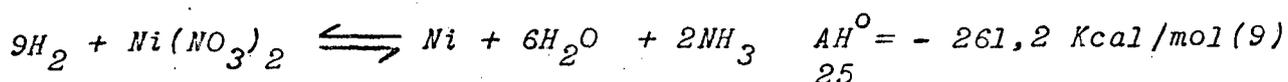
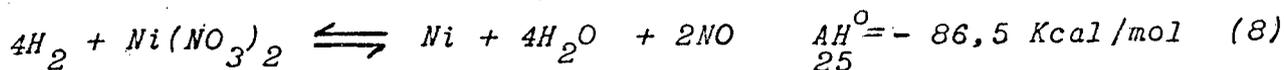
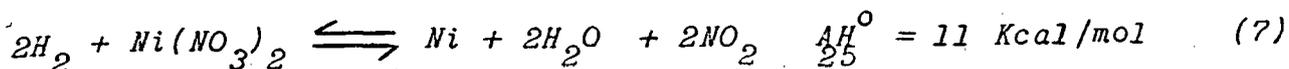
TABELA I - Suportes de uso mais frequentes a superfícies específicas respectivas .

| SUPORTE | ÁREA ESPECÍFICA ($m^2 \cdot g^{-1}$) |
|--|--|
| Carvão ativado | 500 - 1500 |
| Gel de sílica | 200 - 800 |
| Aluminas (γ e η - Al_2O_3) | 100 - 500 |
| Sílica-aluminas (SiO_2 - Al_2O_3) | 200 - 500 |
| Argilas naturais | 100 - 200 |
| α -alumina | < 1 |
| Kieselguhr | ~ 1 |
| Óxido de nióbio | 270 |

a) Referência 9

superficial recoberta por níquel metálico, sendo a dispersão ou fração de átomos metálicos expostos (medida pelo número de moles de H_2 adsorvidos por átomo de níquel metálico) cerca de duas vezes maior no catalisador reduzido, com uma velocidade de aquecimento de $\approx 5^\circ C/min$ do que para o de $15^\circ C/min$ ¹⁹.

Na decomposição de nitrato de níquel, na atmosfera de hidrogênio, três possíveis reações de decomposição são:



As reações 8 e 9 são fortemente exotérmicas, e uma rápida velocidade de aquecimento poderia resultar em um aumento brusco de temperatura e levar até a desativação do catalisador. A estequiometria delas é diferente na quantidade de hidrogênio requerida. Entretanto, a velocidade de decomposição e mecanismo pode depender também da velocidade de fluxo de hidrogênio, especialmente à temperaturas onde a reação é muito rápida.

Estudos de medidas de pH e análise cromatográfica sugerem que as reações para produzir NO e NO_2 são importantes até $25^\circ C$ (reações 7 e 8), a partir da qual a reação 9 para produzir NH_3 torna-se importante ¹⁹.

Efeito da velocidade espacial do hidrogênio sobre a área superficial de níquel e percentagem de redução a níquel metálico

O grau de redução de níquel à metal aumenta de 74 a 93 % com o aumento da velocidade espacial de 1.000 à 2.000 h^{-1} , respectivamente ²⁰. Isto deve-se ao aumento do transporte de água e produtos de decomposição, que são agentes oxidantes da superfície de níquel e um relativo aumento da eficiência do transporte de hidrogênio para a superfície, devido ao aumento da turbulência e mistura ¹⁹.

Efeito da calcinação de catalisadores após a impregnação do suporte e prévia à redução

É altamente prejudicial a calcinação a 400°C , prévia a redução, no preparo de catalisadores suportados em sílica e alumina¹⁹. Três explicações são possíveis: a) o grau de redução a níquel metálico é menor para a amostra pré-calcinada comparada a uma amostra preparada por direta decomposição do sal metálico sob fluxo de hidrogênio, já que o NiO não reduzido na superfície não quimissorve o hidrogênio; b) a calcinação produz, via um mecanismo de sinterização, grandes partículas de óxido de níquel que são reduzidas a partículas metálicas, conservando aproximadamente o mesmo tamanho e são maiores que níquel produzido por direta decomposição do nitrato de níquel suportado em relação a redução direta com hidrogênio; c) à alta temperatura de calcinação, o NiO interage com o suporte; pode formar, por exemplo, com a alumina o NiAl_2O_4 , que não pode ser reduzido até sob condições mais severas.

A calcinação prévia à redução de catalisadores de Ni / Nb_2O_5 na reação (CO/H_2) a 300 e 350°C conduz a uma diminuição na seletividade em metano e CO_2 e um conseqüente aumento na produção de C_2 , sendo que este efeito aumenta à medida que aumenta a temperatura desta calcinação²⁰.

Efeito do tempo de impregnação

Uma melhor distribuição das espécies ativas sobre o suporte é uma importante característica do catalisador final. O tempo ideal para que o suporte fique com contato com a solução é $1/2$ hora²¹.

1.3 - CATALISADOR BIMETÁLICO DE COBRE-NÍQUEL

Poucas áreas em catálise tem sofrido tantas transformações de conceitos fundamentais e aplicações como o dos catalisadores bimetálicos (catalisadores compostos por dois metais). Por exemplo, há trinta anos atrás, estudos catalíticos em ligas terminaram por destruir a "teoria eletrônica de catálise" ao desmentir sua base ²².

Em termos da teoria de orbital eletrônico, um metal do Grupo VIII (tal como o níquel) é caracterizado por ter um orbital "d" incompleto, enquanto que um metal do Grupo IB (tal como o cobre) tem o orbital "d" preenchido.

Segundo este ponto de vista, uma liga de um metal do Grupo VIII com um metal do Grupo IB é caracterizado pelo orbital "d" que é preenchido em maior ou menor extensão que o orbital do metal puro do Grupo VIII. Nesse modelo de estrutura eletrônica, que é conhecido como modelo de orbital rígido, há um único orbital "d" com nenhuma diferenciação entre os diferentes tipos de átomos da liga, com respeito as suas propriedades químicas de ligação ²³.

Segundo esse modelo, no caso da liga cobre-níquel, a substituição de átomos de níquel por átomos de cobre acrescentaria elétrons extras, que entrariam no orbital "d" até preenchê-lo logo, variando a composição de um liga, poderia se alterar o grau de preenchimento do orbital "d" com elétrons e observar o efeito na atividade catalítica.

Estudos em catalisadores bimetálicos mostraram que ligando dois metais, cada metal conserva o seu orbital "d", já que a estrutura eletrônica do átomo de níquel numa liga níquel-cobre, quando comparadas a de níquel puro, é quase a mesma ²⁴.

Dois tipos diferentes de reações catalíticas podem ser distinguidas da dependência do conteúdo de cobre ²⁴: (1) reações on

de adicionando cobre em catalisadores de níquel suportado ocorre uma pequena diminuição ou aumento da atividade, dependendo da concentração superficial de átomos de níquel. São reações chamadas de não-destrutivas, tais como, a (de) hidrogenação e reações de troca C-H/D; (II) reações pela qual a adição de pequenas quantidade de cobre ao níquel leva a uma abrupta queda na atividade, muito maior que com reações do tipo I. São reações chamadas de destrutivas, tais como, hidrogenólise, metanação e a síntese de Fischer-Tropsch.

Uma reação pode requerer um sítio superficial consistindo de um número de átomos metálicos (tipo II), enquanto outra pode necessitar de um sítio constituído de um só átomo metálico ativo (tipo I). Nesse caso, a reação pertencente ao tipo II será mais sensível que a do tipo I, com respeito a inclusão de um metal estranho inativo na superfície; neste caso, metais do Grupo IB (cobre) são considerados a se comportarem como um veneno simplesmente por bloquear os sítios catalíticos nos metais do Grupo VIII (níquel) ^{25,26}.

A reação de metanação utilizando catalisadores bimetálicos suportados de Ni - Cu tem despertado muito a atenção com o fim de manter a atividade à níveis razoáveis e ao mesmo tempo diminuir apreciavelmente a velocidade de deposição do carbono, que diminui o tempo de vida do catalisador. Estudos mostram que aumentando a taxa Cu/Ni, diminuía ambas a atividade e a velocidade de formação de carbono que pode se depositar em diferentes formas no catalisador suportado, especialmente carbono filamentosos, sendo desfavorável, podendo levar até a obstruir o reator ²⁵.

O mecanismo de crescimento de carbono filamentosos já é bem conhecido. Átomos de carbono gerados na interface metal-gás por dissociação do monóxido de carbono, reagem com o metal, sendo que átomos de carbono são segregados como grafite em uma fração a-

preciável da superfície da partícula metálica. As partículas metálicas estão presentes no topo destes filamentos crescentes de carbono ^{25,26}.

Sendo que a forte fibra de carbono desintegra o corpo do catalisador suportado, a remoção do carbono depositado por hidrogenação ou oxidação não pode regenerar o catalisador, pois a estrutura do catalisador fica destruída.

1.4 - INTERAÇÃO METAL-SUPORTE

O papel do suporte em catálise heterogênea geralmente é considerado ser de natureza física, possuindo uma grande superfície para a formação e estabilização de pequenas partículas ²⁷.

Pensava-se que o suporte pudesse ter pouco efeito na adsorção e propriedades catalíticas do metal presente na superfície. Existem evidências de que o suporte deve ser importante em determinar o comportamento de certos sistemas de metais dispersos.

Tal possibilidade foi primeiro proposta, cerca de duas décadas atrás, baseada no trabalho de Schwab et al, 1959, ²⁸ e na investigação por espectroscopia de infra-vermelho da adsorção de CO em catalisadores de platina suportados ²⁹.

Mais recentemente, tem sido proposta por Tauster ³⁰, a ligação direta entre o metal e o suporte, baseado nos estudos de forte interação metal-suporte (FIMS), em metais suportados em TiO_2 . Este efeito seria considerado um aumento mais íntimo de interação eletrônica do cristal metálico com o suporte, com a diminuição do tamanho do cristal metálico, que enfraquece a ligação quimissortiva. Consistiria, essencialmente, da formação covalente entre os átomos metálicos da fase suportada e cátions metálicos do Grupo IVB e VB da superfície do suporte ³⁰.

Uma gradual mudança no comportamento químico de um catalisador dentro do comportamento FIMS ocorre à medida que a extensão da interação é mais forte. A força da interação depende de parâmetros, tais como, tamanho do cristal, tratamento de redução e combinação metal-suporte ³¹.

Entre os fortes efeitos FIMS nas propriedades de metais do Grupo VIII suportados, estão ³² : a) a diminuição da adsorção de hidrogênio à temperatura ambiente; b) a diminuição da capacidade do Grupo VIII de quimissorver monóxido de carbono à temperatura ambiente; c) profundas alterações na atividade e/ou seletividade de vários metais do Grupo VIII em reações típicas, tais como, hidrogenólise de etano, hidrogenação de CO, etc.

Duas classes de compostos que incorporam tipos de ligações que assemelham-se, embora limitadas, àquela proposta interação ocorrida em catalisadores FIMS ³³ são : a) o titanato de bário hexagonal compreende um grupo de óxidos complexos, produto de sínteses de três óxidos (óxido de bário, óxido de titânio e um óxido de um metal doador, por exemplo, V, Mn, etc), com a fórmula geral $BaM \cdot Ti_{1-x}O_{3-z}$, onde M é um cátion de um dos seguintes elementos: Ti, V, Cr, Mn, Co, Ru, Rh, Ir e Pt. O titânio (para $M \neq Ti$) está presente no estado de oxidação + 4; e o coeficiente z serve para assegurar o balanço global de carga. Na base de investigações de raio-X e magnéticas desses compostos, mostrou-se que existe dentro dessa estrutura uma ligação covalente entre o Ti^{+4} e o cátion designado como M, presente no estado de oxidação + 4, por exemplo, no caso do Ir, Ru, Rh. Em contraste, as condições envolvidas no preparo de catalisadores que exibem FIMS são de caráter fortemente redutoras. O estado típico de oxidação de metais do Grupo VIII suportado num catalisador exibindo um FIMS é geralmente zero. É incomum na química do estado sólido que uma interação covalente que existe, por exemplo, no sistema titanato de bário hexagonal, entre um cátion de iridium + 4 e um cátion de titânio + 4, poderia surgir entre um átomo de iridium de valência zero e um cátion titânio.

b) Os compostos inter-metálicos ácido-base de Lewis são, como o nome indica, metálicos em natureza, sendo de valência zero com respeito a cada átomo contido dentro de duas estruturas. Como tal, eles são diferenciados do modelo proposto para descrever as interações ligantes na interface metal-suporte em catalisadores que exibem FIMS, envolvem um átomo metálico do Grupo VIII de va

lência zero, covalentemente ligado a um cátion metálico do Grupo IVB ou VB.

As partículas grandes (várias centenas de Angstroms) que invariavelmente caracterizam os compostos inter-metálicos de Lewis, são formados pela sinterização e altas temperaturas. Em contraste, a formação de compostos inter-metálicos no sistema de catalisadores com FIMS envolveria reagentes extremamente bem dispersos, que requereria baixas temperaturas para a reação ocorrer.

Tauster e Fung³³ sugeriram pelo primeiro modelo, que cátions de titânio na superfície devem ter propriedades semelhantes ao titanato de bário hexagonal e serem capazes de uma interação covalente envolvendo orbitais "d" centrados nesses cátions e orbitais "d" de átomos de metal suportado.

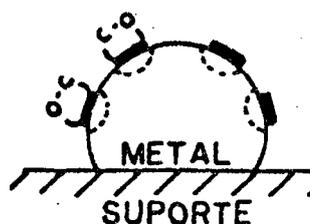
A redução do suporte é um passo necessário para o comportamento FIMS³⁴. A sequência de eventos que segue-se à redução é matéria de controvérsia. Kao mostrou que para um modelo de catalisador de níquel suportado, há uma transferência de carga do suporte para o metal³⁵.

Horsley sugeriu que, no caso da platina sobre TiO_2 reduzido, é formada a ligação platina-titânio, tendo um forte componente iônico com uma carga $-0,6 e$ sobre a platina³⁶. Medidas de fotoemissão e perda de energia em vários sistemas metal-titânio, confirmaram essa transferência de elétrons.

Comparando o catalisador de Ni/Nb_2O_5 com o efeito do potássio sobre catalisadores de níquel (que é associado com doação de elétrons), observa-se que enquanto a adição de potássio sobre catalisadores de níquel suportado mostra a atividade das reações de hidrogenólise do etano e metanação diminuídas³⁷, o catalisador de Ni/Nb_2O_5 é pouco ativo na hidrogenólise do etano, porém, é muito ativo na reação de metanação. Assim, somente a transferência de elétrons não é suficiente para explicar a atividade do Ni/Nb_2O_5 , sugerindo a presença de algum efeito geométrico.

Recentemente, catalisadores de Fe/TiO_2 ³⁸ e Rh/TiO_2 ³⁹; mostraram que há uma migração de óxido de titânio reduzido ($TiOx$) para dentro da superfície metálica. Estas espécies poderiam diminuir a atividade da hidrogenólise de etano e hidrogenação do CO a través de um simples efeito geométrico de diluição de arranjo de níquel no sítio ativo semelhante ao que ocorre em catalisadores bimetalícos de Ni - Cu^{40 - 42}, porém isto não se verifica⁴³.

No caso de óxido de nióbio, também ocorre a migração do suporte reduzido, na forma de óxidos mistos intermediários ($NbOx$), formando novos sítios, muito mais ativos que favorecem o ataque nucleofílico do oxigênio da molécula de monóxido de carbono sobre estas espécies $NbOx$, ativando a adsorção de CO. Estes sítios estão situados não só na área de contato entre o cristal metálico e o suporte, mas distribuídas sobre a superfície cristalina⁴⁴.



○ migração do suporte;

■ zona de interação com modificação eletrônica.

Um possível mecanismo para a formação dessas espécies $NbOx$ é que átomos de níquel ao condensarem na superfície do suporte, o calor de condensação produziria energia suficiente para deslocar o oxigênio da superfície do suporte gerando, então, essas espécies $NbOx$ ⁴⁵.

Nem somente a transferência de elétrons, nem sózinho o efeito geométrico, são suficientes para justificar o comportamento de catalisadores com FIMS, mas ambos efeitos desempenham um papel importante.

A descrição do comportamento de adsorção catalítica de metais suportados em titânio é ⁴⁶:

- 1) transferência de elétrons entre o metal e o suporte por ligação na superfície ou por uma interface (semi-condutor);
- 2) mudanças na estrutura metálica;
- 3) migração do óxido de titânio ($TiOx$) após redução para dentro do metal;
- 4) criação de sítios ativos especiais na superfície cristalina.

Os suportes Nb_2O_5 , MnO , MnO_2 e óxidos de terras raras comportam-se de forma semelhante ao óxido de titânio (TiO_2) como agentes interativos e se propõe o mesmo mecanismo de interação para esses óxidos ⁴⁵.

1.5 - TERMODINÂMICA DA REAÇÃO

Na tabela II estão apresentados os dados termodinâmicos da reação de metanação (Equação I).

Observando-se os valores de entalpia (ΔH^0), nota-se que a reação é bastante exotérmica, fazendo-se necessário prevenir o sobreaquecimento do leito catalítico, evitando, assim, a formação de produtos indesejáveis, deposição de carbono, desintegração e desativação do catalisador. Um aumento na temperatura também deve ser evitado, já que a reação de metanação torna-se limitada devida ao equilíbrio termodinâmico.

TABELA II - Dados termodinâmicos da reação de metanação ^a

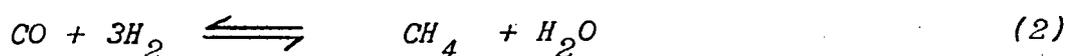
| Temperatura (°C) | Calor de reação (ΔH° , Kcal/mol) | Energia livre de reação (ΔG° , Kcal/mol) | Constante de equilíbrio ($\log K_p$) |
|---------------------|--|--|--|
| 27 | -49,298 | -33,904 | 24,698 |
| 127 | -50,360 | -28,610 | 15,630 |
| 227 | -51,297 | -23,062 | 10,080 |
| 327 | -52,084 | -17,338 | 6,314 |
| 427 | -52,730 | -11,493 | 3,588 |
| 527 | -53,248 | - 5,567 | 1,521 |
| 627 | -53,654 | + 0,594 | -0,144 |
| 727 | -53,957 | + 6,444 | -1,408 |

a) Referência 1

A reação é lenta, sendo necessário o uso de catalisadores para acelerar a reação a valores comercialmente aceitáveis até limites determinados por mudanças na seletividade e a velocidade de deterioração do catalisador.

A quantidade de metano produzida na reação de metanação (Equação 1), é criticamente afetada pela temperatura e a composição do gás de alimentação (taxa H_2/CO), sendo mais alta à temperatura mais baixas (500 - 600°K) e taxas H_2/CO maiores ou iguais a 3,0. A pressão somente afeta a quantidade de metano quando a temperatura excede 700°K. Acima desta temperatura, um aumento na pressão produz um aumento na quantidade de metano produzida⁴⁷.

A quantidade de vapor d'água (Equação 2) é afetada de modo similar aquele do metano.



Uma reação paralela que pode ocorrer durante a síntese catalítica do CH_4 , é a desproporção do CO a carbono e CO_2 (reação de Boudouard)¹, equação 10,



Essa reação tende a reduzir a eficiência do processo por consumir CO e porque a deposição de carbono pode obstruir o reator e impedir a livre passagem de gases reagentes.

Outra possibilidade de formar CO_2 é a reação de deslocamento (Equação 1) :



A quantidade de CO_2 (Equações 1 ou 10) é função da com posição de alimentação: taxas de H_2 / CO abaixo de 2,0 fazem com que aumentos na temperatura diminuam a decomposição de carbono, entretanto, acima dessa taxa, aumentos na temperatura favorecem a deposição de carbono.

Se a taxa H_2 / CO for menor que a estequiométrica, a reação deve ser conduzida à pressões mais elevadas da ordem de 10 a 25 atmosferas. Deve-se cuidar que operação de equipamento à pressões elevadas e/ou alta taxa H_2 / CO , pode levar à excessiva quantidade de calor, que se não for removido pode levar até a desativação parcial ou total do catalisador com diminuição da quantidade de CH_4 .

À temperaturas usadas na gaseificação do carvão ($900^\circ C$) a formação de metano pode ocorrer por hidrogenação do carbono (Equação 11). Porém, esta reação não ocorre de modo condiderável à temperaturas usadas em metanação catalítica ($250 - 450^\circ C$).



A reação abaixo (Equação 12) pode também ocorrer alte - rando o comportamento catalítico do metal que estava inicialmente presente, já que o carbeto (Ni_3C) formado se volatiliza; com isso diminui a quantidade de Ni na superfície.



1.6 - MECANISMO DE REAÇÃO

A mudança química que ocorre numa reação heterogênea entre as moléculas adsorvidas sobre o centro ativo do catalisador, isto é, sobre um conjunto de átomos de superfície de tamanho e força adequada para gerar os produtos, pode ser considerado uma transferência de massa dos reagentes na fase gasosa para a superfície do catalisador ⁴⁸. A subsequente reação química ocorre entre o reagente adsorvido formando produtos adsorvidos, e, por fim

a transferência de massa do produto da superfície do catalisador, para a fase gasosa ⁴⁸.

Na reação de metanação, segundo medidas de I.V., há quatro tipos de CO adsorvido em catalisadores de níquel suportados, que são: "bridged" ou multicentro, linear, subcarbonil e CO adsorvido em Ni^{++} . As estruturas características e bandas do I.V. estão na tabela III. Desde que a energia de ligação aumenta com a diminuição da frequência, a espécie "bridged" deve ser mais fortemente adsorvida, e aquela sobre NiO a menos fortemente adsorvida.

Estudos ⁴⁹ indicam que: i) CO se adsorve, principalmente, com uma espécie carbonila $Ni(CO)_x$, onde $x = 2,3$, sobre cristais de níquel pequenos, bidimensionais ⁵⁰; ii) adsorve em cristais de níquel grandes, altamente cristalino, tri-dimensionais na forma "bridged" ou multicentrada ⁵¹; iii) em catalisadores de níquel moderadamente dispersos se observa uma combinação de adsorção da forma "bridged", linear e subcarbonil. À medida que a dispersão aumenta, são observadas menos "bridged" e mais linear/"subcarbonyl".

Evidências experimentais sugerem que a quantidade de CO adsorvido sobre Ni^{+++} e NiO é desprezível ⁵².

Estudos em reações de síntese, em geral, e em particular na reação de metanação, com conversões altas e não considerando medidas de atividades específicas, mostram que a velocidade de formação do metano tem uma dependência com a concentração de H_2 de ordem 1, e com respeito a concentração de CO, varia entre 0 e $-1/2$. Estes dados supõem que a superfície do catalisador é completamente coberta com CO fortemente adsorvido, enquanto o H_2 , mais fracamente ligado, compete pela adsorção no pequeno número de sítios metálicos remanescentes ⁵³.

O monóxido de carbono se quimissorve fortemente em metais de transição ⁵⁴, e se a superfície metálica é saturada com CO ou um complexo adsorvido $CO-H_x$ durante condições de reação, a velocidade desta é dependente da força de ligação metal-adsorvato, variando em diferentes metais numa maneira paralela à varia-

TABELA III - Espécies de CO quimissorvidas na superfície de catalisadores de níquel suportados ^a.

| Infravermelho (Frequência) (cm^{-1}) | Espécie de enlace | Sítio | Força de Adsorção |
|---|---|---|----------------------------------|
| 1960 | Bridged $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Ni}-\text{C}-\text{Ni} \end{array}$ | níquel pobre- mente disper- so | muito forte |
| 2030-2050 | Linear $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Ni} \end{array}$ | níquel bem dis- perso | forte |
| 2065-2090 | Sub-carbonyl $\begin{array}{cccc} \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ & & & & \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ \diagdown & & / & \diagdown & / \\ & \text{Ni} & & \text{Ni} & \end{array}$ | níquel bem dis- perso | fraco a moderada- mente forte |
| 2195 | Ni^{+2} $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Ni}^{+2} : \text{C} \\ \\ \text{NiO} \end{array}$ | Catalisador parcialmente reduzido | fraco |

a) Referência 49

ção de quimissorção da força de ligação de CO nestes mesmos metais; sendo assim, o calor de adsorção do CO sobre os metais do Grupo VIII, dão uma medida relativa da força de ligação metal-adsorvato de espécies de CO presentes na superfície durante a reação de síntese.

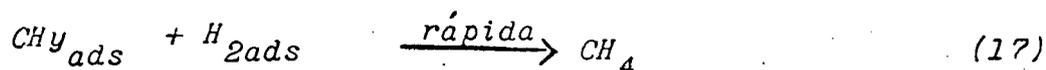
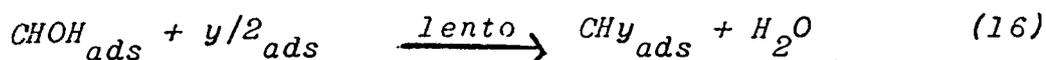
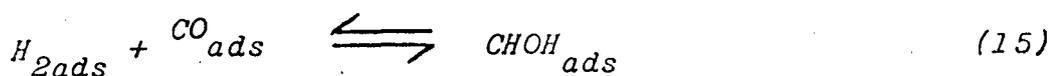
Como a medida que o calor de reação aumenta, a afinidade de CO pela superfície é maior, o número de moléculas por sítio metálico da superfície por segundo diminui devido a competições maiores com o hidrogênio. Metais que adsorvem CO mais fortemente, mais fracamente adsorvem H_2 (Figura 1).

Embora a dependência de H_2 não é tão pronunciada como no CO, um aumento na força de adsorção de H_2 aumenta a sua atividade (Figura 2).

Quanto mais parecidos o calor de adsorção do H_2 e CO, mais competitivo será H_2 com CO pelos sítios de adsorção e mais igual será a superfície coberta por esses dois gases.

Para a reação de metanação, vários autores propuseram a existência da espécie H_2CO na superfície ^{53 - 58}.

O modelo mais simples e aplicável a todos os metais do Grupo VIII ⁵³, mostrava a adsorção do hidrogênio e o monóxido de carbono na superfície metálica, formando um complexo, CHOH, não necessitando ser uma espécie química bem definida, tal como a forma ceto ou enol ($\begin{matrix} H & \backslash & C & / & OH \\ & & || & & \\ & & M & & \end{matrix}$), mas uma molécula de H_2 e de CO ocupando o mesmo sítio ^M de superfície.



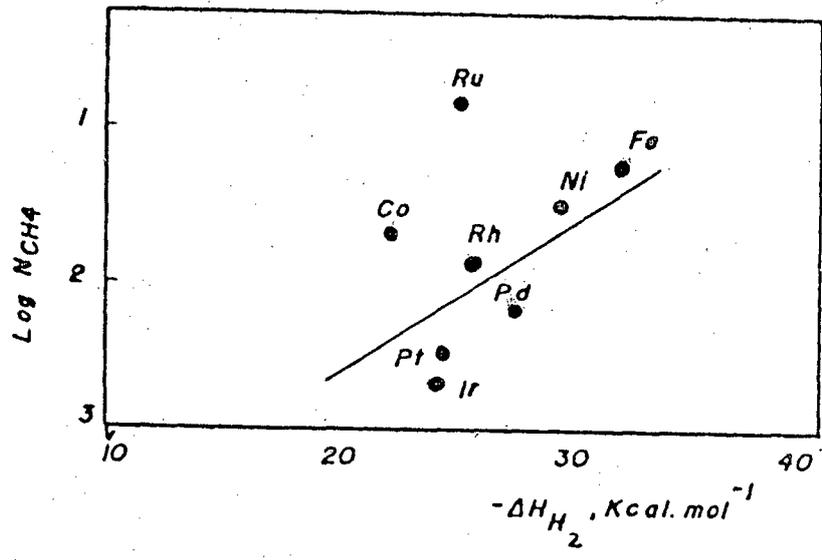


FIGURA 1 - Influência do calor de adsorção ao H₂ na atividade catalítica; N_{CH_4} = Frequência de reação (mol/sítio ativo.s).

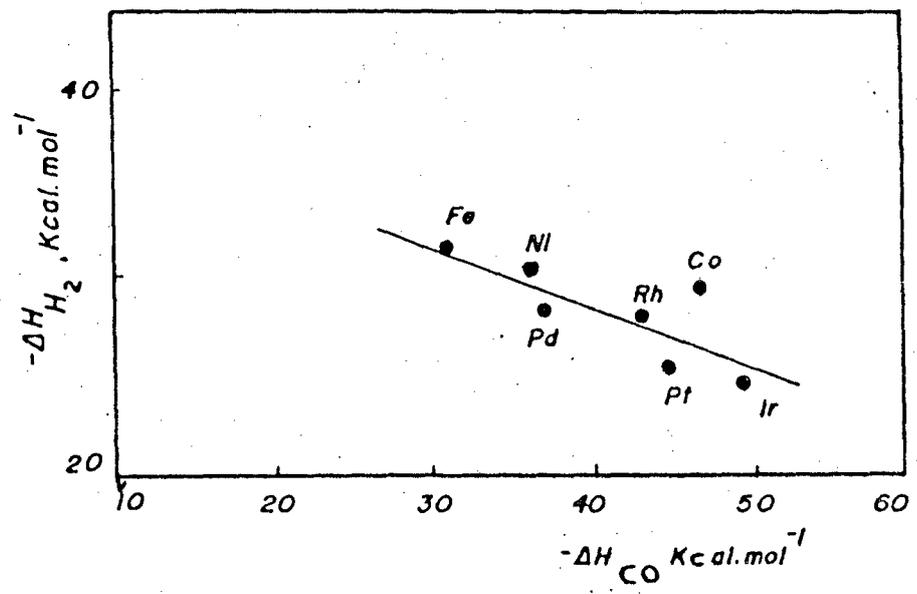


FIGURA 2 - Variação do calor de adsorção do CO, respeito ao calor de adsorção do H₂.

onde y é o número de átomos de hidrogênio interagindo no passo determinante, assumindo os valores experimentais de 1 para Pd, 2 para Ni, Ir, Pd, Rh e Fe, 3 para Fe e 4 para Ru, de onde se pode concluir que o valor de y aumenta com a habilidade do metal em produzir espécies de mais alto peso molecular.

Neste modelo, o passo determinante de reação é a hidrogenação do complexo CO - H₂ para completar a ruptura da ligação C - O (256 Kcal/mol).

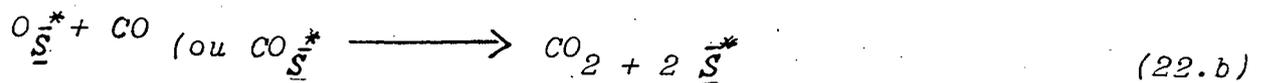
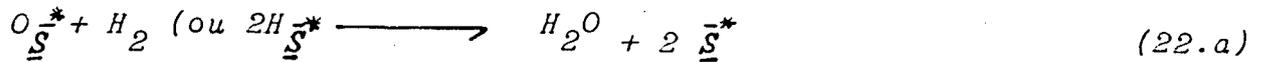
A velocidade de reação, segundo esse mecanismo, é da forma:

$$N_{CH_4} = A \cdot \exp(-E_{CH_4} / RT) \cdot P_{H_2}^x \cdot P_{CO}^y \quad (18)$$

onde, E_{CH_4} é a energia de ativação aparente da reação, x e y são a ordem da reação, respectivamente, com respeito ao hidrogênio e ao CO, e N_{CH_4} é dado em moles de CH₄ /sítio ativo. s.

É extremamente difícil demonstrar o mecanismo pelo qual reagentes se transformam em produtos, e excluir outras alternativas.

Após ter sido estabelecido que CO pode estar dissociado na superfície⁵⁹, outro modelo foi proposto segundo as reações 19 à 26, onde \bar{S}^* representa um sítio ativo de adsorção^{60 - 66}.



O monóxido de carbono se quimissorve e logo dissocia-se para produzir átomos de carbono, C-S^* , e oxigênio, O-S^* , sendo que este último é removido do catalisador como H_2O ou CO_2 .

A formação de grupos CH_x (onde $x = 0-3$) é iniciada pela hidrogenação de um átomo de carbono isolado, adsorvido.

O grupo metil é visto como um precursor do metano quando ocorre a adição de um átomo de hidrogênio na ligação metal-carbono do grupo metil.

Segundo esse mecanismo, a velocidade de hidrogenação de CO, N_{CH_4} , é expressa em mol. sítio ativo⁻¹ . s⁻¹, correspondente a equação:

$$N_{\text{CH}_4} = A \cdot e^{-E_{\text{CH}_4}/RT} \cdot P_{\text{H}_2}^{1,5} \cdot P_{\text{CO}}^{1,5} \quad (27)$$

Uma comparação desse mecanismo foi realizado ao se depositar ¹³CO a 300°C sobre uma superfície de níquel. Após foi feito

vácuo e todo ^{13}C irreversivelmente ligado foi removido sob essas condições. Uma mistura de H_2 e ^{12}CO na proporção (5:1) foi, então, admitida ⁶⁷. Deste experimento, dois resultados eram possíveis: se um complexo oxigenado como $(\text{H}^*\text{C}^*\text{OH})$ fosse responsável pela rápida metanação sob dadas condições de reação, $^{12}\text{CH}_4$ deveria ser formado primeiro; se carbono C_S fosse um intermediário, $^{13}\text{CH}_4$ deveria ser observado antes. A resposta foi dada pelo experimento, onde o primeiro produto que apareceu foi $^{13}\text{CH}_4$. A formação de $^{12}\text{CH}_4$ e $^{12}\text{CO}_2$ foi acompanhada por um período de indução de 20 à 25 minutos. Esses fatos demonstram que o carbono dissociado nesse caso $^{13}\text{C}_S$ é predominante na metanação.

II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES

Na impregnação dos suportes foi utilizado nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), p.a., da Merck, e nitrato cúprico ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), p.a., da Vetec.

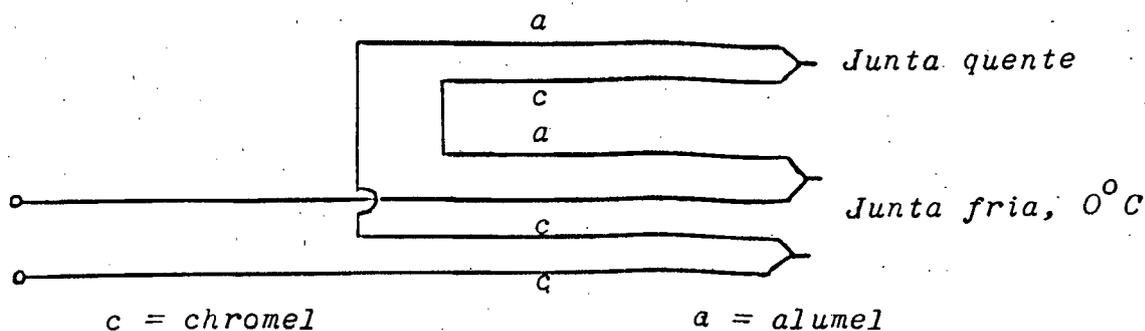
Na redução, o gás utilizado foi o Hidrogênio S.S., com 99,9 % de pureza, fornecido pela White Martins S.A. A mistura gasosa padrão de alimentação era constituída de hidrogênio, monóxido de carbono (3:1), e como padrão interno argônio, fornecida pela Oxigênio do Brasil S.A. A análise por cromatografia gasosa mostrou a proporção $H_2 : CO : Ar$ de 71,3 : 24,6 : 4,1.

Os suportes usados foram sílica aerosil 200 (Degussa) óxido de alumina C (Degussa) e pentóxido de nióbio (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM).

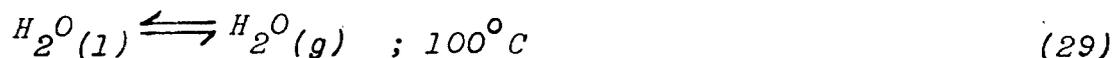
2.2 - MATERIAIS

A temperatura do forno foi medida com um termopar tipo K, chromel - alumel, fornecido pela ECIL S.A.

Foi montado um sistema de referência, gelo-água líquida, num frasco Dewar conforme o esquema abaixo ⁶⁸.



A calibração do termopar foi feita segundo três temperaturas de referências ⁶⁹ como à seguir.



O controle de temperatura do forno foi feito através de um programador linear de temperatura (PLT), fornecido pelo GEMD / UFRJ, cujo visor digital foi calibrado com um termopar tipo K. Ao PLT foi acoplado um registrador modelo 101, série 247, da ECB, onde se fazia o registro de temperatura versus tempo.

Foram utilizados três rotâmetros: um na linha do nitrogênio, outro na de hidrogênio e outro para a mistura padrão de alimentação $H_2/CO/Ar$. Este último rotâmetro, com escala de 0 a 200 ml/min, foi calibrado para a mistura de reação com ajuda de um bolhômetro. O fluxo V_2 , medido à temperatura ambiente, T_2 , foi corrigido para CNTP, Figura 3.

2.3 - MÉTODOS

2.3.1 - Sistema de Reação

O sistema estava dividido em três partes: a) alimentação dos gases; b) reator; c) análise do gás de alimentação e produtos. A figura 4 mostra o sistema global utilizado.

Alimentação dos gases

A vazão dos gases de alimentação era controlada por válvulas reguladoras de dois estágios de pressão, e a leitura nos rotâmetros era ajustada com válvulas de agulha. Válvulas globo colocadas após cada rotâmetro serviam como válvulas abre-fecha.

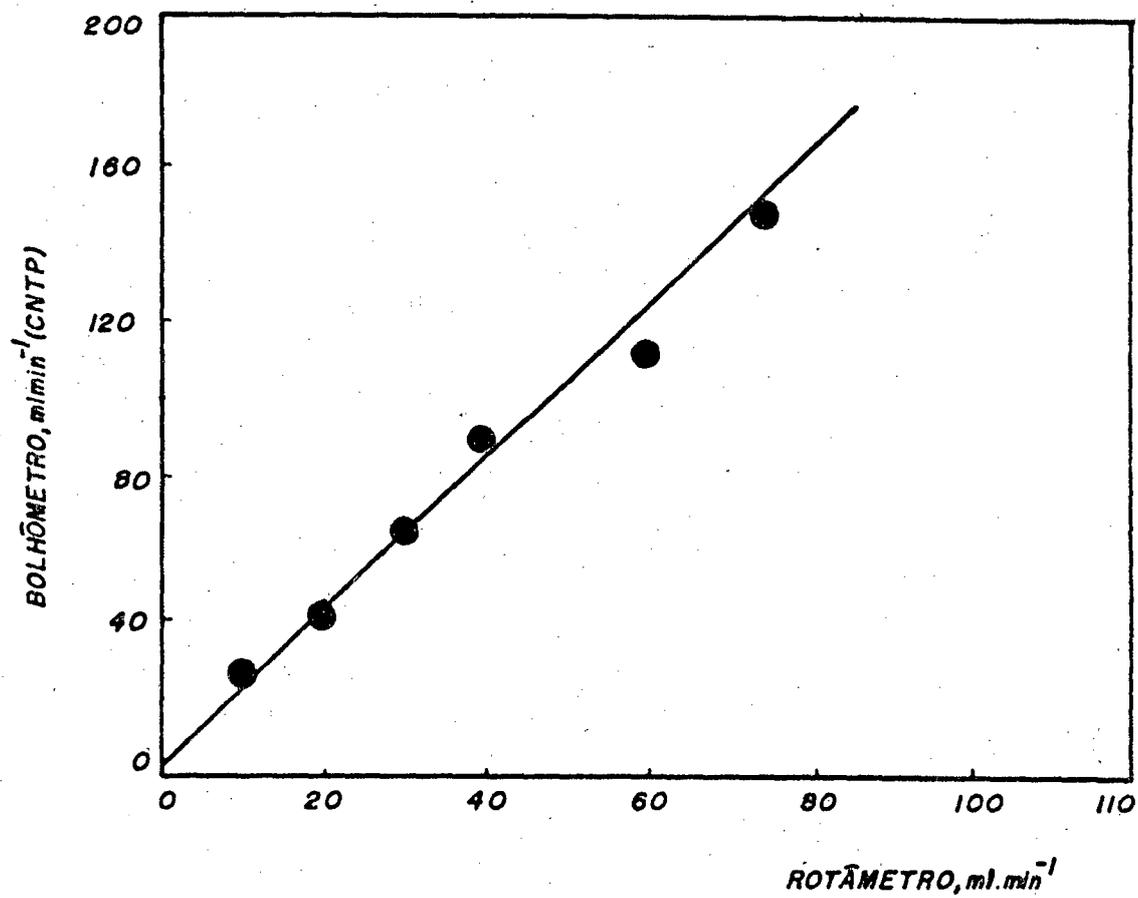


FIGURA 3 - Vazão lida no rotâmetro versus fluxo obtido no bolhometro (CNTP) para a mistura padrão de alimentação.

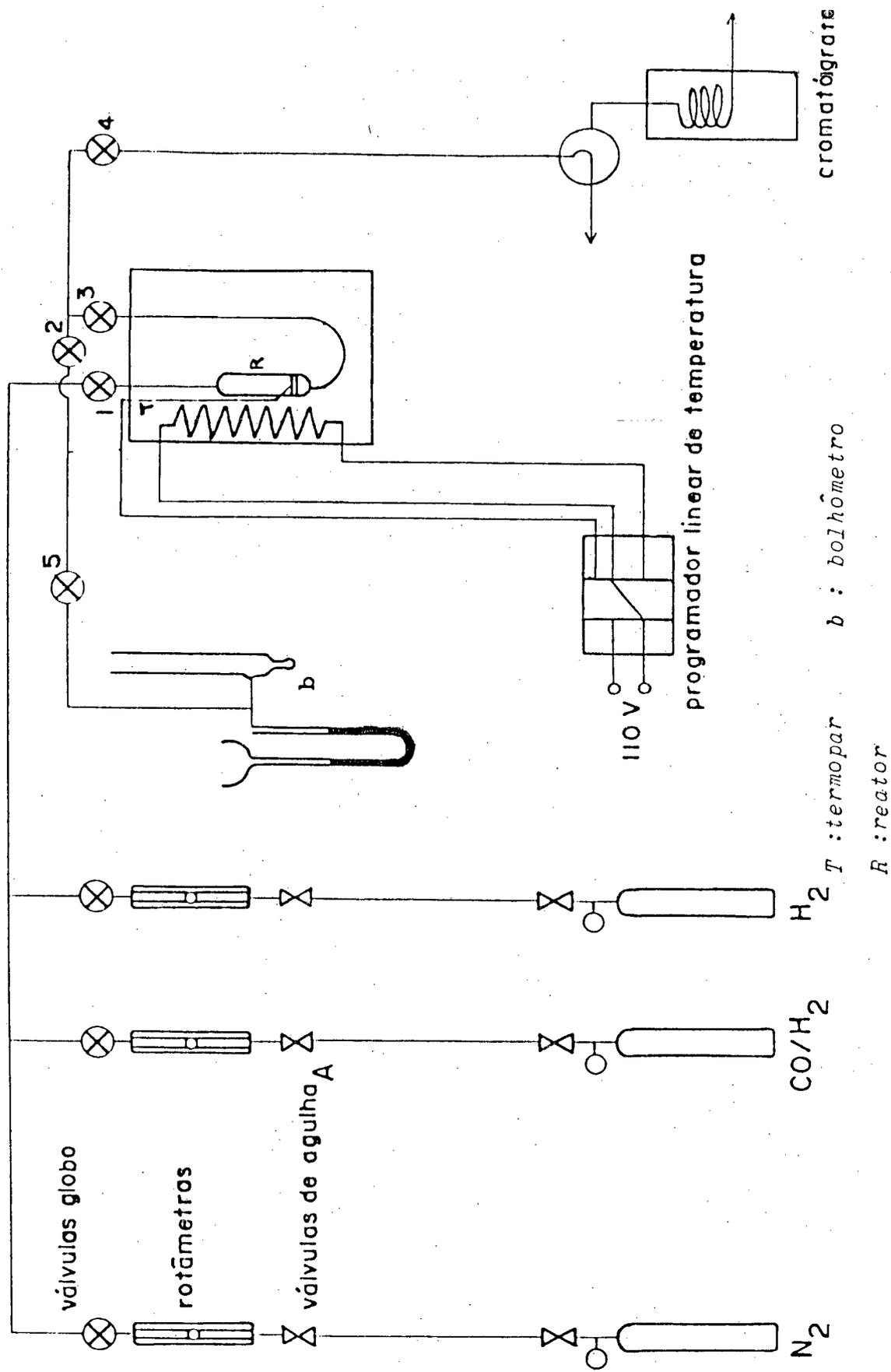


FIGURA 4 - Fluxograma da unidade.

Exceto o reator, todas as tubulações eram de aço inoxidável, de 1/8" de diâmetro.

Para realizar a purga na linha e reator, utilizava-se o gás nitrogênio.

O efluente do reator podia ser desviado para o bolhometro, onde se fazia a medida da vazão ou para o cromatógrafo gasoso, onde era analisado.

Reator

O reator catalítico usado era de vidro, de leito fixo vertical, do tipo tubular e de fluxo descendente. O reator estava unido ao sistema (tubulações de aço inox) através de conexões vidro-aço inox.

A leitura da temperatura do leito catalítico era feita por um termopar colocado no leito catalítico (conforme figura 5) e acoplado ao PLT.

O aquecimento do forno era feito através de uma resistência de níquel-cromo nº 28 (total 20Ω), 110 V, suportadas em um tubo pirex de 6 cm de diâmetro e 18 cm de altura e isolado com lã de vidro.

Análise do gás de alimentação e produtos

Os efluentes do reator, composto pelos produtos da reação parcial dos reagentes a temperatura e pressão ambiente, eram analisados num cromatógrafo CG, modelo 35, com detector de condutividade térmica usando colunas CG porapak (diâmetro 3/16" e comprimento 6') e peneira molecular (diâmetro 3/16" e comprimento 6')

Para análise dos cromatogramas, aplicou-se o método Cre

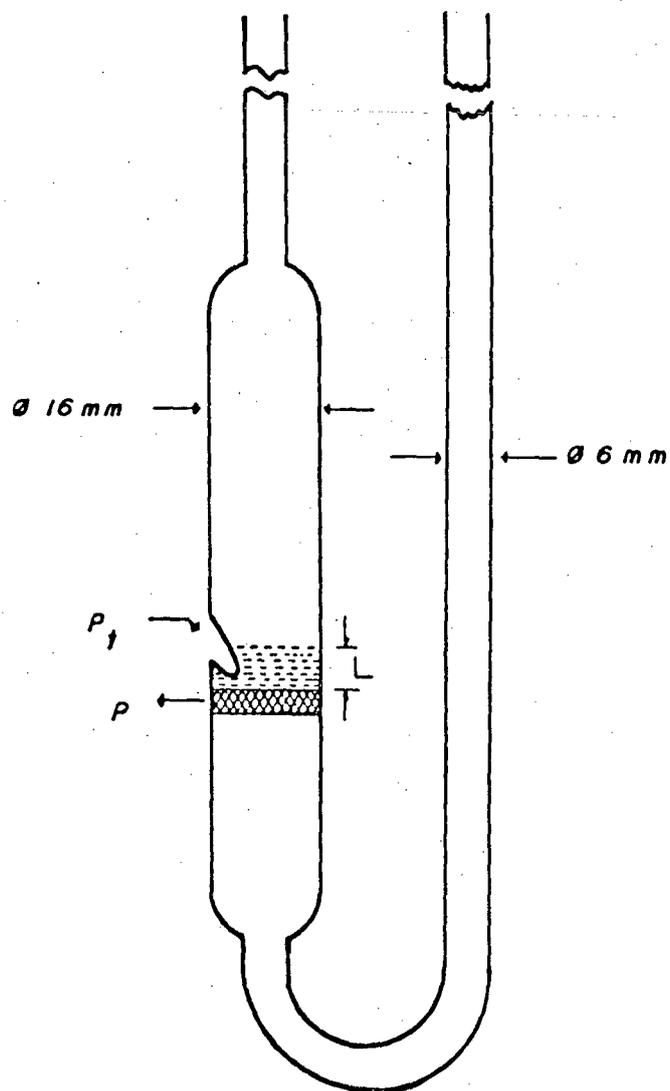


FIGURA 5 - Reator

P_t = poço do termopar; P = placa porosa; L = leito catalítico.

mer ⁷⁰. Para tal efeito, a área de cada composto era determinada traçando-se a tangente dos lados do pico e medindo-se a largura do mesmo no ponto de encontro da linha básica com as tangentes ou entre as tangentes, à metade da altura. À seguir, multiplicou-se a altura pela largura.

Considerando que cada substância tem sua resposta específica, a área obtida teve de ser corrigida por um fator de resposta térmica (FRT) para detectores de condutividade térmica, fatores estes que aparecem na tabela IV. ⁷¹

A área determinada no cromatograma foi dividida pela resposta relativa do composto, dando, então, o valor da resposta verdadeira.

Segundo ROSIE e CROB ⁷¹, a resposta térmica para termistores e filamentos de fio quente, é a mesma, e é independente da temperatura, do gás carregador, velocidade de fluxo e concentração.

As figuras 6 e 7 mostram cromatogramas típicos.

2.3.2 - Preparo do Catalisador

A quantidade de sal, a ser incorporada na massa, m_s , do suporte foi calculada usando a equação 31, a fim de se obter um catalisador com uma percentagem de níquel (% Ni) determinada.

$$P = \frac{(PM)_{sal}}{(PA)_{Ni}} \cdot m_s \cdot \frac{\%Ni}{100 - \%Ni} \quad (31)$$

onde, $(PM)_{sal}$ é o Peso Molecular do sal de níquel, e $(PA)_{Ni}$ é o Peso Atômico do níquel.

Os catalisadores níquel-cobre preparados por co-impregnação tinham todos um teor metálico total fixo.

TABELA IV - Fatores de resposta térmica (% volume) usados na análise cromatográfica. ^a

| COMPOSTOS | FRT ^b |
|-----------------|------------------|
| Ar | 42 |
| CO | 42 |
| CH ₄ | 36 |
| CO ₂ | 48 |

a) Gás de arraste: He ($30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$); temperatura da coluna = 50°C , do detector = 130°C , do vaporizador = 100°C ; corrente do filamento = 235 mA; sensibilidade = 32.

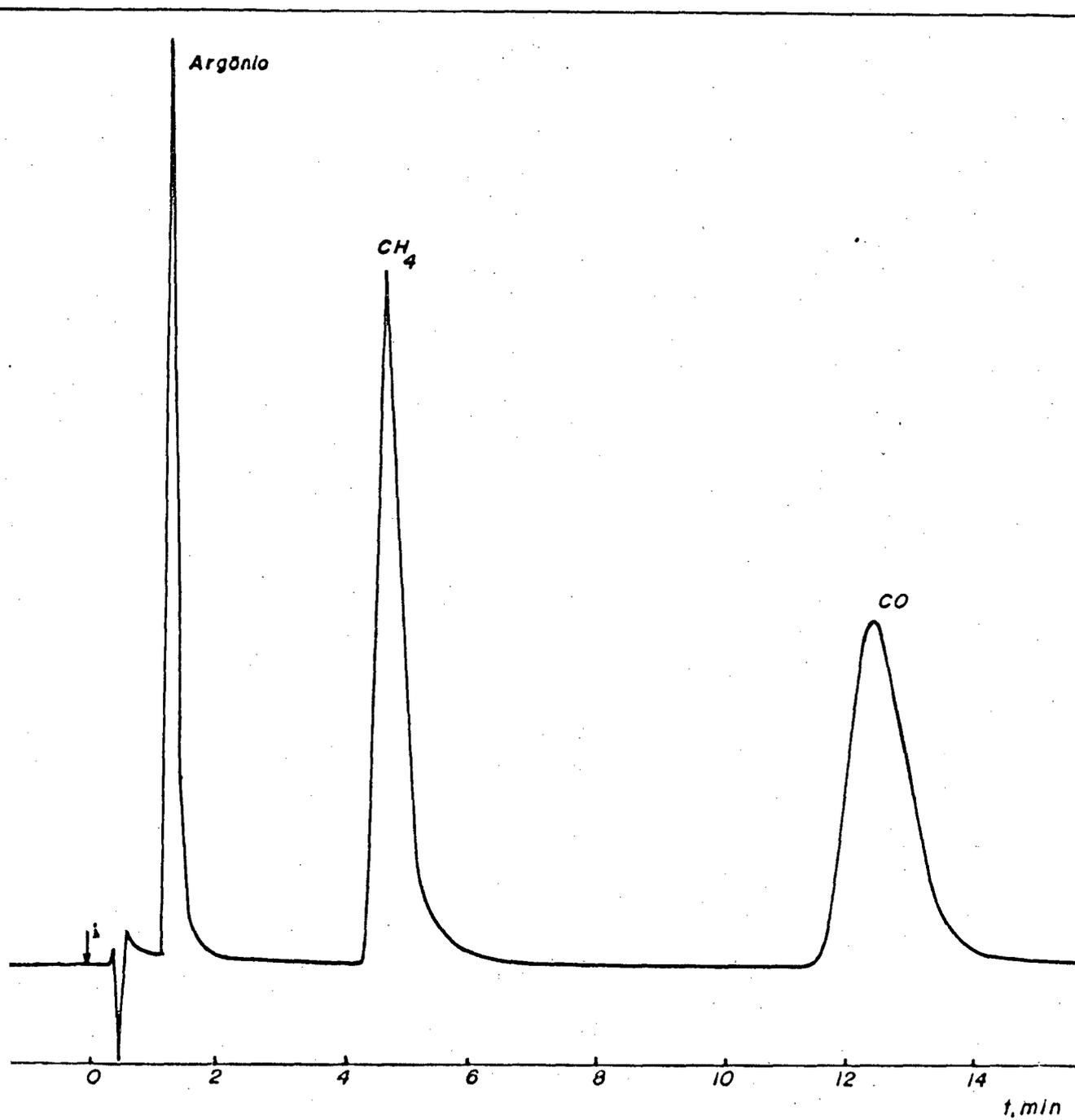


FIGURA 6 - Cromatograma típico obtido na Coluna PM 5A. Catalisador 3,2% Ni/Al₂O₃. i = injeção.

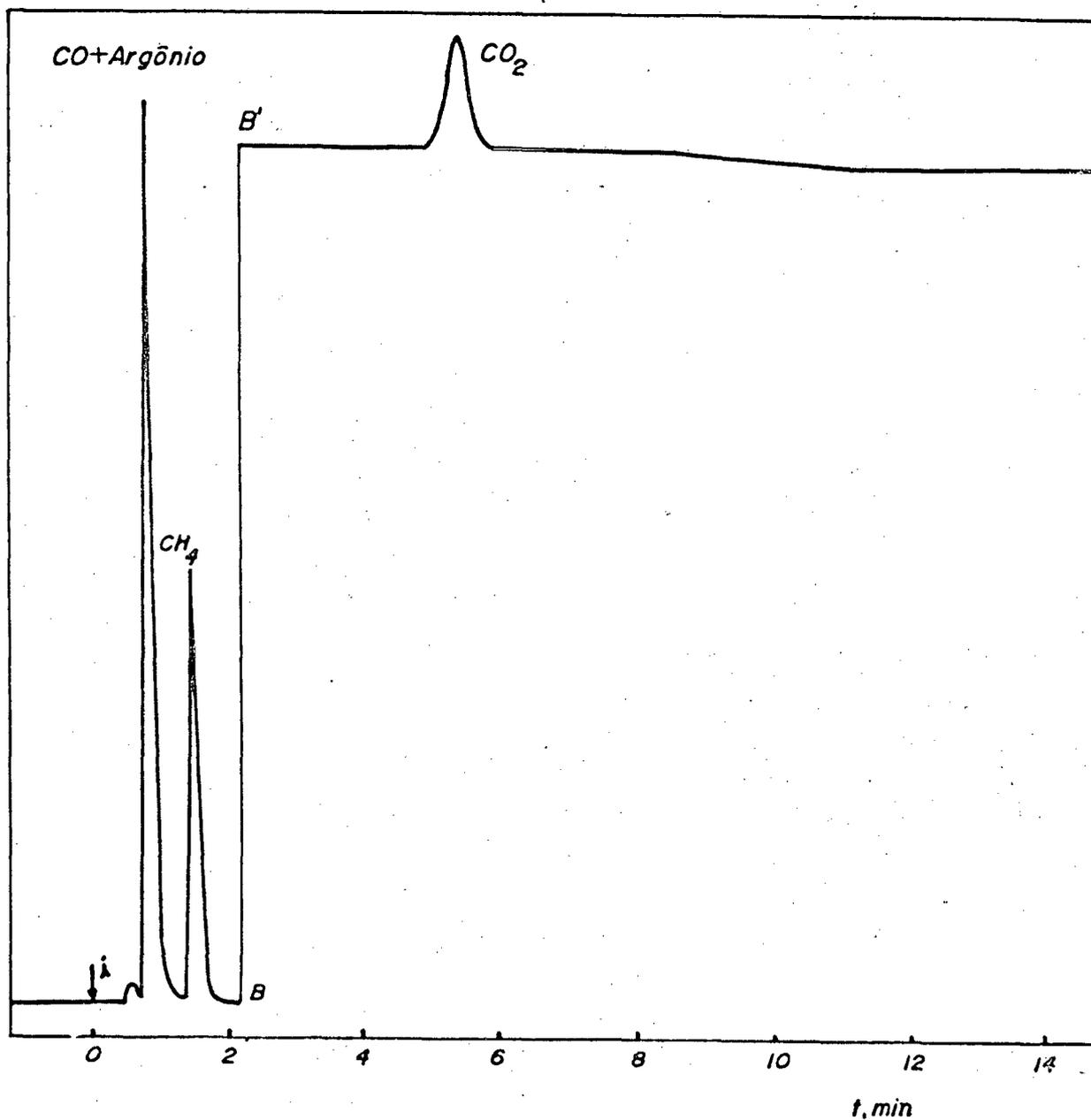


FIGURA 7 - Cromatograma típico obtido na Coluna Porapak. Catalisador 3,2 % Ni/Al₂O₃. BB' = mudança de sensibilidade de 32 para 8; i = injeção.

Os sais usados continham um átomo-grama de metal por mol de sal. O peso g de sal a ser agregado nas m_s gramas de suporte puro, calculou-se pelas equações 32 e 33.

$$g_{sal} \text{ Ni} = \frac{\left(\frac{1}{9} m_s\right) \left(\frac{(PM)_{sal} \text{ Ni}}{(PA)}\right)}{(1 + 1/R)} \quad (32)$$

$$g_{sal} \text{ Cu} = \frac{\left(\frac{1}{9} m_s\right) \left(\frac{(PM)_{sal} \text{ Cu}}{(PA) \text{ Ni}}\right)}{(R + 1)} \quad (33)$$

onde, $R = \frac{m_{Ni}}{m_{Cu}} = \frac{\text{massa de níquel no catalisador}}{\text{massa de cobre no catalisador}} \quad (34)$

Foram preparados alguns catalisadores de níquel por adsorção. Para tal efeito, preparava-se uma solução do sal de níquel em 200 ml de água, conforme o teor metálico desejado. Acrescentava-se essa solução as m_s gramas de suporte, junto com 13 ml de amônia, deixando em contato a temperatura ambiente por meia hora. Filtrava-se, lavando-se com água até pH 7,0, e após secava-se o catalisador em estufa a 120°C por 12 horas. Pulverizava-se com gral de porcelana e guardava-se em dessecador.

Determinou-se o teor metálico nos catalisadores preparados através de análise por titulação complexométrica com EDTA, usando murexida como indicador ⁷².

Optou-se, à partir dos resultados à seguir, referentes a três amostras preparadas do mesmo modo por cada método, a trabalhar só com catalisadores feitos por impregnação devido a que era muito difícil se controlar que o catalisador feito por adsorção tivesse o teor metálico desejado, devido a falta de controle de perdas de

níquel durante a filtração.

| <i>% teor metálico calculado</i> | <i>% Ni experimental/ impregnação</i> | <i>% Ni experimental/ adsorção</i> |
|---------------------------------------|---|--|
| | 6,9 | 5,4 |
| | 6,5 | 3,2 |
| 9 % Ni/Al ₂ O ₃ | 6,7 | 4,5 |
| | 6,5 | 3,0 |
| | 6,4 | 4,5 |
| 9 % Ni/SiO ₂ | 6,5 | 2,9 |

2.4 - Caracterização dos catalisadores

A caracterização catalítica é importante na fabricação de catalisadores e para a otimização de processos catalíticos industriais. O objetivo fundamental é dar uma base para estender a interrelação entre atividade e seletividade de um catalisador e suas propriedades físico-químicas.

Os testes físico-químicos realizados foram: difração de raio-X, teor de impurezas, porosidade e volume de poros, BET e microscopia eletrônica.

2.4.1 - Difração de raio-X

A estrutura cristalina dos diferentes suportes e alguns catalisadores utilizados foi determinada com o uso do instrumento X-Ray Diffractometer, JEOL, JDX-8P, pelo CENPES/PETROBRAS (DICAT).

As características técnicas das análises encontram-se na tabela V.

O suporte puro sílica (Degussa) foi obtido através do processo de hidrólise de uma liga de silício volátil em uma chama de gás oxigênio-hidrogênio. A sílica, por sua vez, não apresentou forma cristalina definida, é amorfa, conforme figura 8.

O termo "amorfo" é de origem latina e significa "sem forma". Os corpos sólidos que tendem a formar faces ao se solidificarem são considerados cristalinos ou sólidos com forma.

TABELA V - Características técnicas das análises de difração de raios-X.

CONDIÇÕES

| | |
|----------------------------|--------|
| - Filtro | Cu |
| - KV | 40,0 |
| - mA | 20,0 |
| - Ângulo de partida | 2,0° |
| - Ângulo final | 32,0° |
| - Intervalo de ângulo lido | 0,010° |
| - Máximo tempo (s) | 0,60 |
| - Velocidade goniômetro | 4°/min |

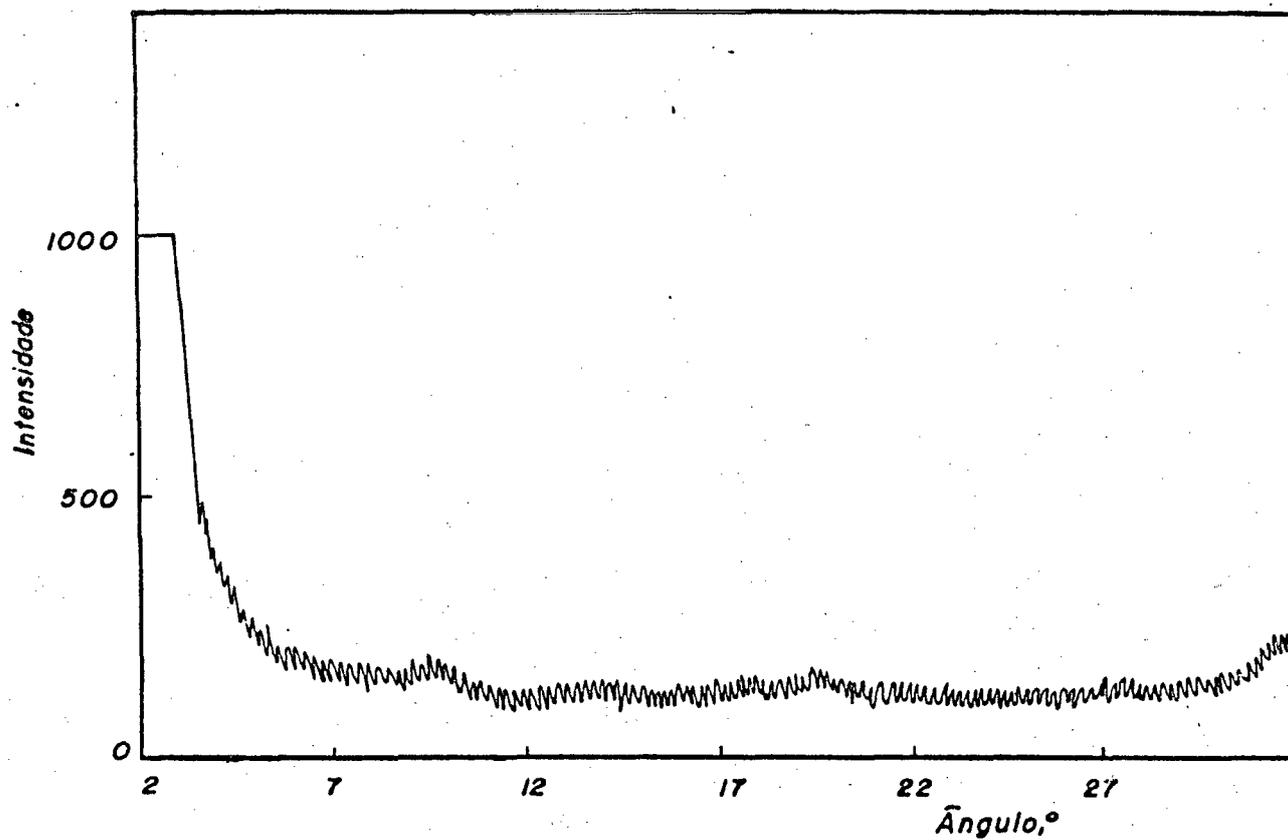


FIGURA 8 - Diafratograma de raio-X da sílica usada como suporte a temperatura ambiente.

O suporte em sua forma pura, óxido de alumínio $C(Al_2O_3)$, é produzido pelo processo aerosil, por hidrólise de chama (processo pirogênico) do cloreto de alumínio anidro (em uma chama de gás oxigênio-hidrogênio, cuja característica deste processo é o fato das partículas produzidas, quanto a sua forma e tamanho, serem extremamente uniformes). Difere, fundamentalmente, de outros óxidos de alumina que são produzidos por precipitação, decomposição térmica ou refinamento de materiais.

A análise do difratograma do Raio-X, referente a esta alumina, permite concluir que o suporte é amorfo, Figura 9.

O pentóxido de nióbio, um pó branco, obtido por desidratação do ácido nióbio, é polimórfico, mas as informações a respeito não são inteiramente concordantes. Três formas cristalinas com as seguintes transformações, amorfo $\rightarrow \gamma$, $500^\circ C$, $\gamma \rightarrow B$, $1000^\circ C$, $B \rightarrow \alpha$, $1100^\circ C$, são registradas⁷³. Uma forma é assinada que aparentemente se converteria em fase γ a $700^\circ C$. Um reestudo do polimorfismo de Nb_2O_5 confirmou a existência de suas modificações e, possivelmente, de uma terceira. As modificações α e B são dadas como idênticas, e a modificação γ , anteriormente registrada, como um estado pobremente cristalino na fase γ . As temperaturas de transição apontadas são: amorfo $\rightarrow \gamma$, $435^\circ C$, $\gamma \rightarrow \alpha$, $830^\circ C$. Nenhuma das transformações é dada como reversível.

À temperatura ambiente, o suporte puro Nb_2O_5 apresenta-se amorfo, Figura 10. Após um aquecimento a $500^\circ C$, a figura 11a mostra que ocorre um ordenamento na estrutura cristalina, onde pode-se observar a presença das principais linhas do padrão de óxido de nióbio (Apêndice I). Após um aquecimento a $800^\circ C$, o Nb_2O_5 apresenta um difratograma idêntico ao padrão de óxido nióbio, Figura 11b.

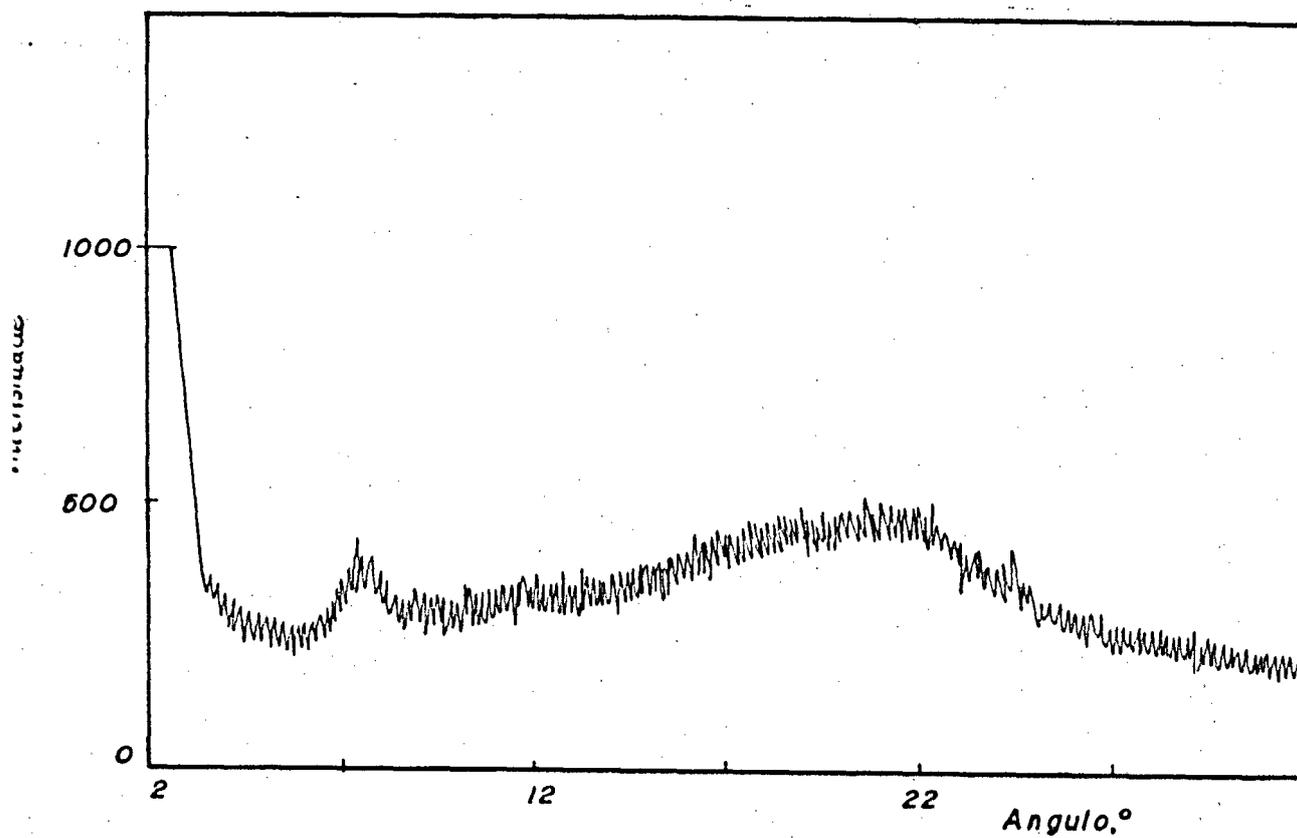


FIGURA 9 - Difratoograma de raio-X da alumina usada como suporte a temperatura ambiente.

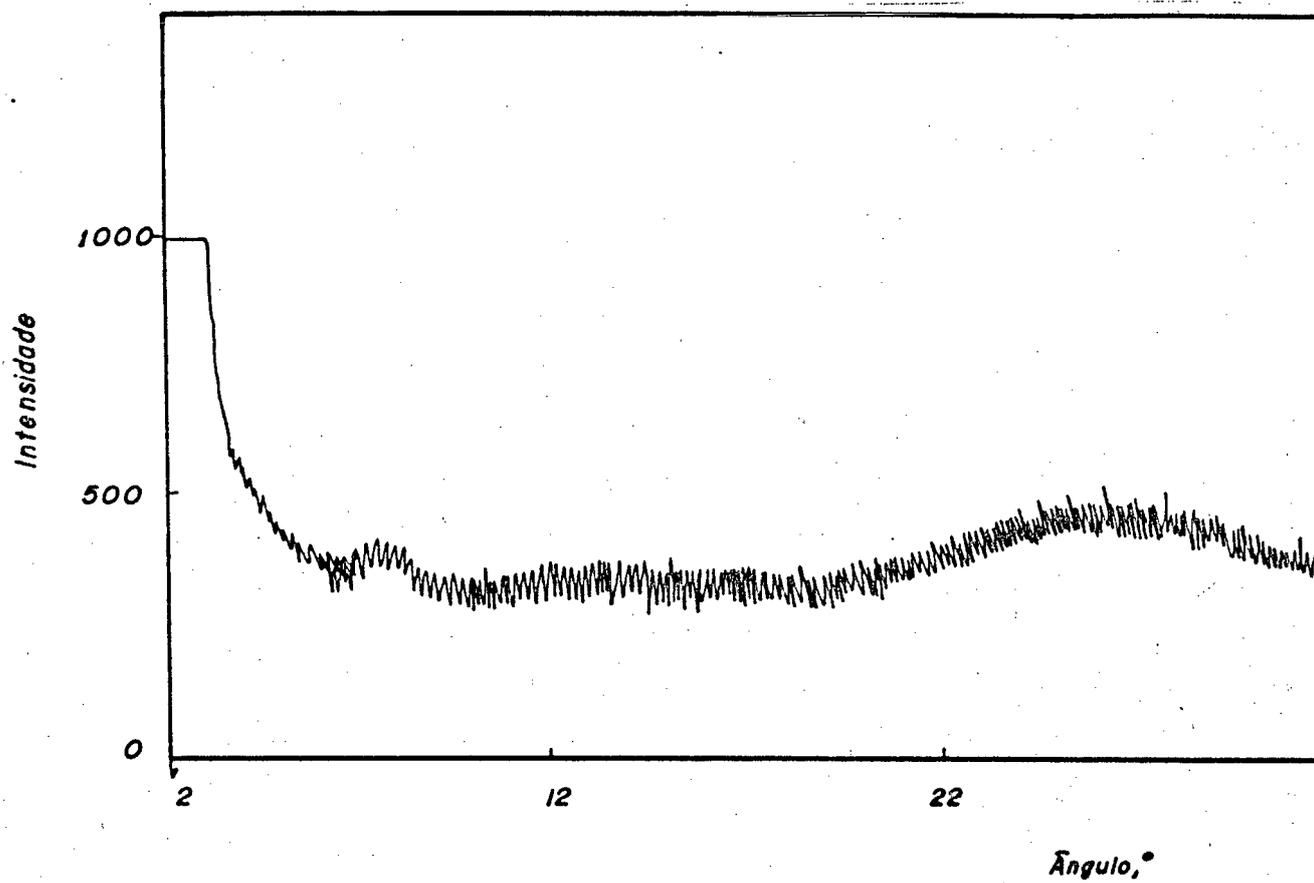


FIGURA 10 - Difratoograma de raio-X da nióbia usada como suporte a temperatura ambiente.

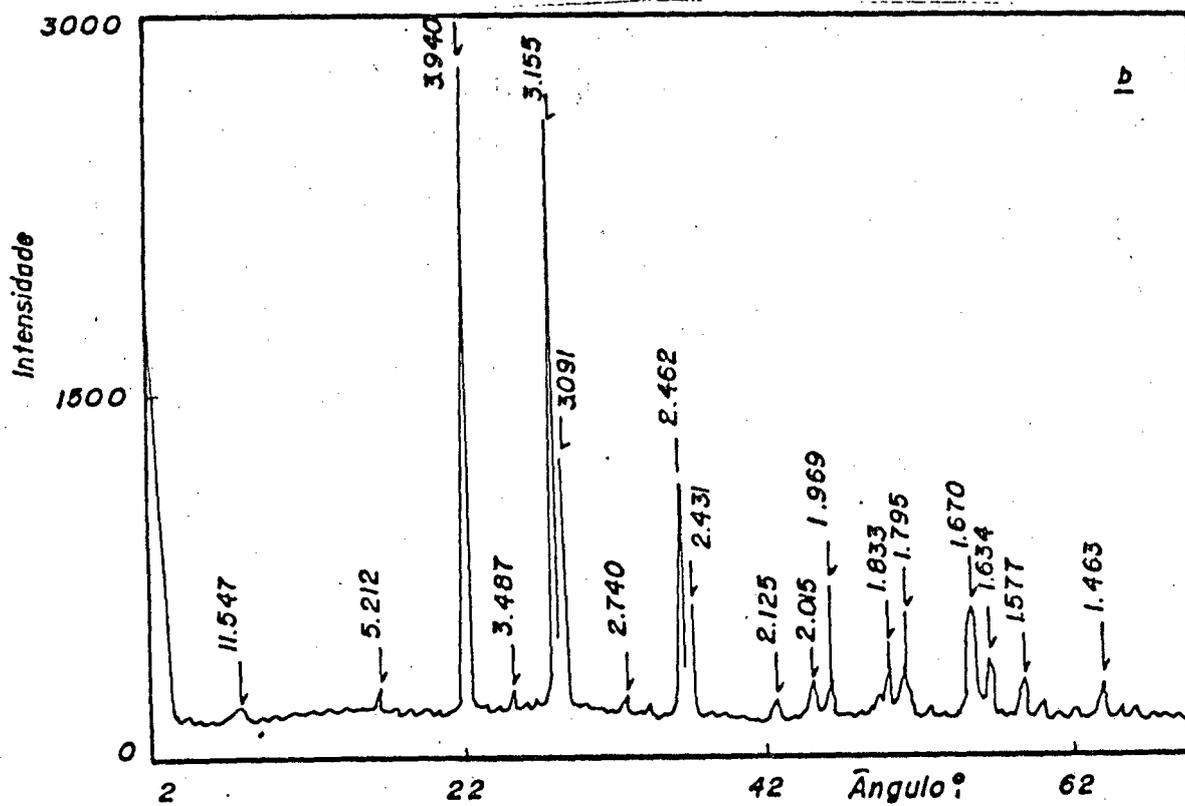
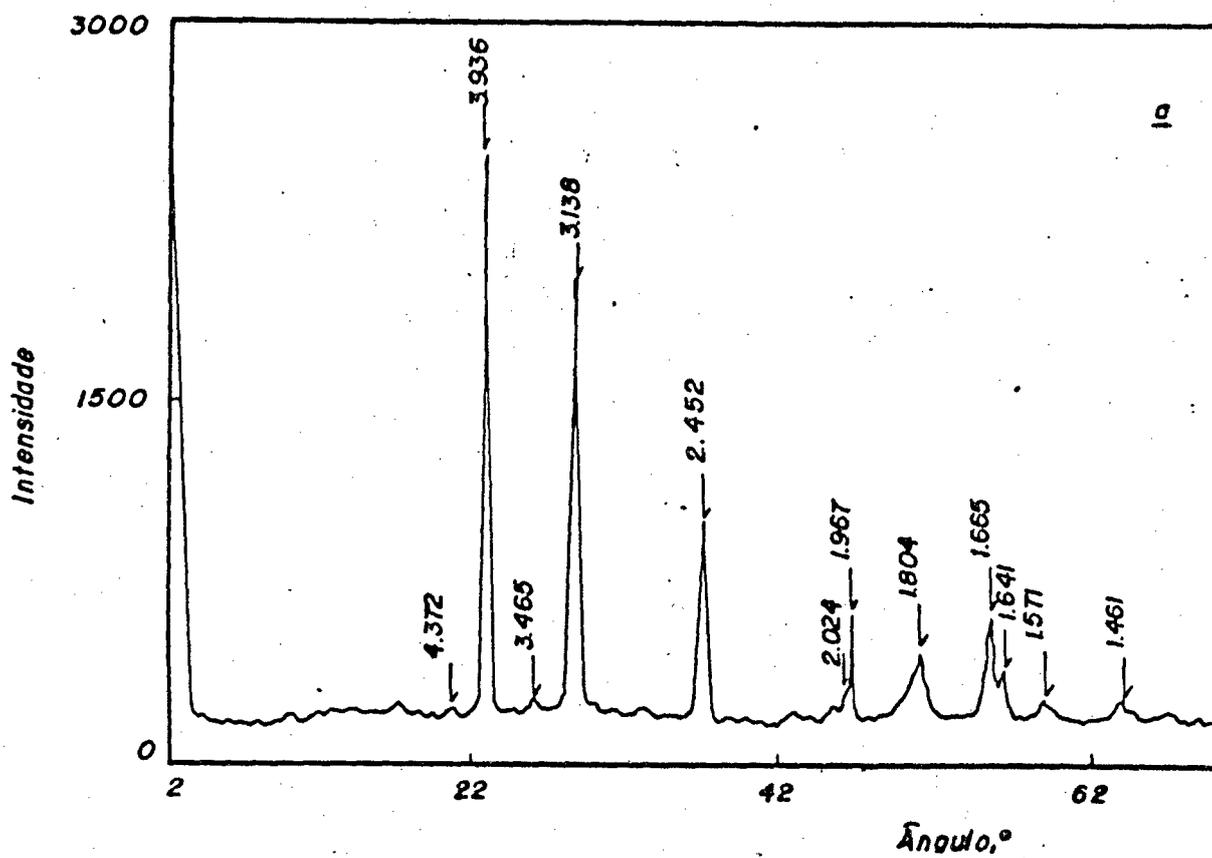


FIGURA 11 - Difratograma de raios-X da nióbia usada como suporte aquecido. (a) 500°C (b) 800°C.

O catalisador 3,5% Ni/Al₂O₃ (reduzido sob fluxo de hidrogênio a 450°C por 14 horas) foi analisado por Raio-X, onde pode-se verificar que o pico mais intenso no difratograma, com $d = 1,99 \text{ \AA}$, é compatível com a linha mais intensa do padrão de níquel puro ($d = 2,034 \text{ \AA}$, Apêndice I) e com a linha mais intensa do padrão de óxido de níquel ($d = 2,088 \text{ \AA}$). Outro pico igualmente intenso deste difratograma, com $d = 2,456 \text{ \AA}$, é compatível com a segunda linha mais intensa do padrão de óxido de níquel ($d = 2,410 \text{ \AA}$). O pico $d = 1,397 \text{ \AA}$ não pode ser identificado, confirmando-se a possibilidade de que nesta amostra haja níquel metálica e/ou óxido de níquel (Figura 12).

A figura 13 mostra o difratograma do catalisador 6,7 % Ni/Nb₂O₅ após redução (450 °C por 14 horas) e reação (300°C), onde pode-se verificar os picos característicos da organização estrutural que sofre ao ser submetido à temperatura de redução (450°C) e em concordância com o padrão de óxido de nióbio (Apêndice I). Nota-se à $d = 2,037 \text{ \AA}$ e $d = 1,450 \text{ \AA}$ picos extras ao padrão óxido de nióbio e que estão em concordância com o padrão de níquel (Apêndice I).

Análise do difratograma de Raio-X, do catalisador de 3 % Cu/Ni (teor metálico total de 6,9 %) suportado em Al₂O₃, Figura 14 mostra que a rede cristalina foi destruída, não se encontrando picos que assinalem a presença de Ni ou NiO. A amostra apresenta-se amorfa.

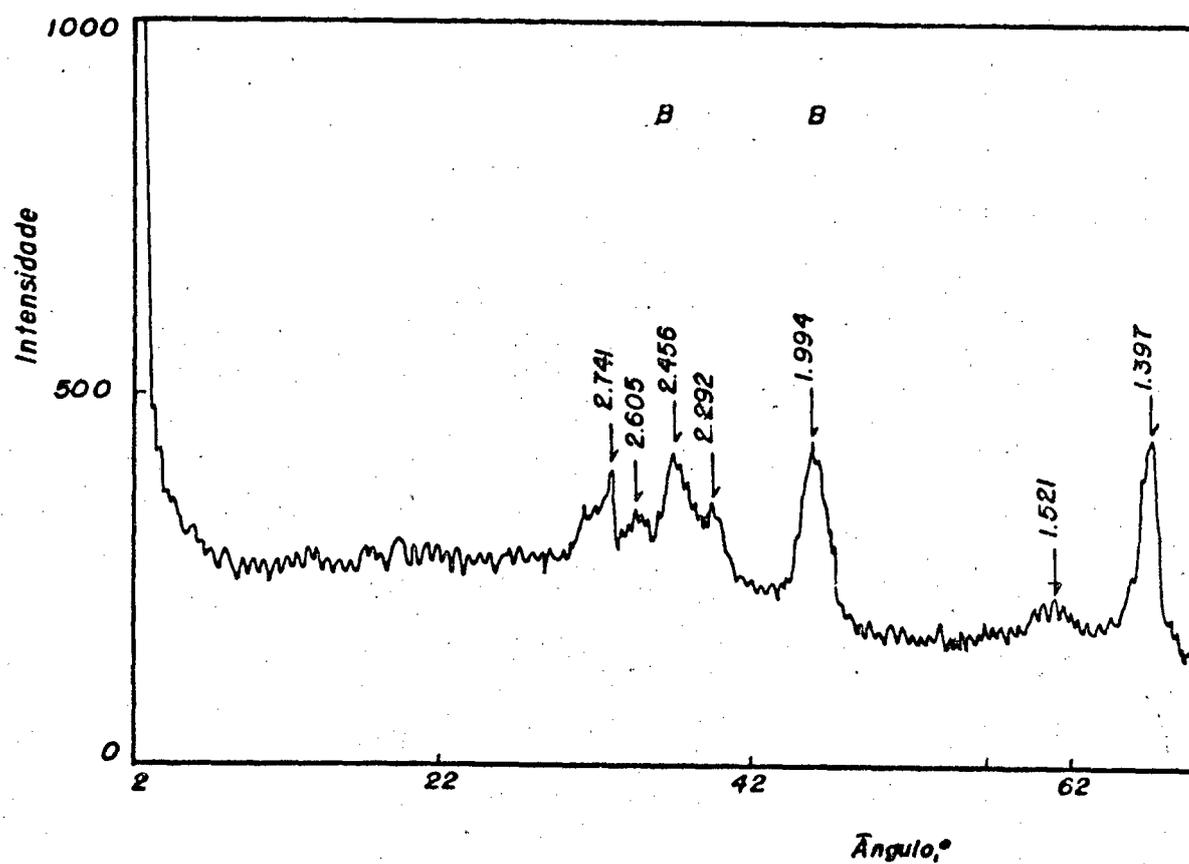


FIGURA 12 - Diafratograma de raio-X do catalisador 3,5 % Ni/Al₂O₃.
B: picos de acordo com o padrão de níquel e/ou óxido de níquel (Apêndice I).

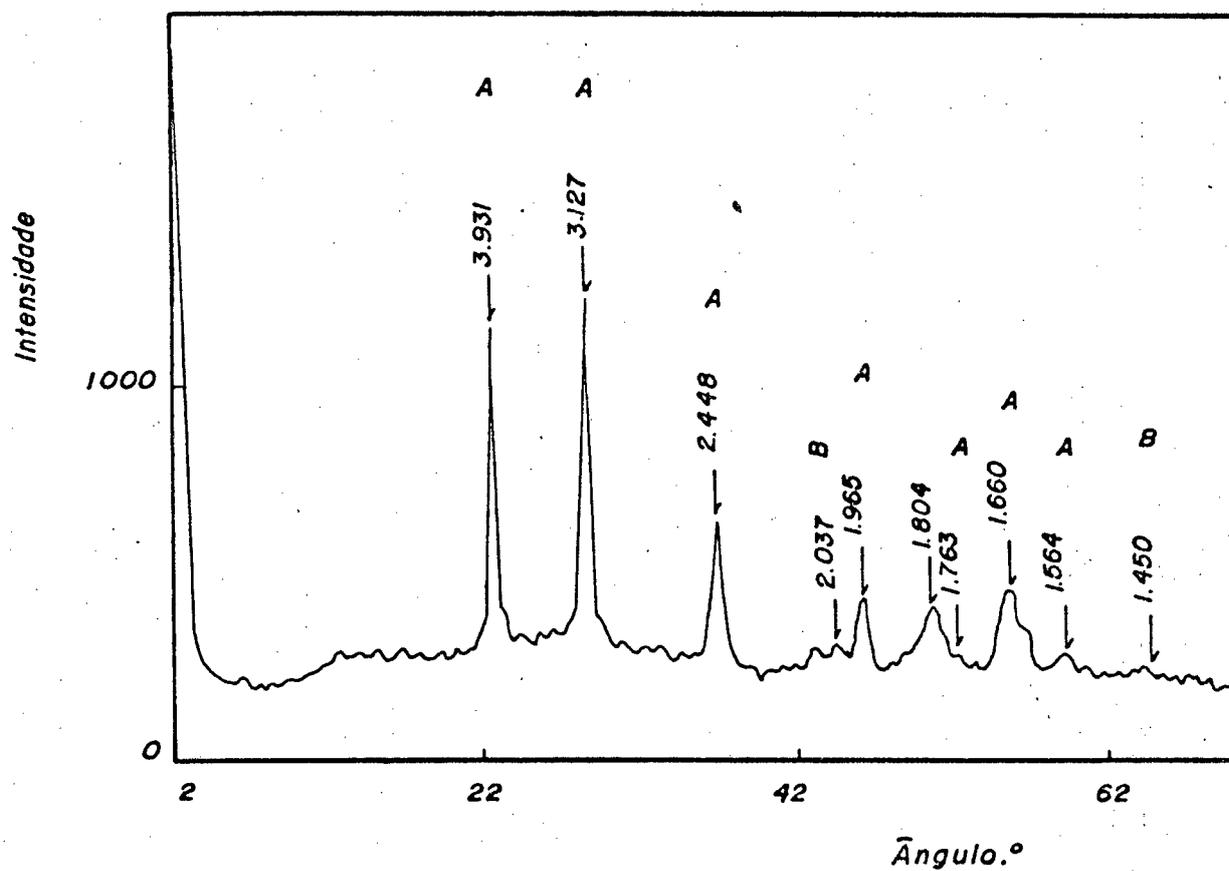


FIGURA 13 - Diafratograma de raio-X do catalisador 6,7 % Ni/Nb₂O₅.

A: picos de acordo com o padrão de óxido de nióbio (Apêndice I);

B: picos de acordo com os padrões de Ni e/ou NiO (Apêndice I) .

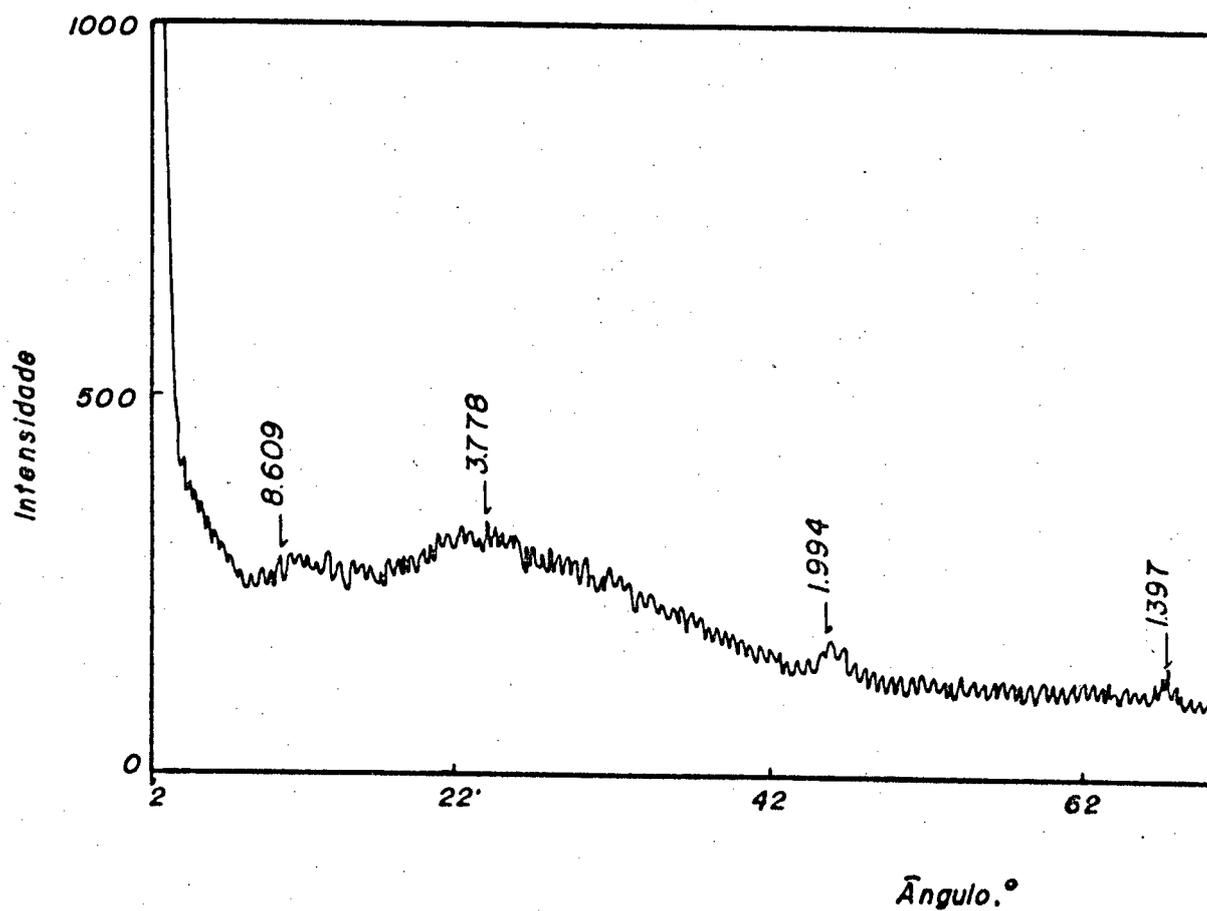


FIGURA 14 - Difratoograma de raio-X contendo 3 % de cobre no catalisador de níquel suportado em alumina (teor metálico fixo total de 6,9 %).

2.4.2 - Teor máximo de impurezas nos suportes usados

O aparelho utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, RIGAKU, modelo Gagerflex, equipado com tubo de W, tensão 45 KV/35 mA, pelo CENPES/PETROBRÁS (DICAT). O método utilizado foi semi-quantitativo de PRX de camada fina.

A análise espectrográfica foi escolhida como meio de se avaliar o teor máximo dos vários elementos que podem impurificar os óxidos estudados. Do resultado da tabela VI, conclui-se que os óxidos analisados apresentam-se bastante puros.

2.4.3 - Microscopia eletrônica

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo F-450, marca HITACHI.

As amostras dos suportes foram observadas a várias aproximações e alguns exemplos são mostrados nas figuras 15, 16 e 17, onde se observa que nos três suportes utilizados, SiO_2 , Al_2O_3 e Nb_2O_5 encontra-se partículas cujo diâmetro médio não pode ser determinado por este método (devido a se apresentar como um pó extremamente fino), mas estimulados a serem $< 1 \mu$. Pelo catálogo do fabricante Degussa, o tamanho de partículas é de 9 nm para a SiO_2 , e é de 20 nm para a Al_2O_3 . No caso de Nb_2O_5 , a CBMM não fornece informações sobre o tamanho de suas partículas.

2.4.4 - Teor metálico dos catalisadores impregnados

O método de espectrofotometria de absorção atômica foi escolhido para determinação do teor do metal impregnante. Foi utilizado o aparelho Perkin-Elmer 5000, pelo CENPES/PETROBRÁS (DICAT).

A amostra de nióbio foi solubilizada com ácido fluorídrico e ácido clorídrico em bomba de teflon. As amostras de alumina e sílica foram solubilizadas em ácido fluorídrico e água-régia em bomba de teflon. Foram utilizadas curvas padrões de soluções dos elementos a serem analisados.

TABELA VI - Teor máximo de impurezas dos suportes puros.

| Elementos | Sílica | Alumina | Nióbia |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| Fe | < 100 ppm | < 100 ppm | 0,04 % |
| Cr | < 200 ppm | < 200 ppm | < 200 ppm |
| Co | nil | nil | nil |
| Ti | nil | nil | nil |
| Ca | < 100 ppm | < 100 ppm | < 100 ppm |
| Cu | nil | nil | nil |
| Ba | < 100 ppm | 0,08 % | < 100 ppm |
| K | 0,11 % | < 100 ppm | < 100 ppm |
| % Al_2O_3 | 0,05 % | 99,6 % | nil |
| % SiO_2 | 99,8 % | 0,1 % | nil |
| Ni | nil | < 200 ppm | nil |
| Li | < 5 ppm | < 7 ppm | < 7 ppm |
| % Na_2O | < 21 ppm | < 18 ppm | < 35 ppm |

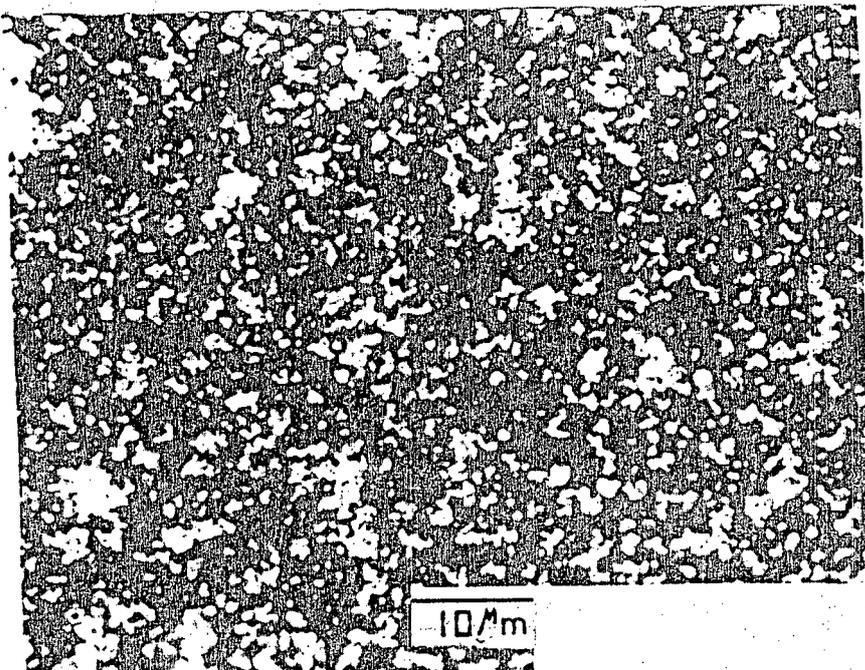
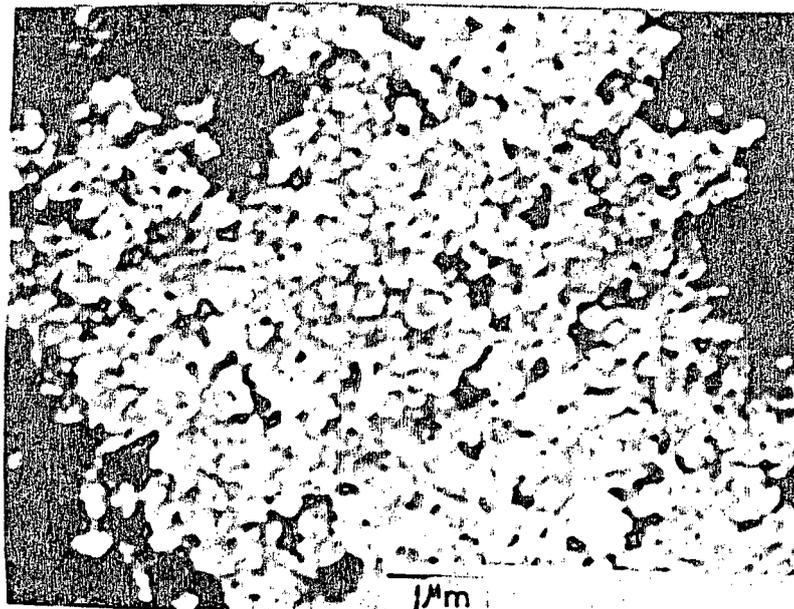
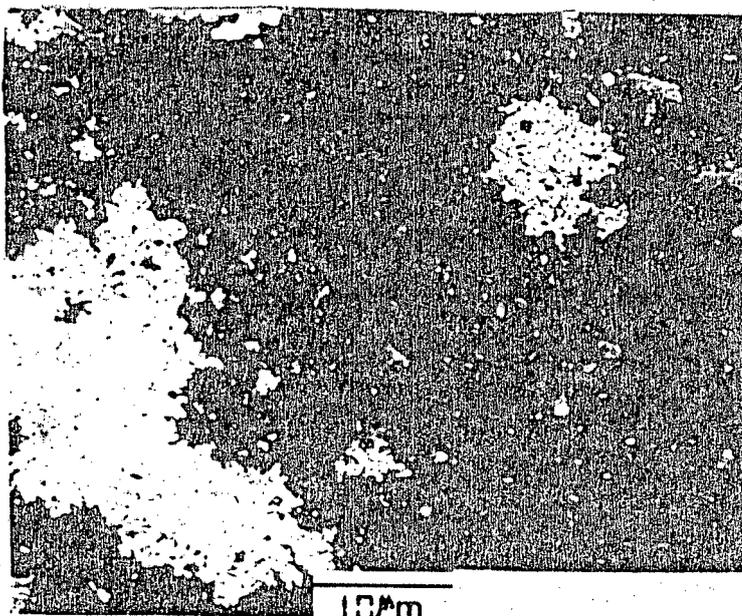


FIGURA 15 - Instantâneo de análise de microscopia eletrônica do suporte sílica com aproximação 3.500 vezes.



a



b

FIGURA 16 - Instantâneos da microscopia eletrônica do suporte alumina. (a) Aproximação de 2.000 vezes ; (b) aproximação de 10.000 vezes.

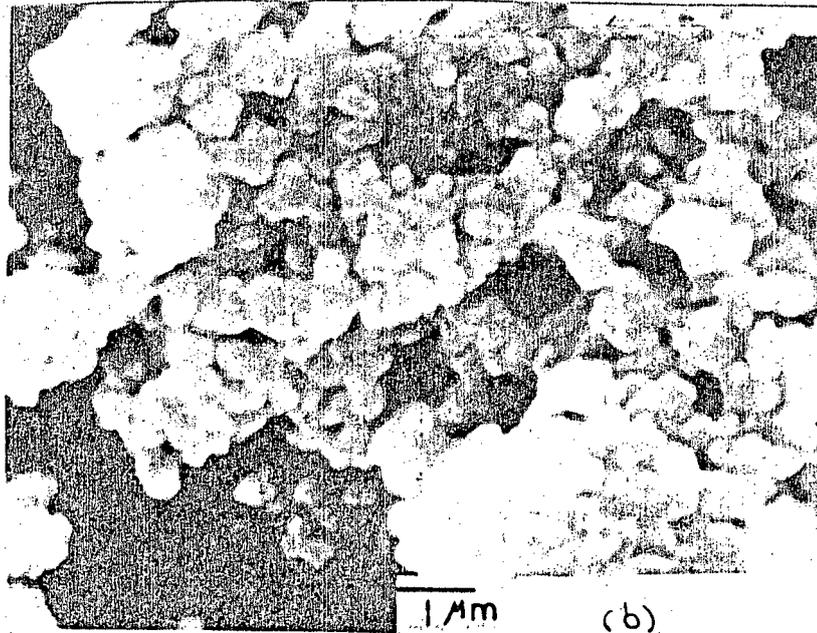
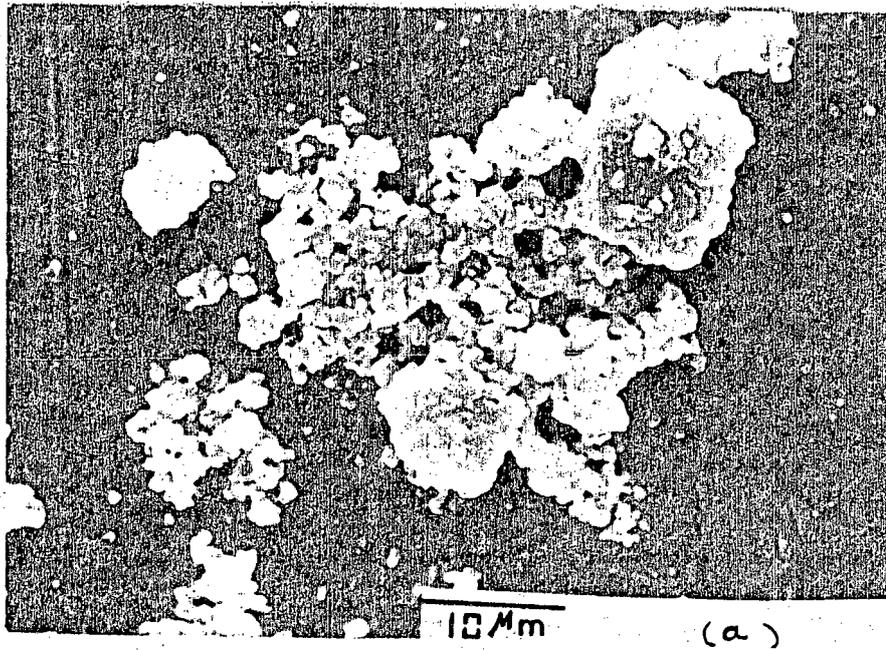


FIGURA 17 - Instantâneos da microscopia eletrônica da nióbia usada como suporte. (a) Aproximação de 3.500 vezes ;
(b) aproximação de 10.000 vezes.

2.4.5 - Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho dos poros que foi determinada utilizando-se o porímetro AUTOPORE II 9220 V1. 07, e feita na Divisão de Catalisadores - CENPES/PETROBRÁS, capaz de imprimir uma pressão de até 3470 atm à coluna de mercúrio. Como à cada pressão aplicada à coluna de mercúrio equivale, unicamente, à sua penetração em poros com um determinado diâmetro, é possível construir uma curva que correlacione o diâmetro dos poros com seu correspondente volume, de forma cumulativa. Sendo assim, o diâmetro médio é aquele que, até seu valor, contribui com 50 % do volume de poros ^{74,75}. Por este método não é possível mensurar poros com diâmetro inferior a 37 Å, o que possibilita a correlação direta desses resultados com aqueles de áreas superficiais calculadas pelo processo BET.

Assumindo-se poros cilíndricos, e que θ seja o ângulo de contacto entre o líquido, e o sólido tem-se

$$P = - \frac{2\sigma}{r_p} \cdot \cos \theta \quad (35)$$

onde, P é a pressão necessária para penetrar o Hg no poro (de raio r_p) e σ é a tensão superficial.

A sílica apresenta uma grande área relativa aos poros com contribuição de poros de 300 e 1100 Å, conforme figura 18. A faixa de poros de pequeno diâmetro (até cerca de 300 Å) contribui decisivamente para uma grande área interna. Na tabela VII encontram-se os resultados referentes a esta análise.

A alumina sofre, principalmente, a contribuição de poros de pequeno diâmetro, da faixa de 100 a 300 Å. Na tabela VII, observa-se o resultado da porosimetria de Hg na amostra de Al_2O_3 (referente a Figura 19).

O suporte puro nióbio tem uma área total de poros concentrada em poros de pequeno diâmetro (35 \AA^0). Poros com diâmetro acima de 10.000 \AA^0 não contribuem para a determinação da área total. Verifica-se pela figura 20 que a grande contribuição para a área desse suporte se dá numa faixa de pequeno diâmetro de poro.

As características técnicas utilizadas com o porosímetro de mercúrio encontram-se na tabela VII.

A análise de porosimetria do catalisador 6,5% de Ni / SiO_2 mostrou que houve grande redução na área total devido aos poros se compara o suporte sem carga metálica ($307 \text{ m}^2/\text{g}$) com o catalisador suportado com o metal ($153 \text{ m}^2/\text{g}$). Observa-se, conforme tabela VIII, um aumento significativo na massa específica do catalisador devido a presença de níquel depositado. A figura 21 mostrou que os poros do catalisador suportado comparado com o suporte sem o metal, são menos largamente distribuídos, havendo nítida predominância de poros de 50 a 225 \AA^0 .

O catalisador 6,9 % Ni foi analisado por porosimetria de Hg, onde, conforme tabela VIII, observa-se que a adição do metal ao suporte Al_2O_3 na preparação do catalisador interfere nas características porosimétricas do mesmo, embora não tendo mudanças drásticas nos valores referentes ao suporte sem carga metálica. O catalisador final apresenta uma maior massa específica quando impregnado com níquel, como era de se esperar, com um valor de 3,176 g/ml comparados com 0,4944 g/ml do suporte Nb_2O_5 . A área total devida aos poros, de cerca de $102 \text{ m}^2/\text{g}$, deve-se, contudo, a poros de diâmetro da faixa de 40 a 300 \AA^0 (ver figura 22).

TABELA VII - Características técnicas de análise com o porosímetro.

| | SiO ₂ | 6,5% Ni/SiO ₂ | Nb ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 6,9% Ni/Al ₂ O ₃ |
|---------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| Peso da amostra | 0,1238 | 0,2077 | 0,2947 | 0,0402 | 0,2424 |
| Porosímetro Constante | 10,73 | 10,79 | 10,79 | 10,79 | 10,79 |
| Peso do porosímetro, g | 63,46 | 71,76 | 71,76 | 63,46 | 71,40 |
| Volume do Porosímetro, ml | 3,2150 | 5,3230 | 5,2690 | 3,2150 | 5,3400 |

Baixa pressão: pressão de evacuação - 50 mm/Hg
tempo de evacuação - 5 minutos
tempo de equilíbrio - 10 segundos

Alta pressão: tempo de equilíbrio - 10 segundos

Máxima pressão, psia 4,45

Ângulo de contacto avançado 130

Densidade do Hg, g/ml 13,55

Tensão superficial do mercúrio
Kg.m/cm 485

TABELA VIII - Dados de porosimetria de mercúrio

| | Nb_2O_5 | Al_2O_3 | SiO_2 | 6,5% Ni/SiC ₂ | 6,9 % Ni/Al ₂ O ₃ |
|--|-----------|-----------|---------|--------------------------|---|
| Volume total de penetração, ml/g | 0,6710 | 7,0129 | 11,1754 | 1,6974 | 0,8133 |
| Área total dos poros, m ² /g | 66,43 | 148,74 | 306,73 | 153,01 | 102 |
| Diâmetro médio dos poros (4v/A), A ^o | 404 | 18886 | 1457 | 444 | 319 |
| Massa específica 'bulk', g/ml | 0,9135 | 0,1107 | 0,0794 | 0,3855 | 0,88 |
| Massa específica compactada aparente, g/ml | 2,3606 | 0,4944 | 0,7021 | 1,1149 | 3,176 |
| Volume de haste usado, % | 50 | 68 | 65 | 50 | 50 |

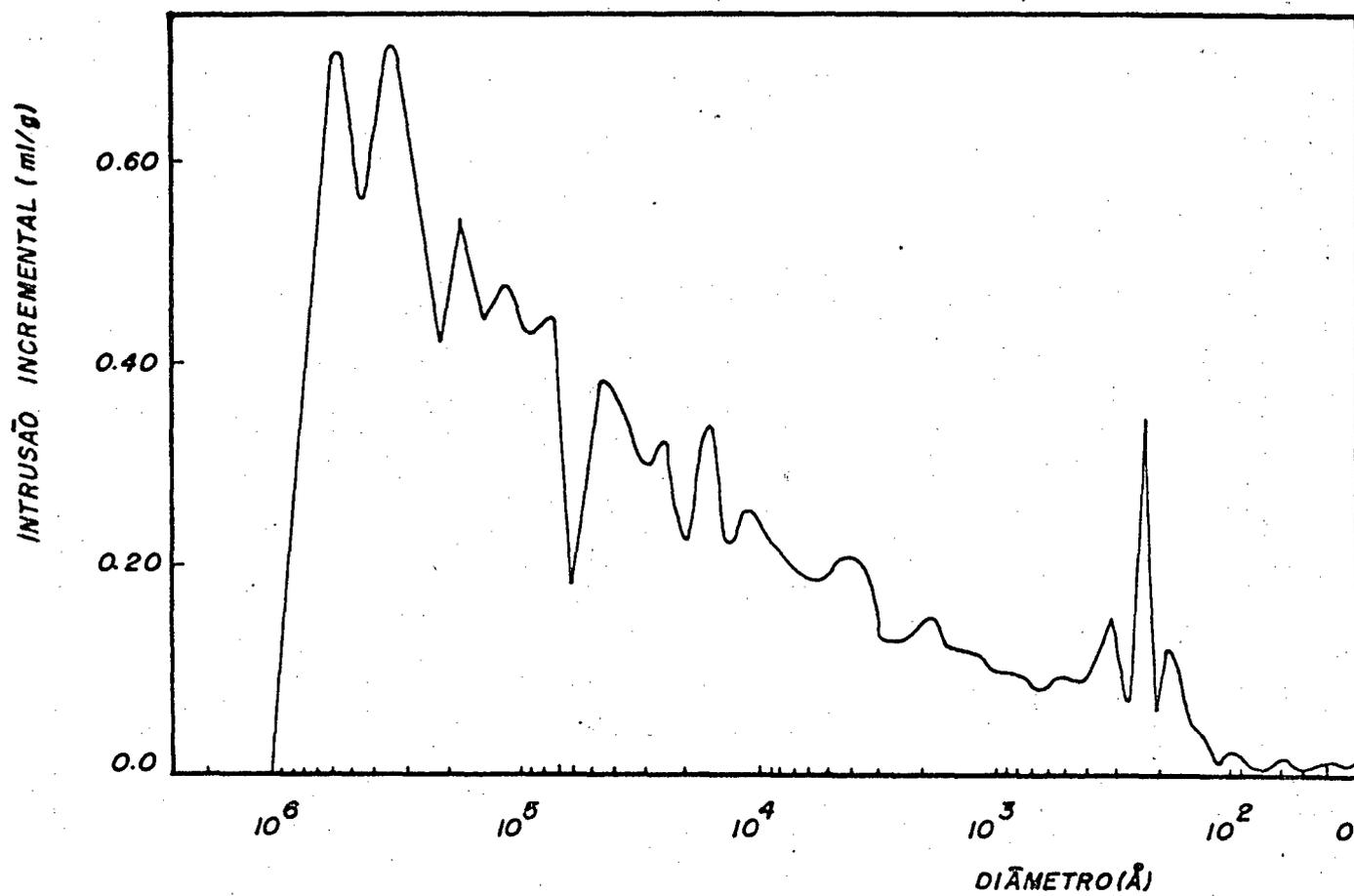


FIGURA 18 - Distribuição de poros de sílica usada como suporte.

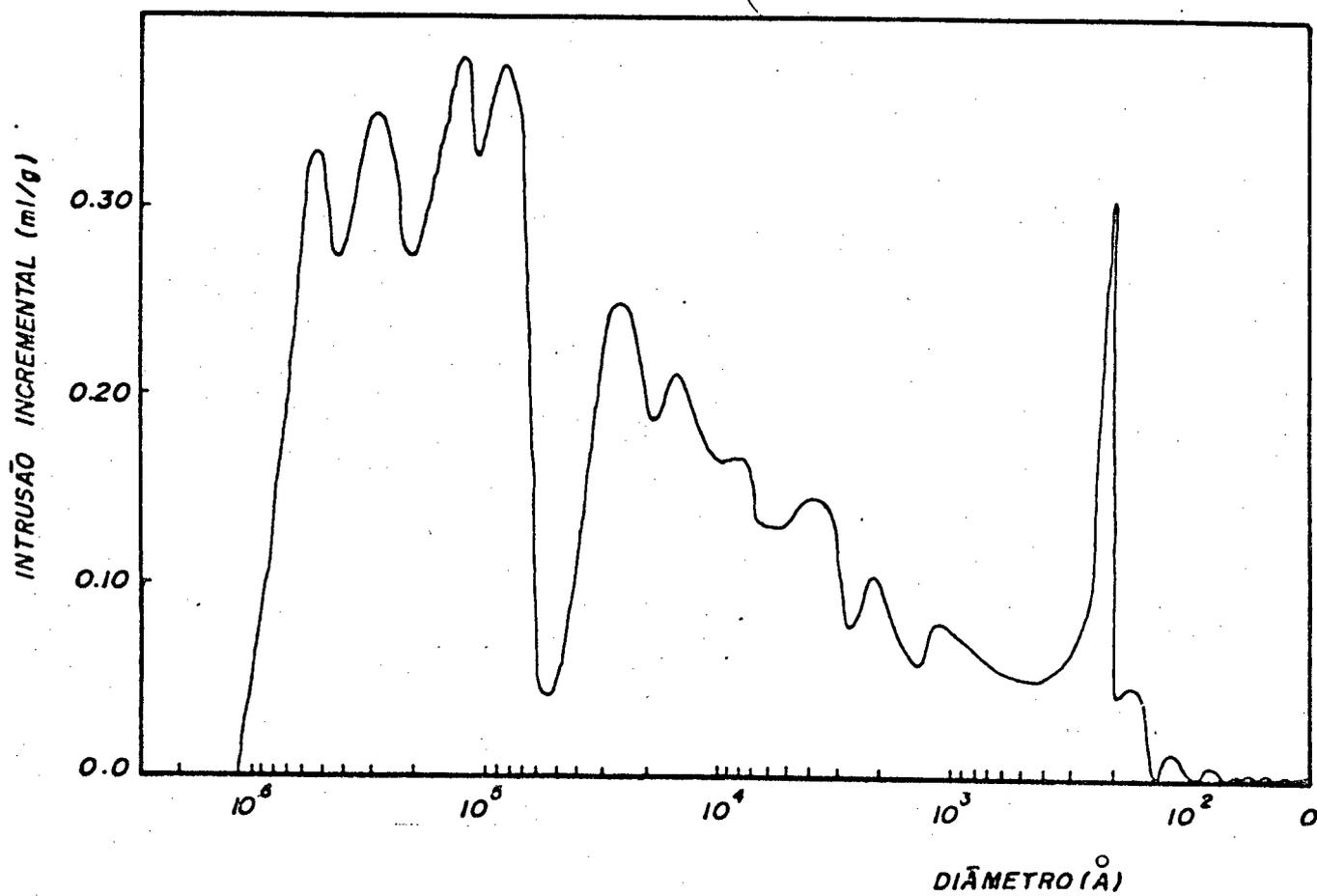


FIGURA 19 - Distribuição de poros de alumina usada como suporte.

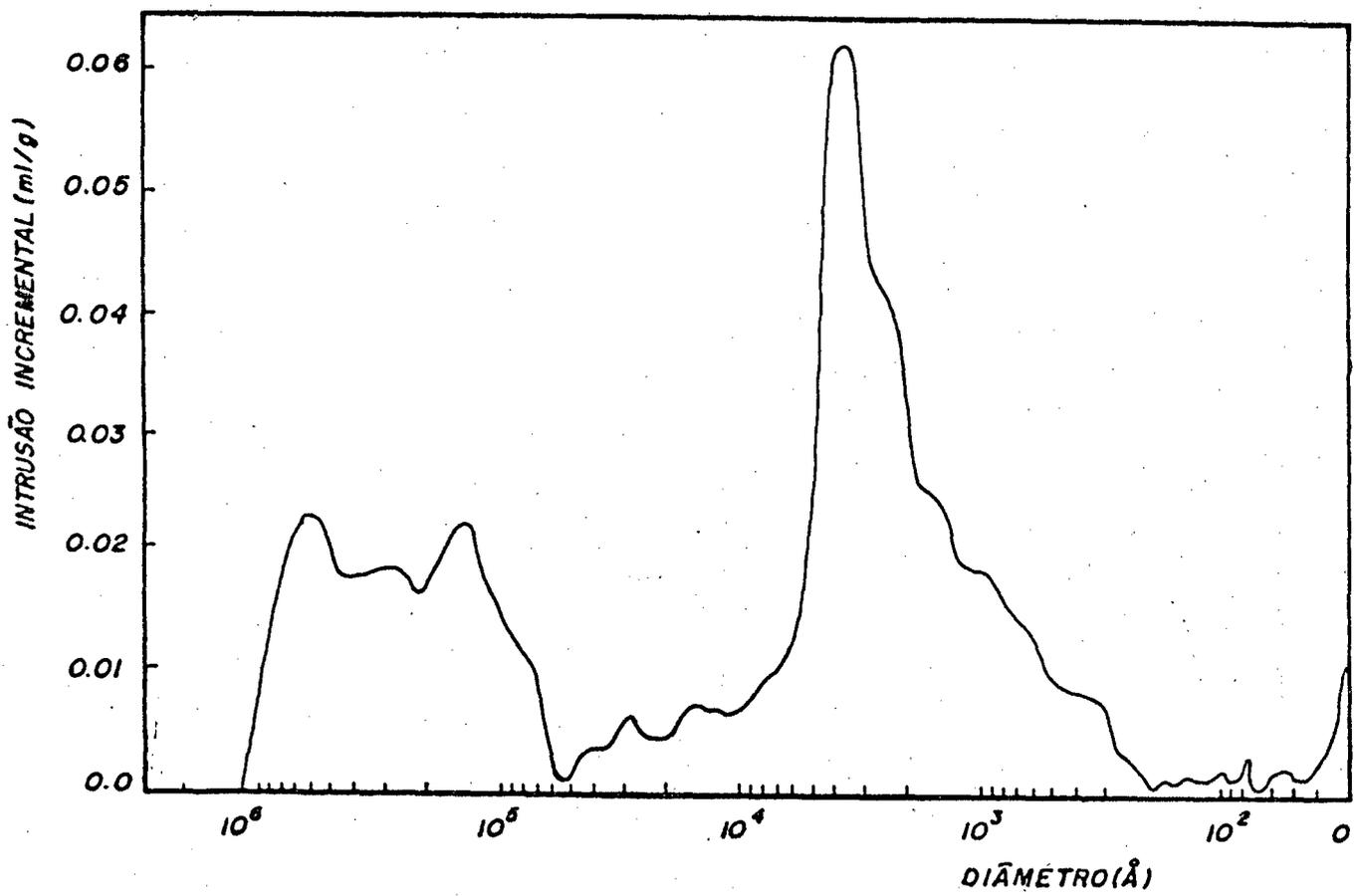


FIGURA 20 - Distribuição de poros de nióbia usada como suporte.

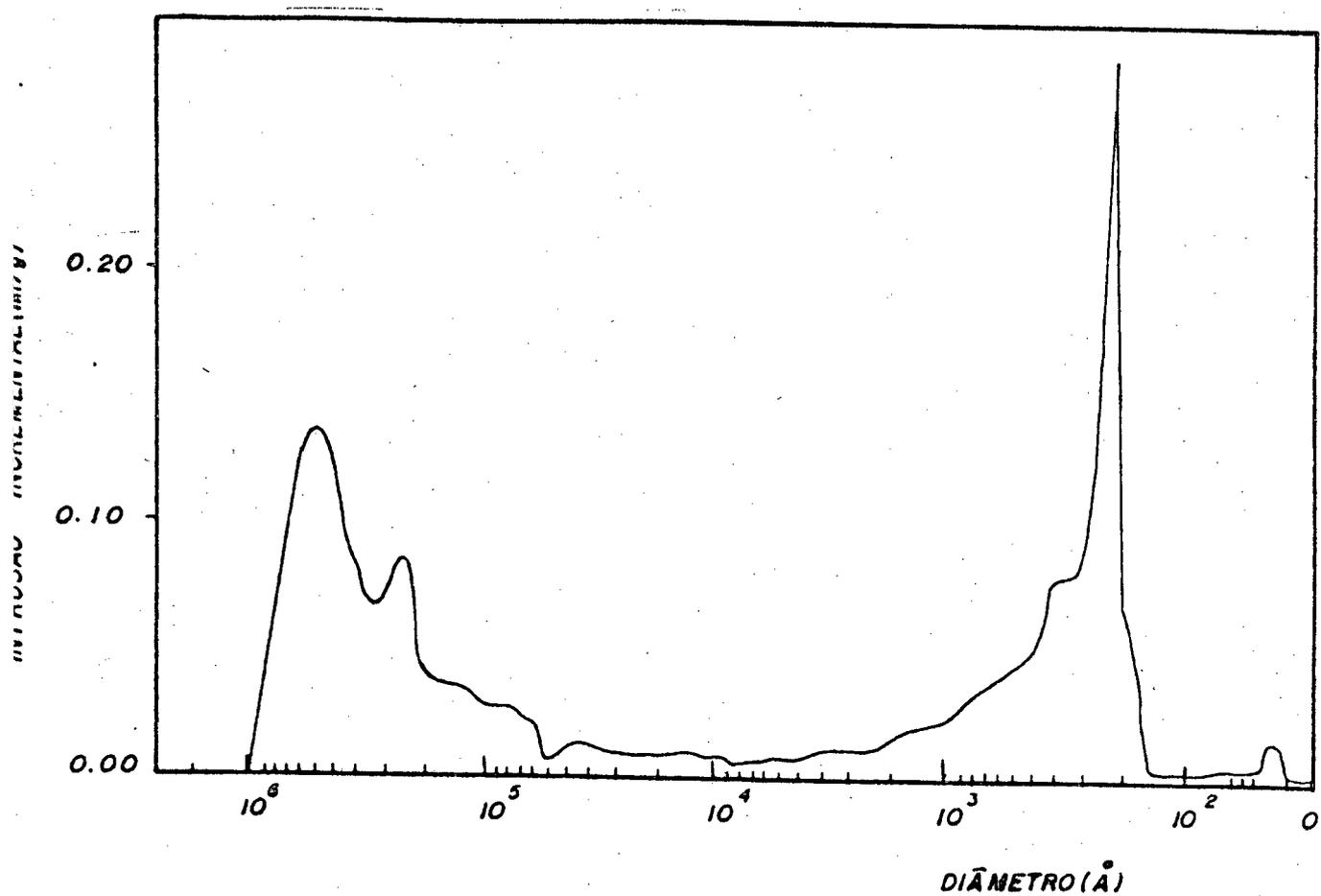


FIGURA 21 - Distribuição de poros para o catalisador 6,5 % Ni/SiO₂.

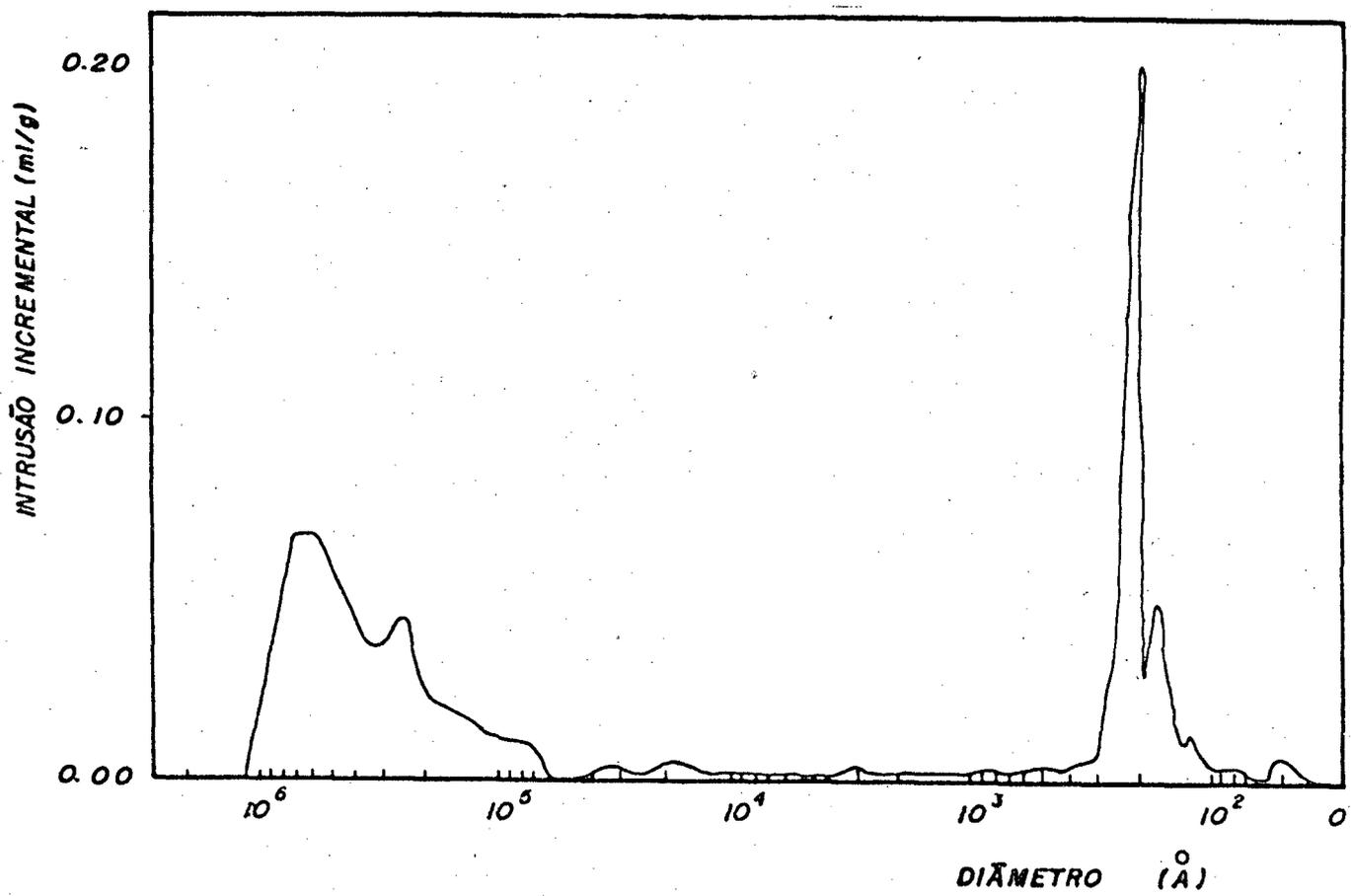


FIGURA 22 - Distribuição de poros para o catalisador 6,9 % Ni/Al₂O₃.

2.4.6 - Medida da área superficial - adsorção física

O princípio de medir a área total superficial de um sólido pela adsorção física de um gás ou vapor, consiste de determinar o número de moléculas gasosas requeridas para cobrir a superfície do sólido com uma mono camada de adsorbato. Se a área ocupada por uma molécula é conhecida, a área da superfície do sólido pode ser calculada do número de moléculas gasosas adsorvidas medidas volumetricamente ou gravimetricamente. Adsorção de um gás sobre um sólido é caracterizado por uma isoterma que representa a quantidade de gás adsorvida sobre o sólido no equilíbrio à uma dada temperatura como função de pressão. Na isoterma, a quantidade de gás adsorvido aumenta com a pressão relativa do gás.

Para cálculo da área superficial, utilizou-se a equação do BET (Brunnauer-Emmett-Teller), que é baseada na expansão, da teoria de Langmuir (adsorção de mono camada) para uma adsorção de multicamada.

$$\frac{P}{V_{ads} (P_0 - P_f)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{1}{V_m} \left(\frac{P_f}{P_0} \right) \quad (36)$$

onde, C é uma constante que determina a forma de isoterma ligada exponencialmente ao calor de adsorção e condensação do gás.

Se uma isoterma pode ser descrita pela equação 36, um gráfico de $P/V_{ads} (P_0 - P_f)$ versus P/P_f deve dar uma linha reta. Sua intersecção com o eixo e sua tangente pode ser usada para determinar V_m e C .

A equação de BET fornece resultados muito satisfatórios para valores dentro da faixa de $0,05 < P_0 / P_f < 0,30$.

A fim de calcular a área total superficial do sólido de valores encontrados pelo método BET, utilizou-se a equação 37,

$$A_{BET} = \frac{V_m \cdot A_m \cdot N_A}{R \cdot T \cdot M_{am}} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (37)$$

onde, N é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas); A_m é a área de seção transversal de uma molécula do gás adsorvato (utilizado nitrogênio; esta área é de 16 \AA^2); V_m é o volume da monocamada de gás adsorvido; R é a constante dos gases; T é a temperatura (273°K); M_{am} é a massa da amostra usada; A_{BET} é a área ou superfície específica.

A descrição do equipamento e procedimento experimental usado, corresponde àquela feita por Moreira⁷⁶. A figura 23 ilustra o sistema de medição utilizado.

Para a sílica, a medida da área superficial foi de $175 \text{ m}^2/\text{g}$; no caso de Al_2O_3 foi de $98 \text{ m}^2/\text{g}$; e no caso do suporte Nb_2O_5 apresentou uma área superficial de $272 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.5 - Corrida Típica

Pesava-se, no primeiro reator, as (g) gramas de catalisador metálico suportado que correspondesse ao volume do reator de $0,254 \text{ cm}^3$. À cada suporte, Nb_2O_5 , Al_2O_3 e SiO_2 , devido a terem densidades diferentes, correspondia, respectivamente, uma massa de $0,326$; $0,2$; $0,1 \text{ g}$. Após, através das conexões, aço inox-vidro, o reator era inserido no sistema; posicionava-se o termopar exteriormente no reator no lugar apropriado (Figura 5) e este sistema ficava dentro do forno, cuja temperatura era controlada pelo PLT.

Iniciava-se a redução, sob fluxo de H_2 , a 120 ml/min , sendo a temperatura elevada desde à ambiente até 450°C ,

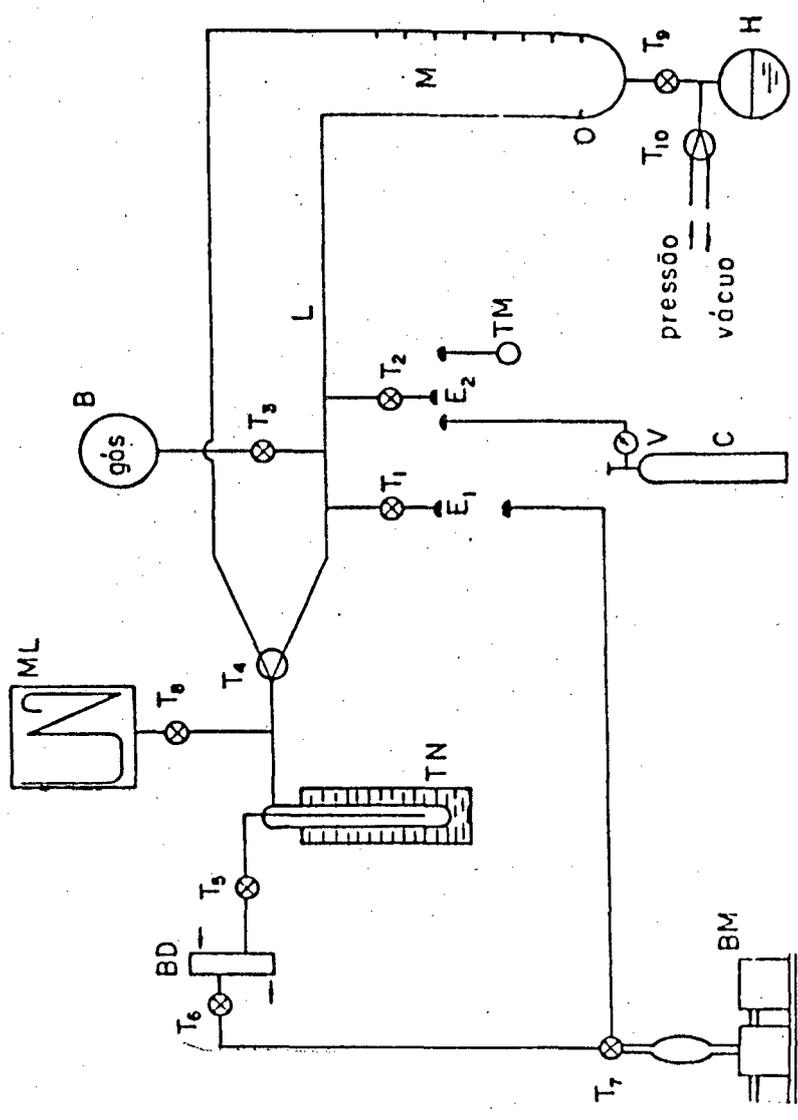


FIGURA 23 - Sistema de medição da superfície específica. M: manômetro de mercúrio; H: balão com mercúrio; B: balão para gás adsorbato; ML: manômetro McLeod; TN: dewar comnitrogênio líquido; BD: bomba de difusão; BM: bomba mecânica; T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇, T₈, T₉, T₁₀: torneiras; E₁, E₂: entradas com juntas esmerilhadas esféricas; C: cilindro de gás adsorbato; V: válvula; TM: recipiente para amostra; L: linha de vácuo.

a 2°/min, onde permanecia por 14 horas. Seguia-se resfriamento até a temperatura de reação desejada, sempre sob fluxo de H₂. Após estabilizada essa temperatura, interrompia-se o H₂ e introduzia-se a mistura padrão de alimentação H₂ /CO /Ar a uma vazão fixa desejada. Atingindo o regime permanente (aproximadamente 30 minutos), injetava-se, no mínimo, duas a três amostras do efluente do reator em cada coluna, utilizando a válvula mostradora de gás do próprio cromatógrafo (coluna PM), ou retirando 0,1 ml, com seringa de gás, da mangueira onde o gás saía para a atmosfera.

2.6 - Metodologia de Cálculo

Considerando a dificuldade de calibrar o sistema de gases com precisão, foi utilizado argônio como padrão interno. A área de cada pico cromatográfico (A_i) é proporcional à concentração do respectivo componente da amostra (C_i). Essa área deve ser corrigida pelo fator de resposta térmica relativa (FRT) levando-se em conta a não idealidade da resposta. A relação entre as áreas corrigidas de dois componentes fornece a relação entre seus respectivos números de moles (sendo n_i e n_{Ar} o nº de moles, respectivamente, do componente "i" e do argônio (Ar)).

$$\frac{A_i / (FRT)_i}{A_{Ar} / (FRT)_{Ar}} = \frac{C_i}{C_{Ar}} = \frac{n_i}{n_{Ar}} \quad (38)$$

A coluna PM 5A resolve os picos de CO, CH₄ e argônio. (Figura 6). Então, podemos escrever :

$$\frac{A_{CO}}{A_{Ar}} \cdot \frac{FRT_{Ar}}{FRT_{CO}} + \frac{A_{CH_4}}{A_{Ar}} \cdot \frac{FRT_{CH_4}}{FRT_{Ar}} + \frac{A_{Ar}}{A_{Ar}} \cdot \frac{FRT_{Ar}}{FRT_{Ar}} = A_{100} \quad (39)$$

A coluna porapak resolve os picos de CH_4 ; CO_2 , e algum C_2 , porém, o argônio e o CO tem o mesmo tempo de retenção; por isso, $A_{Ar+CO} = A_{CO} + A_{Ar}$, Figura 7.

Para calcular A_{Ar} , usa-se o resultado de ambas colunas. Sendo, $R = \frac{A_{CO}}{A_{Ar}} \cdot \frac{FTR_{Ar}}{FTR_{CO}}$, obtida da análise da PM 5A, então ,

$$A_{Ar+CO} = A_{Ar} + R \cdot A_{Ar}, \text{ já que } FTR_{Ar} = FTR_{CO} \quad (40)$$

$$A_{Ar} = \frac{A_{Ar+CO}}{1 + R} \quad (41)$$

Considerando que a reação de metanação produz uma diminuição de volume, as vazões na entrada e saída do reator são diferentes. A comparação percentual de argônio na entrada e saída do reator permite calcular a relação de vazão de entrada e saída Q_e e Q_s , respectivamente, quando os picos de argônio se compararam usando injeções (ml) iguais de amostras medidas em condições idênticas. Pelo balanço de massa, teremos a seguinte expressão:

$$n_{Ar_e} = n_{Ar_s} \quad (42)$$

onde, n_{Ar} é o número de moles de argônio, e os subíndices "e" e "s" referem-se a entrada e saída do reator, respectivamente.

$$Q_e \cdot C_{Ar_e} = Q_s \cdot C_{Ar_s} \quad (43)$$

onde,

$$C_{Ar_e} = \frac{n_{Ar_e}}{Vt_e} \text{ e } C_{Ar_s} = \frac{n_{Ar_s}}{Vt_e} \quad (44)$$

onde, Vt é o volume da amostra gasosa.

$$\frac{n_{Ar_e}}{V_{t_e}} \cdot Q_e = \frac{n_{Ar_s}}{V_{t_s}} \cdot Q_s \quad (45)$$

Considerando gás ideal, podemos escrever:

$$\frac{Q_s}{Q_e} = \frac{V_{t_s}}{V_{t_e}} = \frac{n_{t_s}}{n_{t_e}} \quad (46)$$

e n_t é o número total de moles da amostra gasosa.

Sendo, $Y_{Ar_e} = \frac{n_{Ar_e}}{n_{t_e}}$ e Y_{Ar_s} , onde Y_{Ar} é a fração molar do argônio, temos:

$$\frac{Y_{Ar_e}}{Y_{Ar_s}} = \frac{n_{t_s}}{n_{t_e}} = \frac{Q_s}{Q_e} \quad (47)$$

temos

$$Y_{Ar_s} = Y_{Ar_e} \cdot \frac{A_{Ar_s}}{A_{Ar_e}} \quad (48)$$

já que

$$\frac{Q_e}{Q_s} = \frac{A_{Ar_s}}{A_{Ar_e}} \cdot \frac{FRT_{Ar}}{FRT_{Ar}} \quad (49)$$

Considerando que temos 4,1 % em volume (v/v) da análise fornecida pelo fabricante e considerando comportamento ideal do gás, $Y_{Ar_e} = 0,041$. Com esse valor e Ar_s / Ar_e conhecida, determina-se Y_{Ar_s} pela expressão (50).

Uma vez determinado Y_{Ar_s} , as frações molares do Y_{CH_4} , Y_{CO_2} e Y_{C_2} , podem ser determinadas utilizando a equação (52).

Para calcular a fração molar de cada componente na saída do reator, considera-se que à cada razão A_i / A_{Ar} é proporcional à razão das frações molares $(Y_i)_s / (Y_{Ar})_s$.

$$\frac{n_i}{n_{Ar}} = \frac{A_i}{A_{Ar}} \cdot \frac{(FRT)_{Ar}}{(FRT)_i} = \frac{(Y_i) s}{Y_{Ar_s}} \quad (50)$$

A fração molar de hidrogênio é obtida ao considerar que $Y_i = 1$ ou

$$Y_{CO} + Y_{Ar} + Y_{CH_4} + Y_{CO_2} + Y_{C_2} + Y_{H_2} = 1 \quad (51)$$

Para calcular a conversão total de CO, X_{CO} , utilizou-se a equação de Reinhardt⁷⁷, onde ξ é o fator de contração da reação e definido por:

$$\xi = \left(\frac{Q_e - Q_s}{Q_e} \right) 100 = \left(1 - \frac{A_{Ar_e}}{A_{Ar_s}} \right) 100 \quad (52)$$

e

$$X_{CO} = \frac{100}{Y_{CO_e}} \left| Y_{CO_e} - \frac{100 - \xi}{100} (Y_{CO})_s \right| \quad (53)$$

O cálculo da velocidade de reação pode ser realizado com o auxílio da equação:

$$-R_{CO} = C_{CO} \cdot X_{CO} \cdot S \quad (54)$$

onde:

X_{CO} é a conversão total do monóxido de carbono;

$-R_{CO}$ é a velocidade de consumo do monóxido de carbono, $\frac{\text{mol}}{g_{cat} \text{ min}}$;

C_{CO} é a concentração molar do monóxido de carbono,

$$\frac{\text{mol CO}}{N \text{ cm}^3 \text{ gás}} ;$$

s é a velocidade espacial do gás de síntese, baseada na massa do catalisador não reduzido, $N \text{ cm}^3 / g_{cat} \text{ min}$;

sendo,

$$+ R_{CH_4} = - R_{CO} \quad (55)$$

onde não há formação de CO_2 ou outros hidrocarbonetos mais pesados (C_2H_6 , etc). Caso haja formação de CO_2 , por exemplo, teremos:

$$X_{CH_4} = \frac{100}{(y_{CO})_e} \cdot (y_{CO})_e - \frac{100 - \epsilon}{100} \cdot (y_{CO} + y_{CO_2}) \quad (56)$$

e

$$R_{CH_4} = C_{CO} \cdot X_{CH_4} \cdot s \quad (57)$$

Para o cálculo da energia de ativação, utilizou-se a equação:

$$\ln R_{CH_4} = - \frac{E_{CH_4}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad (58)$$

onde, T = Temperatura absoluta, K

R = constante universal dos gases, $1,98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

E_{CH_4} = energia de ativação, Kcal/mol

R_{CH_4} = velocidade de formação do metano, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - INFLUÊNCIA DO SUPORTE

3.1.1 - Sílica

Primeiro estudou-se a influência da temperatura e vazão de alimentação num catalisador contendo 6,5 % de níquel suportado em sílica.

Para avaliar o desempenho catalítico deste catalisador, variou-se a temperatura de reação na faixa de 250 a 310°C a uma vazão constante de 25,4 Nml.min⁻¹. À cada temperatura, foi observado o efeito da vazão na faixa de cerca de 12 a 84 Nml.min⁻¹.

Observa-se os resultados experimentais nas tabelas de IX à XI. Na tabela IX aparece os resultados primários obtidos por cromatografia gasosa usada para calcular as frações molares de reagentes e produtos (Tabela X) com os quais foram finalmente calculados a percentagem de conversão de CO (% X_{CO}) e a velocidade de formação do metano (R_{CH₄}) (Tabela XI), segundo as equações 53 e 57.

À temperatura inferiores a 299°C, os únicos produtos observados foram metano e água (Tabela IX). A 299°C, foi detectado CO₂ a baixas vazões (12 a 25,4 Nml.min⁻¹), enquanto que a 310°C, já a 84,1 Nml.min⁻¹, apareceu CO₂.

O CO₂ produzido na reação de metanação (Equação 2), pode ser proveniente da reação de desproporção (Equação 10) ou da reação de deslocamento de água (Equação 1), sendo que o níquel é um mau catalisador desta reação ⁶¹.

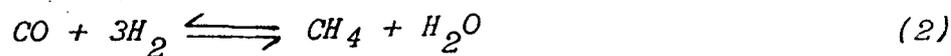
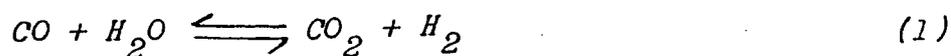


TABELA IX - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Análise cromatográfica. Catalisador Ni/SiO₂ (6,5 % Ni).^a

| $t, ^\circ C$ | Vazão (Nml/min) | $\frac{A_{CO}}{A_{Ar}}$ | $\frac{A_{CH_4}}{A_{Ar}}$ | $\frac{A_{CO_2}}{A_{Ar}}$ | A_{Ar} | $\frac{A_{Ars}}{A_{Are}}$ | ϵ^b |
|---------------|--------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|---------------------------|--------------|
| 250 | 25,4 | 5,40 | 0,37 | c | 0,45 | 1,09 | 0,08 |
| 250 | 38,2 | 5,58 | 0,20 | c | 0,43 | 1,05 | 0,05 |
| 250 | 60,1 | 5,70 | 0,13 | c | 0,43 | 1,04 | 0,04 |
| 277 | 25,4 | 4,70 | 0,97 | c | 0,51 | 1,21 | 0,18 |
| 277 | 60,1 | 5,10 | 0,68 | c | 0,47 | 1,13 | 0,12 |
| 277 | 84,1 | 5,25 | 0,37 | c | 0,46 | 1,11 | 0,10 |
| 288 | 25,4 | 3,77 | 2,68 | c | 0,55 | 1,33 | 0,25 |
| 288 | 38,2 | 4,10 | 1,57 | c | 0,54 | 1,30 | 0,23 |
| 288 | 60,1 | 4,56 | 0,88 | c | 0,52 | 1,24 | 0,19 |
| 288 | 84,1 | 4,99 | 0,50 | c | 0,48 | 1,16 | 0,14 |
| 299 | 12,5 | 1,45 | 2,71 | 0,423 | 0,93 | 2,22 | 0,55 |
| 299 | 25,4 | 2,07 | 2,41 | 0,276 | 0,81 | 1,94 | 0,48 |
| 299 | 38,2 | 3,26 | 2,03 | c | 0,65 | 1,55 | 0,35 |
| 299 | 84,1 | 4,00 | 1,32 | c | 0,53 | 1,30 | 0,23 |
| 310 | 84,1 | 0,00 | 5,00 | 0,910 | 1,25 | 3,00 | 0,70 |

a) A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas à saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Are}). $A_{Are} = 0,417$ e refere-se a área do argônio na entrada do reator. A_{Ar} é calculada de medidas na coluna PM 5 A (A_{CO}/A_{Ar}) e Porapak Q ($A_{Ar} + A_{CO}$).

b) Calculado pela equação 52.

c) Não foi detectado CO₂.

TABELA X - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Frações molares de reagentes e produtos. Catalisador Ni/SiO₂ (6,5 % Ni) .^a

| $t, ^\circ C$ | Vazão (N ml / min) | Y_{CO} | Y_{H_2} | Y_{Ar} | Y_{CH_4} | Y_{CO_2} |
|---------------|-----------------------|----------|-----------|----------|------------|------------|
| 250 | 25,4 | 0,240 | 0,693 | 0,045 | 0,016 | b |
| 250 | 38,2 | 0,242 | 0,710 | 0,043 | 0,010 | b |
| 250 | 60,1 | 0,243 | 0,709 | 0,043 | 0,006 | b |
| 277 | 25,4 | 0,235 | 0,670 | 0,050 | 0,048 | b |
| 277 | 60,1 | 0,237 | 0,680 | 0,046 | 0,032 | b |
| 277 | 84,1 | 0,238 | 0,700 | 0,045 | 0,017 | b |
| 288 | 25,4 | 0,205 | 0,590 | 0,054 | 0,150 | b |
| 288 | 38,2 | 0,221 | 0,640 | 0,054 | 0,085 | b |
| 288 | 60,1 | 0,232 | 0,670 | 0,051 | 0,045 | b |
| 288 | 84,1 | 0,236 | 0,680 | 0,047 | 0,024 | b |
| 299 | 12,5 | 0,132 | 0,448 | 0,091 | 0,248 | 0,038 |
| 299 | 25,4 | 0,165 | 0,542 | 0,079 | 0,191 | 0,022 |
| 299 | 38,2 | 0,207 | 0,600 | 0,063 | 0,129 | b |
| 299 | 60,1 | 0,213 | 0,670 | 0,053 | 0,072 | b |
| 310 | 84,10 | 0,000 | 0,190 | 0,120 | 0,600 | 0,100 |

a) Calculado a partir da tabela IX.

b) Não foi detectado CO₂.

TABELA XI - Efeito da temperatura e vazão de alimentação. Parâmetros cinéticos ^a. Catalisador Ni/SiO₂ (6,5 % Ni).

| $t, ^\circ C$ | Vazão (Nml/min) | % X _{CO} ^{a, b} | $10^4 \cdot R_{CH_4}$ ^{a, c} |
|---------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 250 | 25,4 | 10 | 2,35 |
| 250 | 38,2 | 7 | 1,37 |
| 250 | 60,1 | 5 | 1,39 |
| 277 | 25,4 | 21 | 6,00 |
| 277 | 60,1 | 15 | 3,80 |
| 277 | 84,1 | 12 | 2,80 |
| 288 | 25,4 | 37 | 10,40 |
| 288 | 38,2 | 32 | 8,86 |
| 288 | 60,1 | 23 | 6,70 |
| 288 | 84,1 | 17 | 4,70 |
| 299 | 12,5 | 76 | 19,00 |
| 299 | 25,4 | 65 | 18,00 |
| 299 | 38,2 | 46 | 12,83 |
| 299 | 84,1 | 33 | 9,21 |
| 310 | 84,1 | 100 | 27,9 |

a) Calculado a partir das tabelas IX e X

b) Conversão em moles de CO na saída do reator com respeito aos moles à entrada.

c) Velocidade de formação de CH₄, mol.min⁻¹.(g cat)⁻¹

Em experimentos realizados a baixas pressões⁶⁷, medindo a velocidade de formação de CO_2 e metano em função do tempo, sobre um filme de níquel virgem, observou-se que quando a mistura de reação H_2/CO foi admitida sobre o filme fresco, aparecem dois produtos, CH_4 e CO_2 , sendo que o CO_2 foi detectado primeiro, ainda no período de indução de formação de CH_4 , o que significa que o CO_2 não é formado pela água formada na reação de metanação e sua subsequente reação com o CO , mas sim originado da reação de desproporção, onde o carbono é sucessivamente depositado e acumulado na superfície.

A conversão de CO , a vazão constante cresce com a temperatura e para uma dada temperatura, aumenta com a diminuição da vazão (Figura 24), sendo que o coeficiente angular aumenta com a temperatura. O limite máximo de formação de CH_4 ($\% X_{\text{CO}} = 100$) foi atingido a 310°C , sendo a velocidade de formação de metano $18 \text{ mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, com uma vazão de $84,1 \text{ Nml/min}$.

A temperaturas superiores a 310°C , a grande liberação, de calor pela reação, não permitiu controlar a temperatura do leito catalítico pelo PLT.

Observa-se que a 299°C , para uma faixa de vazão de $12,5$ a $60,1 \text{ Nml/min}$, houve uma redução na conversão de CO de 76 para 33% . A atividade catalítica, medida como velocidade de formação de metano, diminui de 19 para $9,2 \text{ mol} \cdot (\text{g}_{\text{cat}})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para a mesma faixa de vazão estudada.

A velocidade de formação de metano aumenta exponencialmente com a temperatura (Figura 25), com uma energia de ativação aparente de $28,13 \text{ Kcal/mol}$ para uma vazão de $25,1 \text{ Nml/min}$. A velocidade de aparecimento de CH_4 , R_{CH_4} pode ser escrita como:

$$R_{\text{CH}_4} = 1,17 \times 10^8 \cdot e^{-28134/RT}$$

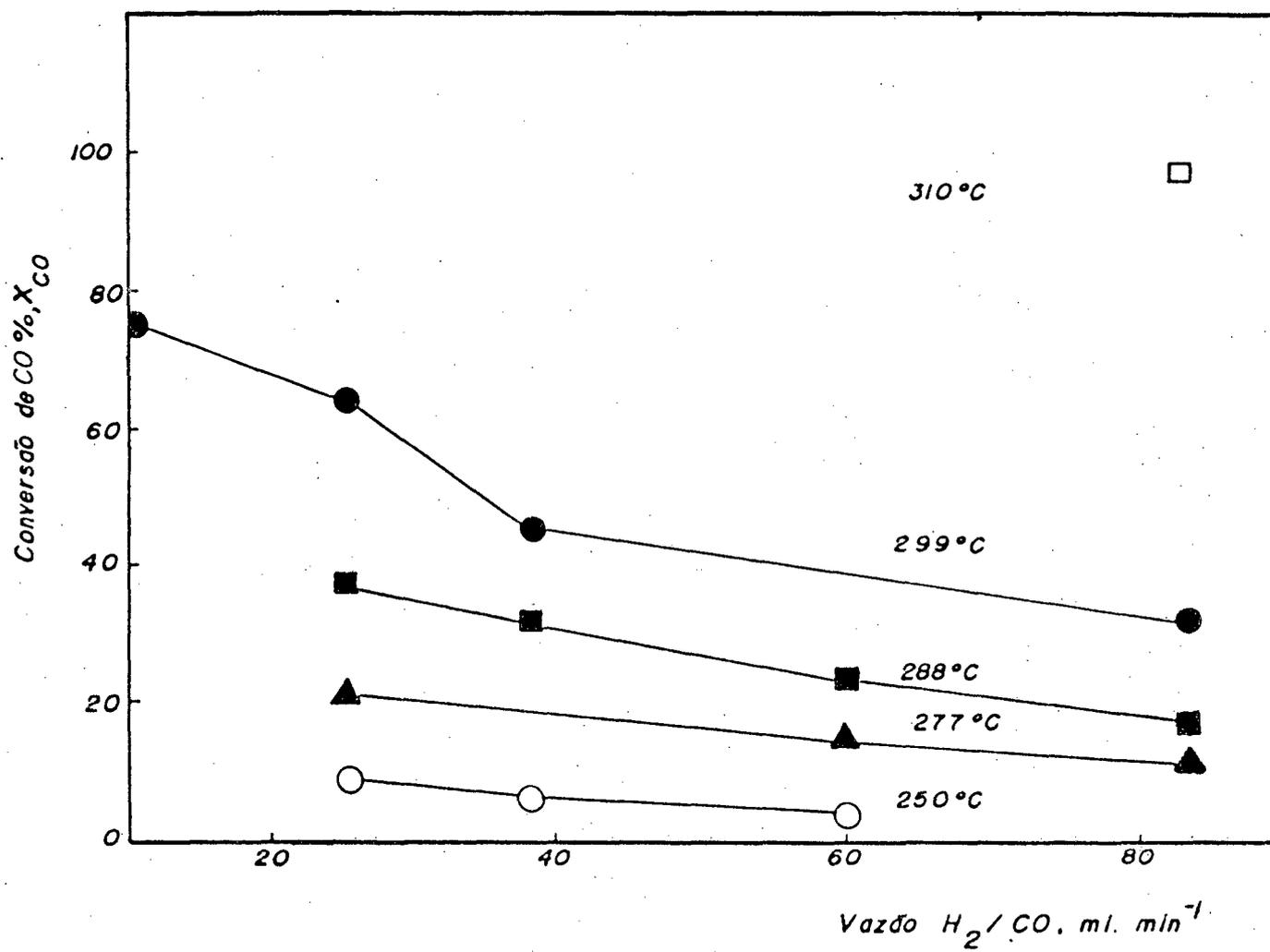


FIGURA 24 - Efeito da vazão de alimentação na conversão de CO. Catalisador 6,5 % Ni/SiO₂ ;

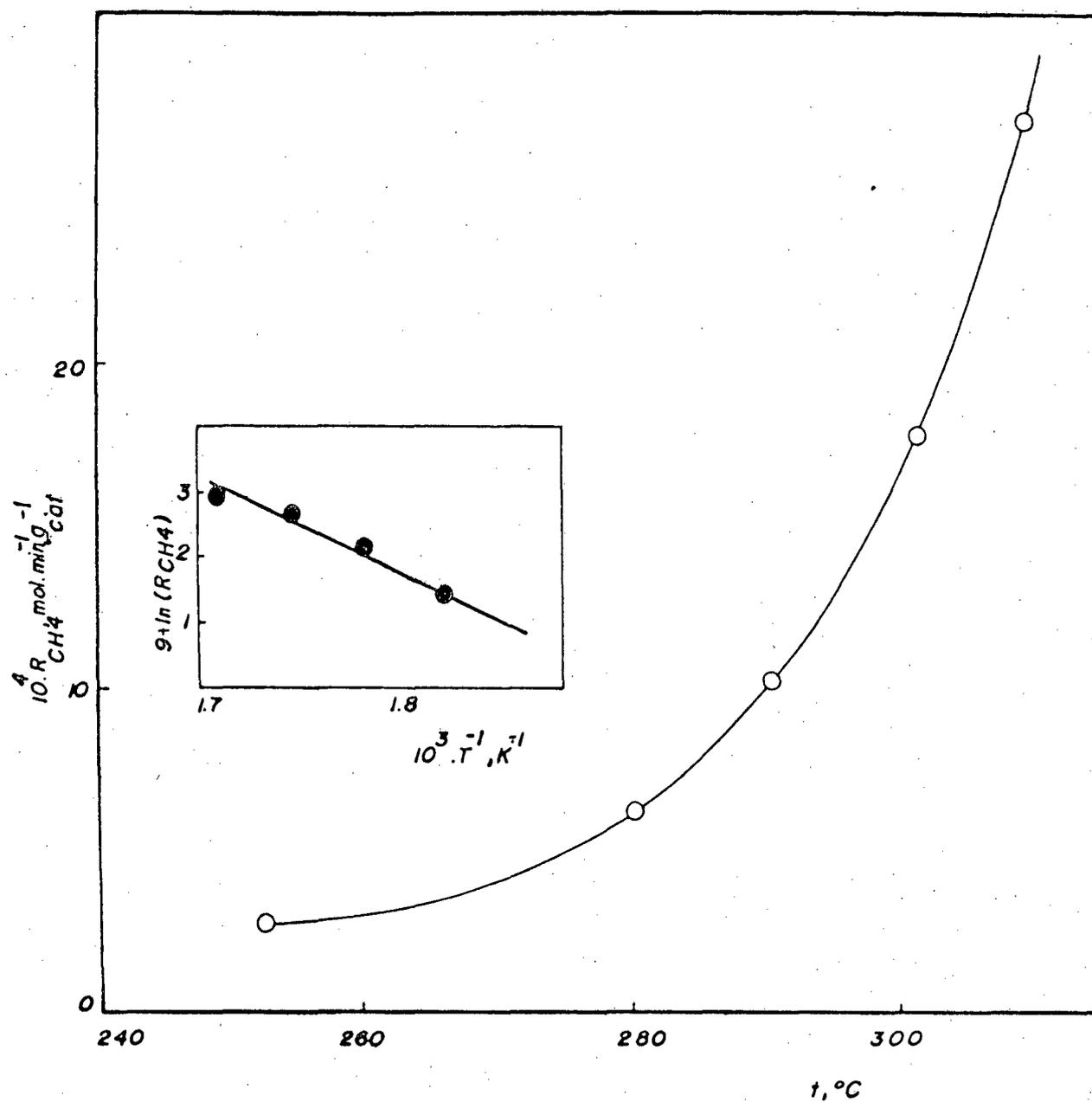


FIGURA 25 - Efeito da temperatura na velocidade de formação do metano (R_{CH_4}). Catalisador 6,5 % Ni/SiO₂; vazão de alimentação: 25,4 Nm l/min.

Este valor de energia de ativação é consistente com o valor encontrado em outros trabalhos existentes na literatura ¹⁷ para catalisadores de níquel suportado em sílica, (25 Kcal/mol).

A influência do teor de níquel sobre sílica como suporte foi estudada na faixa de 4,5 a 10,4 % de Ni a 277°C e uma vazão de alimentação de 25,4 Nml/min.

As medidas de área superficial desses catalisadores mostraram que o aumento do teor de níquel diminui a área superficial do catalisador após a impregnação (Tabela XII). Como consequência da redução e reação, observa-se um aumento na área superficial do catalisador relativo ao impregnado (Figura 26).

O fato dos catalisadores de Ni/SiO₂ possuírem uma área superficial grande (134-160m²/g), faz supor que o níquel metálico passa estar com uma boa dispersão, favorecendo, durante a redução a possível formação de cristalitos de pequeno porte.

Na tabela XIII, observa-se os resultados experimentais do desempenho catalítico desses catalisadores com dados de análise cromatográfica, permitindo calcular frações molares de reagentes e produtos e também parâmetros cinéticos.

Ao aumentar o teor metálico no suporte, aumenta a velocidade de formação do metano (Figura 27) por grama de catalisador.

Ao considerar-se a velocidade de formação do metano por grama de níquel percebe-se que a um teor de níquel maior que 8,4 % esta velocidade atinge um plateau (Figura 28). Isto sugere que, dependendo da temperatura e vazão de alimentação, existe uma percentagem máxima de níquel, sobre a qual a velocidade não varia.

TABELA XII - Superfície específica dos catalisadores suportados sobre SiO_2 .^a

| ^b % Ni | Superfície específica, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | |
|----------------------|---|-----------------------|
| | Após impregnação | Após redução e reação |
| 4,5 | 141 | 160 |
| 6,5 | 133 | 155 |
| 8,4 | 123 | 140 |
| 10,4 | 115 | 134 |

a) Superfície específica do suporte puro, $175 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

b) Calculado por absorção atômica.

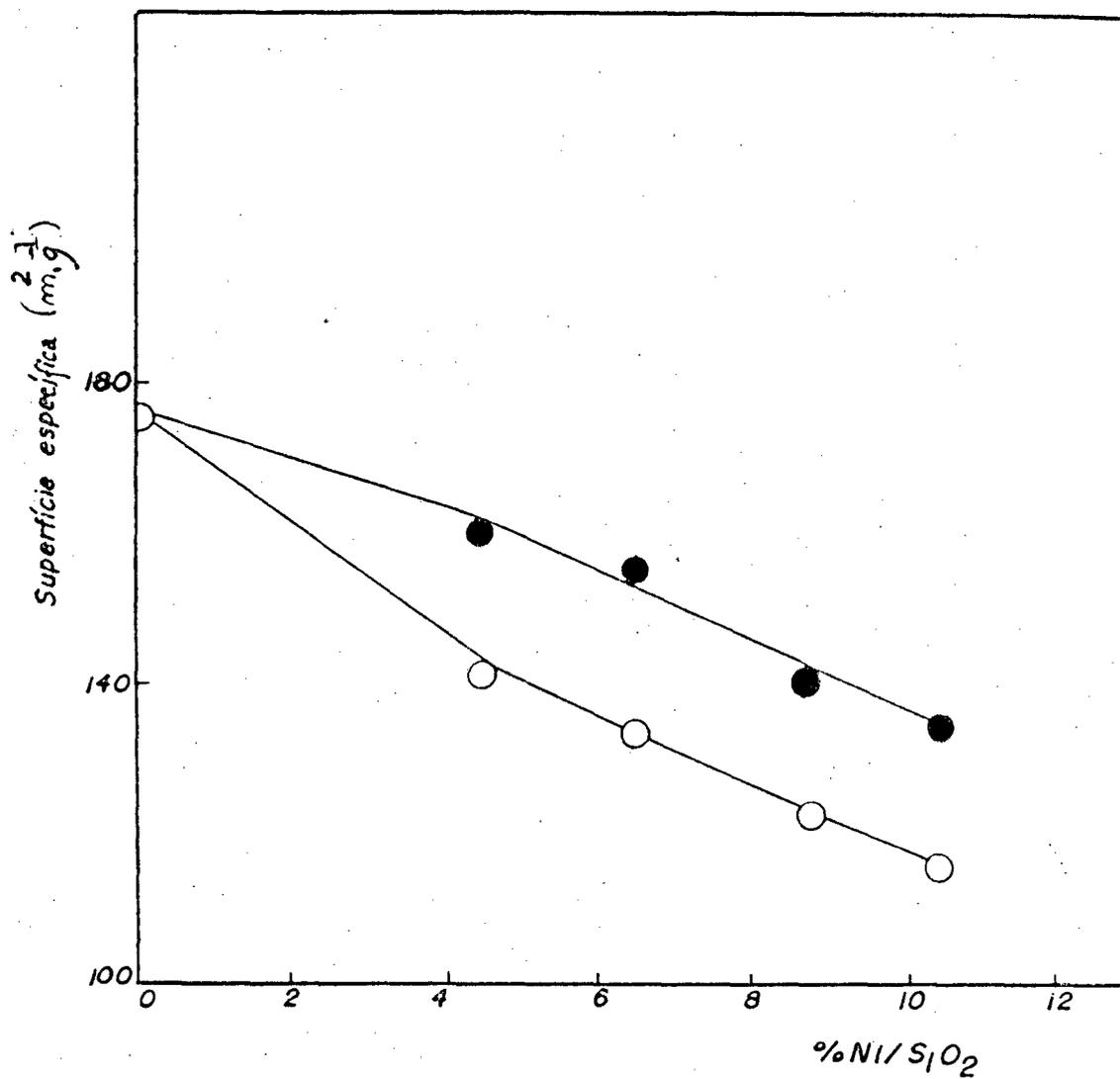


FIGURA 26 - Superfície específica de sílica com diversos teores de níquel; ○ após impregnação; ● após redução e reação.

TABELA XIII - Efeito do teor de níquel suportado sobre SiO_2 . Análise cromatográfica. Frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos. ^a

| % Ni | 4,3 | 6,5 | 8,4 | 10,4 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $A_{\text{CO}} / A_{\text{Ar}}$ | 5,38 | 4,70 | 3,22 | 2,47 |
| $A_{\text{CH}_4} / A_{\text{Ar}}$ | 0,40 | 0,97 | 2,20 | 2,32 |
| $A_{\text{CO}_2} / A_{\text{Ar}}$ | c | c | 0,06 | 0,181 |
| A_{Ar} | 0,453 | 0,51 | 0,66 | 0,771 |
| $A_{\text{Ar}_s} / A_{\text{Ar}_e}$ | 1,085 | 1,21 | 1,57 | 1,86 |
| ε | 0,07 | 0,18 | 0,35 | 0,42 |
| Y_{CO} | 0,240 | 0,235 | 0,208 | 0,189 |
| Y_{H_2} | 0,696 | 0,670 | 0,585 | 0,546 |
| Y_{Ar} | 0,044 | 0,050 | 0,065 | 0,076 |
| Y_{CH_4} | 0,018 | 0,048 | 0,142 | 0,175 |
| Y_{CO_2} | c | c | c | 0,014 |
| % X_{CO} ^c | 10 | 20 | 45 | 59 |
| $10^4 \cdot R_{\text{CH}_4}$ ^d | 2,3 | 5,7 | 13 | 15,5 |
| $10^2 \cdot r_{\text{CH}_4}$ ^e | 0,66 | 0,91 | 1,51 | 1,47 |

a) $t = 277^\circ\text{C}$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas à saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Ar_e}). $A_{\text{Ar}_e} = 0,417$ e refere-se a área do argônio na entrada do reator. A_{Ar} é calculada de medidas na coluna PM 5A $A_{\text{CO}}/A_{\text{Ar}}$ e Porapak ^e $Q (A_{\text{Ar}} + A_{\text{CO}})$.

b) Calculado pela equação 52

c) Não foi detectado CO

d) Expressa em mol. $\text{g}^{-1}\text{cat}.\text{min}$.

e) Expressa em mol. $\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$, min

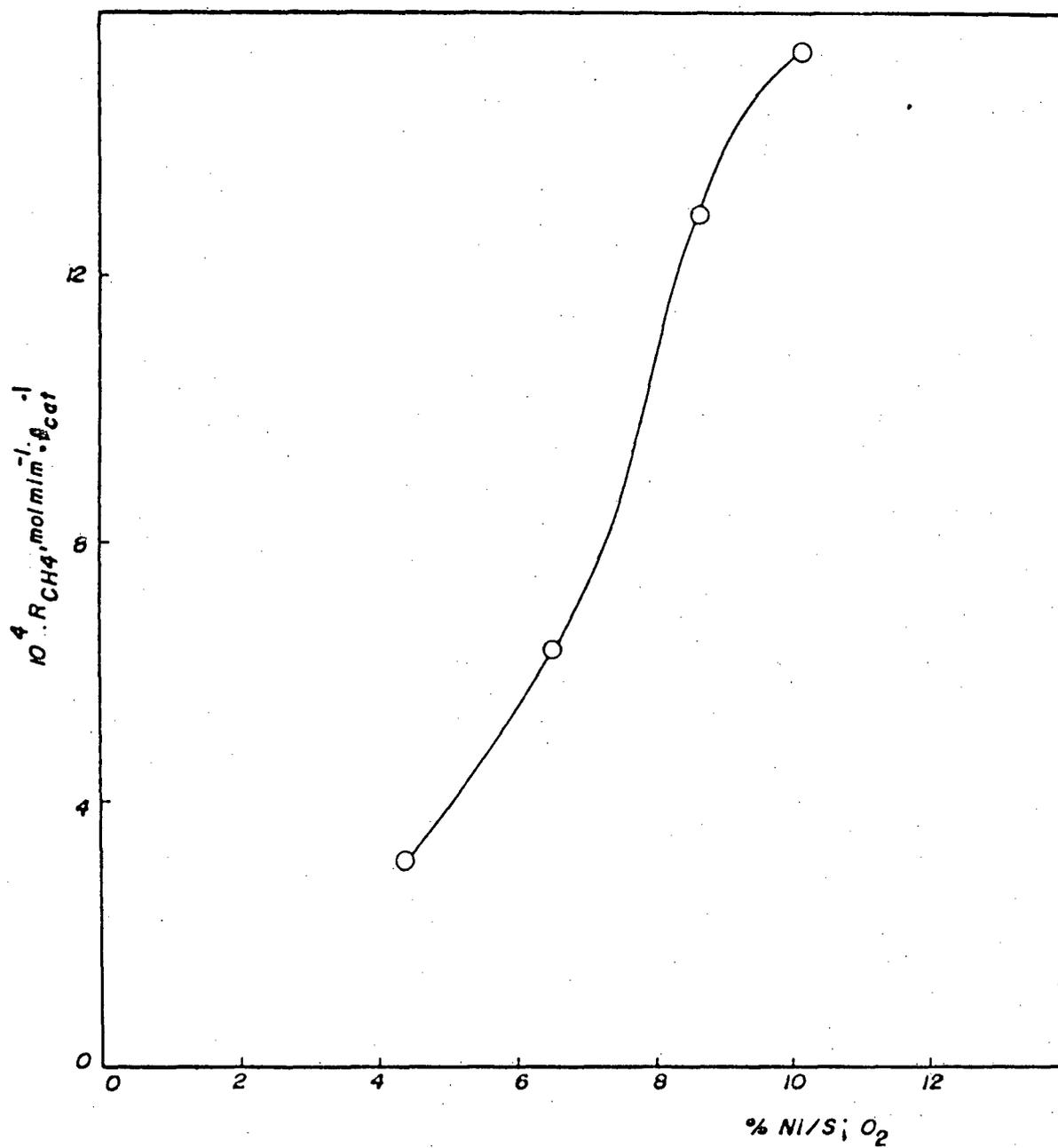


FIGURA 27 - Efeito do teor de níquel suportado em sílica sobre a velocidade de formação de CH_4 à 277°C ; vazão de alimentação = $25,4 \text{ Nm l/min}$.

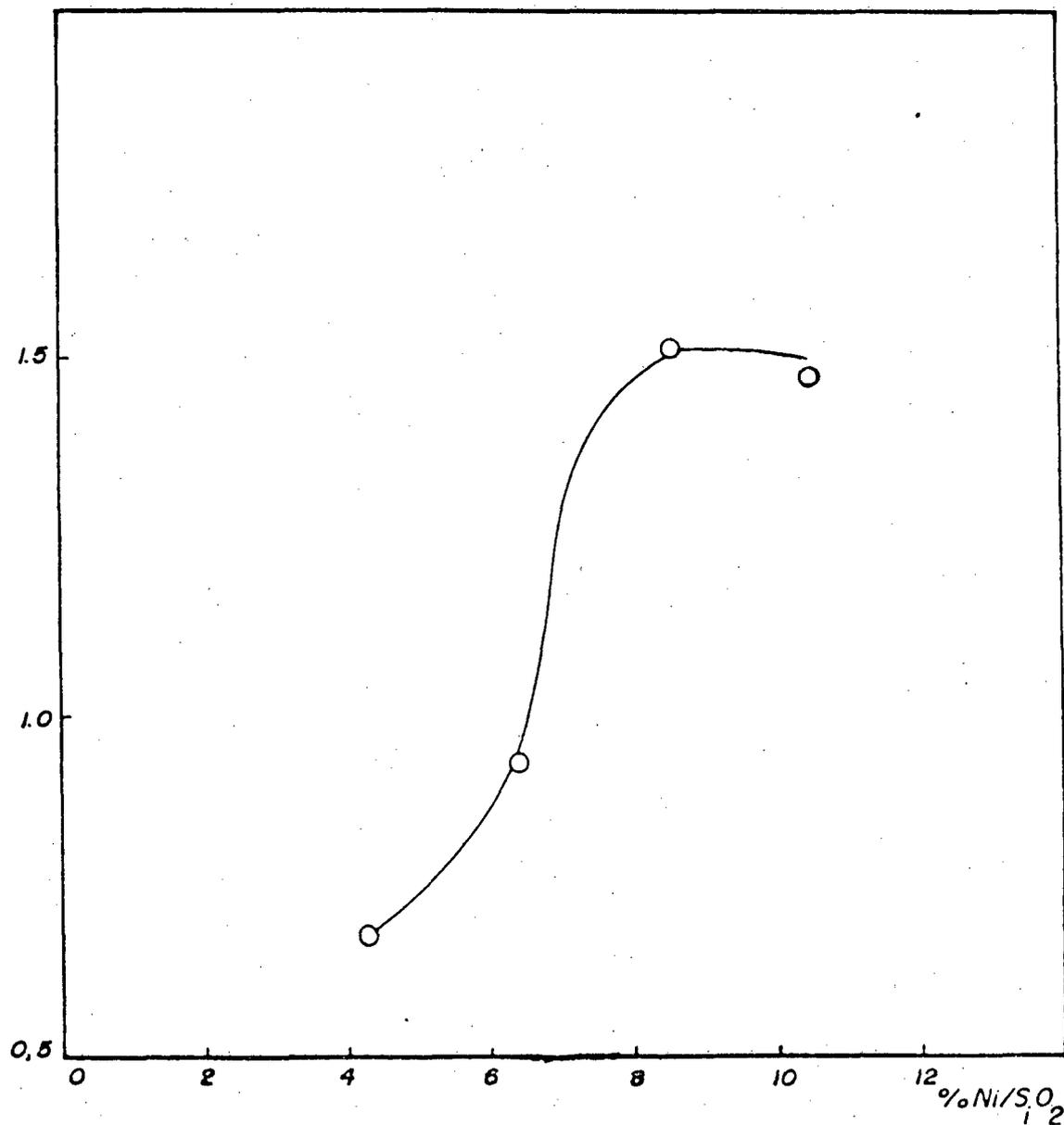


FIGURA 28 - Efeito do teor de níquel suportado em sílica sobre a velocidade de formação de metano (por grama de níquel) à 277° C; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

3.1.2 - Alumina

À partir de um teor metálico fixo de 6,9 % Ni sobre alumina, uma vazão de alimentação constante de 25,4 Nml/min variou-se a temperatura de reação numa faixa de 230 a 300°C.

A tabela XIV mostra os dados obtidos da análise cromatográfica na saída do reator, com os quais se calculou as frações molares de reagentes e produtos e os parâmetros cinéticos de reação (conversão de CO e velocidade de formação de metano, expressa em $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

A temperaturas inferiores a 266°C, os únicos produtos de reação foram metano e água. A 266°C, se atinge uma conversão total de CO e uma correspondente velocidade de formação de metano de $13,9 \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (Figura 29), aparecendo, além de CH_4 e H_2O , o produto secundário CO_2 .

A energia de ativação da reação foi calculada à partir da figura 29 ao graficarmos $\ln R_{\text{CH}_4}$ versus $1/T$, obtendo-se um valor de 20,6 Kcal/mol; podendo-se expressar de um modo geral a velocidade de formação de metano para uma vazão de 25,4 Nml/min, como:

$$R_{\text{CH}_4} = 2,85 \times 10^8 \cdot e^{-20623/RT}$$

O valor da energia aparente de ativação está de acordo com dados existentes na literatura¹⁷ para catalisadores Ni/ Al_2O_3 .

Estudou-se o efeito da variação do teor de níquel suportado sobre alumina na faixa de 1,2 a 6,9 % Ni na velocidade de reação, a uma temperatura fixa de 277°C e uma vazão de alimentação constante de 25,4 Nml/min.

TABELA XIV - Efeito da temperatura. Análise cromatográfica, frações molares e parâmetros cinéticos. Catalisador Ni/Al₂O₃ (6,9 % Ni). ^a

| t, °C | 230 | 250 | 266 | 277 | 300 |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|
| A _{CO} /A _{Ar} | 5,35 | 3,24 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| A _{CH₄} /A _{Ar} | 0,53 | 1,85 | 4,163 | 4,28 | 4,20 |
| A _{CO₂} /A _{Ar} | e | e | 0,67 | 0,54 | 0,60 |
| A _{ArS} | 0,4711 | 0,66 | 1,23 | 1,29 | 1,25 |
| A _{ArS} / A _{Are} | 1,09 | 1,59 | 2,96 | 3,10 | 3,00 |
| ε ^b | 0,18 | 0,35 | 0,70 | 0,70 | 0,70 |
| Y _{CO} | 0,239 | 0,211 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Y _{H₂} | 0,69 | 0,604 | 0,294 | 0,272 | 0,270 |
| Y _{Ar} | 0,045 | 0,065 | 0,121 | 0,127 | 0,126 |
| Y _{CH₄} | 0,024 | 0,120 | 0,505 | 0,543 | 0,543 |
| Y _{CO₂} | e | e | 0,08 | 0,068 | 0,068 |
| φ ^c X _{CO} | 21 | 46 | 100 | 100 | 100 |
| 10 ⁴ · R _{CH₄} | 2,9 | 6,4 | 13,9 | 13,9 | 13,9 |

a) Vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas à saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Are}). A_{Are} = 0,417 e refere-se ao argônio na entrada do reator.

A A_{Are} é calculada de medidas na coluna PM 5A (A_{CO}/A_{Ar}) e Porapak Q (A_{Ar} + A_{CO}).

b) Calculado pela equação 52

c) Conversão em moles de CO na saída do reator com respeito aos moles à entrada.

d) Velocidade de formação de CH₄, mol. min⁻¹ · g⁻¹ cat.

e) Não foi detectado CO₂

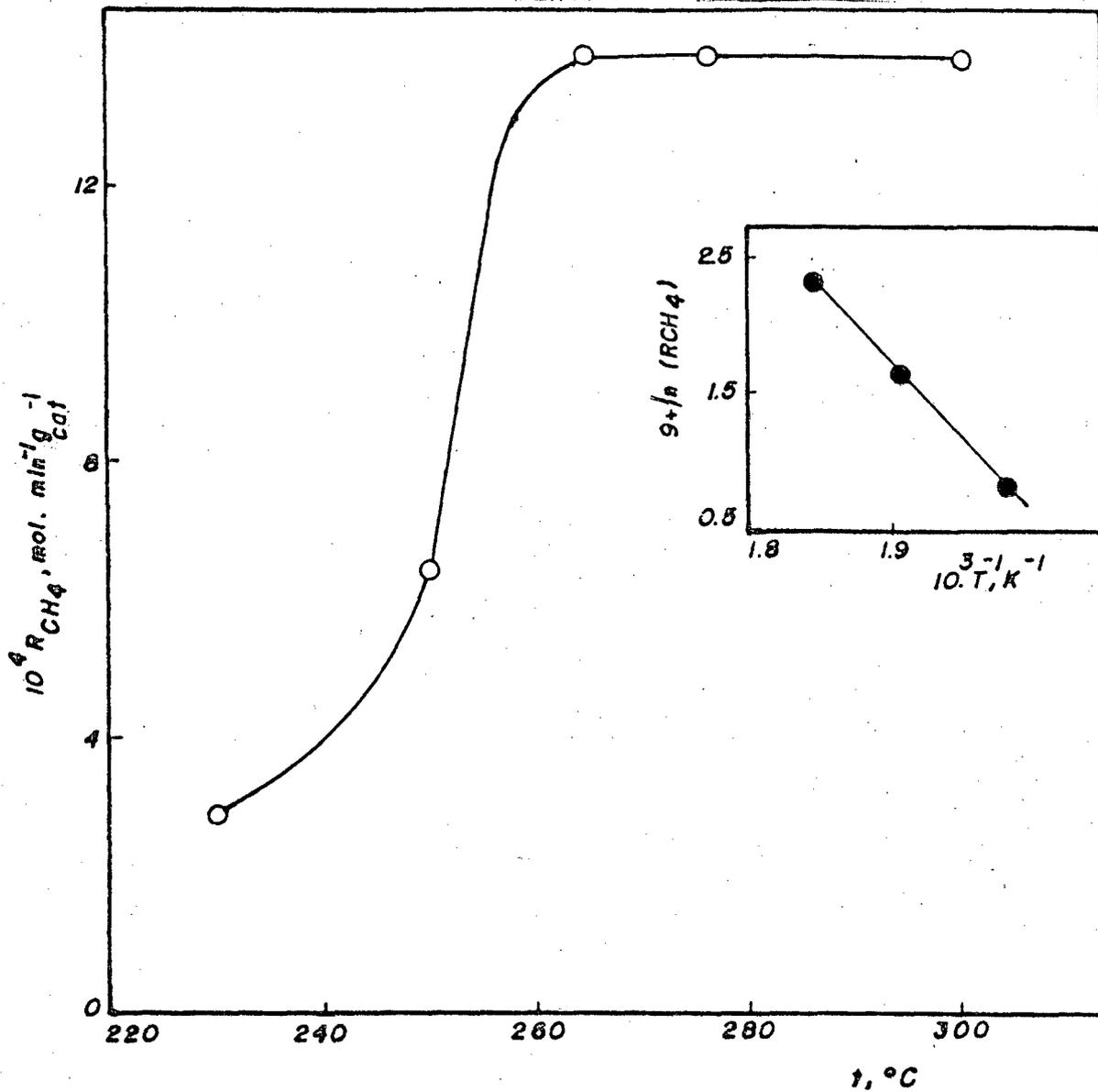


FIGURA 29 - Efeito da temperatura na velocidade de formação de metano. Catalisador 6,9 % Ni/ Al_2O_3 . Vazão de alimentação = 25,4 Nml/min .

As medidas experimentais de área superficial dos diversos catalisadores (Tabela XV, Figura 30) mostram que à medida que aumenta o teor de níquel, a superfície específica também diminui e que após redução e reação houve um aumento deste mesma superfície específica para cada catalisador. Nota-se que no caso do catalisador 3,2 % Ni/Al₂O₃, a superfície específica após a redução é praticamente igual ao original do suporte puro. O decréscimo após a reação pode ser atribuído a reação de Boudouard (Equação 6), que deposita carbono na superfície.

Os resultados experimentais do desempenho catalítico dos diversos catalisadores estão na tabela XVI, permitindo calcular as frações de reagentes e produtos e os parâmetros cinéticos de reação.

Observa-se um aumento na velocidade de formação de metano (mol. g⁻¹ cat. min) praticamente linear com o aumento do teor de níquel (Figura 31).

Ao considerarmos a velocidade específica de formação de metano, por g de níquel, observa-se que à partir de 7 % uma tendência a um plateau, onde, apesar de crescentes aumentos do teor metálico do catalisador, a velocidade específica não aumenta (Figura 32).

TABELA XV - Superfície específica dos catalisadores suportados sobre alumina. ^a

| $\% \text{ Ni}^b$ | Superfície específica, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | | |
|-------------------|---|------------|-----------------------|
| | Após impregnado | Só redução | Após redução e reação |
| 1,2 | 93 | - | 96 |
| 2,5 | 89 | - | 93 |
| 3,2 | 86 | 97 | 92 |
| 6,9 | 76 | - | 88 |

a) Superfície específica do suporte puro, $98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

b) Calculado por absorção atômica.

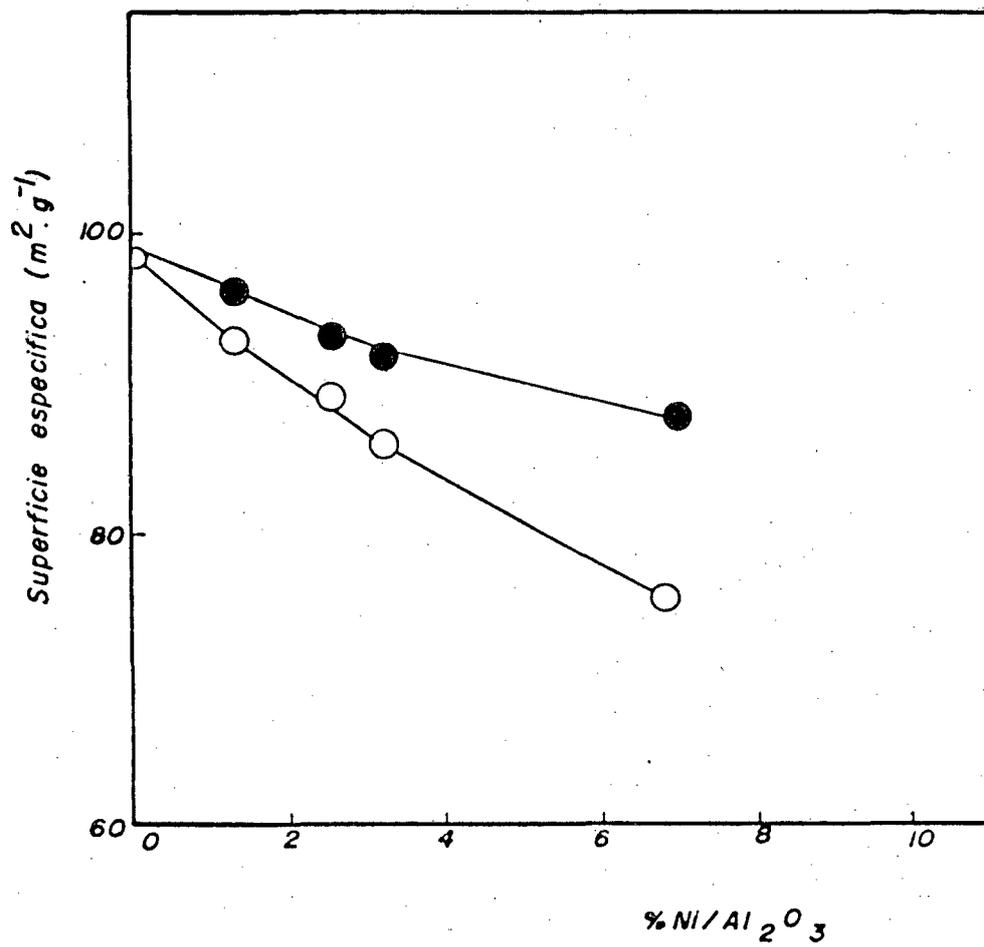


FIGURA 30 - Superfície específica da alumina com diversos teores de níquel. ○ após impregnação ; ● após redução e reação.

TABELA XVI - Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados sobre Al_2O_3 . Análise cromatográfica. Frações mola - res de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos.

| % Ni _{exp} | 1,2 | 2,5 | 4,2 | 6,9 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A_{CO}/A_{Ar} | 5,232 | 4,00 | 2,49 | 0,00 |
| A_{CH_4}/A_{Ar} | 0,55 | 1,289 | 2,04 | 4,282 |
| A_{CO_2}/A_{Ar} | f | f | 0,188 | 0,541 |
| A_{Ar} | 0,463 | 0,566 | 0,744 | 1,292 |
| A_{Ar_s}/A_{Ar_e} | 1,11 | 1,36 | 1,783 | 3,096 |
| ϵ^b | 0,09 | 0,35 | 0,44 | 0,70 |
| Y_{CO} | 0,238 | 0,224 | 0,182 | 0,000 |
| Y_{H_2} | 0,690 | 0,648 | 0,560 | 0,272 |
| Y_{Ar} | 0,045 | 0,056 | 0,073 | 0,127 |
| Y_{CH_4} | 0,025 | 0,072 | 0,174 | 0,543 |
| Y_{CO_2} | f | f | 0,014 | 0,070 |
| % X_{CO}^c | 12 | 34 | 58 | 100 |
| $10^4 \cdot R_{CH_4}^d$ | 1,6 | 4,7 | 8,1 | 13,9 |
| $10^2 \cdot r_{CH_4}$ | 1,75 | 1,88 | 1,93 | 2,02 |

a) $t = 277^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas à saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Ar_e}). $A_{Ar_e} = 0,417$ e refere-se ao argônio na entrada do reator.

A_{Ar_e} é calculada de medidas na coluna PM 5A (A_{CO}/A_{Ar}) e Porapak Q ($A_{Ar} + A_{CO}$).

b) Calculado pela equação 52

c) Conversão em moles de CO na saída do reator com respeito à entrada

d) Velocidade de formação de CH_4 , $mol \cdot min^{-1} \cdot g^{-1} cat$

e) Velocidade de formação de CH_4 , $mol \cdot min^{-1} \cdot gNi$

f) Não foi detectado CO_2

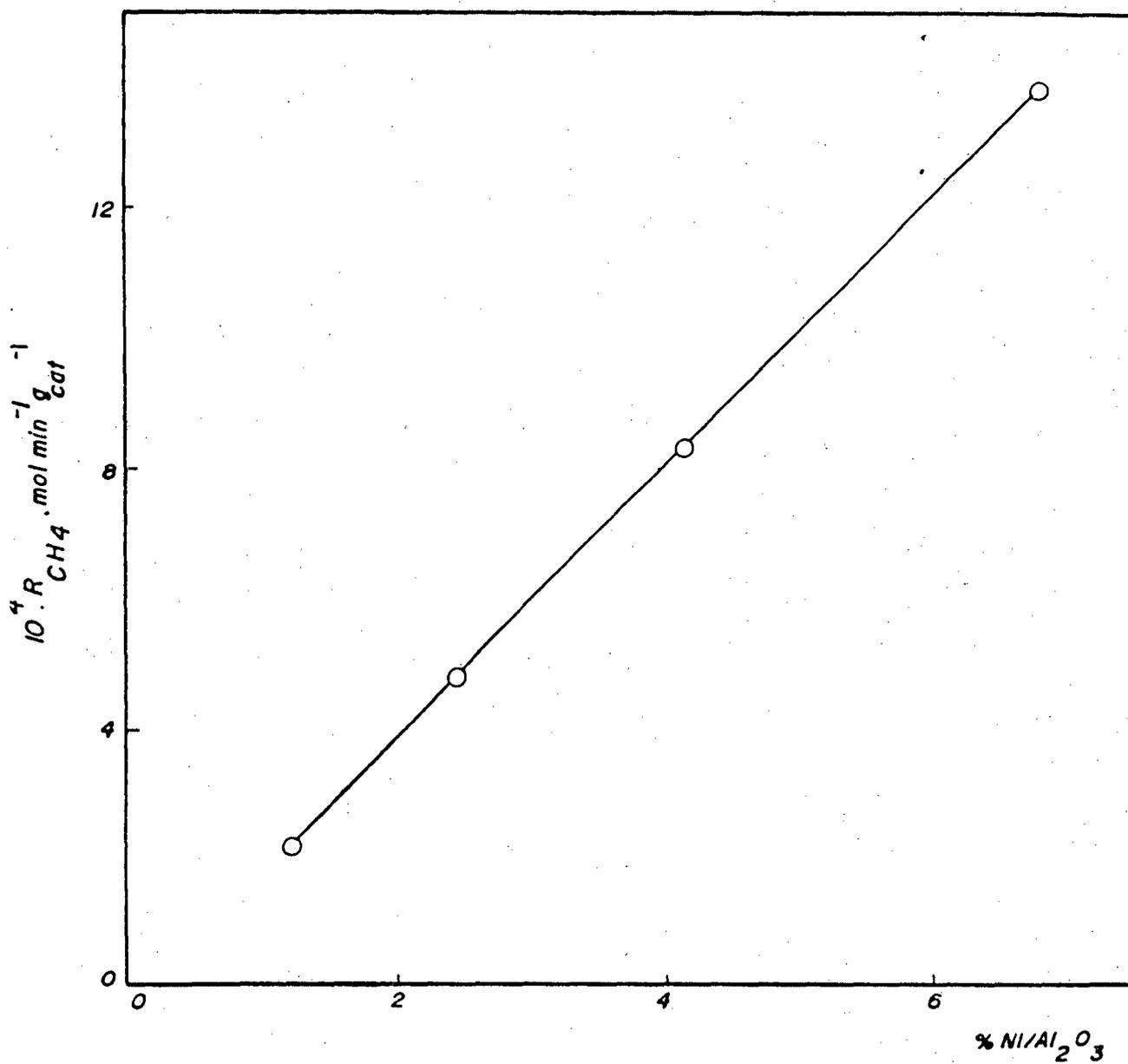


FIGURA 31 - Efeito do teor de níquel suportado em sílica sobre a velocidade de formação de metano à 277°C; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

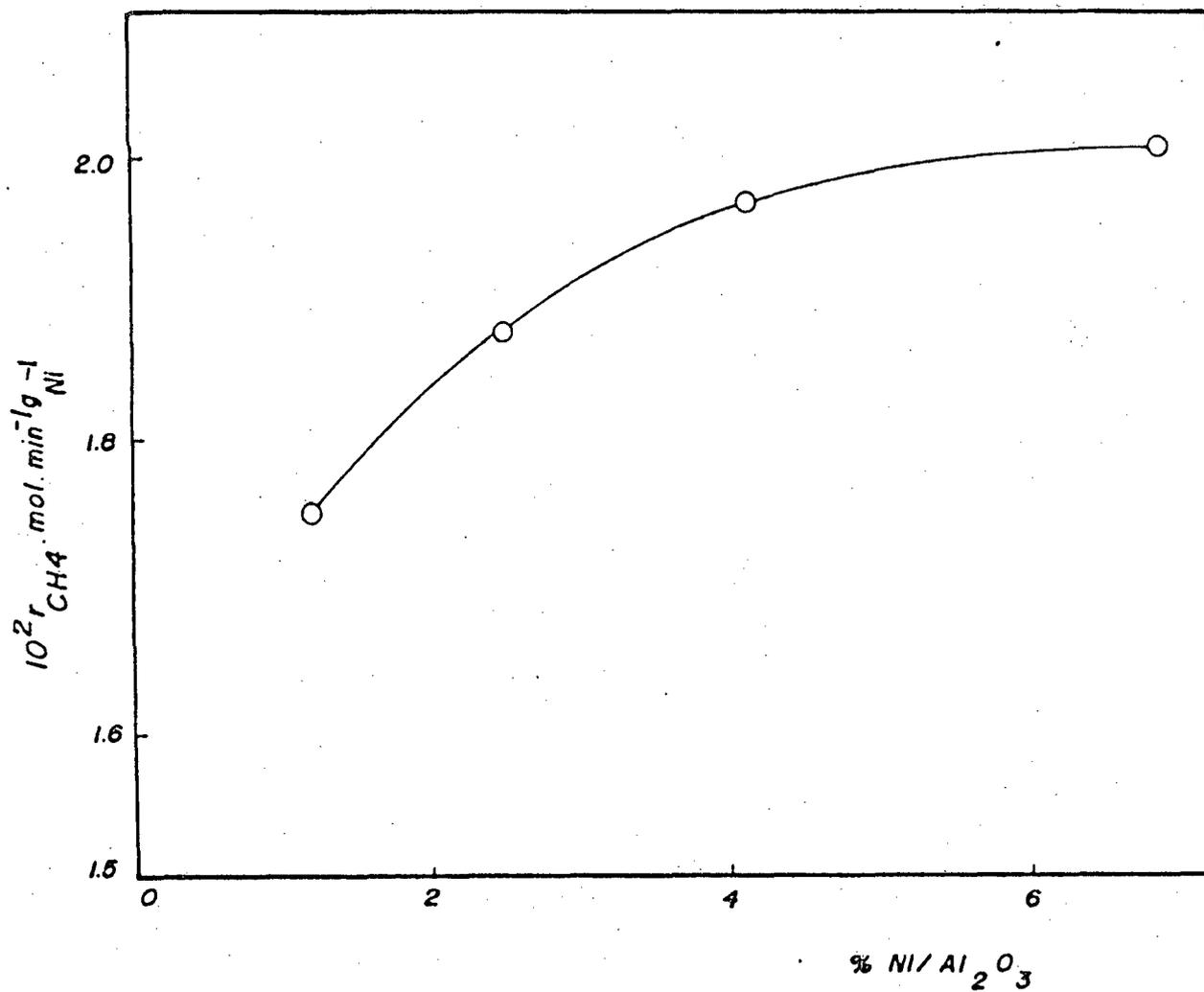


FIGURA 32 - Influência do teor de níquel suportado em alumina sobre a velocidade de formação de CH_4 , por grama de níquel, à $277^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

3.1.3 - Nióbia

3.1.3.1 - Efeito da calcinação prévia da nióbia em sua forma natural nos catalisadores de níquel suportados.

A redução na área superficial dos suportes sílica e alumina devido a calcinação a 1000°C por 2 h, prévia a impregnação, é insignificante ($< 1,5\%$)⁷⁸.

No caso da nióbia é diferente. De uma medida de área superficial de $252\text{ m}^2/\text{g}$ para o suporte puro, observa-se (Tabela XVII, Figura 33) que o catalisador $7,4\%$ Ni/Nb₂O₅, sem calcinar previamente o suporte após redução e reação, apresenta uma superfície específica de $48\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Nessa abrupta redução de área superficial ocorrida durante o processo, onde o íon níquel está se reduzindo para o estado metálico, o níquel deve ficar escondido e com isso impedido de atingir o estado metálico, ocorrendo o que se chama de encapsulação, acarretando perda na sua atividade catalítica em caso semelhante ao ocorrido com catalisadores de Pd suportados em óxidos de terras raras (La₂O₃, CeO₂)^{79,80}.

Observa-se, também, que à temperatura semelhante a usada na redução do catalisador ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) nas análises de difratograma de raio-X do suporte puro (Figuras 10 e 11) e do catalisador $6,7\%$ Ni/Nb₂O₅ (Figura 13) mostram uma mudança de estrutura cristalina que o suporte e o catalisador suportado sofrem à temperatura ambiente e após aquecimento a 500°C .

Também dados de porosimetria de Hg (Tabela VIII) mostram que em relação a sílica e a alumina, a nióbia apresenta menor porosidade. Para um volume total de penetração de $0,671\text{ ml/g}$, a área total de poros correspondente foi de $66,43\text{ m}^2/\text{g}$, concentrada em

TABELA XVII - Superfície específica dos catalisadores suportados sobre Nb_2O_5 .

| Superfície específica (m^2/g) | | |
|-----------------------------------|-----------------|---|
| Após calcinado | Após impregnado | Após Redução e reação ($450^\circ C$) |
| 252 ^a | 32 ^a | 48 ^a |
| 10 ^b | 10 ^b | 16 ^b |

a) Sem calcinação.

b) Calcinado a $500^\circ C$ até superfície constante.

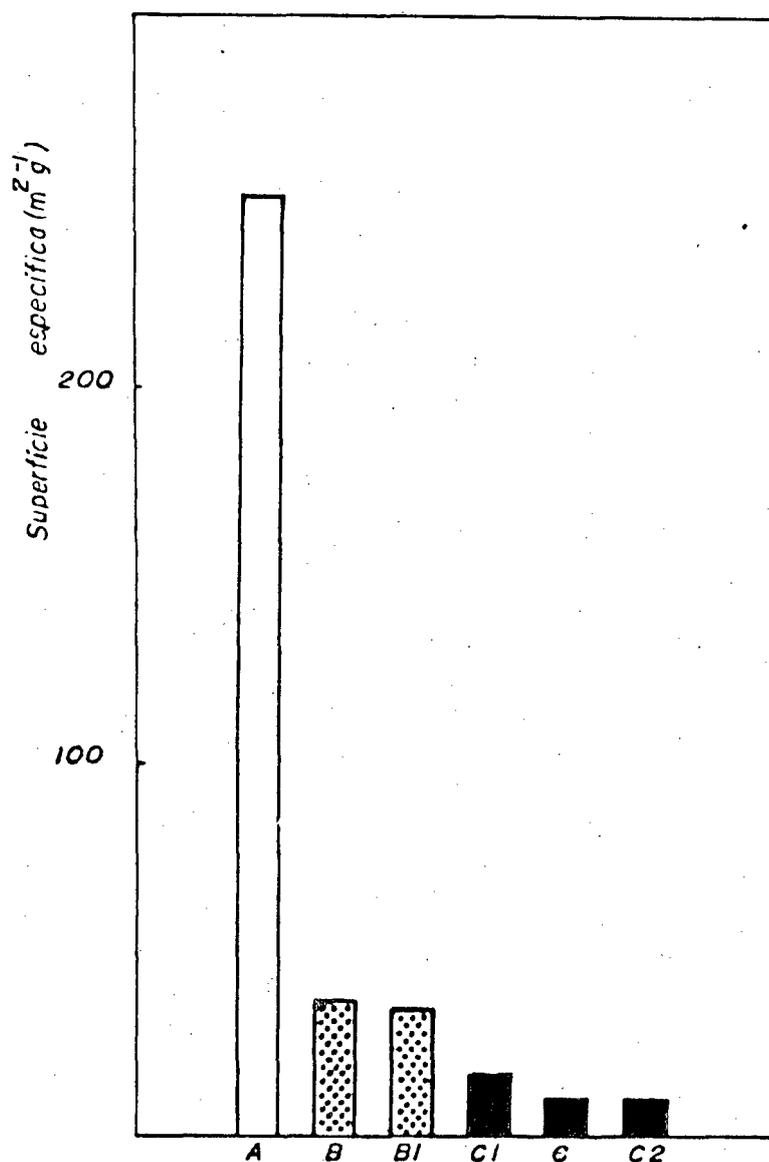


FIGURA 33 - Mudanças da superfície de catalisadores de Ni/Nb_2O_5 .
A - suporte; B - suporte impregnado; B₁ - suporte impregnado, reduzido e após reação; C - suporte calcinado a 500°C; C₁ - suporte calcinado impregnado; C₂ - suporte calcinado impregnado e após reação.

poros de pequeno diâmetro, microporos (404 \AA^0), bem menor que no caso de Al_2O_3 (1886 \AA^0) e sílica (1457 \AA^0) (Tabela VIII). Quando impregnado, os cristais do sal metálico possivelmente devem cobrir parcialmente os poros de diâmetro pequeno da nióbia. Essa provável encapsulação que influenciaria a atividade catalítica do níquel suportado em nióbia, foi testada com 7,4 % $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$, preparado sem calcinação prévia do suporte puro.

Comparou-se a atividade a 300°C e vazão de alimentação de 25 Nml/min em relação a outro catalisador que foi preparado à partir de um suporte puro calcinado previamente durante 6 horas a 500°C até superfície constante, igual a $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Os resultados experimentais com as análises cromatográficas, frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos, estão na tabela XVIII.

Observou-se uma mudança na conversão de CO de 9 % com uma velocidade de formação de metano de $0,68 \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o catalisador utilizando o suporte puro sem calcinar, para uma conversão de 100 % e velocidade de formação de metano de $8,6 \text{ mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para o catalisador com o suporte puro previamente calcinado. Esta diferença deve-se possivelmente a encapsulação suposta anteriormente no catalisador impregnado sobre o suporte puro sem calcinar. Portanto, é determinante a calcinação prévia à impregnação do suporte puro nióbia até superfície específica constante para ser usado no preparo de catalisadores, evitando com isso essa encapsulação.

3.1.3.2 - Efeito das condições de redução (temperatura e tempo) no preparo de catalisadores de níquel suportados em nióbia.

É recomendado usar uma temperatura de redução em torno de 450°C a fim de maximizar o grau de redução à níquel metálico, enquanto, ao mesmo tempo, assegurar um equilíbrio no tamanho de partícula que seja estável contra a sinterização (desativação do

TABELA XVIII - Efeito das condições de redução sobre Nb_2O_5 . Análise cromatográfica. Frações molares dos reagentes e produtos e parâmetros cinéticos. Catalisador Ni/Nb_2O_5 .

| | Condições de redução (temperatura/tempo) | | | |
|-------------------------|--|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| | 450° C/14 h ^b | 450° C/14 h ^c | 450° C /12 h ^c | 300° C/2 h ^c |
| A_{CO}/A_{Ar} | 5,32 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| A_{CH_4}/A_{Ar} | 0,33 | 4,30 | 4,55 | 4,90 |
| A_{CO_2}/A_{Ar} | g | 0,80 | 0,80 | 0,81 |
| A_{Ar} | 0,4513 | 1,30 | 1,25 | 1,24 |
| A_{Ar_s}/A_{Ar_e} | 1,08 | 3,14 | 3,01 | 3,00 |
| ϵ^d | 0,075 | 0,59 | 0,70 | 0,70 |
| Y_{CO} | 0,2431 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Y_{H_2} | 0,696 | 0,20 | 0,213 | 0,214 |
| Y_{Ar} | 0,046 | 0,123 | 0,129 | 0,123 |
| Y_{CH_4} | 0,015 | 0,58 | 0,55 | 0,56 |
| Y_{CO_2} | g | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| $\% Y_{CO}^e$ | 10 | 100 | 100 | 100 |
| $10^4 \cdot R_{CH_4}^f$ | 0,68 | 8,60 | 8,60 | 8,60 |

a) $t = 300^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas na saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Ar_e}). $A_{Ar_e} = 0,417$ e refere-se a área do argônio na entrada do reator. A_{Ar_e} é calculada de medidas na coluna PM 5A (A_{CO}/A_{Ar}) e Porapak Q ($A_{Ar} + A_{CO}$).

b) Amostra sem calcinação prévia à impregnação, 7,4 % Ni/Nb_2O_5 .

c) Amostras calcinadas a $500^\circ C$ até BET constante ($t > 6$ horas), 6,7 % Ni/Nb_2O_5 .

d) Calculado pela equação 52

e) Conversão em moles de CO na saída do reator por moles na entrada

f) mol/9cat.min

g) Não foi detectado CO_2 .

catalisador) sem sacrificar apreciavelmente a área superficial²⁰.

À temperaturas maiores que 500°C, o catalisador corre o risco de ficar inativo e/ou ocorrer reações paralelas com outros produtos que não os desejados.

No caso do Nb_2O_5 , este pode reagir com o níquel metálico formando uma camada mais externa de niobato de níquel, diminuindo o conteúdo total de níquel e, em consequência, a atividade catalítica. Comportamento semelhante foi observado com níquel em espécies TiO_x , em catalisadores de Ni/ TiO_2 . É razoável esperar que a migração do óxido NbO_x ocorra no Ni/ Nb_2O_5 devido a semelhança de comportamento entre TiO_2 e Nb_2O_5 .^{45,81}

Conforme figura 34, testou-se duas temperaturas de redução, não se observando qualquer diminuição de atividade catalítica nos catalisadores preparados com calcinação previa.

Em catalisadores de Ni/ SiO_2 e Ni/ Al_2O_3 , um tempo de redução mínimo de 10 - 14 horas é necessário para atingir valores constantes de área superficial e fração reduzida a níquel metálico, partindo-se de uma amostra de catalisador impregnado e seco, assumindo-se temperatura e velocidade espacial fixos.²⁰

No caso de catalisadores suportados em Nb_2O_5 , testou-se também uma diminuição do tempo de redução de 14 para 2 horas (t redução = 450°C), e, conforme figura 34, não se observou diminuição na atividade catalítica (R_{CH_4}) ou conversão do catalisador frente a reação de metanação, sugerindo que é mais fácil a redução do Nb_2O_5 frente aos outros suportes SiO_2 e Al_2O_3 . Porém para comparar os três suportes, manteve-se as condições de 450°C e 14 horas de redução para todos os catalisadores.

Uma redução semelhante na temperatura e tempo de redução para catalisadores de níquel suportados em nióbia tem sido aconselhada em trabalhos recentes.^{82,83}

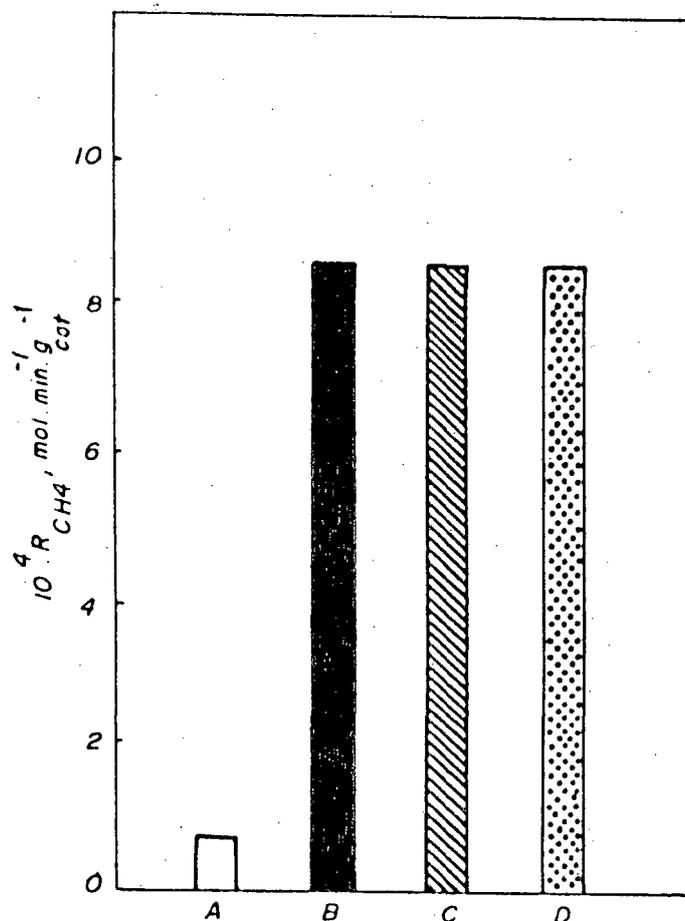


FIGURA 34 - Efeito das condições de calcinação e redução na atividade de catalisadores de $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$, a 300°C , e variação de alimentação de $25,4 \text{ Nml.min}^{-1}$; A - sem calcinação prévia à impregnação, redução a 450°C por 14 horas. Calcinações previamente e reduzidos a certa temperatura durante um tempo ($t_{\text{red}}, ^\circ\text{C}/t, \text{horas}$): B ($450^\circ\text{C}/14 \text{ h}$); C ($450^\circ\text{C}/2 \text{ h}$); D ($300^\circ\text{C}/2 \text{ h}$).

3.1.3.3 - Efeito da temperatura

Para examinar a influência da temperatura sobre o catalisador de níquel suportado em nióbia, utilizou-se um teor metálico fixo de 6,7 % Ni e uma vazão de alimentação constante de 25,4 Nml/min.

A nióbia foi previamente calcinado até superfície específica constante antes da impregnação.

O desempenho catalítico foi avaliado na reação de metanação na faixa de 210 a 300°C, cujos resultados experimentais de análise cromatográfica encontram-se na tabela XIX, incluindo as frações molares de reagentes e produtos e os parâmetros cinéticos.

Os produtos de reação foram metano e água a 210°C, sendo que a partir de 230°C obteve-se também CO₂.

Observou-se que o aumento da temperatura tem um efeito pronunciado sobre a velocidade de formação de metano, sendo que a 210°C, a conversão de metano é de 17%, e a 250°C atinge-se uma conversão de 100% com um correspondente valor de $R_{CH_4} = 8,55 \text{ mol. g}_{cat}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

O valor da energia aparente de ativação é de 20,79 Kcal/mol (Figura 35), e a velocidade de formação de metano pode ser escrita como:

$$R_{CH_4} = 5,4 \cdot 10^8 \cdot e^{-20799/RT}$$

estando de acordo com os valores de energia de ativação achados em outros trabalhos existentes na literatura¹⁷.

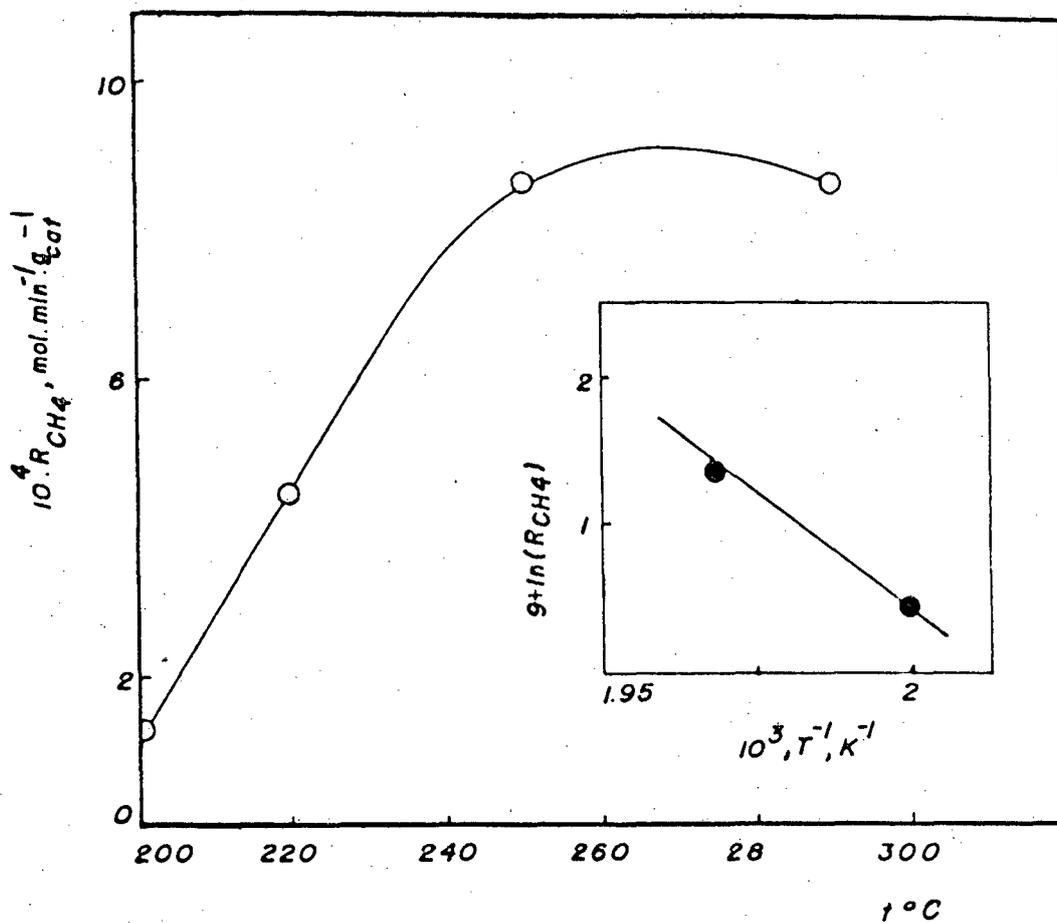


FIGURA 35 - Efeito da temperatura na atividade catalítica. Catalisador 6,7 % Ni/ Nb_2O_5 ; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

3.1.3.4 - Efeitos de diferentes teores de níquel

A uma temperatura fixa de 277°C e uma vazão de alimentação de $25,4 \text{ Nml/min}$, estudou-se a influência que valores crescentes de teor metálico de níquel numa faixa de $1,5$ a $6,7\%$ Ni sobre nióbia na velocidade de formação do metano ($\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Os resultados experimentais encontram-se na tabela XX, incluindo o cálculo de frações molares de reagentes e produtos e os parâmetros cinéticos.

Observa-se nas figuras 36 e 37 que há uma tendência a um aumento de velocidade de formação do metano (seja ela com respeito ao catalisador ou as gramas de níquel) com um aumento do teor metálico.

A velocidade específica não atinge nenhum plateau na faixa de Ni estudada.

TABELA XX - Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados sobre Nb_2O_5 . Análise cromatográfica. Frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos ^a.

| % Ni | 1,5 | 3,0 | 5,0 | 6,7 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A_{CO}/A_{Ar} | 5,30 | 3,97 | 2,16 | 0,00 |
| A_{CH_4}/A_{Ar} | 0,455 | 1,35 | 2,218 | 4,90 |
| A_{CO_2}/A_{Ar} | f | f | f | 0,81 |
| A_{Ar} | 1,098 | 1,33 | 1,873 | 3,00 |
| ϵ^b | 0,09 | 0,25 | 0,46 | 0,70 |
| Y_{CO} | 0,238 | 0,216 | 0,166 | 0,00 |
| Y_{H_2} | 0,696 | 0,636 | 0,580 | 0,200 |
| Y_{Ar} | 0,045 | 0,055 | 0,077 | 0,123 |
| Y_{CH_4} | 0,02 | 0,074 | 0,170 | 0,580 |
| Y_{CO_2} | f | f | f | 1,00 |
| % X_{CO}^c | 15 | 33 | 64,3 | 100 |
| $10^4 \cdot R_{CH_4}^d$ | 1,3 | 2,9 | 5,8 | 8,55 |
| $10^2 \cdot r_{CH_4}^e$ | 0,87 | 0,96 | 1,16 | 1,27 |

a) $t = 277^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas à saída do reator, exceto o argônio quando se indica $(A_{Ar_e}) \cdot A_{Ar_e} = 0,417$ e refere-se a área do argônio na entrada do reator. A_{Ar_e} é calculada de medidas na coluna PM 5A A_{CO}/A_{Ar} e Porapak Q $(A_{Ar} + A_{CO})$.

b) Calculado pela equação 52

c) Conversão em moles de CO na saída do reator em relação à entrada.

d) Velocidade de formação de CH_4 , $mol \cdot min^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$

e) Velocidade de formação de CH_4 , $mol \cdot min^{-1} \cdot g_{Ni}^{-1}$

f) Não foi detectado CO_2

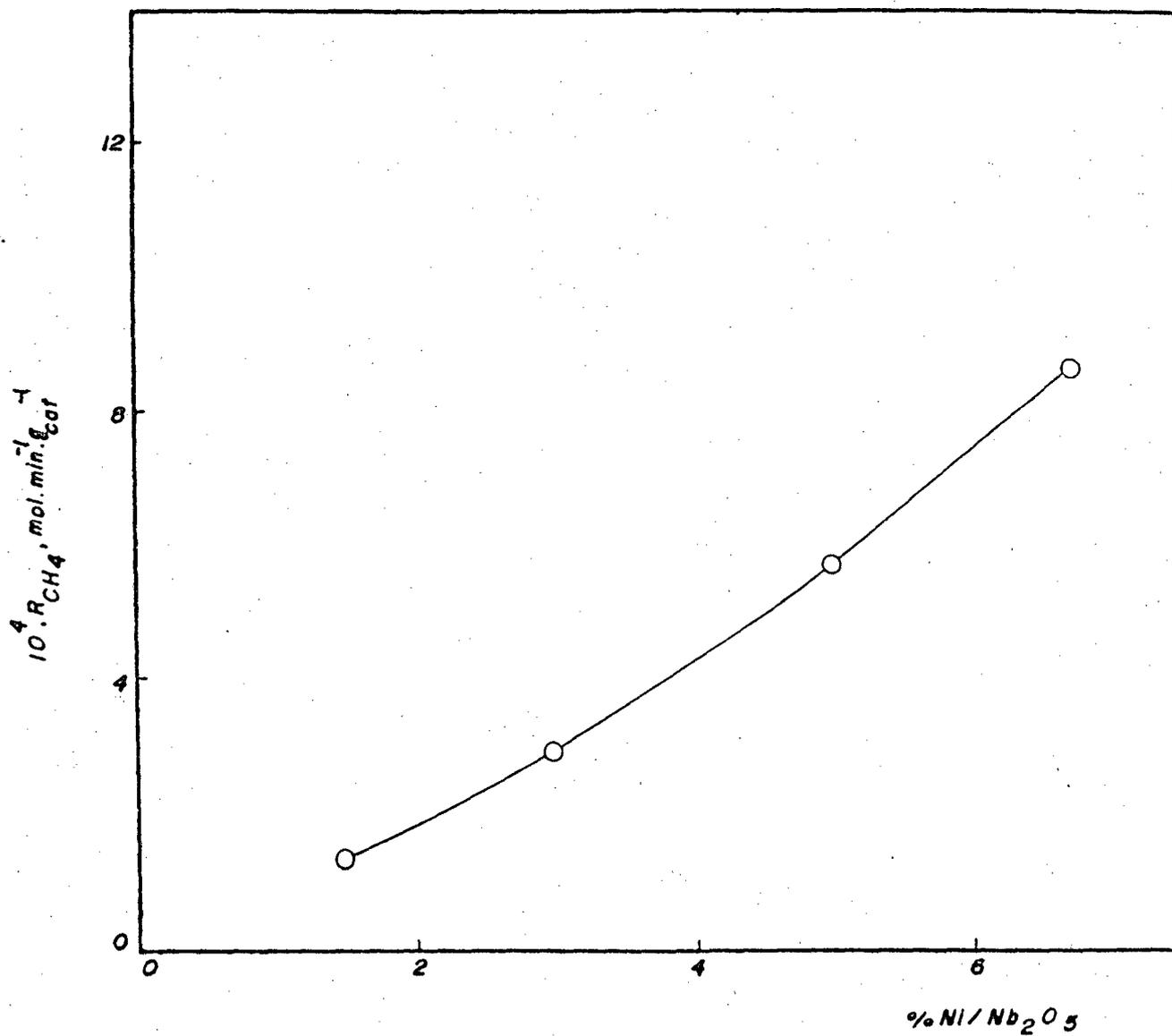


FIGURA 36 - Efeito do teor de níquel em catalisadores suportados em Nb₂O₅ sobre a velocidade de formação de metano à 277°C; vazão de alimentação = 25,4 Nm l/min.

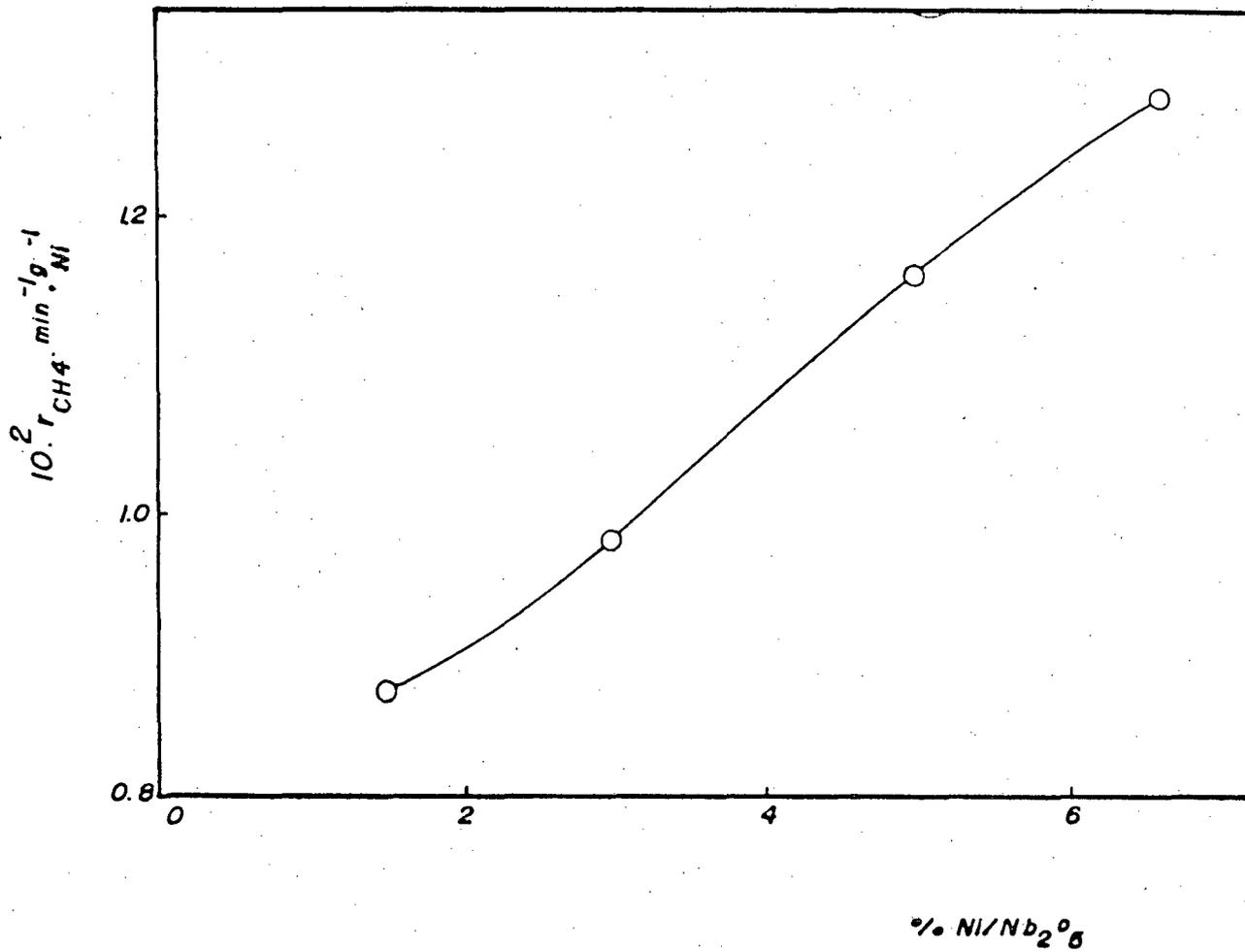


FIGURA 37 - Efeito do teor de níquel suportado em nióbia sobre a velocidade específica de formação de metano (por grama de níquel) a 277°C; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

3.1.4 - Comparação das características dos catalisadores de níquel suportado

3.1.4.1 - Efeito da temperatura

Catalisadores de níquel suportados em sílica, alumina e nióbia à igual teor metálico, foram comparados com respeito ao efeito da temperatura de reação, a uma vazão de alimentação de 25,4 Nml/min, sobre a velocidade de formação do metano, levando-se em conta as diferenças de superfície específica de cada catalisador suportado, medida após redução e reação (Tabela XXI).

A 250°C, observa-se que a velocidade de formação do metano por unidade de superfície (atividade específica) do catalisador Ni/Nb₂O₅, é cerca de 15 vezes maior em relação a R_{CH₄}, o catalisador de Ni/Al₂O₃ é cerca de 60 vezes mais que Ni/SiO₂. A conversão do CO aumenta na mesma ordem, sendo que para o catalisador Ni/Nb₂O₅ foi de 100% já a esta temperatura, Figura 38.

A temperatura que cada suporte atinge a conversão total de CO segue a ordem Nb₂O₅ (250°C) < Al₂O₃ (266°C) < SiO₂ (310°C), e a atividade específica Nb₂O₅ » Al₂O₃ ≈ SiO₂.

Quando se compara a atividade de vários catalisadores de metanação, além do método de preparação e teor metálico, deve-se considerar a dispersão e extensão da redução do metal.

A equação para calcular a dispersão é:

$$\% D = \frac{1,17 X}{w \cdot f} \quad (59)$$

onde, X = H₂ quimissorvido em μ moles/g de catalisador; w é o peso percentual de níquel; e f é a fração de níquel reduzido a metal (considerada 100%).

TABELA XXI - Efeito da temperatura na atividade específica do catalisador suportado. ^a

| Superfície específica ^b | $10^4 \cdot [Ni]$ ^c | t, °C | % X _{CO} ^d | $10^6 \cdot R_{CH_4}$, mol.min ⁻¹ .m ⁻² |
|---|--------------------------------|-------|--------------------------------|--|
| <u>Catalisador : 6,5 % Ni/SiO₂</u> | | | | |
| 155 | 4,19 | 250 | 10 | 1,52 |
| | | 277 | 21 | 3,87 |
| | | 288 | 37 | 6,71 |
| | | 299 | 65 | 11,6 |
| | | 310 | 100 | 18,0 |
| <u>Catalisador : 6,9 % Ni/Al₂O₃</u> | | | | |
| 88 | 7,88 | 230 | 21 | 3,29 |
| | | 250 | 46 | 7,27 |
| | | 266 | 100 | 15,8 |
| | | 277 | 100 | 15,8 |
| <u>Catalisador : 6,7 % Ni/Nb₂O₅</u> | | | | |
| 16 | 67 | 210 | 17 | 14,3 |
| | | 230 | 57 | 45,8 |
| | | 250 | 100 | 85,5 |
| | | 300 | 100 | 85,5 |

a) Vazão de alimentação = 25,4 Nml/min

b) Medida após redução e reação (Tabelas XII, XV e XVII).

c) Gramas de níquel por metro quadrado de catalisador

d) Calculada a partir das tabelas XI, XIV e X.

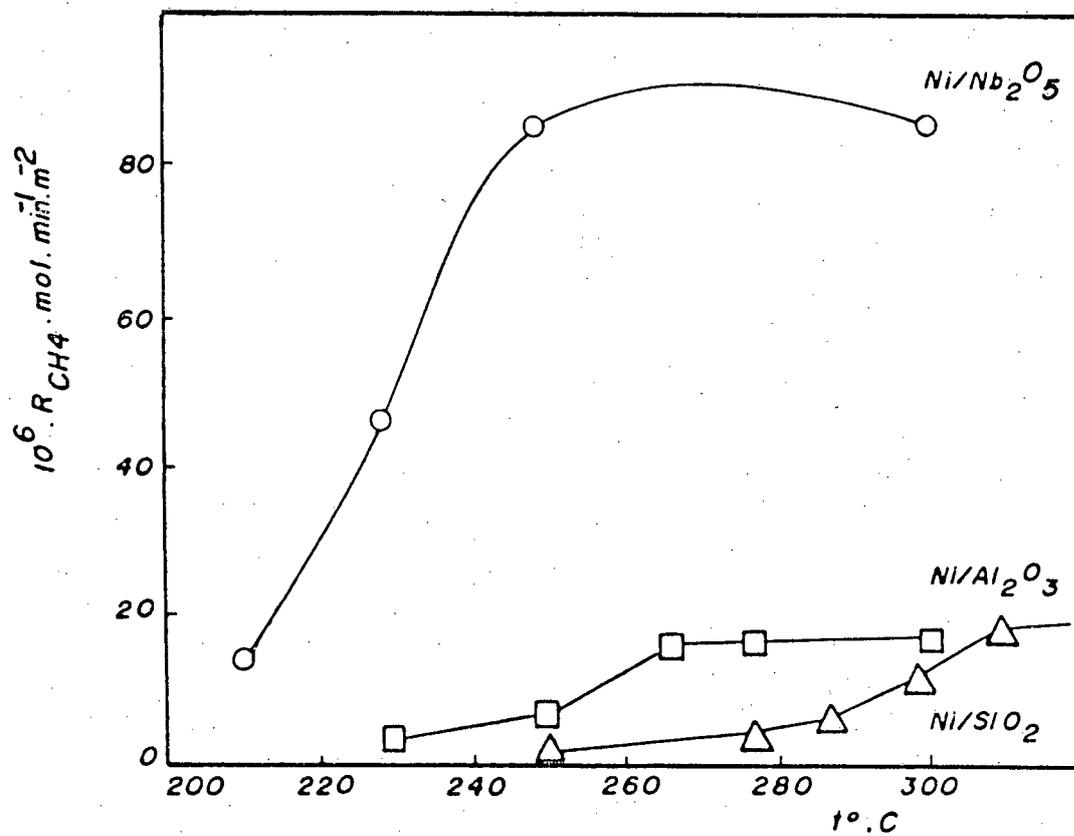


FIGURA 38 - Efeito da temperatura na atividade específica. Vazão de alimentação = 25,4 Nm l/min.

O tamanho de partículas é calculado pela equação 60; assumindo cristais esféricos de igual tamanho, d :

$$d = 971 (\% D) \quad (60)$$

Na faixa de 3,6 a 15 % Ni/SiO₂, foi observado um máximo correspondente a 41 % de dispersão⁶⁷. Para toda a faixa de 2,9 a 14 % Ni/Al₂O₃, a dispersão manteve-se em torno de 20 %. No caso da nióbia, dentro da faixa estudada de 2,8 a 15 % Ni, o percentual de dispersão mudou apenas por um fator de 1,2 %⁶⁷.

Neste trabalho, enquanto a razão de concentração de níquel por unidade de superfície está na proporção de 1:1,9:16,0 (SiO₂ : Al₂O₃ : Nb₂O₅), o R_{CH_4} (para uma conversão total de CO) está na proporção de 1:0,9:4,8 (SiO₂ : Al₂O₃ : Nb₂O₅). Esse efeito de concentração pode ter uma relação linear ou não com respeito a atividade específica.

Desde que as áreas superficiais dos três suportes são muito diferentes, a impregnação com o mesmo conteúdo metálico pode resultar, após a redução, em cristais de níquel de diferentes tamanhos, podendo afetar ambos a atividade da reação (R_{CH_4}) e a extensão de interação do metal com o suporte⁷⁵.

Se a concentração de níquel por unidade de superfície, for grande, na medida que o teor metálico aumente, a atividade específica do catalisador Ni/Nb₂O₅, a semelhança do que ocorre com o níquel suportado em sílica⁶⁸, pode passar por um máximo de velocidade específica quando se comparam dos dois catalisadores com concentrações relativas de níquel entre 1 e 16.

Em catalisadores de Ni/SiO₂ com um tamanho médio de cristalitos de níquel de 4nm, observou-se⁷⁴ um máximo de atividade específica. Cristalitos muito pequenos podem desativar-se por carbonização sobre o próprio cristal durante a reação.

Durante a reação, os cristais pequenos de níquel aumentam de tamanho, constituindo arranjos maiores que favorecem a metanação ⁷⁶.

Tem sido largamente estudado o comportamento catalítico e propriedades de quimissorção de muitos catalisadores metálicos suportados, entre eles os de níquel, com respeito ao suporte, em particular quando o suporte pode interagir com o metal ativo. Num grande número de vezes, o suporte, entre eles a nióbia, pode causar uma perda da capacidade quimissorçiva de hidrogênio do metal enquanto este retém suas atividades catalíticas.

A nióbia é um suporte conhecido ^{31,33,36} por apresentar forte interação metal-suporte (FIMS), que constitui um aumento intenso de interação eletrônica do cristal metálico com o suporte, enfraquecendo a ligação de quimissorção, isto é, a facilidade com que a molécula de reagente liga-se ao catalisador aumentando a atividade catalítica, sendo conhecido também como promotor de metanação, por apresentar propriedades catalíticas bem maiores que os outros suportes.

A maior atividade dos catalisadores de níquel suportados em nióbia (pertencente ao FIMS), explica-se, pois segundo o mecanismo dissociativo de CO (eq. 21 e 23 à 26), a atividade catalítica seria favorecida (atinge o máximo) quando a molécula do reagente é rapidamente adsorvida, mas sua ligação com o catalisador é só moderadamente forte ¹⁴. Se esta ligação é demasiadamente forte, a molécula adsorvida não continua a reação. Até mesmo se a reação ocorre, o produto não desadsorverá prontamente da superfície. Metais exibindo essas qualidades incluem muitos membros do Grupo VI A e VII A (tal como, manganês, cromo e tungstênio), que imediatamente precede o Grupo VII da Tabela Periódica.

Uma ligação muito fraca pode também frustrar catalise. Metais seguidamente exibindo esta qualidade incluem os membros do Grupo I B (cobre, prata e ouro). A adsorção química pode também ocorrer lenta demais.

A diminuição de quimissorção de hidrogênio em níquel suportado em nióbia é um fato já comprovado em muitos trabalhos ³⁶.

A adsorção de hidrogênio a temperatura ambiente, em catalisadores de níquel suportados em sílica e alumina, ocorre com uma estequiometria de um átomo de hidrogênio por átomo de níquel da superfície ao longo de uma larga faixa de conteúdo metálico e dispersão ⁴⁹ (válido para teores metálicos de 3 - 25% Ni/SiO₂ e 15 - 23 % Ni/Al₂O₃. Em 3 % Ni/Al₂O₃ ocorre menos que uma monocamada de adsorção de H₂ à 298 °K devido a interação metal-suporte. Esse fato normalmente é motivo de controvérsia na literatura ³⁵, já que normalmente a Al₂O₃ fica fora do sistema FIMS.

Em outros estudos, a 3 % Ni/Al₂O₃ e Ni/Nb₂O₅ a uma taxa H₂/CO = 4, mostrou-se que esses catalisadores possuem de 3-30 vezes maior atividade específica para a conversão de CO que níquel não suportado ou Ni/SiO₂, dando evidência que FIMS aumenta a atividade do níquel para hidrogenação ⁴⁹.

O efeito do suporte sobre a adsorção do CO é mais complexa que para H₂ porque o CO pode adsorver em diferentes configurações sobre o metal numa estequiometria que varia com a pressão de equilíbrio, temperatura, conteúdo metálico e dispersão ⁸⁴. Em sistemas Ni/Al₂O₃, a taxa de adsorção CO/H aumenta com a diminuição da concentração de níquel.

Foi encontrado ⁴⁹ que a igual teor metálico a extensão da interação metal-suporte aumenta na ordem Ni/SiO₂ < Ni/Al₂O₃ << Ni/Nb₂O₅, enquanto que a ordem de diminuição de atividade é

$Ni/Nb_2O_5 \gg Ni/Al_2O_3 > Ni > SiO_2 = Ni$, válido para catalisadores preparados por ambas precipitações e impregnações e mesmo teor metálico.

Catalisadores Ni/SiO_2 mostraram-se tão ativos e seletivos para CH_4 , como níquel não suportados, o que significa que a sílica tem relativo pouco efeito na relação atividade/seletividade. Ni/Al_2O_3 impregnado é cerca de duas vezes tão ativo e igualmente seletivo para CH_4 como níquel puro. Neste trabalho, os catalisadores de Ni/SiO_2 e Ni/Al_2O_3 apresentaram como produtos principais metano e água e, em alguns casos, CO_2 . O Catalisador Ni/Nb_2O_5 apresentou a mesma distribuição, apenas demonstrando uma leve tendência ao aparecimento de C_2 , onde traços foram detectados nas análises. Distribuição de produtos é muito sensível a condições experimentais, tais como, impregnação, redução, etc.

3.1.4.2 - Efeito de diferentes teores metálicos

O efeito do teor de níquel na atividade dos catalisadores pode ser analisado considerando vários parâmetros. Conhecendo o número de sítios ativos, pode-se calcular a frequência da reação (turnover number), ou seja, o número de moles de reagentes ou produtos processado por unidade de tempo, por cada sítio ativo*. Na falta da determinação desses sítios ativos, se usarão as atividades por unidade de superfície (atividade específica) ou por grama de níquel suportado.

* O número de sítios ativos é determinado a partir da quantidade de hidrogênio medido por quimissorção.

As atividades dos catalisadores foram medidas a 277°C , com uma vazão de alimentação de $25,4 \text{ Nml/min}$. Na tabela XXII e figura 39 observam-se os resultados com respeito as atividades específicas. Neste caso, aparece que a atividade do níquel suportado sobre nióbia é muito sensível ao teor metálico e superiores ao que apresentam os outros dois suportes. Nota-se também que a teores de níquel superiores a $7\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $10\% \text{ Ni/SiO}_2$, não existe maior variação de atividade específica, enquanto que o catalisador $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ apresenta um aumento abrupto sem tendência a diminuir a $7\% \text{ Ni/Nb}_2\text{O}_5$. É notório na tabela XXII que a concentração superficial do catalisador sobre nióbia é muito maior que para os outros dois suportes, o que explica em parte sua maior atividade, porque ao manter-se as tendências observadas nas curvas das figuras 39 e 40, ainda aumentando os teores de níquel aos níveis de concentração superficial de $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$, as atividades dos catalisadores suportados sobre Al_2O_3 e SiO_2 seriam ainda inferiores. Assim, precisa-se uma explicação diferente para interpretar esta ordem de atividades. Esta discussão já foi realizada para o caso do efeito de temperatura, onde foi visto que dos três suportes, a nióbia é a que apresenta maior interação metal-suporte.

Outra forma de comparar as atividade é com respeito a velocidade de formação do metal por grama de níquel suportado (Tabela XXII, Figura 40). Neste caso, o efeito da concentração superficial diminui e se observa que estas atividades diferem proporcionalmente com respeito a m^2/g . O catalisador sobre nióbia ainda não apresenta tendência a saturação até cerca de $7\% \text{ Ni}$ na figura 40.

TABELA XXII - Efeito do teor de níquel na atividade específica do catalisador suportado. ^a

| $\% Ni$ | Superfície específica ($m^2 \cdot g^{-1}$) ^b | $10^4 \cdot [Ni]$ ^c | $\% X_{CO}$ ^d | $10^6 \cdot R_{CH_4}, mol \cdot min^{-1} \cdot m^{-2}$ ^d |
|-------------------------|---|--------------------------------|--------------------------|---|
| <u>Suporte: Sílica</u> | | | | |
| 4,3 | 160 | 2,68 | 10 | 1,9 |
| 6,5 | 155 | 4,19 | 21 | 4,1 |
| 8,4 | 140 | 6,00 | 48 | 9,3 |
| 10,4 | 134 | 7,77 | 59 | 11,6 |
| <u>Suporte: Alumina</u> | | | | |
| 1,2 | 96 | 1,25 | 15 | 2,2 |
| 2,5 | 93 | 2,70 | 34 | 5,1 |
| 4,2 | 92 | 3,47 | 58 | 8,8 |
| 6,9 | 88 | 12,75 | 100 | 15,8 |
| <u>Suporte: Nióbia</u> | | | | |
| 1,5 | 9,7 | 15,00 | 15 | 13,0 |
| 3,0 | 9,8 | 35,00 | 33 | 29,0 |
| 5,0 | 9,9 | 55,00 | 64 | 58,0 |
| 6,7 | 10 | 67,00 | 100 | 85,5 |

a) $t = 277^\circ C$ e vazão de alimentação = 25,4 Nml/min.

b) Medida após redução a reação (Tabelas XIII, XVII e XXVI).

c) Gramas de níquel por metro quadrado de catalisador.

d) Calculada a partir das tabelas XIV; XVII e XIX.

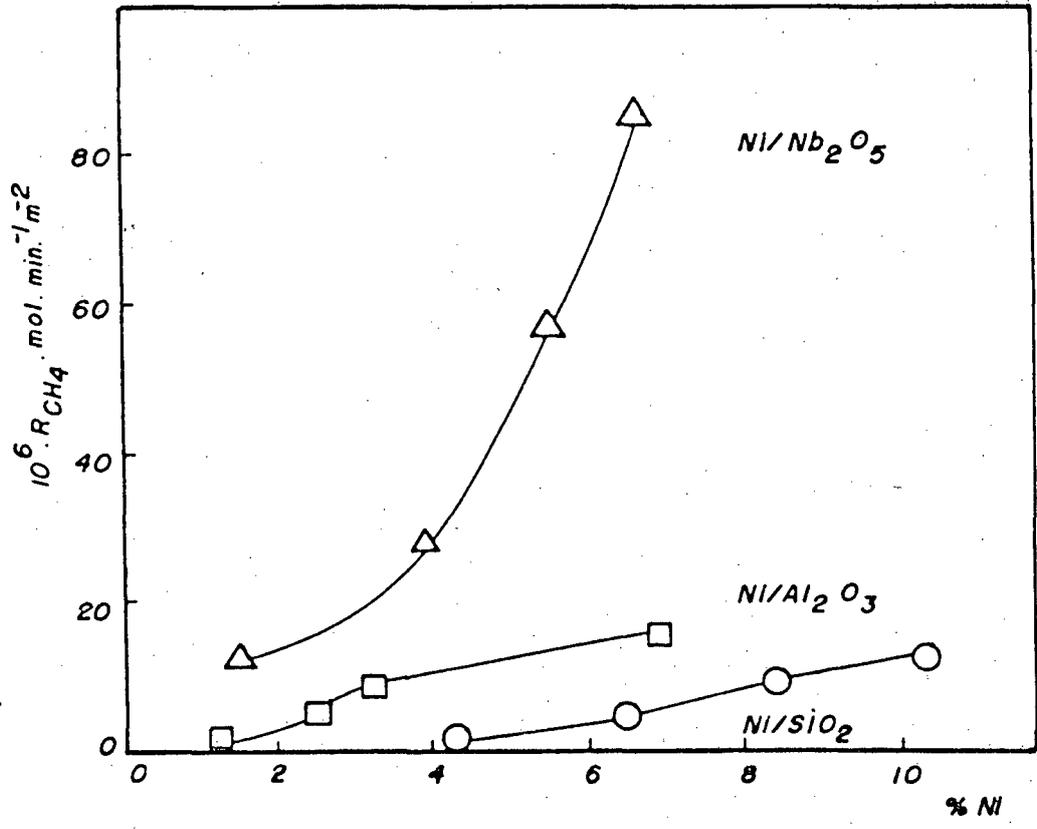


FIGURA 39 - Efeito do teor de níquel suportado sobre a atividade específica à 277°C e vazão de alimentação de 25,4 Nml/min.

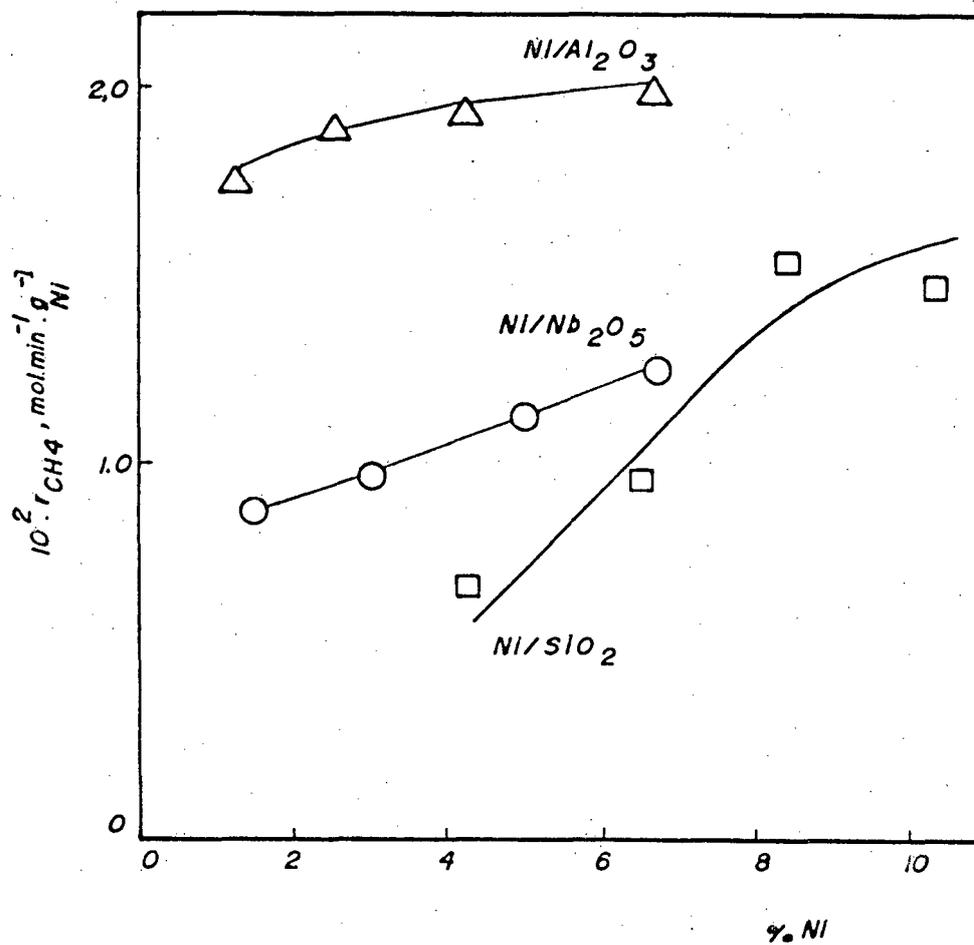


FIGURA 40 - Efeito do teor de níquel suportado sobre a atividade específica (por grama de níquel) à 277°C e vazão de alimentação de $25,4 \text{ Nm l/min}$.

Comparação dos catalisadores de níquel suportados considerando as diferenças de superfície específica de cada catalisador suportado:

- . A temperatura que cada suporte atinge a conversão total segue a ordem $Nb_2O_5 < Al_2O_3 < SiO_2$, enquanto a atividade específica segue a ordem $Nb_2O_5 \gg Al_2O_3 \approx SiO_2$.
- . A nióbia apresenta forte interação metal-suporte, sendo considerada promotora da metanação. Essa interação aumenta na ordem $SiO_2 < Al_2O_3 \ll Nb_2O_5$.
- . O catalisador de níquel suportado sobre nióbia mostra-se muito sensível ao variar o teor metálico e superior ao que apresentam os outros dois suportes.

3.2 - CATALISADORES BIMETÁLICOS DE NÍQUEL-COBRE SUPORTADOS

A influência do aumento do conteúdo de cobre sobre catalisadores de níquel suportados com um teor metálico total fixo, foi estudado em relação ao desempenho catalítico desses catalisadores a uma temperatura de reação de $300^{\circ}C$ e vazão de alimentação de 25,4 Nml/min.

Nas tabelas XXIII e XXV encontram-se os resultados experimentais referentes a análise cromatográfica, frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos, sendo que na tabela XXIII os dados referem-se a catalisador Ni/SiO₂, na tabela XXIV à Ni/Al₂O₃, e na tabela XXV à Ni/Nb₂O₅.

Verifica-se que o efeito do cobre sobre catalisadores de níquel em geral, indiferente do suporte, causa uma grande e rápida diminuição na velocidade de formação de metano e também de conversão.

TABELA XXIII - Influência do teor de cobre no catalisador de níquel suportado em SiO_2 (teor metálico total fixo). Análise cromatográfica. Frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos. ^a

| % Cu | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $A_{\text{CO}}/A_{\text{Ar}}$ | 2,07 | 3,72 | 5,15 | 5,32 |
| $A_{\text{CH}_4}/A_{\text{Ar}}$ | 2,41 | 1,72 | 0,48 | 0,63 |
| $A_{\text{CO}_2}/A_{\text{Ar}}$ | 0,276 | e | e | e |
| A_{Ar_s} | 0,81 | 0,592 | 0,470 | 0,457 |
| $A_{\text{Ar}_s}/A_{\text{Ar}_e}$ | 1,94 | 1,420 | 1,125 | 1,095 |
| ϵ ^b | 0,48 | 0,29 | 0,11 | 0,09 |
| Y_{CO} | 0,165 | 0,216 | 0,237 | 0,239 |
| Y_{H_2} | 0,543 | 0,621 | 0,694 | 0,687 |
| Y_{Ar} | 0,079 | 0,058 | 0,046 | 0,045 |
| Y_{CH_4} | 0,191 | 0,100 | 0,022 | 0,028 |
| Y_{CO_2} | 0,022 | e | e | e |
| % X_{CO} ^c | 66 | 38 | 13 | 11 |
| $10^4 \cdot R_{\text{CH}_4}$ ^d | 17,8 | 10,6 | 3,6 | 3,0 |

a) $t = 300^\circ\text{C}$; vazão de alimentação = 25,4 Mnl/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas na saída do reator, exceto o argônio quando se indica $(A_{\text{Ar}_e}) \cdot A_{\text{Ar}_e} = 0,417$ e refere-se a área de argônio na entrada do reator. A_{Ar_e} é calculada de medidas na coluna PM 5A $A_{\text{CO}}/A_{\text{Ar}}$ e Porapak Q $(A_{\text{Ar}} + A_{\text{CO}})$.

b) Calculado pela equação 52

c) Conversão em moles de CO na saída do reator em relação à entrada

d) $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

e) Não foi detectado CO_2 .

TABELA XXIV - Influência do teor de cobre no catalisador de níquel suportado em Al_2O_3 (teor metálico total fixo). Análise cromatográfica. Frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos. ^a

| % Cu | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A_{CO}/A_{Ar} | 0,00 | 4,22 | 5,50 | 5,50 | 5,92 |
| A_{CH_4}/A_{Ar} | 4,20 | 1,16 | 0,08 | 0,09 | 0,00 |
| A_{CO_2}/A_{Ar} | 0,600 | e | e | e | e |
| A_{Ar_s} | 1,250 | 0,553 | 0,438 | 0,410 | 0,417 |
| A_{Ar_s}/A_{Ar_e} | 3,00 | 1,33 | 1,05 | 1,06 | 1,00 |
| ξ^b | 0,70 | 0,25 | 0,05 | 0,050 | 0,000 |
| Y_{CO} | 0,000 | 0,229 | 0,237 | 0,240 | 0,243 |
| Y_{H_2} | 0,272 | 0,653 | 0,687 | 0,713 | 0,713 |
| Y_{Ar} | 0,217 | 0,054 | 0,045 | 0,043 | 0,041 |
| Y_{CH_4} | 0,543 | 0,063 | 0,033 | 0,004 | 0,000 |
| Y_{CO_2} | 0,060 | e | e | e | e |
| % X_{CO}^c | 100 | 29 | 8 | 8 | 0 |
| $10^4 \cdot R_{CH_4}^d$ | 13,0 | 4,0 | 1,16 | 1,10 | 0,00 |

a) $t = 300^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas na saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Ar_e}). $A_{Ar_e} = 0,417$ e refere-se a área de argônio na entrada do reator. A A_{Ar_e} é calculada de medidas da coluna PM 5A A_{CO}/A_{Ar} e Porapak Q ($A_{Ar} + A_{CO}$).

b) Calculado pela equação 52

c) Conversão em moles de CO que entram em relação a entrada

d) mol. g^{-1} cat.min.

e) Não foi detectado CO_2

TABELA XXV - Efeito da adição de cobre no catalisador de níquel suportado em Nb_2O_5 (teor metálico total fixo). Análise cromatográfica. Frações molares de reagentes e produtos e parâmetros cinéticos .^a

| % Cu | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A_{CO}/A_{AR} | 0,00 | 4,78 | 6,02 | 5,92 |
| A_{CH_4}/A_{Ar} | 4,90 | 0,84 | 0,00 | 0,00 |
| A_{CO_2}/A_{Ar} | 0,293 | e | e | e |
| A_{Ar_s} | 1,251 | 0,5 | 0,417 | 0,417 |
| A_{Ar_s}/A_{Ar_e} | 3,00 | 1,20 | 1,00 | 1,00 |
| ϵ b | 0,700 | 0,200 | 1,00 | 1,00 |
| Y_{CO} | 0,000 | 0,233 | 0,243 | 0,243 |
| Y_{H_2} | 0,200 | 0,670 | 0,713 | 0,713 |
| Y_{Ar} | 0,123 | 0,051 | 0,413 | 0,413 |
| Y_{CH_4} | 0,580 | 0,047 | 0,000 | 0,000 |
| Y_{CO_2} | 0,100 | e | e | e |
| % X_{CO} c | 100 | 20 | 0 | 0 |
| $10^4 \cdot R_{CH_4}$ d | 7,55 | 1,72 | 0,000 | 0,000 |

a) $t = 300^\circ C$; vazão de alimentação = 25,4 Nml/min. A razão das áreas foi calculada da média de várias medidas. As amostras foram tomadas na saída do reator, exceto o argônio quando se indica (A_{Ar_e}). $A_{Ar_e} = 0,417$ e refere-se a área de argônio na coluna PM 5A ----- (A_{CO}/A_{Ar}) e Porapak Q ($A_{Ar} + A_{CO}$).

b) Calculada pela equação 52

c) Conversão em moles de CO na saída do reator relativa a entrada

d) Conversão em moles de CO na saída do reator relativa a entrada

d) mol. $g^{-1}_{cat} \min^{-1}$

e) Não foi detectado CO_2

Para um teor metálico total fixo (6,7 %), a 300°C, um aumento do teor de cobre entre 1 e 4 %, causam uma desativação total do catalisador (Figura 41).

O catalisador Ni/SiO₂ mostra-se mais sensível dos três suportes.

A metanação pertence ao tipo de reação que exige extensos conjuntos de átomos de níquel; logo, espera-se um forte efeito ao aumentar o conteúdo de cobre numa liga Ni - Cu.⁴⁴

O CO se dissocia na superfície metálica do catalisador em oxigênio (O_S) e carbono (C_S), sendo este considerado como adsorvido em um sítio. Entretanto, tem sido proposto que é provável que possa interagir com três ou até treze átomos metálicos.⁸⁶

O CO inativo adsorvido estaria aleatoriamente distribuído na superfície, saltando de um a outro átomos de Ni antes de adsorver-se. A concentração de "S" sítios compostos de um arranjo de "n" átomos de Ni adjacentes, livre de espécies inativas adsorvidas de CO, tem um certo tempo de vida, diretamente relacionado com o tempo de residência do CO adsorvido sobre átomos de Ni. Se considerar que estes arranjos são rapidamente saturados por um carbono ativo da superfície via adsorção dissociativa de CO, a reação de metanação resultaria da colisão de uma molécula de H₂ com um sítio "S", composto por um arranjo de cerca de treze átomos de níquel adjacentes ao centro ativo para a formação de CH₄ e cerca de vinte átomos para a formação de derivados C₂ e C₃.⁸⁶

Dados de espectros IV de CO adsorvido,⁶⁷ revelam que átomos de C_S são predominantemente depositados naqueles lugares onde CO é adsorvido. Estes lugares são mais provavelmente vales entre átomos superficiais de Ni, os mesmos vales que são requeridos para deposição de átomos de C.^{87,88}

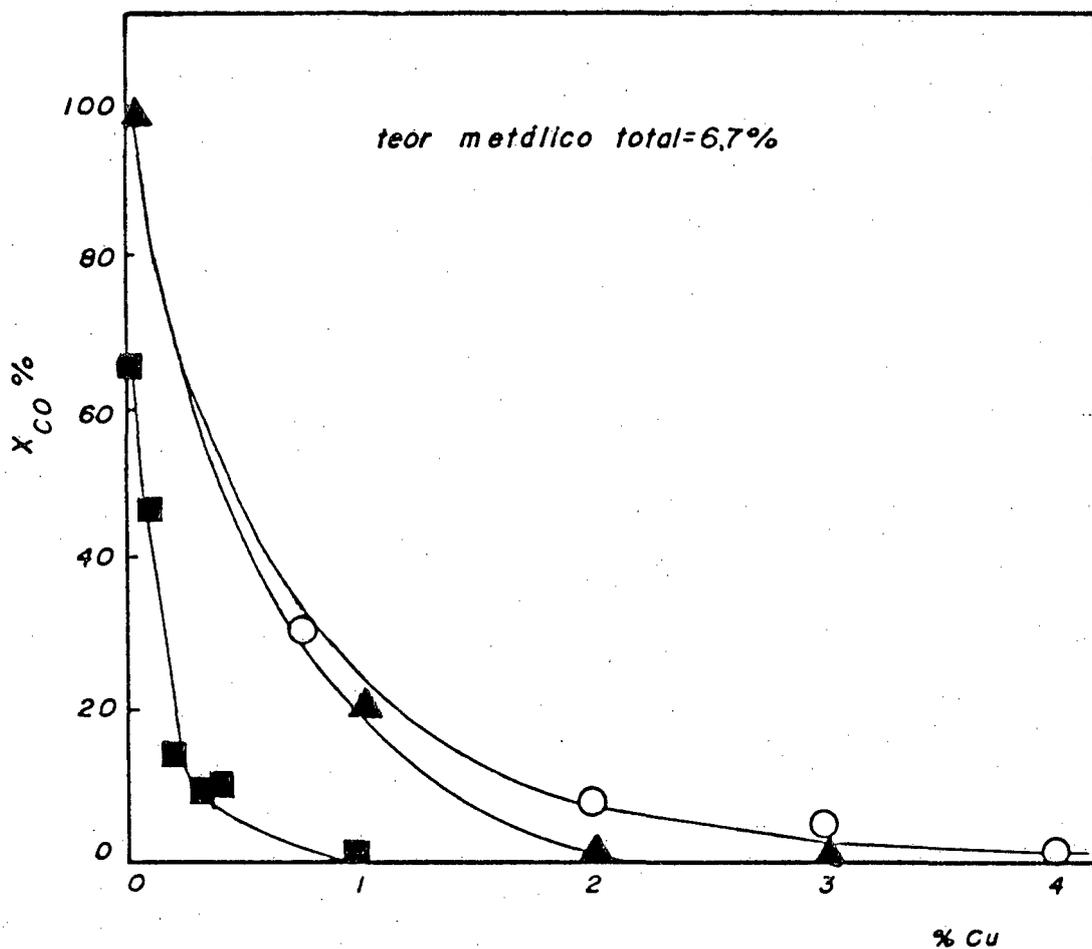


FIGURA 41 - Efeito do teor de cobre em catalisadores de níquel suportados à 300°C e vazão de alimentação de 25,4 Nml/min, sílica (■); alumina (○); e nióbio (▲), relativo a conversão de CO, % X_{CO}.

O cobre eliminaria muito dessa adsorção comum nos vales entre átomos da superfície. Um vale com um ou mais átomos de cobre ao redor não é mais capaz de adsorver e dissociar moléculas de CO para catalisar a metanação.

Devido as características geométricas da metanação, ligando metais do Grupo VIII com metais do Grupo IB, pode-se obter informações do número de átomos metálicos que são envolvidos no sítio ativo da reação de metanação.

A atividade de catalisadores suportados depende da concentração de cobre, apresentando uma queda menos abrupta na atividade catalítica que catalisadores de níquel-cobre não suportados devido a este fato sugerindo que a concentração de níquel diminue mais gradualmente ²⁶.

CONCLUSÕES

As principais conclusões são descritas numeradamente sem, contudo, estarem ordenadas por grau de importância. Essas conclusões estão baseadas nas evidências experimentais relatadas e no embasamento teórico descrito ao longo do trabalho, e estão relacionadas abaixo.

1. Os principais produtos encontrados na reação de metanação foram metano e água. Como produto secundário, apareceu o monóxido de carbono, CO_2 .
2. A conversão total de CO foi atingida à temperatura de 250°C , 266°C e 310°C , relativas aos catalisadores de níquel suportado; respectivamente em nióbia, alumina e sílica.
3. Na faixa de 210°C a 310°C , os catalisadores de níquel suportados mostraram uma atividade específica na ordem de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \gg \text{Al}_2\text{O}_3 \cong \text{SiO}_2$. Essa maior atividade catalítica do catalisador Ni/ SiO_2 deveu-se, principalmente, a forte interação metal-suporte que enfraquece a ligação de quimissorção de CO e H_2 .
4. A 277°C , o catalisador de Ni/ Nb_2O_5 mostrou uma atividade específica muito sensível ao teor metálico e superior aos outros dois suportes. Este fato atribui-se ao forte efeito de interação metal-suporte.
5. A adição de cobre em catalisadores de níquel suportados produziu uma abrupta diminuição da atividade catalítica, atribuída, principalmente, a substituição preferencial de átomos de níquel por átomos de cobre no sítio de metanação.

A P Ê N D I C E I

Dados de padrão de difratograma de raio-X. *

| | dA | I/I ₁ | hkl |
|---|--------|------------------|---------|
| <i>n-Nb₂O₅</i> óxido de nióbio | 14,3 | 40 | 001 |
| | 13,7 | 40 | 201 |
| | 7,19 | 40 | 002 |
| | 6,99 | 40 | 401 |
| | 6,83 | 20 | 402 |
| | 4,79 | 60 | 003 |
| | 4,75 | 60 | 602 |
| | 3,78 | 90 | 110 |
| | 3,74 | 60 | 111 |
| | 3,59 | 90 | 004 |
| | 3,56 | 100 | 111,803 |
| | 3,50 | 40 | 802 |
| | 3,42 | 20 | 804 |
| | 3,31 | 20 | 601 |
| | 3,22 | 40 | 112 |
| | 3,18 | 40 | 512 |
| | 3,11 | 20 | 113 |
| | 2,912 | 20 | 606 |
| 2,871 | 40 | 005 | |
| 2,840 | 60 | 113,1004 | |
| NiO óxido de níquel (bunsenite) | 2,410 | 91 | 111 |
| | 2,088 | 100 | 200 |
| | 1,476 | 57 | 220 |
| | 1,259 | 16 | 311 |
| | 1,206 | 13 | 222 |
| | 1,0441 | 8 | 400 |
| | 0,9582 | 7 | 331 |
| | 0,9338 | 21 | 420 |
| | 0,8527 | 17 | 422 |
| | 0,8040 | 7 | 511 |
| Ni níquel | 2,034 | 100 | 111 |
| | 1,702 | 42 | 200 |
| | 1,246 | 21 | 220 |
| | 1,0624 | 20 | 311 |
| | 1,0172 | 7 | 222 |
| | 0,6810 | 4 | 480 |
| | 0,8084 | 14 | 331 |
| | 0,7880 | 15 | 420 |

* Powder Diffraction File, Hanawalt

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. MILLS, G.A. & STEFFGEN, F.W. Catalytic methanation. Cat. Rev., 8 (2): 159 - 210, 1973.
02. KING, D.L.; CUSCMANO, J.A. & GARTEN, R.L. A technological perspective for catalytic processes based on synthesis gas. Cat. Rev. - Sci. Eng., 23 (1 & 2): 233 - 63, 1981.
03. KRAUSE, I. Perspectivas na química do C₁. Rio de Janeiro, Petrobras, DICAT/SELEC, 1989.
04. OPFENHEIMER, E.J. Natural gas; The new energy leader. New York, Pen & Podium, 1982.
05. DENNY, P.J. & WHAN, D.A. The heterogenously catalyzed hydrogeration of carbon monoxide catalysis. London, Chemical Society, 1977. V.2
06. VANNICE, M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. Cat. Rev. Sc. Eng., 14 (2): 153 - 91, 1976.
07. GREYSON, M. Methanation. In: EMMETT, P.H. Catalysis. New York, Reirhold Publ., 1956. V.4, Cap. 6
08. PEARCE, R. & TWIGG, M.V. Coal and natural gas-based chemistry. In: PEARCE, R.; PATTERSON, W.R. comp. Catalysis and chemical processes. New York, John Wiley, 1981.
09. DROGUETT, S. Elementos de catalysis heterogenea. Washington, Organizacion de los Estados Americanos (CEA), 1983.
10. ANDEFSON, G.R. The Fischer-Tropsch synthesis. Orlanda-Florida, Academic Press, 1984.
11. RANEY, M. Catalyst of Raney nickel. J. Am. Chem. Soc., 54: 4116, 1932.

12. LEE, C.G. Thesis (Ph.D.) Mc Master University - Dept. Chem. Eng., Hamilton, Ontario, Canada, 1983.
13. VAN PARNEVELD, W. A.A. & POENE, V. Influence of alloying on the selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by nickel-copper alloys. J. Catalysis, 51(3): 426 - 30, 1978.
14. SAEATIER, P.M.M. & SENDERENS, J.B. Nouvelles synthèses du méthane. C.R. Acad. Sci., Paris, 134: 514, 1902.
15. VIGNON, L.M. Catalytic production of methane. Gas World, 60: 771, 1913.
16. FISCHER, F. & TROFSCH, H. Reduction of CO to CH_4 in presence of Fe and under pressure. Bremstoff Chem., 4: 193, 1923.
17. VANNICE, M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H_2/CO mixtures over the group VIII Metals (I). J. Catalysis, 37: 449 - 61, 1975.
18. TRAINA, F. & PERNICONE, N. Preparation of catalysts. Proceedings of the International Symposium on Catalysis, 2. Louvain la Neuve, October. Amsterdam, Elsevier, 1979.
19. BARTHLOMEU, C.H. & FARRAUTO, R.J. Chemistry of nickel-alumina catalysts. J. Catalysis, 45: 41 - 53, 1976.
20. FRCBST, L.F. D. Thesis (Ph.D.). Étude de la conversion des oxides de carbone en hydrocarbures et en alcools en présence de catalyseur au nickel et molybdène supportés. Poitiers, 1989.
21. CERVELLO, J. et alii. Effect of the impregnation conditions on the internal distribution of the active species in catalysts. In: Preparation Of Catalysts. Amsterdam, Elsevier, 1976.
22. WOLKENSTEIN, F.F. Sur les différents types de liaisons lors de l'adsorption chimique sur des semi-conducteurs. Adv. Catal., 9: 807 - 17, 1957.

23. SACHTLER, W. M. H. & VAN DER PLANK, P. Role of individual surface atoms in chemisorption and catalysis by nickel-copper alloys. Surf. Sci., 18: 62, 1969.
24. PONEC, V. Surface composition and catalysis on alloys. Surf. Sci., 80: 352 - 66, 1979.
25. VAN STIPHOUT, P.C.M. et alii. Activity and stability of nickel-copper/silica catalysts prepared by deposition-precipitation. Appl. Catalysis, 40: 219- 46, 1988.
26. HONG, A. J. et alii. Effect of silica supported on Ru-Cu clusters morphology as determined by catalytic activity. J. Phys. Chem., 91: 2665, 1987.
27. VANNICE, M.A. & GARTEN, D. Metal-support effects on the activity and selectivity on Ni catalysts in CO/H₂ synthesis reaction. J. Catalysis, 56: 236 - 48, 1979.
28. SCHWAB, G.M.; BLOCK, J., MULLER, W. & SCHULTZE, D. The nature of catalyst promoters. Naturwissenschaften, 44, 582, 1957.
29. EISCHENS, R.P. & PLONSKIN, W.A. The infrared spectroscopic investigations of CO adsorption on supported platinum. Adv. Catal, 9: 622, 1957.
30. TAUSTER, S.J.; FUNG, S.C. & GARTEN, R.L. Strong metal support interaction group 8 noble metals supported on TiO₂. J. Am. Chem. Soc., 100: 170, 1978.
31. TAUSTER, S.J. & KUGLER, E.L. Catalyst comprising nickel supported on Tantalum Oxide Or Niobium Oxide and their use as Hydrocarbon Synthesis Catalysts in CO/H₂ Reactions. (Patente) U.S. 4, 206, 135, Jun 3, 1930.

32. KC, F.I.; HUPP, J.M. & WAGNER, N.J. Ethane hydrogenolysis and carbon monoxide hydrogenation over niobia-supported nickel catalysts: a hierarchy to rank strong metal support interaction. J. Catalysis, 86: 215 - 27, 1984.
33. TAUSTER, S. J.; MORRELL, L.L. & FUNG, S.C. Strong metal support interaction catalysts..(Patente) U.S. 1, 576,848, March, London, 1977.
34. TAUSTER, S.J. et alii. Strong interactions in supported metal catalysts. Science, 211: 1121, 1981.
35. KAO, C.C.; TSAI, S.C. & CHUNG, Y. W. Surface electronic properties and carbon monoxide hydrogenation activity of nickel deposited on rutile TiO_2 (100) as a model supported catalyst. J. Catalysis, 73 (1): 136 - 46, 1982.
36. HORSLEY, J.A. et alii. A molecular orbital study of strong metal support interaction between platinum and titanium dioxide. J.A. Chem. Soc., 101: 2874, 1979.
37. PRALIAUD, H. et alii. Effect of potassium ion addition on the catalytic properties of solid nickel/silica (Ni/SiO_2). Acad. Sci. Ser. C., 291 (3): 89 - 92, 1980.
38. SANTOS, J.; PHILLIPS, J. & DUMESIC, J.A. Metal-support interactions between iron and titania for catalysts prepared by thermal decomposition of iron pentacarbonyl and by impregnation. J. Catalysis, 81 (1 : 147 - 67, 1983.
39. RESASCO, D. & HALLER, G.L. A model of metal-oxide support interaction for rhodium on titania. J. Catalysis, 82(2): 279 - 88, 1983.

40. SINFELT, J. H.; CARTER, J.L. & YATES, D.C. Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys. J. Catalysis, 24: 283, 1972.
41. SINFELT, J. H. Bimetallic catalysis. *Sci.Am.*, sept., 97-103, 1985.
42. DALMON, J. A. & MARTIN, G.A. Methane, ethane and propane formation in carbon monoxide molecular hydrogen reaction over nickel and nickel-copper catalysts supported on silica. J. Catalysis, 66: 214, 1980.
43. VANNICE, M.A. & SUDHAKAR, M. A model metal-support effect enhancing CO hydrogenation rates over Pt/TiO₂ catalysts. J. Phys. Chem., 88 (12): 2429, 1984.
44. BARRAULT, J. Mise au point hydrocondensation sélective du monoxyde de carbone en oléfines légères. J. Chem. Phys., 83, n° 7/8, 1986.
45. CHUNG, Y. W.; XIONG, G. & KAO, C.C. Mechanism of strong metal-support interaction on Ni/TiO₂. J. Catalysis, 85: 237 - 43, 1984.
46. KO, E. I. et alii. The use of a niobia-silica surface phase oxide in studying and varying metal-support interactions in supported nickel-catalysts. J. Catalysis, 95: 260 - 70, 1985.
47. GREYSON, M. et alii. United States Bureau of Mines, Report of Investigations n° 5137, July, 1955.
48. AKERS, W. W. & WHITE, R. R. Kinetics of methane synthesis. Chem. Eng. Progr., 44 (7): 553 - 66, 1948.
49. BARTHOLOMEW, C. H. & PANNELL, R. B. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina and silica supported nickel. J. Catalysis, 65: 390 - 401, 1980.

50. PRIMET, M.; DALMON, J.A. & MARTIN, G.A. Adsorption of carbon monoxide on well-defined nickel/silica catalysts in the 195 - 373^oK range studies by infrared spectroscopy and magnetic methods. J. Catalysis, 46, 25, 1977.
51. YATES, J.T. & GARLAND, C. W. Infrared studies of CO chemisorbed on Ni and on Hg - poisoned Ni surfaces. J. Phys. Chem., 65: 617, 1961.
52. PANNELL, R. B., CHUNG, K.S. & BARTHOLOMEW, C.H. The stoichiometry and poisoning by sulfur of hydrogen, oxygen and carbon monoxide chemisorption on unsupported nickel. J. Catalysis, 46(3): 340 - 7, 1977.
53. VANNICE, M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen. Cat. Rev. -Sci. Eng., 14 (2): 153 - 91, 1976.
54. VANNICE, M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals (II). J. Catalysis, 37: 462 - 73, 1975.
55. KOZUB, G. M.; RUSOV, M.T. & VLASENKO, V.M. Mechanism of hydrogenation of CO on Ni catalysts. Kinet. Katal., 6: 244, 1965.
56. BOUSQUET, J.L., GRAVELLE, P. & TEICHNER, S.J. Methanation of carbon monoxide by hydrogen in contact with catalysts from nickel hydroaluminate III. Reaction Mechanism. Bull. Soc. Chem. Fr., 3693, 1972.

57. VAN HERWIJNEN, T.; VAN DOESBURG, H. & JOUNG, W. A. Kinetics of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on a nickel catalyst. J. Catalysis, 28, 391, 1973.
58. FONTAINE, T. Thesis (Ph.D.). Cornell University, 1973.
59. JOYNER, R. W. & ROBERTS, M. W. Evidence for the nature of CO adsorbed on nickel from electron spectroscopy. J.C.S. Trans. Faraday I, 70: 1819, 1974.
60. BELL, A. T. Catalytic synthesis of hydrocarbons over group VIII Metals. A discussion of the reaction mechanism. Cat. Rev. - Sci. Eng., 23 (1 & 2): 203 - 32, 1981.
61. PONEC, V. Some aspects of the mechanism of methanation and Fischer-Tropsch synthesis. Cat. Rev.- Sci. Eng., 18 (1): 151 - 71, 1978.
62. BILOEN, P. & SACTLER, W. N. H. Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts. Adv. Cat., 30: 165, 1981.
63. RABO, J.A.; RISCH, A. P. & POUTSMA, M. L. Reaction of carbon monoxide and hydrogen on cobalt, nickel, ruthenium and palladium. J. Catalysis, 53: 295, 1978.

64. WENTRCEK, P. R. ; WOOD, J. G. & WISE, H. The role of surface carbons in catalytic methanation. J. Catalysis, 43: 363, 1976.
65. SOMORJAI, G. A. The catalytic hydrogenation of carbon monoxide. The formation of C_1 hydrocarbons. Cat. Rev. - Sci. Eng., 23: 189, 1981.
66. ZAGLI, A. F. ; FALCONER, J. L. & KLENAM, C. A. Methanation on supported nickel catalysts using TPR. J. Catalysis, 56: 453, 1979.
67. ARAKI, M. & PONEC, V. Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys. J. Catalysis, 44: 439 - 48, 1976.
68. WIBERG. *Laboratory technique in Organic Chemistry*, New York , MacGraw Hill.
69. HANDBOOK of chemistry and physics. 60 th. Florida, CRC Press, 1980.
70. CIDA, R. Fundamentos de cromatografia a gás. São Paulo, Blucher, 1985. p.186.
71. ROSIE, D.M. et alii. Response factors for gas chromatographic analyses. Anal. Chem., 31: 230, 1959.
72. SCHWARZEN, G. et alii. Titrationes complexometric. London, Methuen, 1969.

73. COTLON, F.A. & WILKEMSON, G. Química inorgânica. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978.
74. BAIKER, A. Experimental methods for the characterization of catalysts I. In: Chem. Ing., 20 (1). p.16, 1985.
75. CIDA, R. Fundamentos de catálise. São Paulo, Editora da USP, 1981.
76. MOREIRA, R. P. M. Catálise da reação de formação de sulfeto de carbono. Dissertação (M.Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC. Florianópolis, 1987.
77. REINHARDT, A.M. O. Síntese de Fischer-Tropsch com catalisador de ferro fundido. Tese em M.Sc. em Engenharia Química, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1985.
78. DEGUSSA, Technical Bulletin Pigments, nº 56.
79. VANNICE, M.A.; SUDHAKAR, C. & FREEMAN MARK. Methanol and methane formation over palladium dispersed on the lanthanide rare earth oxides. J. Catalysis, 108, 97 - 111, 1987.
80. MITCHELE, M. D. & VANNICE, M. A. Adsorption and catalytic behavior of palladium dispersed on rare earth oxides. Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 88 -96, 1984.
81. KO, E. I. & MARCELIN, G. Metal-support interactions in supported nickel catalysts: difference in chemical behavior between phosphate and niobia supports. J. Catalysis, 93, 201 - 4, 1985.

82. KO, E. I. et alii. Preparation, reduction and chemisorption behavior of niobia supported nickel catalysts. J. Catalysis: 24, 85 - 94, 1983.
83. KO, E. I.; HUPP, J. M. & WACKES, N.J. Activity and selectivity of a niobia supported nickel catalyst in CO hydrogenation. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 94 - 5, 1983.
84. VAN KEERTEN, R. Z. C. et alii. Structure sensitivity and crystallite size change of nickel during methanation of CO/H₂ on nickel silica catalysis. Surf. Sci.: 135, 565 - 79, 1983.
85. VAN BROEKHOVEN, F. H.; SCHOONHOVEN, J. W.F. M. & PONEC, V. The influence of the particle size on the formation of multiple metal-carbon bonds. Surf. Sci., 156, 899-910, 1985.
86. DALMON, J. A. & MARTEN, G. A. The Kinetics and mechanism of carbon monoxide methanation over silica supported nickel catalysts. J. Catalysis: 24 (1), 45-54, 1983.

87. BARTHOLOMEN, C. H. et alii. Nickel-support interactions: Their effects on particle morphology, adsorption and activity, selectivity properties. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.: 20, 296-300, 1981.

88. DALMON, J.A. & MARTIN, G. A. CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 formation in $CO + H_2$ reaction over supported on silica and nickel-copper catalysts. In: "New Horizons in Catalysis", Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, July, Elsevier, 1980.