

Actividade e Desactivação
de
Catalisadores Bi-Metálicos Suportados

MARIA TERESA DE JESUS SIMÕES CAMPOS TAVARES

ESCOLA DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO MINHO

1990

MARIA TERESA DE JESUS SIMÕES CAMPOS TAVARES

ACTIVIDADE E DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES BI-METÁLICOS SUPORTADOS

Dissertação submetida à Universidade do Minho para obtenção do grau de Doutor em Ciências de Engenharia e realizada na Linha de Tecnologia Química do Centro de Química Pura e Aplicada

ESCOLA DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO MINHO

1990

Publicação subsidiada pelo Instituto Nacional de Investigação Científica

Aos meus Pais, Alice e António
À Bela, minha irmã
Ao Zé Videira

SUMÁRIO

Estudou-se o comportamento de ligas Ni-Cu suportadas em sílica, no que se refere às reacções de formação de carbono por decomposição do monóxido de carbono e do metano e à reacção de metanação. Comparando o comportamento das ligas com o do níquel, foi possível estabelecer o efeito da diluição da superfície dos catalisadores com cobre naquelas reacções. Dentro das limitações impostas pelas concentrações nominais de cobre estudadas, conseguiu-se determinar a composição da liga que optimiza a selectividade dos catalisadores em relação à metanação, em detrimento da reacção de deposição de carbono.

O trabalho foi desenvolvido em quatro partes. Na primeira, caracterizaram-se as ligas de Ni-Cu em termos da área metálica, da área de níquel, da dimensão das cristalites, da composição elementar das superfícies e da distribuição do tamanho de poros (antes e depois dos catalisadores serem sujeitos às reacções).

Na segunda parte, avaliou-se a estabilidade das superfícies bi-metálicas, em condições da reacção de *Boudouard*. Estudou-se, também, o equilíbrio termodinâmico desta reacção, analisou-se o mecanismo de formação filamentar em termos de fase sólida activa nos processos de deposição e gasificação de carbono e caracterizou-se por microscopia electrónica, a morfologia dos depósitos formados. Finalmente, investigou-se a cinética da reacção, desenvolvendo um mecanismo descritivo da decomposição do monóxido de carbono, que considera a reacção superficial entre moléculas de CO adsorvidas não-dissociativamente como o passo controlador.

Na terceira parte, estudou-se a cinética da reacção da metanação, determinando a influência das pressões parciais dos reagentes, da temperatura e da diluição superficial na velocidade. Comparam-se, também, as dependências da velocidade de metanação, da formação de carbono e da adsorção forte de hidrogénio na composição superficial das ligas, o que permite conhecer o mecanismo pelo qual o cobre afecta a actividade dos catalisadores e classificar as reacções segundo parâmetros estabelecidos na literatura.

Na quarta parte, investigou-se a decomposição do metano, catalisada pelas mesmas ligas, sob o ponto de vista cinético e fez-se o ajuste de um modelo descritivo do mecanismo da reacção desenvolvido por outros autores e aplicado a outros sistemas determinando-se o passo limitante da reacção.

AGRADECIMENTOS

Ao *Professor Carlos Bernardo*, pela energia e vitalidade com que se empenhou neste projecto, pelo entusiasmo com que me incentivou no trabalho de laboratório, pela atenta orientação científica, pela disponibilidade permanente na revisão do manuscrito.

Ao *Ib Alstrup*, pela generosidade com que sempre me acolheu e orientou no seu grupo de investigação, nos Laboratórios da Empresa Haldor-Topsøe A/S, na Dinamarca, pelos seus ensinamentos e amizade pessoal.

Ao *Dr. Jens Rostrup-Nielsen*, pelas facilidades concedidas durante os meus períodos de formação nos Laboratórios da Empresa Haldor-Topsøe A/S, pela atenção prestada a este projecto.

Ao *Professor Cruz Pinto* pelo valioso auxílio no tratamento matemático dos resultados experimentais.

Aos *Professores Odete Mata e Luís de Melo*, por possibilitarem a minha dedicação exclusiva ao projecto.

Aos meus colegas do Departamento de Ciências de Engenharia e do Centro de Química Pura e Aplicada, pela camaradagem e incentivo.

Aos meus colegas dos Laboratórios da Haldor-Topsøe que me auxiliaram no trabalho experimental aí realizado, em especial ao *Ole Sørensen*, na microscopia electrónica e ao *Jens-Henrik Hansen* e à *Anne-Marie Jensen*, na termogravimetria da decomposição do metano.

À Universidade do Minho, pela equiparação a bolsa pelo período de três anos necessários à concretização do projecto e pelo apoio financeiro essencial à montagem laboratorial.

Ao Sr. *Franqueta* e à *Paula Anjo* pelo trabalho cuidadoso e ao *Luis Rocha* pela valiosa contribuição.

Finalmente ao *Zé Videtra*, meu marido, pela sua enorme paciência e constante bom humor.

INDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO		Pág.
1.1	GENERALIDADES	1
1.2	DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES	4
1.2.1	Envenenamento	4
1.2.2	Alterações estruturais	4
1.2.3	Deposição de carbono (Fouling)	5
1.2.4	Regeneração de catalisadores depositados	6
1.3	FORMAÇÃO DE CARBONO FILAMENTAR	8
1.3.1	Estrutura dos depósitos	8
1.3.2	Modelo clássico da formação filamentar	9
1.3.3	Mecanismo baseado em carbites intermediárias	11
1.3.4	Reversibilidade do crescimento filamentar	13
1.3.5	Novo modelo para a formação de filamentos	14
1.3.6	Outras aplicações dos modelos estabelecidos	16
1.4	LIGAS DE COBRE-NÍQUEL	17
1.4.1	Segregação superficial	17
1.4.2	Fenómeno de "crossover"	22
1.4.3	Efeitos de suporte	22
1.4.4	Efeitos electrónicos	22
1.5	CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DAS FACES CRISTALOGRÁFICAS DE NI POR TÉCNICAS UHV	24
1.5.1	Sistemas CO/Ni (111), C ₂ H ₄ /Ni (111), O ₂ /Ni (111)	24
1.5.2	Sistemas CO/Ni (100), CH ₄ /Ni (100)	27
1.5.3	Sistemas CO/Ni (110), H ₂ /Ni, H ₂ /Ni (110), CO ₂ /Ni (110)	29
1.6	DECOMPOSIÇÃO DE CO - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS	30
1.6.1	Formação de depósitos de carbono noutros sistemas reaccionais	30
1.6.2	Formação de depósitos de carbono a partir de CO	32
1.6.3	Efeitos de ensemble	38

1.7	GASIFICAÇÃO DE DEPÓSITOS - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS	38
1.8	METANAÇÃO EM NÍQUEL E EM LIGAS DE NÍQUEL-COBRE CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS	40
 CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL		
2.1	INTRODUÇÃO	42
2.2	EQUIPAMENTO	47
2.2.1	Sistema construído na Universidade do Minho	51
2.2.1.1	Microbalança e reator	51
2.2.1.2	Sistema de aquecimento, medição e controlo de temperatura	51
2.2.1.3	Registador e computador	56
2.2.1.4	Fluxo de gases	57
2.2.1.5	Cromatógrafo	59
2.2.1.6	Registador e integrador	60
2.2.2	Sistema utilizado na firma Haldor-Topsøe A/S	61
2.3	MATERIAIS	61
2.3.1	Gases	62
2.3.2	Catalisadores	63
2.4	MÉTODO OPERACIONAL	63
2.4.1	Ensaio de decomposição do monóxido de carbono e de metanação	63
2.4.2	Ensaio de decomposição do metano	65
2.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	65

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

3.1	INTRODUÇÃO	68
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni-Cu/SiO₂	69
3.2.1	Quimisorção de hidrogénio	69
3.2.2	Adsorção física de azoto	71
3.2.3	Difracção de raios X	87
3.2.4	Microscopia electrónica de transmissão	88
3.2.5	Espectroscopia de dispersão de energia	88
3.3	DECOMPOSIÇÃO DE CO	90
3.3.1	Estabilidade das superfícies de catalisadores bi-metálicos	90
3.3.2	Equilíbrio termodinâmico da reacção de <i>Boudouard</i>	96
3.3.3	Morfologia dos depósitos de carbono	112
3.3.4	Cinética da reacção de <i>Boudouard</i> catalisado por Ni-Cu/SiO ₂ ...	120
3.3.4.1	Ordem de reacção	120
3.3.4.2	Energias de activação	127
3.3.5	Resistência térmica dos catalisadores	130
3.4	METANAÇÃO	131
3.4.1	Início da formação de depósitos de carbono	132
3.4.2	Características cinéticas	136
3.4.2.1	Ordem de reacção	136
3.4.2.2	Energias de activação	152
3.5	DECOMPOSIÇÃO DO CH₄ CATALISADA POR Ni-Cu/SiO₂	152
3.5.1	Modelo cinético de <i>Audier</i>	154
3.5.1.1	Regime difusional	155
3.5.2	Modelo cinético de <i>Grabke</i>	167

CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1	INTRODUÇÃO	172
4.2	CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES	173

4.2.1	Área da superfície catalítica e área da superfície metálica	173
4.2.2	Outras características	175
4.3	ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES EM CONDIÇÕES REACCIONAIS ..	176
4.4	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA EQUAÇÃO DE BOUDOUARD	179
4.5	CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO CO EM Ni-Cu/SiO₂	182
4.5.1	Morfologia dos depósitos a partir de CO	182
4.5.2	Modelo cinético	184
4.5.2.1	Mecanismo reaccional	184
4.5.2.2	Ajuste matemático	189
4.6	METANAÇÃO	191
4.6.1	Início do processo de deposição	191
4.6.2	Cinética da metanação em estado estacionário	193
4.6.2.1	Efeito da composição da fase reagente	204
4.6.2.2	Efeito da temperatura	205
4.6.2.3	Efeito da diluição superficial	206
4.7	DECOMPOSIÇÃO DO METANO	208
	CONCLUSÕES	221
	BIBLIOGRAFIA	224
	ANEXO A	233

CAPÍTULO 1

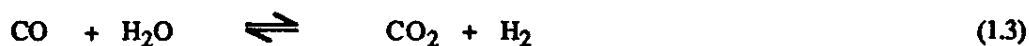
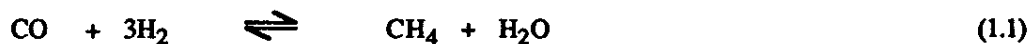
INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

Este trabalho tem como objectivo o estudo da actividade e desactivação de catalisadores de níquel e níquel-cobre suportados em sílica, essencialmente no que concerne às reacções de decomposição do monóxido de carbono e do metano e à metanação.

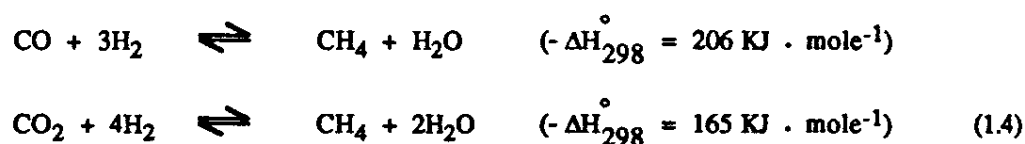
A reacção de metanação é um dos passos do processo de síntese do SNG (Substituto do Gás Natural) e, como tal, ganhou especial interesse no início da década de 70, sobretudo a partir do embargo petrolífero de 1973/1974. Grandes investimentos foram então realizados com a perspectiva de otimizar processos que permitissem a obtenção de combustíveis alternativos, como seja o SNG, mistura gasosa rica em metano. Desde então, a estabilização do mercado petrolífero internacional tem amortecido o interesse naquela reacção. No entanto, a recente Guerra do Golfo veio demonstrar a necessidade de recorrer a alternativas energéticas ao fraccionamento do petróleo. Um estudo da Associação Americana dos Engenheiros Químicos revela que os Estados Unidos, por exemplo, terão de recorrer a combustíveis sintéticos a partir do ano 2000, com fortes possibilidades de rotura antecipada dos seus actuais stocks (1).

A produção de SNG envolve várias etapas mas a globalidade do processo pode ser descrita pelas seguintes equações (2,3):



Os processos industriais que levam à produção de SNG são vários (4,5), sendo um dos mais vulgarizados o processo *HICOM* (High Carbon Monoxide Methanation Route) da British Gas, cujo fluxograma é apresentado na Figura 1.1. Inclui uma série de passos de metanação, cada um com um leito fixo catalítico, constituído essencialmente por níquel suportado. A principal característica deste processo é o controlo de temperaturas através da reciclagem de produto arrefecido, que se mistura com a alimentação fresca. Esta passa previamente por um saturador, em contra-corrente com vapor de água, aquecendo e saturando-se.

Existem outras situações industriais que justificam o interesse pelo estudo da metanação. Por exemplo, sabe-se que compostos contendo oxigénio são fortes venenos para alguns catalisadores usados na síntese do amoníaco (Fe) e daí a necessidade de remoção dos vestígios de CO e de CO₂ a montante do reactor. Essa remoção é feita por metanação catalisada por Ni (6):



O catalisador de Ni, em condições operacionais, vai perdendo a sua actividade e esta desactivação pode ter causas diferentes e, por isso, características distintas (12, 13). Daí a necessidade de caracterizar detalhadamente os mecanismos que estão na base da referida desactivação, em especial os que estão associados à formação de depósitos de carbono.

Quer a decomposição de CO, quer a de CH₄, são reacções que ocorrem simultaneamente com a metanação. Faz, por isso, sentido estudá-las, nos mesmos sistemas catalíticos e condições operacionais, para se obter uma ideia integrada do processo.

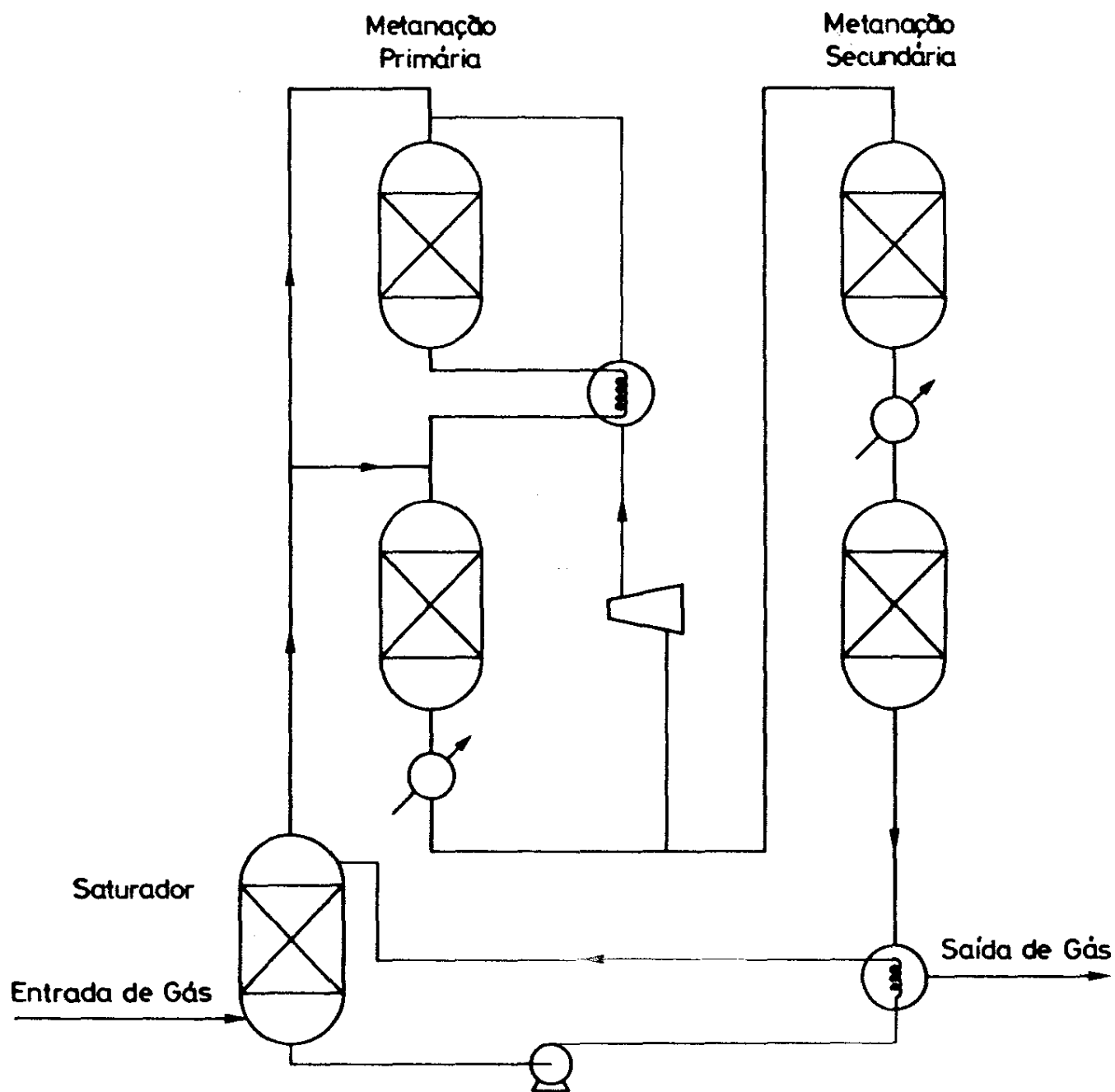


Figura 1.1 - Fluxograma do processo HICOM. Condições operatórias: $P = 3 \times 10^3$ KPa, $523 \text{ K} < T < 723 \text{ K}$ (5).

1.2 DESACTIVAÇÃO DE CATALISADORES

1.2.1 Envenenamento

O envenenamento da fase catalítica consiste na adsorção química e selectiva de determinadas substâncias que, mesmo em concentrações mínimas, podem provocar o total bloqueamento dos centros activos (11). Trata-se, geralmente, de um processo irreversível que leva à substituição do catalisador, dado a sua regeneração ser praticamente impossível. Para além da perda de actividade da superfície catalítica, poderá alterar-se a selectividade da mesma, visto os diferentes passos reacccionais de determinado processo serem distintamente sensíveis ao bloqueamento dos diversos centros activos. Os compostos de enxófre são os venenos mais estudados, pois determinam irreversivelmente o comportamento dos catalisadores usados na metanação, no steam-reforming e na síntese de *Fischer-Tropsch* (8,9).

1.2.2 Alterações estruturais

Outra forma de desactivação é a modificação estrutural do catalisador, que pode ser originada por reacções químicas envolvendo as fases sólidas. São exemplo a segregação e transição de fases, a reacção com a fase fluída e a eventual perda de componente do catalisador. Neste conjunto de alterações estruturais está incluída a sinterização, que consiste na perda de área da superfície activa por aglomeração e crescimento das partículas. É a temperatura a que se encontra o catalisador que determina a possibilidade de ocorrer sinterização. Esta inicia-se entre 1/3 da temperatura de fusão (Temperatura de Hüttig) e 1/2 da temperatura de fusão (Temperatura de Tammann). É um processo de desactivação especialmente importante no caso de catalisadores suportados, nos quais a fase metálica está dispersa no suporte

sob a forma de pequenos cristalites, o que se torna termodinamicamente instável.

O aumento de temperatura acima de um valor crítico aumenta a mobilidade das partículas metálicas, conduzindo à sua aglomeração. Outras alterações estruturais dos catalisadores têm ver com as elevadas pressões a que foram sujeitos aquando de cargas e descargas de leitos fixos e com as especiais condições de atrito no caso de leitos fluidizados. A consequente degradação dos grânulos, caso estes apresentem baixa resistência mecânica, pode levar a um aumento insuportável de perda de carga no reactor ou à perda de material catalítico, no caso de leitos fluidizados (10).

1.2.3 Deposição de carbono (Fouling)

Uma terceira forma de desactivação de catalisadores é genericamente denominada fouling, que descreve a deposição de carbono e materiais inorgânicos sobre a superfície catalítica. Esta deposição bloqueia os centros activos e, acumulando-se nos poros das partículas, conduz a um aumento das limitações difusionais e da resistência à transferência de massa e de calor (7). A acumulação deste tipo de material entre as partículas do catalisador implica ainda o aumento da queda de pressão no leito do reactor e o estabelecimento de caminhos preferenciais, o que, no caso de reacções endotérmicas, levará à formação de zonas ou bandas quentes no reactor (16). Este processo é agravado pelo aumento da resistência à transferência de calor, também consequência do fouling nas paredes internas do reactor. A migração ou arraste dos depósitos para outras peças de equipamento a jusante dos reactores pode diminuir a eficiência daquelas (caso dos permutadores de calor). As superfícies metálicas internas destes equipamentos (reactores, permutadores, tubagem, válvulas, etc.) podem, em determinadas condições de temperatura e pressão, catalisar a deposição de carbono (14, 15).

De uma forma genérica, os depósitos podem ocorrer como consequência da

acção catalítica ou podem ser produto de reacções homogéneas na fase gasosa, com posterior deposição na superfície catalítica. Entre os depósitos de origem catalítica várias formas são possíveis, de cristalinidade e efeitos distintos (17). A formação de depósitos de carbono é extensível a todos os processos de transformação catalítica de hidrocarbonetos. Além da metanação são exemplo o steam-cracking (18) e o steam-reforming (19, 20). Na Tabela 1.1 descrevem-se os principais processos industriais afectados pelo fouling (21). O fouling catalítico será objecto de revisão bibliográfica mais detalhada na secção seguinte.

Os efeitos deste tipo de desactivação a nível de actividade e selectividade dos catalisadores foram analisados por *Satterfield* (22, 23) e por *Thomas e Thomas* (24).

1.2.4 Regeneração de catalisadores depositados

A regeneração dos catalisadores desactivados por deposição de carbono é geralmente possível por gasificação dos depósitos com oxigénio (ar), vapor de água, dióxido de carbono ou hidrogénio. No entanto, nem todos os depósitos são gasificáveis e, por outro lado, a gasificação pode causar sinterização do catalisador devido à elevação da temperatura, que é consequência da forte exotermicidade da reacção entre o carbono e alguns agentes gasificantes. Além disso, se bem que seja possível a regeneração do catalisador em contínuo, muitas vezes ela implica a paragem do reactor, com custos operacionais elevados. Daí a necessidade de optimizar o projecto dos diferentes catalisadores de forma a conseguir-se que estes sejam mais resistentes à deposição de carbono sem que, no entanto, deixem de ser activos nas reacções desejadas.

No caso do Ni, conseguiu-se reduzir a formação de depósitos de carbono relativamente à formação dos produtos desejados por envenenamento parcial da superfície catalítica com enxofre (25, 26, 27), constituindo a base do processo SPARG (Sulphur Passivated Reforming) da *Haldor-Topsøe A/S*. O controlo da desactivação

Tabela 1.1 - Processos industriais afectados por fouling (21).

Processo	Alimentação	Catalisador	Pressão (KPa x 10 ²)	Temperatura (K)
Steam - Reforming	H ₂ O + CH ₄ (ou HC mais pesados)	Ni/Al ₂ O ₃ , MgO + neutralizante	3 - 40	723 - 1273
Reforming	Naftas	Pt/Al ₂ O ₃ ou MoO ₃ /Al ₂ O ₃	10 - 40	723 - 803
Cracking	Óleos pesados	SiO ₂ - Al ₂ O ₃ ou zeólitos	2 - 4	723 - 803
Dehidrogenação	HC leves etilbenzeno	Cr ₃ Ni (PO ₄) ₆ Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	1 - 3	823 - 923
Fischer - Tropach	CO + H ₂	Fe ₂ C/Fe ₃ O ₄ /Fe Co ou Ni	17 - 25	493 - 623
Metanação	CO ou CO ₂ + H ₂	Ni/Al ₂ O ₃	1 - 30	503 - 723
Shift	CO + H ₂ O	Fe ₃ O ₄ - Cr ₂ O ₃	1 - 30	588 - 758

assim obtido é denominado, "controle por ensemble", conceito a ser referido em secções posteriores. Também se pode diminuir a solubilidade do carbono no metal (28) ou diluir o metal activo com outro não activo para a formação de depósitos (29). É nesta perspectiva, aliás, que se desenvolve o presente trabalho, em que se dilui a superfície de Ni com Cu, de forma a obter-se um catalisador intrinsecamente resistente à desactivação por deposição de carbono. O comportamento das ligas metálicas Ni - Cu em condições reaccionais será detalhadamente revisto adiante.

Outra forma de evitar a formação dos depósitos carbonados nos catalisadores de Ni suportados é a actuação directa na cinética e/ou na termodinâmica de todo o processo reaccional (30). Por optimização das condições operacionais é possível promover a selectividade do catalisador em detrimento da formação de depósitos. De igual forma, diminuindo o tamanho das cristalites de Ni dispersas no suporte é possível tornar energeticamente mais difícil a formação de determinados tipos de depósitos (30).

1.3 FORMAÇÃO DE CARBONO FILAMENTAR

1.3.1 Estrutura dos depósitos

Os depósitos de carbono formados em superfícies catalíticas podem apresentar várias formas que são função da temperatura de reacção, do gás reagente (cuja decomposição fornece o carbono) e da própria superfície catalítica. Estas diferentes formas de depósitos apresentam reactividades distintas em relação a gases gasificantes, o que permitiu a diversos investigadores caracterizarem os depósitos por gasificação a temperatura programada (31-34, 200). *McCarty et al.* (33) distinguiram por este processo sete tipos diferentes de depósitos de carbono formados em Ni/Al₂O₃, a partir de C₂H₄ e CO, fazendo-os reagir com H₂ e H₂O, a temperaturas que variavam entre 550K e 1273K. A velocidade de gasificação apresenta diversos máximos a diferentes temperaturas, que

são um parâmetro característico da reactividade do depósito. Definiram-se, assim, sete estruturas diferentes de carbono, que são apresentadas na Tabela.1.2.

Tabela 1.2 - Depósitos de carbono ex - C₂H₄ e ex - CO em Ni/Al₂O₃, caracterizados por TPSR (33).

Depósito	Identificação	Temperatura de reactividade máxima (K)	
		ex - C ₂ H ₄	ex - CO
α'	Carbono adsorvido quimicamente	410 ± 15	380 ± 15
α	Carbono adsorvido quimicamente	480 ± 25	460 ± 20
β	Carbono polimérico	660 ± 30	660 ± 20
γ	Ni ₃ C (carbide)	~ 550	~ 480
δ'	carbono filamental	875 ± 20	850 ± 40
δ	carbono encapsulante	960 ± 15	---
ε	carbono grafitico	1 120 ± 20	---

O carbono dos tipos α' e α é constituído por átomos quimisorvidos muito reactivos para a hidrogenação e funciona como intermediário na metanação e na reacção de *Fischer - Tropsch* (35). O carbono polimérico, β, aparece sob a forma de um filme na superfície dos catalisadores de steam-reforming (36). Estudos de microscopia electrónica permitiram concluir que as formas δ' e δ correspondem ao carbono filamental, respectivamente ao interior e ao exterior dos filamentos. Finalmente, os depósitos do tipo ε são formados a altas temperaturas e apresentam elevado grau de grafitização, sendo difíceis de gasificar.

1.3.2 Modelo clássico da formação filamental

A formação de carbono filamental tem particular interesse (37, 55) pois ocorre a temperaturas que são usuais na conversão industrial de hidrocarbonetos baseada em processos catalíticos. Além disso, o desenvolvimento desta estrutura, que se dá sem que ocorra auto-envenenamento das superfícies catalíticas para mais deposição (o que

conduz à formação de depósitos de grandes dimensões), coloca importantes problemas operacionais. Estes problemas põem-se, não só ao nível dos catalisadores, como das próprias paredes dos reactores (geralmente ligas contendo ferro e níquel) onde também se podem desenvolver filamentos. As consequências, para além da perda de actividade são, assim, a perda de resistência das paredes e o aumento da perda de carga (61).

Não admira, por isso, que ao longo dos anos, o mecanismo da formação de carbono filamentar tenha sido objecto de grande interesse e de alguma controvérsia entre diferentes autores que serão referidos de seguida.

Sousa Lobo et al. (38) e *Baker et al.* (39) sugeriram independentemente um mecanismo de formação de carbono filamentar que engloba os seguintes passos:

- 1) adsorção superficial do reagente que sofre decomposição originando carbono atómico;
- 2) difusão do carbono através da partícula metálica e precipitação em regiões energeticamente favoráveis;
- 3) crescimento do filamento que empurra a partícula metálica, destacando-a da superfície.

A difusão do carbono através do Ni foi considerada o passo limitante da velocidade global da formação dos filamentos, dada a semelhança das energias de activação de ambos os processos ($\approx 140 \text{ KJ. mole}^{-1}$). *Baker* (39) seguiu o processo de formação dos depósitos por microscopia electrónica acoplada a uma câmara de reacção (Controlled Atmosphere Electron Microscopy - CAEM) e verificou que as partículas metálicas na extremidade dos filamentos têm forma de "pera", com a base na direcção do crescimento. Para além disso, através de ensaios de oxidação, verificou que os filamentos apresentam uma zona interior facilmente oxidável e uma camada exterior grafitica, mais resistente à oxidação (as formas δ' e δ acima referidas). Nesse artigo, em que se estudou a decomposição do C_2H_2 , o gradiente de temperaturas que se estabelece

entre a interfase gás-metal (onde ocorre a sua decomposição exotérmica) e a interfase metal-filamento (onde ocorre a precipitação endotérmica do carbono em solução no metal) é considerado a força motriz para a difusão do carbono. O aumento da velocidade de crescimento filamentar que ocorre logo, após um período de indução inicial, deve-se ao aumento da temperatura média que se verifica na partícula, quando esta é arrancada da massa catalítica (para onde escoava o calor liberto na reacção superficial). O aumento de temperatura aumenta a velocidade de difusão e consequentemente a velocidade de crescimento filamentar. O destacamento rápido da partícula metálica no topo do filamento origina a zona central oca do mesmo. A velocidade de deposição de carbono atinge um máximo quando o balanço entre a exotermicidade da reacção e os efeitos de radiação e condução causa um abaixamento da temperatura e reduz a velocidade da reacção, provocando acumulação de carbono na superfície catalítica. Este deixa de difundir tão rapidamente através da partícula e verifica-se a desactivação desta por encapsulamento total da sua superfície. A Figura 1.2 sintetiza o mecanismo proposto.

A migração do carbono por gradiente térmico quando em solução sólida em diferentes metais foi estudada por *Shaw e Oates* (51).

Apesar do apoio de alguns autores (40, 60), o modelo baseado no gradiente térmico foi fortemente contestado (48) visto a formação de carbono filamentar se verificar igualmente em reacções endotérmicas, como seja a decomposição do metano (21). *Rostrup-Nielsen e Trümm* sugerem, então, que a força motriz para a difusão de carbono através da partícula metálica seja o gradiente de concentrações que se estabelece devido à diferença de actividades do carbono na interfase gás-metal e na interfase metal-filamento (41).

1.3.3 Mecanismo baseado em carbites intermediárias

Em 1977, *Manning et alii* estudaram o crescimento do carbono em catalisadores de ferro, concluindo que ele só ocorre quando os potenciais de formação de óxidos e

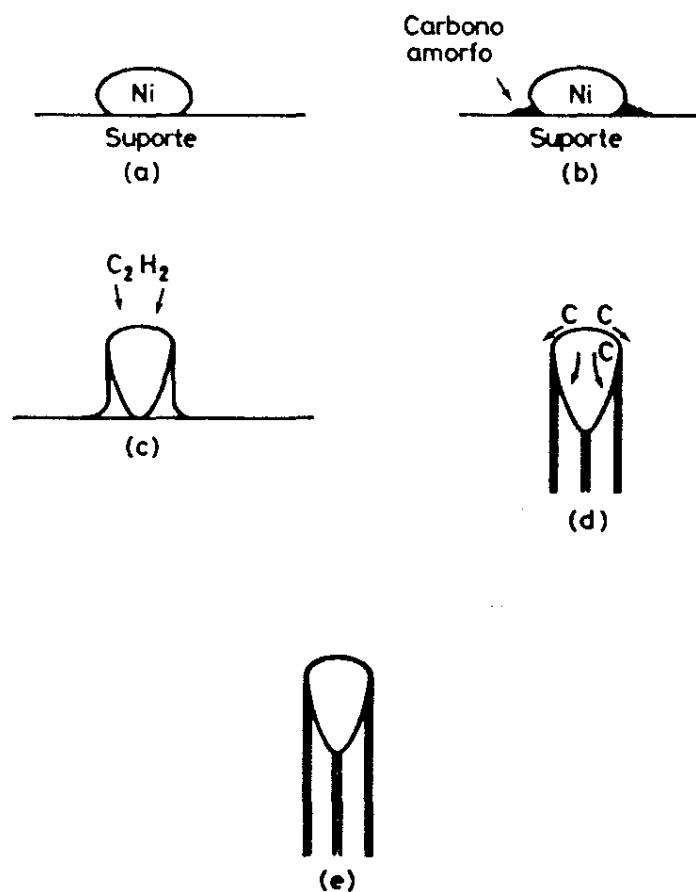


Figura 1.2 - Mecanismo proposto para a formação de filamentos (39).

carbonetos são muito pequenos (42). Posteriormente estenderam este estudo à decomposição de hidrocarbonetos na presença de Ni e admitiram a presença de uma carbide intermediária instável (52, 57) que se decompõe continuamente em carbono e metal (43).

Geus et al. (44 - 46) num extenso estudo sobre a termodinâmica, o mecanismo e a morfologia dos filamentos de carbono em catalisadores de Fe e Ni, retomaram as ideias de Manning et alii, defendendo que a formação de uma carbide mássica metaestável é condição necessária à deposição de carbono filamentar. Segundo estes autores a existência de carbides intermediárias é detectada por hidrogenação a temperatura programada, por análise termomagnética e por microscopia electrónica. A força motriz para o transporte de carbono consistiria, segundo este modelo, no gradiente de concentrações que existe para diferentes carbides não-estequiométricas.

Outros autores como *Lee et al.* (72) sugerem a existência de carbides instáveis intermediárias para explicar a deformação das partículas metálicas durante o crescimento de filamentos.

1.3.4 Reversibilidade do crescimento filamentar

O modelo de *Geus* e de *Manning* dificilmente explicará a reversibilidade que se verifica entre o crescimento e a gasificação dos filamentos de carbono (47) e, sobretudo, o facto da transição do crescimento para a gasificação e da transição inversa ocorrerem para o mesmo valor de actividade de carbono na fase gasosa (49).

Figueiredo et al. (47, 48) estudaram a gasificação dos filamentos de carbono em catalisadores de níquel, com hidrogénio e vapor de água, utilizando termogravimetria e CAEM. Estes autores concluíram que o crescimento filamentar é reversível e que a gasificação se compõe das seguintes etapas:

- 1) adsorção dissociativa do gás reagente na superfície catalítica;
- 2) fornecimento de átomos de carbono provenientes do depósito, que difundem através da partícula catalítica (ou ao longo da sua superfície);
- 3) reacção entre o carbono e o reagente adsorvido

Estudos de microscopia demonstraram que, se se executarem ciclos de deposição-gasificação, durante o crescimento, as partículas metálicas mais pequenas serão as mais rápidas a produzir filamentos (menor percurso difusional). O mesmo acontece na gasificação quando esta é feita com vapor de água, verificando-se o inverso quando o gás é o hidrogénio. Com base nestas observações pode concluir-se que a gasificação com vapor de água tem como passo limitante a difusão de carbono através da partícula, enquanto que no caso do hidrogénio, é a reacção superficial o passo controlador (neste caso, a velocidade de gasificação é proporcional ao quadrado da dimensão característica da partícula).

1.3.5 Novo modelo para a formação e estrutura dos filamentos

Mais recentemente, um novo modelo proposto por *Alstrup* (50) tenta reconciliar os resultados cinéticos com o estudo da interacção entre os átomos de carbono e as diferentes superfícies cristalográficas do níquel. Este trabalho desenvolve uma formulação anterior de *Tibbetts* (53), que propõe uma nova estimativa da energia de formação dos filamentos de carbono, relacionando-a com o desvio da energia de formação dos depósitos em relação à grafite. Sugere que a entalpia de formação do depósito tem duas componentes, a energia superficial, E_s , e a energia elástica, E_e . A energia superficial pode calcular-se a partir de:

$$E_s = \sigma \pi (D_o + D_i) L \quad (1.5)$$

Na expressão anterior σ é a energia superficial específica (o valor máximo calculado para a grafite é 5.5 J.m^{-2}) (194), D_o e D_i são os diâmetros externo e interno do filamento, respectivamente, e L é o comprimento molar:

$$L = \frac{4 Vm}{\pi (D_o^2 - D_i^2)} \quad (1.6)$$

em que V_m é o volume molar para o carbono. Por sua vez, a energia elástica é dada por:

$$E_e = \frac{1}{12} \pi L Y a^2 \ln \left(\frac{D_0}{D_1} \right) \quad (1.7)$$

Na expressão (1.7), Y representa o módulo de *Young* que, para a grafite monocristalina, é 1000 GPa e a , o espaço interplanar da grafite, é 0.35 nm.

A justificação da forma tubular dos filamentos bem como o cálculo dos gradientes térmicos que se desenvolvem no filamento aquando da sua formação, foram apresentados por *Tibbetts* em dois trabalhos essenciais (53, 54). Considera que os filamentos são formados por planos basais grafíticos, curvos e empilhados. Por seu lado, *Boellaard* (46) admite que os filamentos possuem um elevado grau de simetria cilíndrica mas os planos basais grafíticos acumulam-se em geometria cónica, o que aumenta a contribuição da energia de superfície para a energia de formação dos filamentos. Outra contribuição é atribuível à desordem na estrutura do carbono, que constitui com cerca de 15 KJ. mole⁻¹ da energia total.

Bonnetain et al. (56) e *Audier et al.* (63) relacionaram a estrutura do carbono filamentar com a orientação cristalográfica da partícula metálica catalítica. Dois trabalhos importantes de *Schouten et al.* põem em evidência a importância do comportamento das diferentes faces (111), (110) e (100) do cristal de níquel quando em contacto com hidrocarbonetos (58, 59). Estes autores estudaram por espectroscopia de *Auger* (A.E.S.) e por difracção electrónica de baixa energia (L.E.E.D.) a interacção do metano com aquelas faces. *Alstrup* admite que o reagente não é adsorvido nem deposita em (111). Em contrapartida, nas faces (110) e (100) a deposição compete com a difusão de carbono para o interior da partícula. A difusão pode ser descrita como se existisse uma fonte constante de átomos de carbono sob a superfície da partícula, onde se faz a deposição e que pode ser assimilada a uma carbide superficial. A difusão pode reduzir a níveis mínimos a concentração de carbono na face (110) mas na face (100) a concentração mantém-se na razão de 1 átomo de C para 4 átomos Ni superficiais, mesmo a

temperaturas elevadas.

Com base nestas informações, *Alstrup* (50) sugere que a decomposição do metano se dá nas faces (110), (100) e nas imperfeições superficiais, como sejam degraus e arestas. O carbono atómico migra rapidamente para uma zona imediatamente vizinha à superfície, formando uma carbite superficial, fonte de carbono que difunde para toda a partícula. Esta vai saturando e quando a saturação atinge as faces (111) não adjacentes à carbite, verifica-se a reconstrução cristalográfica da partícula, com extensão das faces (111). Começa, então, a segregação das camadas de grafite que formam a estrutura do filamento. A reconstrução cristalográfica é responsável pelo facetamento da partícula metálica e pela consequente forma de "pera" anteriormente referida (39). *Alstrup* mantém o gradiente de concentração entre a carbite superficial e a interfase metal-filamento como força motriz para a difusão (63). No entanto, se houver um mau contacto térmico com a atmosfera reaccional, isto é, havendo fortes limitações à transferência de calor, e no caso de reacções endotérmicas, a difusão de carbono pode ser muito reduzida pelo gradiente térmico que se estabelece (71).

A formação de filamentos noutros metais, como o ferro, foi estudada recentemente por *Sacco* (62), discutindo os diferentes modos de formação de filamentos, com base na intervenção de carbites estáveis, no intervalo de temperaturas de interesse industrial.

1.3.6 Outras aplicações dos modelos estabelecidos

O conhecimento dos mecanismos que estão na base do crescimento do carbono filamentar é de indiscutível importância para a redução desta forma de desactivação catalítica. Por outro lado, tem também considerável interesse para a optimização dos processos de produção de fibras de carbono (64 - 66), assim como para as propriedades das mesmas (67), sendo crescente o interesse na produção catalítica de materiais gráficas de

estrutura bem ordenada e orientada (70). Finalmente, a formação de filamentos ou (e sobretudo) a sua gasificação é comparável à formação de canais, por gasificação, em carbonos activados (68, 69), sendo aplicáveis a estes materiais os modelos anteriormente referidos.

1.4 LIGAS DE COBRE-NÍQUEL

O estabelecimento do mecanismo que está na base de qualquer reacção catalítica passa pela caracterização exacta da fase sólida em condições reaccionais. O conhecimento dessas características é, assim, particularmente importante, em especial quando estão presentes mais que um componente.

Um das formas de otimizar a selectividade de um catalisador, em detrimento das reacções que o desactivam, consiste no controlo da extensão da superfície activa. Este processo foi aplicado por Rostrup-Nielsen, que envenenou com enxofre 70% da superfície de níquel de um catalisador usado em steam-reforming, (27). Verificou-se que o catalisador perde pouca actividade para a reacção principal enquanto que a velocidade do processo competitivo de desactivação (deposição de carbono) é fortemente diminuída.

Pode conseguir-se o mesmo efeito recorrendo a ligas metálicas, como seja Ni-Cu, já que o Cu é praticamente inactivo em relação à deposição de carbono até 1073 K (73) e não adsorve quimicamente o metano (29, 92).

Daí o interesse em estudar o comportamento destas ligas nas reacções de steam-reforming do metano (29) e de metanação.

1.4.1 Segregação superficial

A composição da superfície das ligas de níquel e cobre, sobretudo quando se

apresentam dispersas num suporte, têm sido objecto de alguma controvérsia. De facto, as ligas apresentam uma temperatura crítica entre 438 e 473 K (74) e, em certas condições dependentes da história do catalisador, é evidente uma separação de fases, com um enriquecimento superficial em cobre e a consequente diminuição da sua concentração no interior. Este é o chamado modelo "cereja" (78) , cuja aplicação às ligas suportadas pode estar limitada por balanço mássico, isto é, pela limitação do fornecimento de cobre, Figura 1.3:





<u>Caso</u>	<u>Esquema</u>	<u>Fase</u>	<u>Composição</u>
1		1	$x_2 < Z \leq 1$
2a		2	$x_1 < Z < x_2$
2b		"2"	$x_1 < Z < x_1 + \Delta x$
3		1	$0 \leq Z < x_1$

Figura 1.3 - Modelo "cereja" simples; z é a fracção nominal de Cu, x_2 é a fracção de Cu, na fase rica em Cu (~ 0.8) e x_1 é a fracção de Cu na fase rica em Ni (~ 0.02), (75).

Foi esta a conclusão a que chegaram *Cale et al.* (75) que estudaram com técnicas magnéticas e adsorção H_2 in-situ, ligas Ni-Cu suportadas em sílica. Se bem que seja possível evitar a separação de fases nas ligas massivas por rápido arrefecimento (10^4 °C).

seg⁻¹), o mesmo não se consegue com pequenas cristallites, onde a difusividade atômica é muito maior. Neste caso, existem parâmetros que dificultam a caracterização da superfície das ligas, como sejam a agregação e a distribuição do tamanho das cristallites de Ni e a segregação induzida por adsorção (75).

Detectou-se também, enriquecimento superficial em ligas em pó, com diferentes estruturas cristalográficas, de metais de transição como Ni-Cu, Ni-Fe e Ni-Co (76). A interfase metal-metal no sistema Ni-Cu foi estudada por espectroscopia de perda de energia electrónica de alta resolução (HREELS), detectando-se, à temperatura ambiente, a formação de "ilhas" de Ni na superfície de Cu (111). Com a elevação da temperatura a 475K, o Ni fica significativamente coberto com Cu, configuração termodinamicamente mais favorável. As ligas na forma de filme também apresentam enriquecimento superficial de Cu (80% at.), como foi determinado por medições fotoeléctricas (77).

É possível detectar de uma forma mais consistente, a segregação superficial de Cu por recurso a técnicas de UHV (ultra-high vacuum). *Kuipers et al* (79) usaram espectroscopia electrónica de Auger (AES) de baixa energia (102 - 105 eV) e de alta energia (716 - 920 eV), o que permitiu analisar as duas primeiras camadas electrónicas, Figura 1.4, e as camadas mais profundas, respectivamente.

Webber et al. (80) usaram espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) associada a espectroscopia de Auger e detectaram 85 a 100% at. de Cu nas camadas superficiais de ligas com concentrações nominais de cobre de 5 a 50%. Nas duas camadas atómicas seguintes a concentração de Cu diminui, aumentando em seguida em três ou quatro camadas mais profundas. Finalmente, atinge valores de concentração semelhantes aos nominais. Aqueles autores sugerem um perfil de concentrações arbitrarias para as 9 primeiras camadas atómicas da liga metálica, que se representa na Figura 1.5. Concluíram, ainda, que a segregação é independente da orientação das superfícies e da rugosidade das mesmas.

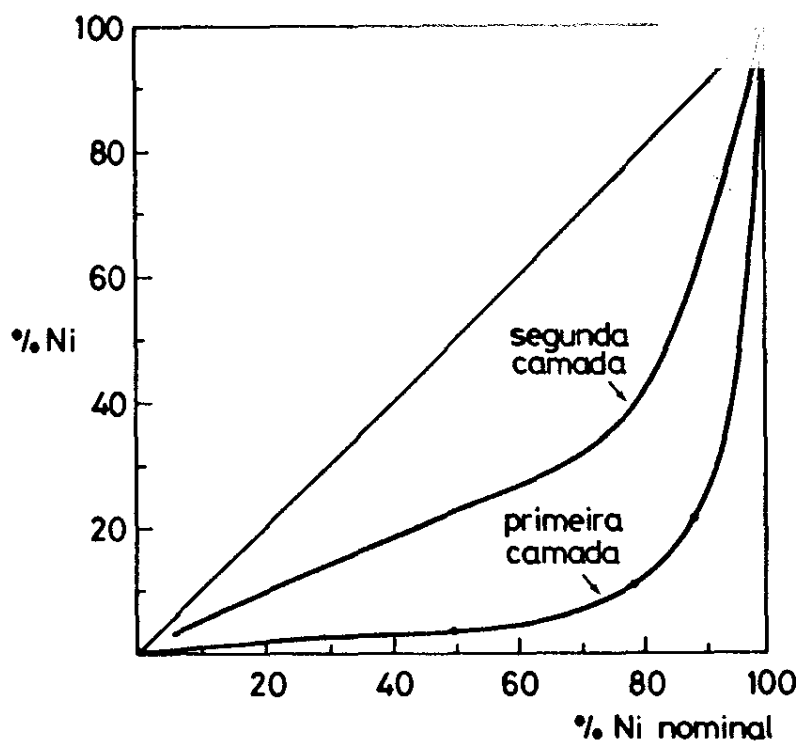


Figura 1.4 - Concentração de Ni na 1ª e 2ª camadas atômicas em função da concentração nominal (79).

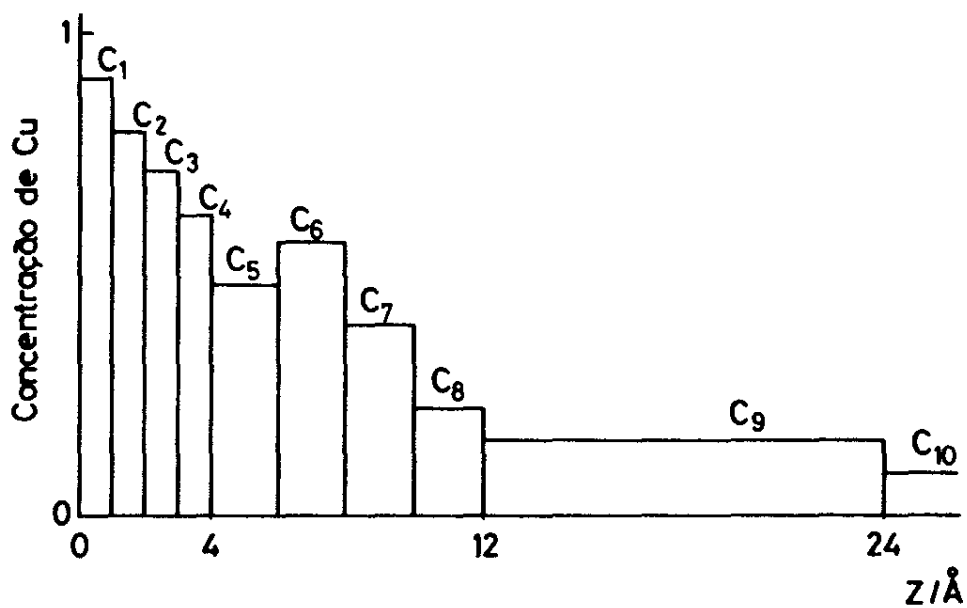


Figura 1.5 - Perfil de composições arbitrário para as nove primeiras camadas da liga Cu-Ni (80).

Outra técnica de alto vácuo, o scattering iónico de baixa energia, demonstrou o enriquecimento superficial de cobre em ligas policristalinas Ni-Cu a 673 e 773 K (81). *Ng et al* (82) usaram AP - FIM (atom-probe computerized energy compensated time-of-flight) e verificaram que uma liga com $3.1\% \pm 0.5\%$ Cu nominal apresenta, a $923\text{K} \pm 20\text{K}$, um enriquecimento superficial correspondente a $17\% \pm 27\%$ de Cu, na face (111), e a $36.6\% \pm 7.5\%$, na face (001).

Apesar da aceitação generalizada da segregação superficial do Cu como consequência da baixa coordenação atômica existente à superfície, *Dalmon* (91) defende a homogeneidade dos catalisadores Ni-Cu, suportados em sílica. Esta hipótese foi apoiada na determinação das características da superfície metálica, de partículas com 6 a 13 nm de dimensão característica, por adsorção dissociativa de H₂ e de CO, que não revelaram diferenças de composição significativas entre o interior e a superfície. O facto da actividade do catalisador de níquel, diluído com cobre, diminuir mais que a concentração nominal do metal activo é, segundo *Dalmon*, consequência somente de efeitos geométricos e não do enriquecimento superficial do metal não activo.

O comportamento da liga suportada foi revisto por *Bernardo et al* (29). Estes autores estudaram estas ligas por quimisorção de hidrogénio, por difracção de raios-X (XRPD) e por espectroscopia fotoelectrónica de raios-X (XPS) e concluíram que os catalisadores cuja concentração de Cu é inferior à de Ni apresentam uma só fase, com evidente enriquecimento da superfície em Cu. Os catalisadores com concentrações de Cu mais elevadas apresentam mais que uma fase metálica. Os resultados "anormais" de *Dalmon* podem ser explicados se se considerar que ele utilizou diferentes temperaturas na redução das suas amostras, a mais elevada das quais poderá ter causado a migração de silício do suporte para a superfície metálica, formando-se uma liga Ni-Si que reduziria a força motriz para a segregação do Cu (29).

1.4.2 Fenómeno de "crossover"

Também controverso é o comportamento das ligas Ni-Cu com elevada concentração de Cu. *Sakurai et al.* (83, 84) defendem a segregação superficial de Ni para concentrações nominais de Cu superiores a 84%. Enquanto que o enriquecimento de Cu se limita às primeiras duas ou três camadas atómicas da liga, o enriquecimento de Ni estende-se por algumas camadas atómicas. Este fenómeno de "crossover" na segregação das ligas Ni-Cu também é defendido por *Cheng* (85). No entanto, este processo é fortemente contestado por *Rehn et al.* (86) que sugerem como explicação para os resultados de *Sakurai*, a contaminação superficial com enxofre ou oxigénio. *Brongersma et al.* (87) admitem que a segregação de Ni possa ser induzida pela fase gasosa. De facto, a fase gasosa pode alterar a dinâmica da segregação superficial, se der origem a adsorbatos cujo valor de adsorção seja bastante distinto nos metais presentes na liga (88, 89, 90).

1.4.3 Efeitos de suporte

A interacção forte metal-suporte (SMSI) foi revista por *Prallaud e Martins* (93), *Turlier et al.* (94) e *Schepers et al.* (95). Estes autores estabeleceram que a redução a temperatura elevada (1180 K) dos catalisadores suportados promove a formação de ligas Ni-Si, que reduzem a capacidade de quimisorção do Ni assim como a sua actividade reaccional. O mesmo se verifica para catalisadores de Rh em SiO₂ e TiO₂.

Os efeitos metal-suporte estão classificados por *Boudart e Djéga-Martadassou* (196).

1.4.4 Efeitos electrónicos

Além da interacção com o suporte, devem-se também considerar outros efeitos,

ditos electrónicos, no comportamento da fase activa. Após o estabelecimento da composição da superfície catalítica em condições reaccionais, há que estudar o comportamento do níquel na liga e em que medida ele é afectado pelos átomos de Cu vizinhos. A estrutura electrónica da liga Ni-Cu está bem caracterizada (96-98), tendo a interacção metal-metal sido estudada por *Robertson et al.* (99) através da redução a temperatura programada de Cu/SiO₂, Ni/SiO₂ e Cu-Ni/SiO₂. *Litvin et al.* (100) usaram a mesma técnica no estudo da influência do Cu no Ni. Estes autores concluíram que, durante a redução, ocorre redistribuição de elementos na superfície, formando-se uma fase Ni-Cu superficial, desde que o Cu esteja presente em quantidades apreciáveis.

Podem estudar-se os efeitos electrónicos através da adsorção-desorção de H₂ e de CO nas ligas. *Chehab et al.* (101) consideraram a adsorção de H₂ na face (111) de ligas ricas em Ni e concluíram que a adsorção de H₂ em conjuntos de átomos (ensembles) de Ni é influenciada pelos átomos vizinhos. *Silverman et al.* (102) estudaram a adsorção competitiva de H₂ e CO em centros activos na face (110) da liga Ni-Cu. *Mathieu et al.* (103) verificaram que um átomo de cobre inibe cerca de nove átomos de Ni, quando a concentração do primeiro é de 5% e inibe 2 átomos de Ni quando essa concentração é superior a 40%. Como se sabe que o monóxido de carbono adsorve na superfície metálica na forma linear e na forma em ponte (valores de adsorção de 108 e 160 KJ . mole⁻¹, respectivamente) e que as duas formas co-existem em proporções que dependem da concentração superficial de Cu (104), pode concluir-se que o complexo superficial é sensível à vizinhança electrónica. As propriedades electrónicas do Ni como adsorvente são alteradas pela vizinhança do Cu (105), para além dos efeitos geométricos na adsorção de CO que resultam da diluição superficial (106). Os mesmos efeitos electrónicos podem ser observados para a adsorção de H₂ por medições magnéticas (107) e por medições volumétricas e calorimétricas (108).

Yu et al. (109), através de espectroscopia de desorção térmica na face (110) de um cristal de Ni-Cu, puderam concluir que a ligação CO-Ni é afectada, quer por efeitos de ensemble, quer por efeitos electrónicos, se bem que os primeiros prevaleçam. A energia

de activação da desorção de H_2 não varia com a composição superficial (como se verifica com o CO), o que leva a desprezar os efeitos electrónicos a favor dos efeitos geométricos.

Os efeitos de ensemble na selectividade e actividade serão considerados na discussão dos modelos cinéticos, em secção posterior.

1.5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DAS FACES CRISTALOGRÁFICAS DE Ni POR TÉCNICAS UHV

O estudo macroscópico do comportamento dos catalisadores sofreu um forte impulso pelo desenvolvimento e aplicação de técnicas de vácuo muito elevado (ultra-high vacuum) (198). Estas técnicas permitem a caracterização das diferentes faces cristalográficas existentes num monocristal, em termos da primeira ou segunda camada atómica ou em termos de zonas mais profundas do cristal. A especificidade das diferentes faces cristalográficas na adsorção de gases e na catálise de reacções é um factor a considerar no estabelecimento de modelos mecanísticos das reacções que nos interessa considerar.

A aplicação destas técnicas de análise superficial levou, por seu lado, à dedução das equações teóricas relativas às reacções superficiais (136 a 138).

1.5.1 Sistemas CO/Ni (111), C_2H_4 /Ni (111), O_2 /Ni (111)

Christmann et al. (110) utilizaram LEED (low energy electron diffraction), AES (Auger electron spectroscopy), EELS (electron energy loss spectroscopy) e desorção flash para caracterizar a quimisorção de monóxido de carbono em Ni (111). A saturação é atingida para $\theta = 0.53$ sendo θ a cobertura, o que corresponde a 10^{15} moléculas cm^{-2} , com uma camada adsorvida densamente compactada. Para $\theta = 0.33$ a energia de adsorção passa de $110.8 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ para $12.5 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. *Netzer et al.* (111) observaram uma

estrutura desordenada para coberturas superficiais baixas, atingindo-se a saturação a 300 K, para $\theta \approx 0.5$. Para $220 \text{ K} < T < 240 \text{ K}$, a estrutura do adsorbato é bem ordenada, com θ_s correspondente à saturação igual a 0.57, o que sugere que CO é adsorvido em múltiplos centros activos coordenados, com o eixo molecular perpendicular à superfície. Para $T < 300 \text{ K}$ o CO também adsorve em centros activos simples. As características cinéticas da quimisorção de Co em Ni (111) foram determinadas por Frotzheim e Köhler (112) que, por recurso a HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy), determinaram os parâmetros cinéticos para $120 \text{ K} < T < 240 \text{ K}$. Estes autores verificaram que para coberturas superficiais menores que 0.4, o equilíbrio adsorção-desorção é essencialmente controlado por forças entre o substrato e o adsorbato enquanto que, para $\theta > 0.4$, adsorbato-adsorbato se tornam predominantes. O factor pré-exponencial é constante até $\theta = 0.3$ e de 0.3 a 0.57 diminui 5 ordens de grandeza. Por outro lado, a energia de activação que permanece constante até $\theta = 0.3$, também diminui entre 0.3 e 0.57 em cerca de 50%. *Beckerle et al.* (113) estudaram, a 8 K, a adsorção de CO e de O₂ na mesma face cristalográfica e concluíram não existir precursor para a adsorção molecular do CO nem para a adsorção dissociativa de O₂, a esta temperatura e para a escala de tempo das suas medições (10 min). Neste trabalho é sugerida uma energia de activação aparente de 0.08 - 1.25 KJ . mole⁻¹ e um factor pré-exponencial de 10² a 10⁶ s⁻¹ para a passagem dum possível precursor ao estado de quimisorção molecular do CO. Anteriormente tinham calculado um tempo de vida do precursor na adsorção molecular do CO de 10⁻⁶ a 10⁻² s⁻¹ (a 300 K). Acima da temperatura ambiente detecta-se a desorção molecular do CO em Ni (111) enquanto que, a cerca de 623 K, se observa a desorção associativa do CO (114). O papel dos precursores no processo de quimisorção nos metais está caracterizado por *Gasser* (197).

Os depósitos de carbono β numa superfície (111) de Ni foram estudados por XPS por *Dost et al.* (115). A semelhança entre a cinética da conversão de carbono β em carbono α e a cinética da hidrogenação do carbono β levou-os a concluir que o passo limitante da hidrogenação de carbono β naquela face (111) é o destacamento de átomos dos

aglomerados de carbono β .

Feng et al. (116, 199) usam o monóxido de carbono para titular os vários centros activos existentes nas faces (111) de Ni cobertas com Cu e caracterizaram a adsorção por HREELS. O CO adsorve linearmente e em ponte nas faces Cu (111) e Ni (111) e em ponte numa superfície de Ni-Cu nova.

Para coberturas de Cu referentes à monocamada, os átomos de Cu apresentam-se em aglomerados e "ilhas" e, para $T > 300$ K, forma-se uma camada mista Cu-Ni. Nesta camada, para concentrações baixas de Ni, o monóxido de carbono adsorve de preferência linearmente no Ni ($T < 400$ K), linearmente no Cu ($T < 150$ K) e em ponte em Cu-Ni ($T < 120$ K).

A auto-hidrogenação de C_2H_4 na face (111) foi estudada por AES e espectroscopia de massa. O etileno decompõe-se em acetileno e hidrogénio até se atingir metade da monocamada. Uma exposição adicional ao hidrocarboneto leva ao deslocamento do hidrogénio adsorvido, que reage então com outra molécula de etileno hidrogenando-a. Este modelo foi estabelecido para temperaturas até 373 K (117).

As faces (111) e (100) do Ni foram estudadas comparativamente por AES e LEED na reacção de decomposição de CO e na segregação do carbono resultante (118). Na face (100), para $T > 630$ K, forma-se uma superfície híbrida de camadas de carbite e grafite, o que não acontece em (111). A temperatura de crescimento da grafite é igual para (100) e (111), entre 630 K e 640 K, mas a carbite superficial decompõe-se a 660 K em (111) enquanto se mantém estável até 750 K em (100). A camada de grafite obtida em (111) dissolve-se no interior do Ni, produzindo uma carbite superficial para temperaturas superiores a 870 K. O mesmo estudo comparativo foi feito por adsorção de CO e O_2 a temperaturas perto dos 6 K por *Shayegan et al.* (119). Os autores concluíram que existem percursos de adsorção para O/Ni (111), O/Ni (100) e CO/Ni (111) que rapidamente se convertem nas fases químicas adsorvidas. Não foi detectado qualquer precursor de adsorção para CO/Ni (100), talvez devido a uma fraca estabilização a 6 K.

Etzenberg Blakely (139) verificaram, por abaixamento de temperatura, uma segregação abrupta de uma monocamada de grafite em superfícies vizinhas de (111) e nos planos (311) e (110) de ligas diluídas Ni-C. A formação dessa monocamada ocorre 10% a 12% acima da temperatura de precipitação. Verificaram, também, que ocorre reconstrução cristalográfica do Ni, com produção de facetas (111) e (110) ao longo de $[\bar{1}\bar{1}0]$ ou (111) e (311) ao longo de $[\bar{0}\bar{1}\bar{1}]$.

1.5.2 Sistemas CO/Ni(100) e CH₄/Ni(100)

Ketm et al. (121) estudaram a adsorção e decomposição de CO em Ni (100) por AES e por elipsometria, tendo verificado que o CO adsorvido se decompõe em C adsorvido e CO₂ gasoso, ao ser bombardeado com electrões de elevada energia (2500 eV). A oxidação da carbite superficial tem uma energia de activação aparente de 55.6 KJ . mole⁻¹ e a ordem de reacção em relação ao oxigénio é 0.5. Este trabalho foi realizado a temperaturas entre 473 K e 673 K e as pressões de O₂ variaram entre 5 x 10⁻⁹ Torr e 8 x 10⁻⁷ Torr.

A existência de precursores na adsorção de CO em Ni (100) foi discutida por *D'Evelyn et al.* (123) e *Yates e Goodman* (124) avaliaram as interacções adsorbato-adsorbato neste mesmo sistema.

A acumulação de carbono e oxigénio atómicos por dissociação de monóxido de carbono na face (100) do Ni foi estudada por AES, entre 453 K e 573 K (122). Estabeleceu-se um mecanismo que engloba a dissociação de CO, a redução de CO com o oxigénio superficial e a recombinação de C e O.

Tracy (125) defende que o calor de adsorção de CO em Ni (100) não varia até uma cobertura de 0.61 MC e regista a formação de três estruturas diferentes do adsorbato em função da cobertura da superfície cristalográfica e da temperatura. Para coberturas inferiores a 0.5 MC existem, segundo aquele autor, interacções atractivas CO-CO.

Shen et al. (126) e *Gland et al.* (127) relatam deslocamento de CO adsorvido induzido por hidrogénio mais fracamente adsorvido. Isto é surpreendente considerando que o calor de adsorção do CO é $125.5 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ e o de adsorção do H_2 é $96.1 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. Aqueles autores utilizaram desorção a temperatura programada e AES e determinaram que pressões de H_2 , entre 10^{-3} e 10^{-4} Torr, deslocam o CO quimisorvido em alguns minutos ($290 \text{ K} < T < 330 \text{ K}$), que a velocidade de deslocamento depende positivamente da cobertura superficial de CO e que a ordem de reacção do hidrogénio é cerca de 0.5. Para justificar o deslocamento do CO adsorvido sugere-se que a diminuição parcial do calor de adsorção do CO ou a transferência directa de energia no processo de deslocamento. *Peebles et al.* (128) estudaram as alterações estruturais, termicamente induzidas, verificadas nos adsorbatos de H e CO na face (100). Em 1970, *Klier et al.* (129) já tinham feito a comparação da adsorção de CO nas faces (100) e (110) por técnicas de radiomarcadores e sugerido a adsorção de CO como medida de limpeza (ou de não-contaminação) das superfícies de Ni.

Chorkendorff et al. (134) estudaram a interacção de CH_4 com Ni (100). Para pressões de CH_4 de 1 Torr e temperaturas entre 400 e 550 K, defendem um modelo baseado na colisão directa da molécula de metano com um centro activo livre, com os centros activos mais próximos também disponíveis, ficando a molécula adsorvida imóvel no ponto de adsorção. O efeito de O_2 pré-adsorvido na adsorção dissociativa do metano na mesma face cristalina foi considerada por *Alstrup et al.* (135), a temperaturas entre 450 K e 600 K. O oxigénio diminui a probabilidade de adsorção do metano, por simples bloqueamento dos centros activos. Cada um dos átomos de C adsorvido, assim como cada átomo de O, bloqueia cinco centros activos. A cobertura de oxigénio permanece constante para $T < 500 \text{ K}$ e diminui a temperaturas mais elevadas por reacção com o carbono atómico adsorvido ou por migração para o interior do cristal.

1.5.3 Sistemas CO/Ni (110), H₂/Ni (110), CO₂/Ni (110)

À temperatura ambiente, *Madden et al.* (120) detectaram por LEED a existência de duas estruturas ordenadas de CO adsorvido, para coberturas superiores a 0.7 da monocamada. O calor de adsorção determinado para aquelas formas adsorvidas é 104.5 KJ . mole⁻¹. O calor de adsorção determinado para aquelas formas adsorvidas é 104.5 KJ . mole⁻¹. O calor de adsorção passa a 125.4 KJ . mole⁻¹ quando a cobertura superficial é inferior a 0.7 da monocamada.

Também *Taylor e Estrup* (130) estudaram este sistema por AES e medições da função trabalho e chegaram a conclusões semelhantes. O CO adsorve linearmente e em ponte na face (110) do Ni. A temperaturas baixas, a saturação superficial é próxima da monocamada (1.1×10^{15} moléculas . cm⁻²). A coadsorção de H₂ e de CO nas faces (110) foi avaliada por *Bauhofer et al.* (131) que também verificaram a existência de efeitos adsorbato-adsorbato, visto a desorção térmica do hidrogénio ser fortemente afectada pela presença de CO e pela sequência do processo de adsorção.

Os efeitos da geometria superficial e da formação de ilhas nas superfícies (110) de Ni, promovidas com K, na adsorção de CO foram analisados por *Whitman e Ho* (132). Coexistem na superfície duas espécies distintas de CO adsorvido, uma fortemente perturbada pela presença de K, com temperatura de desorção muito elevada e uma fracamente perturbada, semelhante à existência em superfícies não promovidas. Estas observações sugerem estruturas superficiais ordenadas, de estequiometria fixa K-CO.

Linder et al. (133) estudaram a adsorção e reactividade de CO₂ na face Ni (110) detectando duas formas de moléculas adsorvidas. Uma configuração é linear, a 135 K, e, perto dos 220 K, observa-se uma outra espécie, precedente da dissociação em CO e O. A pré-adsorção de O₂ estabiliza a forma linear de CO₂ adsorvido, até 170 K.

1.6 DECOMPOSIÇÃO DO CO - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS

1.6.1 Formação de depósitos de carbono noutros sistemas reaccionais

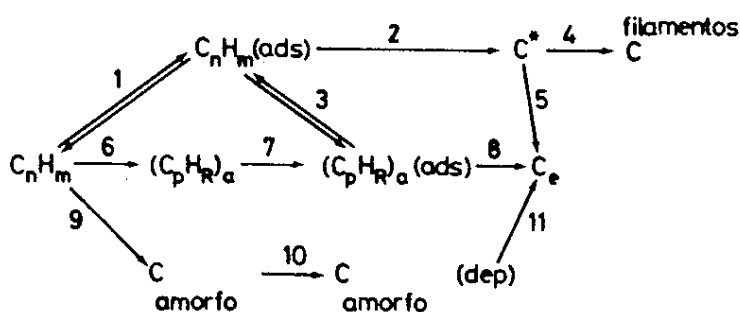
Nesta secção é feita a revisão bibliográfica referente ao estudo da cinética da reacção de deposição de carbono. A velocidade de formação de carbono em superfícies metálicas por decomposição de hidrocarbonetos, foi extensamente analisada no estabelecimento de mecanismos descritivos de reacções mais complexas e que ocorrem vulgarmente na indústria petroquímica.

Bernardo e Lobo estudaram a formação de carbono em folhas de níquel, por decomposição de acetileno, entre 673 K e 873 K, num sistema descontínuo, a pressões inferiores à atmosférica (140). A curva de velocidade de reacção em função da conversão apresenta dois máximos: o primeiro é consequência do balanço entre a nucleação dos depósitos e o efeito de auto-envenenamento (que, se se tornar predominantemente, pode impedir o estabelecimento de um estado estacionário de crescimento do depósito de carbono); o segundo máximo é explicado em termos de efeito auto-catalítico do hidrogénio. Aqueles autores referem-se a duas zonas cinéticas. Para $T < 748$ K a reacção global é controlada pela velocidade de difusão do carbono através do níquel e para temperaturas mais elevadas o passo mais lento do processo global é a reacção superficial de decomposição. Os valores negativos da energia de activação aparente determinados para este regime são justificados pelas grandezas relativas da verdadeira energia de activação e pelos calores de adsorção dos reagentes (141).

O efeito do hidrogénio na formação dos depósitos parece depender do facto do metal estar ou não suportado (142). De facto, o início do crescimento dos filamentos de carbono depende do destacamento das partículas metálicas que é consequência da nucleação preferencial do carbono nos limites de grão. Este processo é favorecido pelo hidrogénio, especialmente quando o catalisador é uma folha metálica. Nos catalisadores

suportados as cristalites já se encontram distribuídas pela superfície e o destacamento das mesmas já não é tão sensível ao efeito do hidrogénio.

La Cava et al. (73) esquematizaram as formas possíveis de deposição de carbono em superfícies metálicas, o que se sintetiza na Figura 16.



C^* - carbono adsorvido; C_e - carbono encapsulante

Figura 1.6 - Vias alternativas de formação de carbono em superfícies metálicas. 1) adsorção reversível do hidrocarboneto; 2) reacções superficiais de desidrogenação; 3) hidrocracking de aromáticos polinucleares; 4) crescimento filamentar; 5) formação de carbono encapsulante; 6) e 7) conversão na fase gasosa de aromáticos polinucleares, irreversivelmente adsorvidos; 8) rearranjo superficial; 9) e 10) formação de carbono amorfo na fase gasosa, depositado fisicamente na superfície; 11) dissolução e reprecipitação (73).

Yang e Yang (143) estudaram a deposição de carbono a partir de benzeno em folhas de ferro, ferro em pó e carbite de ferro em pó, no intervalo de temperaturas de 823 K a 973 K, com H_2 na mistura reagente, tendo detectado carbono amorfo, grafitico e carbítico (Fe_3C). O hidrogénio tem um efeito acelerador do processo de deposição sobre a

carbide em pó, garantindo a manutenção de centros activos disponíveis para a deposição. A temperaturas baixas ou em superfícies pouco activas, o hidrogénio tem um efeito retardante sobre a velocidade de deposição, provavelmente devido à elevada velocidade de metanação do carbono depositado.

1.6.2 Formação de depósitos de carbono a partir de CO

Tøttrup (144) estudou a decomposição de monóxido de carbono, à pressão atmosférica e a temperaturas entre 553 K e 673 K, num catalisador de Ni suportado em $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugerindo a seguinte sequência reaccional:



Nas expressões (1.8) a (1.11) * representa um centro superficial disponível.

A partir desta sequência reaccional, *Tøttrup* propõe uma equação cinética descritiva do processo, que considera a dissociação superficial do CO (1.9) como passo limitante da velocidade global.

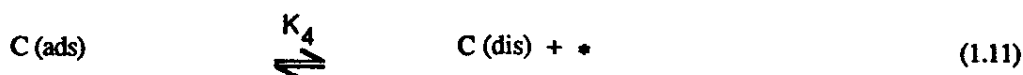
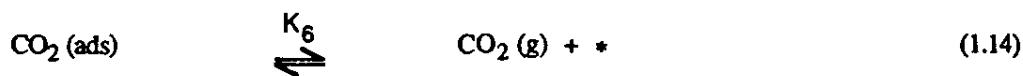
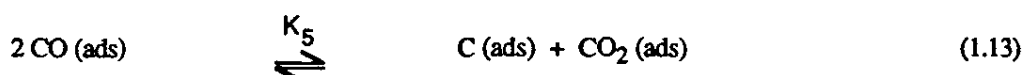
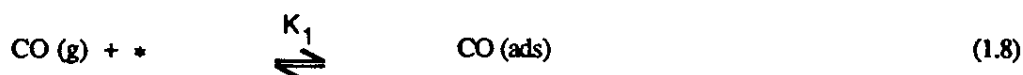
$$r = k \frac{P_{\text{CO}}}{[1 + K_A P_{\text{CO}} + K_B (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})]^2} \quad (1.12)$$

A dedução da equação (1.12) pressupõe que a dissolução/difusão do carbono adsorvido é muito rápida e que a pressão parcial do CO, P_{CO} , é muito superior à de CO_2 .

P_{CO_2} .

O valor da energia de activação aparente, determinado nos longos períodos de velocidade de deposição quase-constante é de $137 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. Por outro lado, a adição de hidrogénio à mistura reagente tem um efeito retardante na velocidade de formação de depósito, o que levou Tøttrup a concluir que a reacção do hidrogénio adsorvido com o monóxido de carbono adsorvido compete com a decomposição superficial do CO.

Sakat *et al.* (145) estudaram por termogravimetria a redução de NiO com monóxido de carbono, no intervalo de temperaturas entre 773 K e 1023 K e à pressão atmosférica. Determinaram valores de $59.3 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ e $61.7 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ para a energia de activação da reacção de decomposição e para o calor de adsorção do CO, respectivamente. A hipótese da intervenção de uma carbite intermediária na decomposição do CO foi excluída, visto a carbite de Ni ser instável acima de 673 K. O mecanismo descritivo da reacção baseia-se nas seguintes etapas:



A partir deste mecanismo deduzem-se expressões que permitem calcular a variação no tempo da concentração das espécies adsorvidas no níquel e do peso da amostra, considerando que a reacção descrita por (1.13) é a mais lenta do processo e que a dissolução/difusão do carbono no níquel é muito rápida.

Foi observado um máximo da velocidade de deposição de carbono a 737 K, o que foi atribuído ao facto da quantidade de CO adsorvido diminuir com a temperatura, pelo

menos entre 773 K e 973 K, apesar da quantidade de carbono depositado aumentar no mesmo intervalo de temperaturas.

Em 1983, *Roset et al.* (146) sugeriram um modelo descritivo da cinética da decomposição de CO, passo fundamental na reação de metanação, com base no estudo do comportamento catalítico da face (110), por espectroscopia de *Auger in situ*. Estes autores trabalharam a temperaturas entre 473 K 623 K e a pressões parciais de CO entre 1.33×10^{-4} e 4.000×10^{-3} Pa e defendem a existência de uma carbide superficial intermediária, discutindo três modelos alternativos para a decomposição do CO, que se apresentam na **Figura 1.7:**

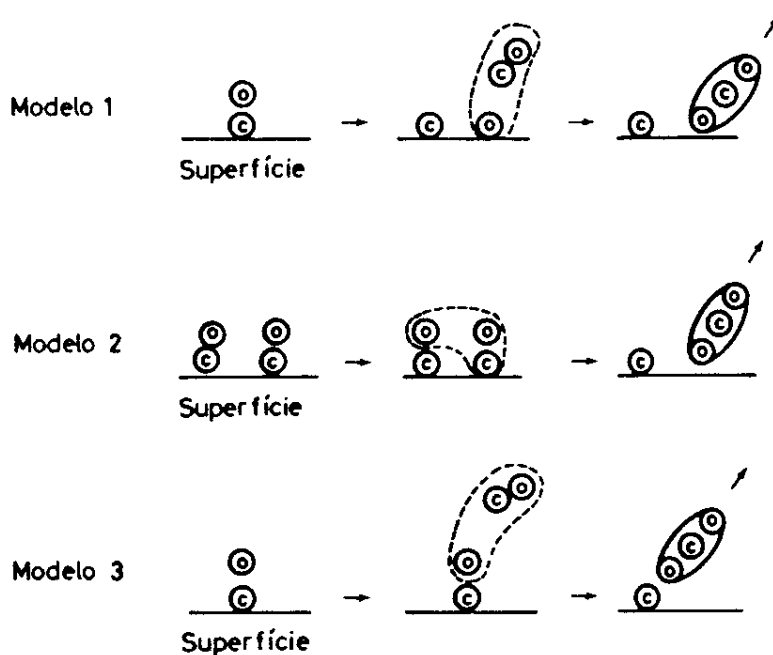


Figura 1.7 - Representação esquemática de três possíveis modelos descritivos da dissociação de CO (146).

Em todos os modelos, a adsorção superficial da molécula de CO é o passo inicial. Para o primeiro, a molécula adsorvida dissocia-se e o oxigênio adsorvido é reduzido por outra molécula de CO, produzindo CO₂ gasoso. No segundo, duas moléculas de CO adsorvido reagem dando origem a uma molécula de CO₂, que desorve para a fase gasosa, e a um átomo de carbono que permanece na superfície. No terceiro modelo, a molécula de

CO adsorvida não chega a dissociar-se mas reage directamente com outra molécula de CO na fase gasosa, dando origem a um átomo de carbono e a uma molécula de CO₂ gasosa. O modelo 1 é o que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos por aqueles autores. As equações químicas descritivas do modelo são:



e quer (1.9), quer (1.25) são consideradas reacções muito rápidas. A energia de activação do processo reaccional determinada por *Roset et al.* é 96 KJ . mole⁻¹. A defesa deste modelo foi reforçada, em 1989, por *Astaldi et al.* (122) que determinaram os factores pré-exponenciais e as energias de activação para a dissociação superficial do CO, para a redução do oxigénio superficial e para a recombinação superficial de O e de C atómicos. São os seguintes, os valores determinados para as energias de activação:

$$E_{\text{diss}} = 97.8 \text{ KJ . mole}^{-1} \quad (1.26)$$

$$E_{\text{red}} = 124.6 \text{ KJ . mole}^{-1} \quad (1.27)$$

$$E_{\text{rec}} = 178.5 \text{ KJ . mole}^{-1} \quad (1.28)$$

É, no entanto, de sublinhar que as conclusões obtidas por *Roset et al.* (146) e por *Astaldi et al.* (122) são limitadas às muito baixas pressões de CO, bem distintas das pressões vulgares nos processos industriais.

Calo e Perkins (147) descrevem o estado estacionário da reacção de *Boudouard* como sendo dependente da temperatura, pressões parciais de CO e CO₂ e da heterogeneidade da superfície (modelo da superfície heterogénea, HSM). Para pressões parciais de CO₂ baixas, a reacção é de primeira ordem e passa para ordem 1/2 e mesmo

zero com o aumento de P_{CO_2} .

Kuyppers et al. (148) estudaram por métodos magnéticos a decomposição do monóxido de carbono em níquel suportado em sílica a 548 K. Defendem que o processo ocorre segundo um mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*, sendo a reacção do oxigénio adsorvido com CO adsorvido o passo limitante. Estes autores referem também a ocorrência nesta reacção de uma carbite de níquel massiva, em contraste com a carbite superficial que se forma pela decomposição do metano. A diferença de comportamentos dever-se-ia à presença de oxigénio na reacção de *Boudouard*, que penetra através da camada superficial, provocando a reconstrução da superfície. Assim, os átomos de carbono podem mais facilmente migrar para o interior da partícula de Ni, dando origem aquela carbite.

Blackmond e Ko (149) compararam os parâmetros cinéticos referentes à quimisorção do monóxido de carbono em níquel suportado em SiO_2 , Nb_2O_5 e $Nb_2O_5 - SiO_2$. Desta comparação pode concluir-se que as dependências da velocidade de adsorção de CO na pressão parcial, na temperatura e no tempo permitido à estabilização são sensíveis à natureza do suporte. Por outro lado, quer a estrutura superficial, quer o tamanho das cristalites influenciam a natureza e a estequiometria da adsorção de CO em Ni/ SiO_2 . Assim, a diminuição do tamanho das cristalites e o aumento da rugosidade da superfície aumentam a adsorção múltipla de CO em átomos de Ni superficiais.

Audier, Coulon e Bonnetain publicaram diversos estudos sobre a decomposição do monóxido de carbono em ligas de ferro e cobalto (150 - 152). Nestes trabalhos verifica-se que a estabilidade termodinâmica do metal é essencial para evitar a formação de óxidos e carbites, reacções que competem com a formação de carbono por decomposição de CO. Promovendo a liga de Fe com Co aumenta a estabilidade do metal catalítico, que atinge um máximo para 50% Fe - 50% Co. Para esta concentração não se detecta a formação de óxidos ou carbites, em condições de temperatura e pressões parciais que conduziriam à formação desses compostos na superfície monometálica

(150). Também se verifica que a actividade catalítica das ligas, para a decomposição do CO, é superior à actividade do metal puro (numa mistura com 75% CO e 25% CO₂, a 873 K). Afirmam estes autores que, ao contrário dos metais puros, as ligas não modificam a sua estrutura por deposição de carbono (151). Na ausência de estabilidade da fase metálica, a formação de óxidos ou carbides leva ao envenenamento da superfície catalítica. A dependência da velocidade de crescimento de carbono na actividade do carbono na fase gasosa e na temperatura indicia um mecanismo controlado pela difusão de carbono no fragmento metálico, com um gradiente de concentrações como força motriz (152).

Noutro trabalho mais recente (63), *Audier e Coulon* comparam a formação de carbono filamentar ex-CO (reacção exotérmica) e ex-CH₄ (reacção endotérmica) e demonstram que, perto do equilíbrio termodinâmico e entre 773 K e 923 K, a velocidade de deposição de carbono depende do seu potencial químico na fase gasosa, independentemente da natureza do gás. O passo limitante da velocidade global é a difusão do carbono no interior da partícula catalítica (compósito de carbono e liga Fe-Ni), conduzida pelo gradiente de actividades do carbono nas interfaces metal-gás e metal-carbono.

A adsorção-desorção de monóxido de carbono em filmes de níquel e de níquel-cobre foi comparada, a 295 K, por *Harberts et al.* (153). A composição da superfície de Ni diluído com Cu determinada por titulação com H₂, é quantitativamente diferente da obtida por titulação com CO. Como já foi referido em secção anterior, as ligas Ni-Cu têm a superfície enriquecida em Cu, mas nas subcamadas superficiais, a concentração de Ni atinge os valores nominais. A adsorção corrosiva do monóxido de carbono torna acessíveis átomos de Ni das subcamadas superficiais e conseqüentemente a adsorção de CO varia linearmente (de uma forma aproximada) com a concentração nominal de Ni e não com a concentração superficial daquele elemento. A variação da concentração superficial de uma liga induzida pela fase gasosa, torna mais difícil a determinação dos efeitos de ensemble na cinética das diferentes reacções. Este assunto será tratado na secção seguinte.

1.6.3 Efeitos de ensemble

A sensibilidade da deposição de carbono em catalisadores de níquel à diluição da superfície com cobre já foi referida em 1974 por *Nishtyama e Tamai* (154), relativamente à decomposição do benzeno. De facto, a actividade de uma superfície catalítica é função do número de átomos vizinhos do metal catalítico necessários à ocorrência de uma dada reacção. Quanto maior for o tamanho desse grupo de átomos vizinhos (ensemble), maior é a sensibilidade da reacção à diluição da superfície com um elemento inactivo. Se o ensemble se reduzir a um só átomo superficial, então a actividade diminui linearmente com a diluição do metal activo. Quando a redução da actividade se deve somente à dificuldade crescente de se encontrar um ensemble com o tamanho mínimo necessário à reacção, então diz-se que os efeitos da diluição são geométricos ou de ensemble. Quando a presença de um átomo inactivo na superfície catalítica diminui a actividade do átomo activo vizinho, então os efeitos dizem-se electrónicos ou de ligante. A discussão destes dois efeitos foi feita por *Toolenar e Ponec* (181) e por *Palazov et al.* (182) relativamente à interacção das moléculas de CO e de hidrocarbonetos com as superfícies de ligas Ni-Cu, Pd-Ag ou Pd-Au e Pt-Pd.

A diferença de sensibilidade de reacções concorrentes à diluição superficial pode determinar a selectividade de um processo e daí ser possível optimizar um sistema reactivo por "controlo de ensemble", ou seja, por diluição superficial do elemento catalítico. Desta forma, pode reduzir-se a actividade do mesmo para uma reacção indesejada sem a reduzir proporcionalmente para a reacção principal. O "controlo de ensemble" também pode ser obtido por envenenamento parcial do elemento activo (27).

Modelos estatísticos para o "controlo de ensemble" por formação de ligas ou envenenamento, foram apresentados por *Andersen et al.* (156, 157). *Martin* (158) fez um tratamento quantitativo do "controlo de ensemble" em termos de tamanho característico para diferentes reacções.

Barneveld e Ponec (159) e *Khanra e Modak* (162) estudaram a influência dos efeitos geométricos na selectividade na síntese de *Fischer-Tropsch*. Os mesmos efeitos foram referidos por *Cale* em relação à hidrogenólise do ciclopropano e por *Zelger et al.* (161) relativamente à hidrogenação do etileno. O efeito de ensemble também justifica a maior sensibilidade da deposição de carbono ex-CH₄ em relação à reformação por vapor do metano em catalisadores de Ni-Cu suportados em SiO₂, sistema extensivamente estudado por *Bernardo et al.* (29). Neste trabalho foram analisados a estabilidade das ligas metálicas, os desvios em relação á grafite da energia de formação de depósitos de carbono no equilíbrio, as estruturas de carbono formadas em superfícies com diferentes concentrações e estabeleceu-se a lei cinética para a decomposição do metano, adaptada de uma derivação anterior de *Grabke* (170).

Ponec (155) fez a revisão bibliográfica do comportamento das ligas Ni-Cu e das suas propriedades físicas e catalíticas. Estabeleceu que ligas com composições nominais de Ni entre 20% e 90% apresentam uma composição superficial em Ni de 10% ± 6%. Para as reacções que podem ser catalisadas por um só átomo de Ni, a actividade catalítica não deve diminuir mais que uma ordem de grandeza com a diluição do Ni com Cu. Estas reacções foram classificadas como do tipo ou grupo I. São exemplo todas as reacções que envolvem quebra de ligações C-H, O-H e N-H. Consideram-se reacções do grupo II todas as que envolvem ligações C-C, C-N, C-O e cuja velocidade diminui 15 a 20 vezes (ou algumas ordens de grandeza) com a diluição superficial. Algumas reacções do grupo I apresentam mesmo um aumento de velocidade com a diluição de Ni, o que é explicado pela diminuição de actividade de reacções laterais cujos produtos bloqueiam a superfície. Com a adição de Cu, este efeito de auto-envenenamento é reduzido e a velocidade da reacção principal aumenta.

A diferença entre as reacções do grupo I e as do grupo II resulta destas últimas necessitarem de vários átomos ou grupos de átomos para estabelecerem ligações com a superfície. As reacções do grupo II parecem sensíveis à estrutura do catalisador, isto é, a

actividade e selectividade dependem do tamanho das cristalites e das propriedades estruturais do catalisador. A classificação de *Ponec* é esquematizada na Figura 1.8.

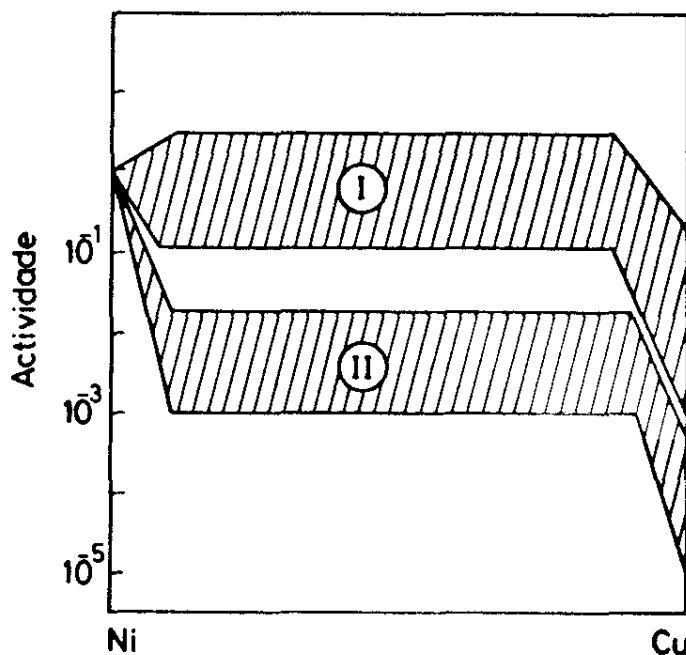


Figura 1.8 - Actividade catalítica de ligas Ni-Cu em função da sua composição nominal.

1.7 GASIFICAÇÃO DE DEPÓSITOS - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS

O conhecimento da cinética de gasificação dos depósitos catalíticos de carbono tem um interesse especial para a regeneração de catalisadores coqueificados, visto esse processo ser realizado por interacção dos depósitos com oxigénio (ar), vapor de água, hidrogénio ou dióxido de carbono (167, 168).

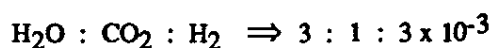
Flguetredo e Trimm (48) caracterizaram a cinética da gasificação com hidrogénio e vapor de água, de depósitos de carbono em folhas de níquel e em níquel suportado, no intervalo de temperaturas entre 820 K e 1020 K. A difusão do carbono

através do níquel controla o processo de gasificação com vapor. A energia de activação é $134 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ nas folhas e $75 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ no níquel suportado. A gasificação com hidrogénio é limitada pela velocidade da reacção superficial e a energia de activação é igual para as folhas e para o Ni suportado ($134 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$). A reacção é de ordem zero em relação à gasificação com o vapor de água e de segunda ordem com o hidrogénio.

Nishiyama e Tamai (163) depositaram carbono ex-benzeno em folhas de Ni, de 793 K até 1003 K, e gasificaram os depósitos com hidrogénio. Os depósitos são muito activos para a hidrogenação devido às partículas catalíticas dispersas no seu interior, atingindo-se a velocidade máxima a 943 K. A diminuição da velocidade a temperaturas superiores a 943 K deve-se à aproximação do equilíbrio entre carbono, hidrogénio e metano.

A temperaturas inferiores distinguem-se duas zonas cinéticas: a primeira, a temperaturas mais baixas, é controlada pela reacção superficial, com uma energia de activação aparente de $263 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. A temperaturas intermédias a velocidade é limitada pela difusão do carbono através do Ni, com E aparente entre $145 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ e $161 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Bernardo e Trimm (164) analisaram a cinética de gasificação com vapor de água, dióxido de carbono e hidrogénio, de depósitos de carbono formados em folhas de Ni e em Ni/Al₂O₃, entre 723 K e 1123 K. O vapor de água é o agente gasificante mais activo, seguido do CO₂. A 1073 K a proporção entre actividades é a seguinte:



Para temperaturas baixas o regime é reaccional, mas o processo passa a ser limitado pela transferência de massa para temperaturas mais elevadas, no caso do gasificante ser vapor de água ou dióxido de carbono. Acima de 923 K, a gasificação com hidrogénio é limitada pela aproximação ao equilíbrio.

Audier, Coulon e Bonnetain (165) estudaram a hidrogenação do carbono

depositado sobre Ni em pó a partir de CO e CH₄ e verificaram que os depósitos são muito reactivos entre 623 K e 873 K, em condições não-favoráveis à formação de carbites. No caso dos depósitos serem acumulados em condições favoráveis à formação de carbite, a decomposição térmica desta inibe a hidrogenação.

A gasificação por H₂ e misturas H₂ - H₂O de depósitos de carbono formados em ligas Ni-Cu suportadas, a partir de metano foi estudada por *Tavares et al.* (166). Os autores verificaram a existência de efeitos de ensemble na gasificação tal como tinha sido detectado para a deposição.

1.8 METANAÇÃO EM NÍQUEL E EM LIGAS NÍQUEL-COBRE - CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS

Em 1976, *Araki e Ponec* estudam a metanação do CO e do CO₂, assim como a decomposição do CO e a hidrogenação dos depósitos formados em filmes de Ni e de Ni-Cu (171). A temperatura a que foi feito este estudo varia entre 523 K e 623 K. Foram identificados dois passos reaccionais: a dissociação do monóxido de carbono e a gasificação do carbono depositado com o hidrogénio adsorvido. Sendo o ensemble necessário à dissociação do CO composto de vários átomos, a velocidade de metanação é fortemente reduzida pela diluição superficial do Ni com Cu.

Em 1977 foi apresentado um estudo teórico sobre a metanação de CO em superfícies de Ni (172), que sugere a formação de radicais Ni-CHO, quimisorvidos e favoráveis a reacções em cadeia. Estes autores avançam que o carbono adsorvido, cataliticamente activo, é diatómico e não monoatómico.

Luyten et al. (173) comparam a hidrogenação de CO em catalisadores de níquel-cobre e de ruténio-cobre, suportados em sílica e sob a forma de filmes ou pós. Foi detectado um enriquecimento superficial de Cu muito mais acentuado nas "ligas" não suportadas, mesmo no caso de Ru-Cu (que não forma liga, ao contrário de Ni-Cu). Por

análise das selectividades, é possível concluir que a reacção de *Fischer-Tropsch* é mais sensível à diluição superficial que a reacção de metanação, devido a um efeito de ensemble. Da mesma forma, é possível excluir a ocorrência de efeitos electrónicos.

A hidrogenação de CO na face Ni (100) de um monocristal foi estudada a temperaturas entre 450 e 800 K, por *Goodman et al.* (174) através de AES acoplada a um reactor catalítico. A cinética do sistema foi comparada com a da hidrogenação de CO num sistema macroscópico, concluindo-se que as actividades são semelhantes, que a energia de activação aparente é $103 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ (entre 450 K e 700 K), que a concentração de carbono superficial é muito baixa e a do oxigénio é nula, que o carbono superficial é do tipo carbúrico e que a hidrogenação do carbono superficial é um dos passos reacccionais da metanação.

Dalmon e Martin (175) seguiram a formação de CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 a partir de CO e H_2 , em catalisadores de Ni e Ni-Cu, suportados em sílica. O impacto da concentração de Cu nas velocidades de formação dos referidos produtos pode ser descrito por:

$$r \cong r_{\text{Ni}} (1 - x)^N \quad (1.29)$$

em que r_{Ni} é a velocidade da reacção catalisada por Ni puro e x é a fracção de Cu na fase metálica. Estes autores obtiveram um valor de $N \cong 12$ para a formação do metano e $N \cong 20$ para a formação do etano e do propano. Em catalisadores de Ni puro, a maior dimensão característica das partículas metálicas leva ao aumento da selectividade em relação à formação de hidrocarbonetos C_2 e C_3 .

Gardner e Bartholomew estudaram a cinética da deposição de carbono durante a metanação de CO em catalisadores de níquel puro e em ligas, à pressão atmosférica e a temperaturas entre 573 K e 748 K (28, 176). Os autores concluíram que é necessário atingir pressões parciais relativas de H_2 e de CO, tais que $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} < 0.5$, para iniciar o processo de deposição. Após a iniciação, pode-se passar a $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 2$ ou 4, sem interrupção da deposição. A energia de activação da deposição diminui significativamente com a

presença de H₂ no sistema reaccional e a ordem de reacção do monóxido de carbono passa de 0 para 1 ou 3/2. A ordem de reacção do hidrogénio é - 3/2. Ensaos de adsorção-desorção levaram ao reconhecimento de três espécies distintas na superfície de Ni: 1) espécies facilmente desorvidas, tipo CO, CH₄, H₂; 2) espécies reactivas com H₂, como o carbono atómico e 3) espécies não reactivas, como carbono polimérico. No processo global de metanação, a formação de carbono é determinante da velocidade a baixas temperaturas e a gasificação dos depósitos é o passo mais lento a altas temperaturas.

A desactivação ao longo do tempo do catalisador de Ni suportado em alumina é reduzida por adição de Cu à superfície catalítica(177). A actividade inicial do catalisador para a metanação também é significativamente diminuída, assim como diminuem as quantidades de depósitos de carbono acumuladas e a aglomeração das partículas metálicas.

Em 1983 *McCandlish* propôs um mecanismo para a reacção de hidrogenação de CO, baseado no estabelecimento de ligações carbono-carbono e que permite obter a distribuição de isómeros ramificados, importantes essencialmente na reacção de *Fischer-Tropsch* (178).

Também em 1983, *Dalmon* e *Martin* aprofundam o estudo da cinética e do mecanismo da metanação de CO em catalisadores Ni/SiO₂ (179), tendo estabelecido que a hidrogenação do carbono adsorvido superficialmente, resultante da decomposição do CO, é o passo limitante da reacção. Estes autores propõem uma expressão cinética para a reacção.

$$r = K \cdot e^{-E_0/RT} P_{H_2} (1 - \theta_{CO})^W \quad (1.30)$$

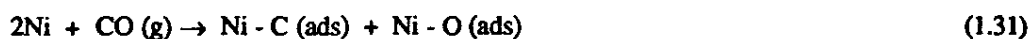
em que θ_{CO} é a cobertura superficial de moléculas de CO adsorvidas que não se dissociam e $(1 - \theta_{CO})^W$ é a probabilidade de encontrar W átomos adjacentes não cobertos por CO adsorvido não dissociado. Foi sugerido que o ensemble tenha o tamanho de 13 átomos, com base nos resultados obtidos a partir de misturas de CO e H₂ em Ni - Cu/SiO₂.

Van Langeveld et al. (180) estabeleceram um padrão de comportamento catalítico relativamente à metanação com base na Tabela Periódica. Assim, são inactivos para a metanação os metais que não dissociam o monóxido de carbono, como sejam os metais do grupo IB e IIB e os que dissociam lentamente como Pd, Pt, Ir. Os metais que conseguem dissociar a molécula de CO, mas que formam óxidos estáveis no intervalo de temperaturas de interesse para a metanação ($773\text{ K} < T < 873\text{ K}$), são rapidamente desactivados. Os metais mais activos para a metanação (Fe, Co, Ni, Ru e Rh) são aqueles que dissociam a molécula de CO e cujos óxidos sofrem redução nas condições reaccionais de metanação.

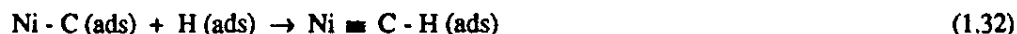
Powell e Langer (185) fazem um estudo comparativo da actividade para a metanação e para a reacção de *Fischer-Tropsch* de diferentes metais suportados. A baixas temperaturas, o ruténio é mais activo que o cobalto e que o níquel, tal como se verificava para altas temperaturas.

Em 1984, num estudo realizado por *Mirodatos et al.* (183) é feita a determinação da natureza das espécies carbonáceas intermediárias da decomposição de CO e da metanação em catalisadores de Ni suportados em sílica. Estes autores reafirmam a existência de uma carbite massiva intermediária da decomposição de CO, enquanto a metanação só apresenta indícios de carbite superficial. A diferença dos processos catalíticos é atribuída ao processo do oxigénio na reconstrução da partícula metálica (148).

Ainda nesse ano, *Hayes, Thomas e Hayes* (35) apresentam um trabalho sobre a metanação catalisada por Ni. Segundo eles, o metano forma-se por hidrogenação sucessiva do carbono superficial resultante da decomposição do monóxido e o passo limitante do processo é a formação do complexo $\text{Ni} \equiv \text{C} - \text{H}$. O mecanismo proposto é descrito pela equação:



seguida de



Zhang (184) pôs em questão o passo limitante sugerido por *Hayes et al.*, visto a espécie predominante observada ser NiCH e não NiC como seria de esperar. Sugere, em alternativa, que o passo mais lento da metanação seja a hidrogenação da espécie NiCH para produzir metano.

Bonzel e Krebs (201) determinaram a natureza dos depósitos de carbono originados na hidrogenação do monóxido de carbono, catalisada por Fe (110) e defendem que a formação de carbono activa para a hidrogenação é essencialmente composta por espécies CH_x .

A utilização de venenos e promotores na optimização da metanação e da reformação por vapor industriais foi revista por *Rostrup-Nielsen* (186), com base em conhecimentos mais recentes da ciência das superfícies.

Os efeitos de suporte na hidrogenação do carbono e do monóxido de carbono em níquel, foram objecto dum estudo publicado por *Ozdogan et al.* (187). Os autores utilizaram quatro suportes distintos: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e SiO_2 , Al_2O_3 e estudaram os processos de hidrogenação por reacção a temperatura programada. Verificaram que a velocidade da hidrogenação do carbono depositado é independente do suporte, mas a reacção de metanação é sensível ao suporte, com actividades mais elevadas para TiO_2 e mais baixas para SiO_2 e SiO_2 , Al_2O_3 . A energia de activação varia entre 72 e 139 KJ . mole⁻¹. A hidrogenação dos depósitos ocorre para temperaturas mais baixas que a metanação e por isso não será passo limitante da hidrogenação do CO a baixas temperaturas.

Os parâmetros a considerar na selecção dos catalisadores para a produção industrial do metano por hidrogenação do monóxido, são apresentados em dois trabalhos publicados pela *British Gas Corporation* (188, 189).

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 INTRODUÇÃO

Os estudos cinéticos e de equilíbrio relativos à decomposição do CO, assim como o estudo cinético da metanação, foram realizados no sistema termogravimétrico apresentado nas Figuras 2.1 e 2.2, à pressão atmosférica. Este sistema, montado na Universidade do Minho, é composto por uma linha de admissão de gases, uma microbalança acoplada a um reactor aquecido por um forno e por um cromatógrafo gás-sólido em linha, com detector de ionização de chama. O diagrama da montagem é apresentado na Figura 2.3 e na Figura 2.4 é apresentado o diagrama do sistema, existente nos laboratórios de investigação da firma *Haldor-Topsøe A/S*, na Dinamarca, onde foi estudada a cinética da decomposição do metano. Este sistema distingue-se do primeiro pelo processo de aquecimento e controlo de temperaturas e pelos modelos da microbalança e do forno usados. A descrição do equipamento refere-se sempre à montagem apresentada nas Figuras 2.1, 2.2 e 2.3. Mais tarde será descrito o segundo sistema.

Os catalisadores foram caracterizados por análise química elementar, por microscopia electrónica de varrimento e de transmissão (e analisados por um sistema de espectroscopia de dispersão de energias acoplado ao microscópio), por difracção de raios X, por adsorção de azoto e quimisorção de hidrogénio.

Procede-se, em seguida, à descrição detalhada das referidas montagens laboratoriais, dos materiais e dos procedimentos experimentais utilizados na execução deste trabalho.

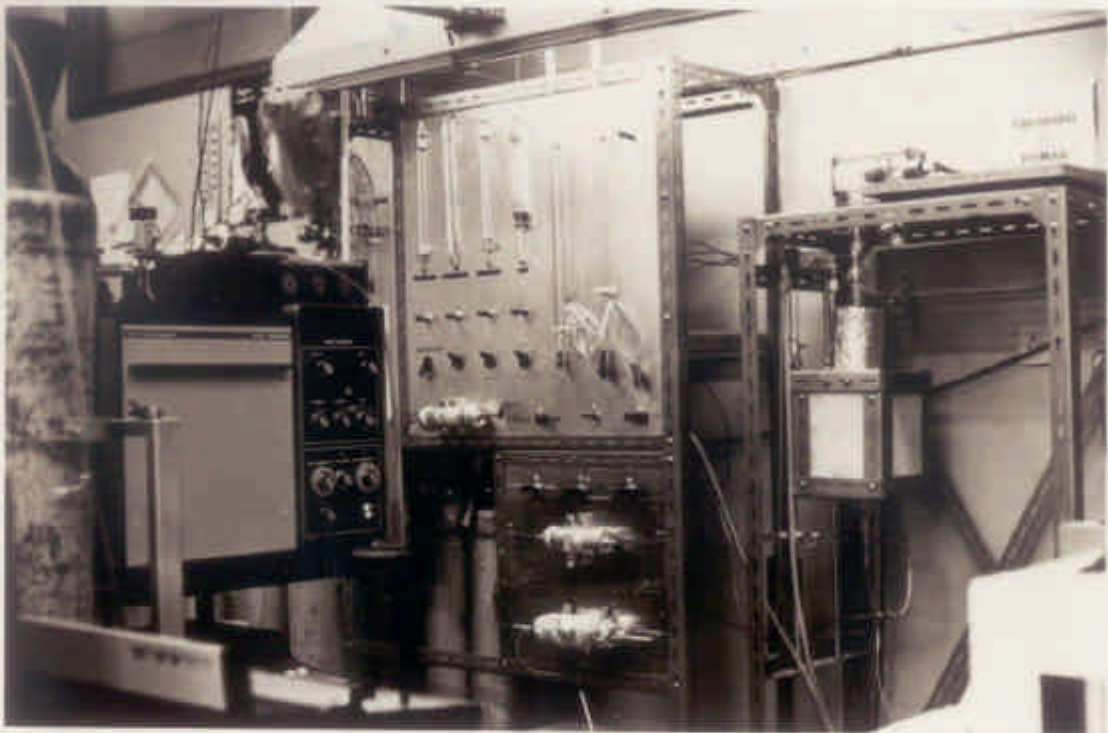


Figura 2.1 - Montagem laboratorial onde se realizaram os ensaios relativos à decomposição de CO e à metanação.



Figura 2.2 - Montagem laboratorial onde se realizaram os ensaios relativos à decomposição de CO e à metanação.

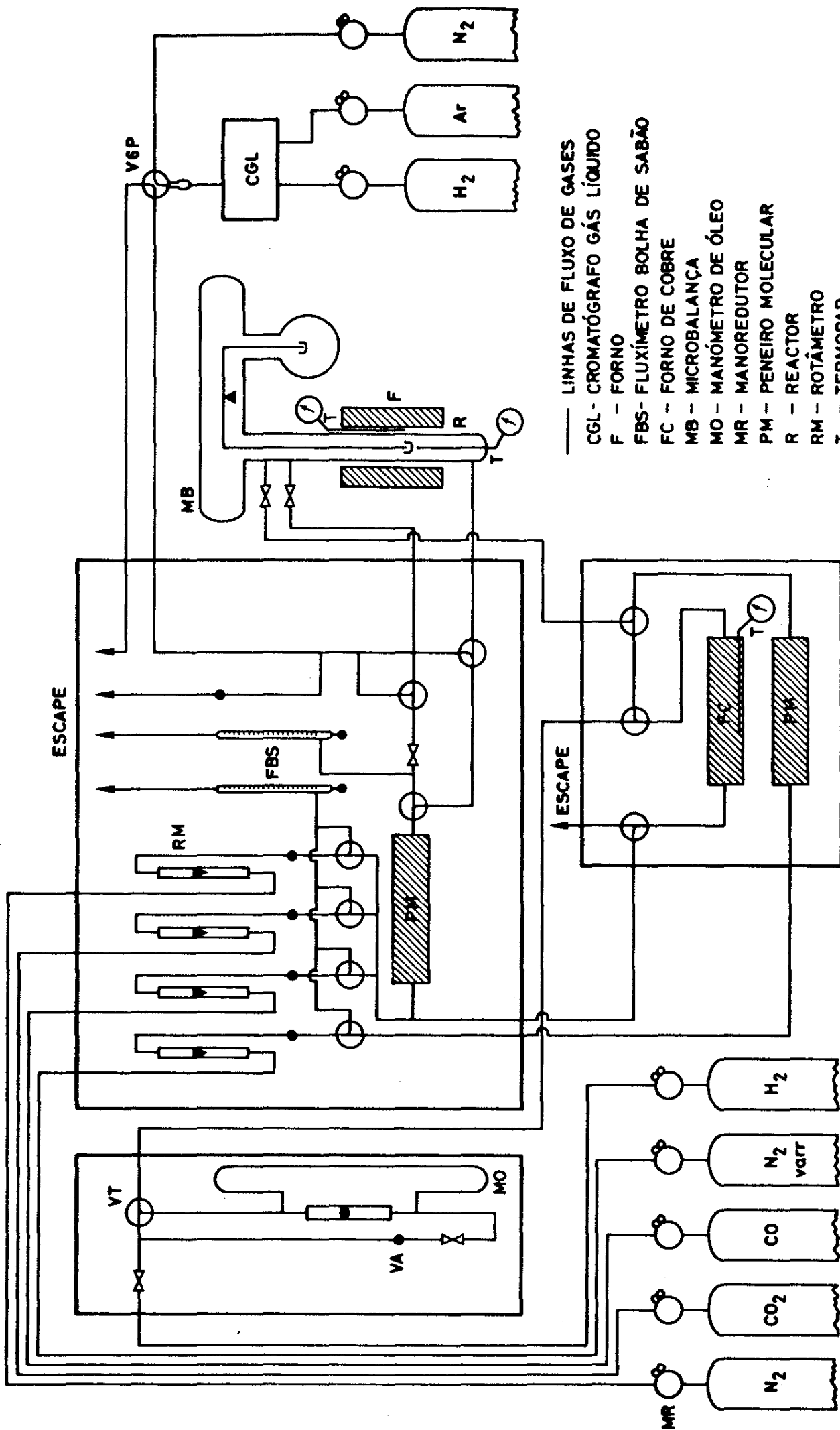


Figura 2.3 - Diagrama da montagem laboratorial onde se realizaram os ensaios relativos à decomposição de CO e à metanação.

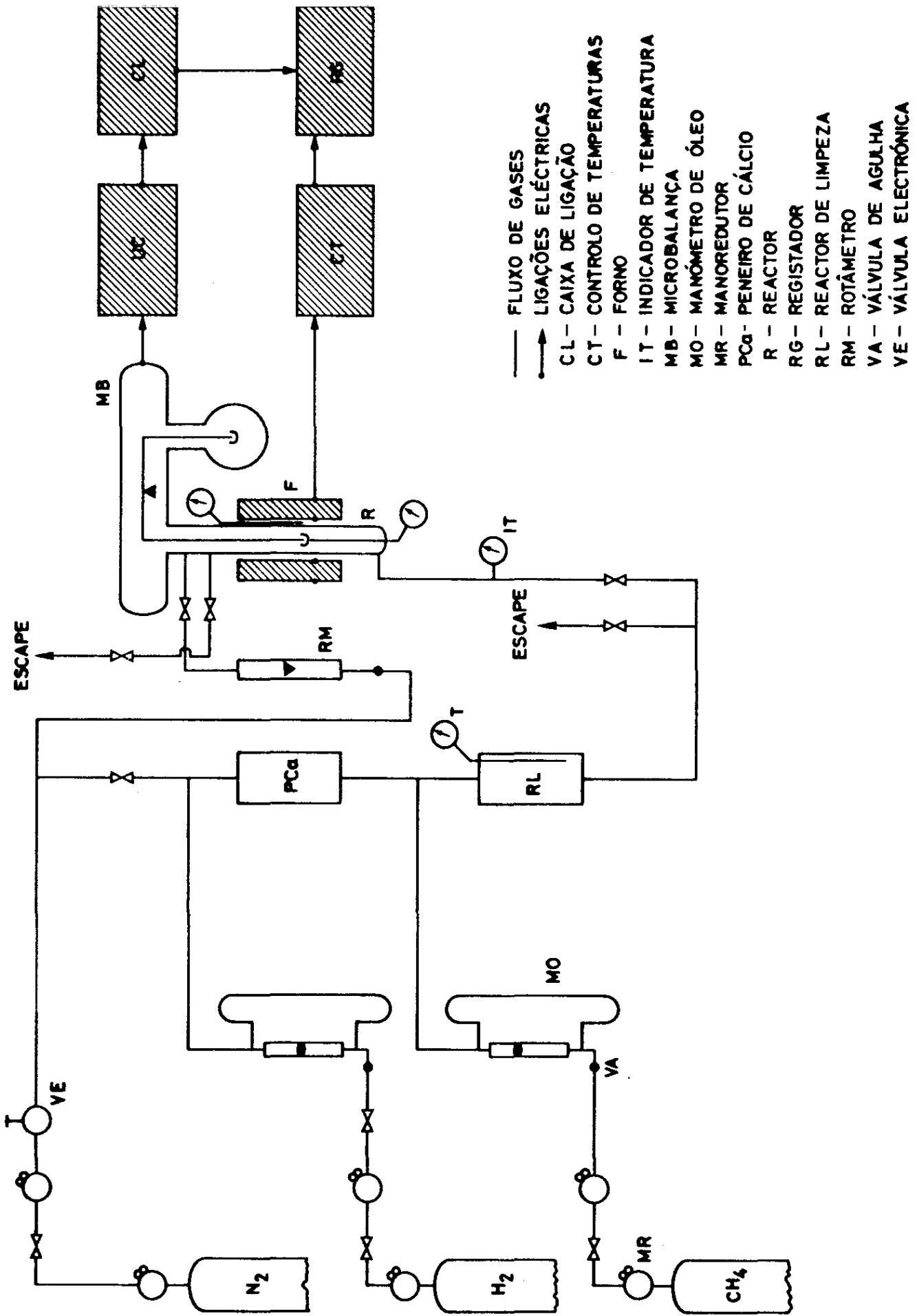


Figura 2.4 - Diagrama da montagem laboratorial onde se realizaram os ensaios relativos à decomposição de CH_4 .

2.2 EQUIPAMENTO

2.2.1 Sistema construído na Universidade do Minho

2.2.1.1 Microbalança e reaktor

Quer os estudos cinéticos, quer os estudos de equilíbrio basearam-se na determinação da variação de peso de diferentes amostras de catalisadores em condições reaccionais. Essa variação de peso foi medida com uma microbalança C.I. Electronics, MKIIB, cuja cabeça está protegida por uma peça em Pyrex, com duas ligações cónicas tipo B34, e é controlada por uma unidade Robal, também da C.I. Electronics. O funcionamento da microbalança baseia-se na compensação do desequilíbrio entre duas células fotoeléctricas aquando da colocação de um peso num dos seus braços. Por esta razão, é muito sensível a variações de luminosidade ambiente pelo que se teve de trabalhar sempre com luz artificial, longe da luminosidade natural. O sinal de compensação é tratado na unidade Robal, em termos de amortecimento do ruído e ampliação da sensibilidade, e é, depois, transmitido a um registador e/ou a um computador. A unidade Robal permite ainda o estabelecimento de um zero fictício e o recurso rápido a uma tara eléctrica, sempre que a pesagem ultrapasse a amplitude máxima do registo e sem que tal implique perda de sensibilidade na medição. Esta é estabelecida pelo operador, por selecção de um peso unitário base, a manter durante o ensaio e atribuindo ao sinal máximo a enviar para o registador um valor múltiplo do peso pré-seleccionado, podendo esse múltiplo ser alterado durante uma medição. As características da microbalança são as seguintes:

capacidade	-	1g; Contrapeso - 1g
sensibilidade	-	$\pm 10 \mu\text{g}$ ou $\pm 1 \mu\text{g}$
escalas	-	120 x peso unitário pré-estabelecido

tara eléctrica - 100 mg ou 10 mg
sinal de saída - 500 mV, 5000 Ω

A microbalança está assente horizontalmente numa estrutura de Dexion, cruzada nas diagonais para maior estabilidade e com seis blocos de cimento na base para amortecimento de qualquer vibração originada nas proximidades do sistema. O catalisador, cuja variação de peso se pretende medir, é suspenso num cesto de sílica, com 2.5 cm de altura e 6.5 mm de diâmetro, reticulado, para melhor acesso da mistura reagente à superfície catalítica. O cesto, por sua vez, está suspenso no braço da microbalança através de três fibras de sílica, para maior flexibilidade na suspensão. No braço direito é colocado o contrapeso constituído por pequenas esferulas cerâmicas. A ligação entre as extremidades cónicas da cabeça da microbalança e do reactor é feita por um adaptador em Pyrex, dotado de uma camisa onde circula água para arrefecimento do sistema. Na parte superior do adaptador existe uma admissão de azoto de varrimento, que enche a cabeça da microbalança, evitando a corrosão do sistema de pesagem por parte dos gases reagentes/produzidos. O azoto passa por um funil em Pyrex, para reduzir o contacto com a corrente de saída e mistura-se com os reagentes, que entram pela extremidade inferior do reactor. Os produtos saem pela parte inferior da ligação cónica. O reactor, construído em sílica, tem 2.5 cm de diâmetro e 48 cm de comprimento, com entrada lateral de gases pela extremidade inferior. Apresenta no interior uma estrutura, em sílica com oito apoios laterais, que permite conduzir um termopar de forma a que a sua extremidade fique contígua ao pellet do catalisador, quando este assume a posição final em condições reaccionais (o caudal da mistura reagente que sobe no reactor alivia o peso suspenso no braço da microbalança). Esta posição final deve coincidir com a zona de temperatura constante do forno, definida pelo perfil térmico do reactor, em condições de operação. Na Figura 2.5 apresenta-se o diagrama do reactor que, pelas baixas conversões obtidas, pode ser considerado diferencial.

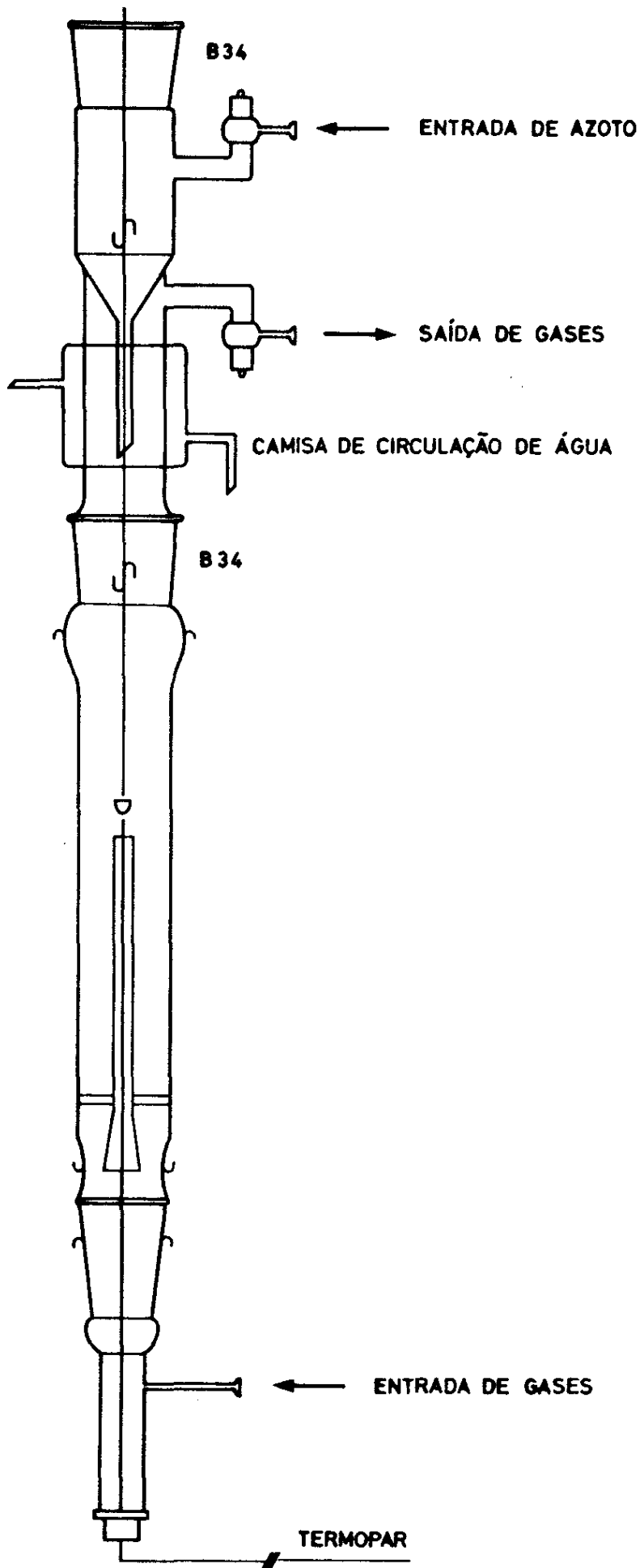


Figura 2.5 - Diagrama representativo do reactor acoplado à microbalança.

2.2.1.2 Sistema de aquecimento, medição e controlo de temperaturas

Construiu-se um forno de 1500 W de potência, enrolando fio *Kanthal* (25% Cr, 5% Al, 3% Co em Fe), com $2.72 \Omega \text{ m}^{-1}$ e 0.80 mm de diâmetro, no exterior de um tubo de porcelana com 22.5 cm de altura, 5.7 cm de diâmetro interno e 0.5 cm de espessura. O enrolamento foi feito de forma a que a zona intermédia (16.5 cm no centro) apresente um espaçamento de 5 mm entre cada passagem do fio e as duas extremidades (de 3 cm cada), um espaçamento de 3 mm. Isto tem como objectivo a uniformização do perfil de temperaturas. A resistência total é 32.4Ω . O perfil de temperaturas obtido no centro do forno e junto à parede interna é apresentado na Figura 2.6. O enrolamento é preso ao tubo cerâmico com cimento refractário e este é coberto com um isolante, vermiculite, de forma a preencher o espaço interior de uma estrutura em Dexion, paralelepípedica (23 cm x 20 cm x 20 cm), com paredes de amianto, onde é colocado todo o conjunto. Este forno pode atingir uma temperatura máxima de 1553K.

A temperatura junto à parede interna do forno é lida num indicador numérico *Numecor* da Coresl e medida com um termopar do tipo K (*chromel - alumel*), cuja extremidade fica a 10 cm do topo do tubo cerâmico, ao mesmo nível da extremidade do termopar colocado no interior do reactor e da cesta contendo o catalisador.

É o termopar no interior do reactor que controla a temperatura do forno, enquanto o primeiro serve só de indicação. Este está ligado a um selector de canais manual da Coresl, modelo BZP H6, que envia o sinal para o indicador numérico. É, assim, possível a leitura de outras temperaturas, medidas por outros termopares em pontos distintos da instalação, até a um máximo de seis leituras. O indicador *Numecor* tem uma função de alarme memorizada, a sua entrada é configurável e o seu erro intrínseco é de 0.5%, com uma reprodutibilidade de $\pm 0.2\%$.

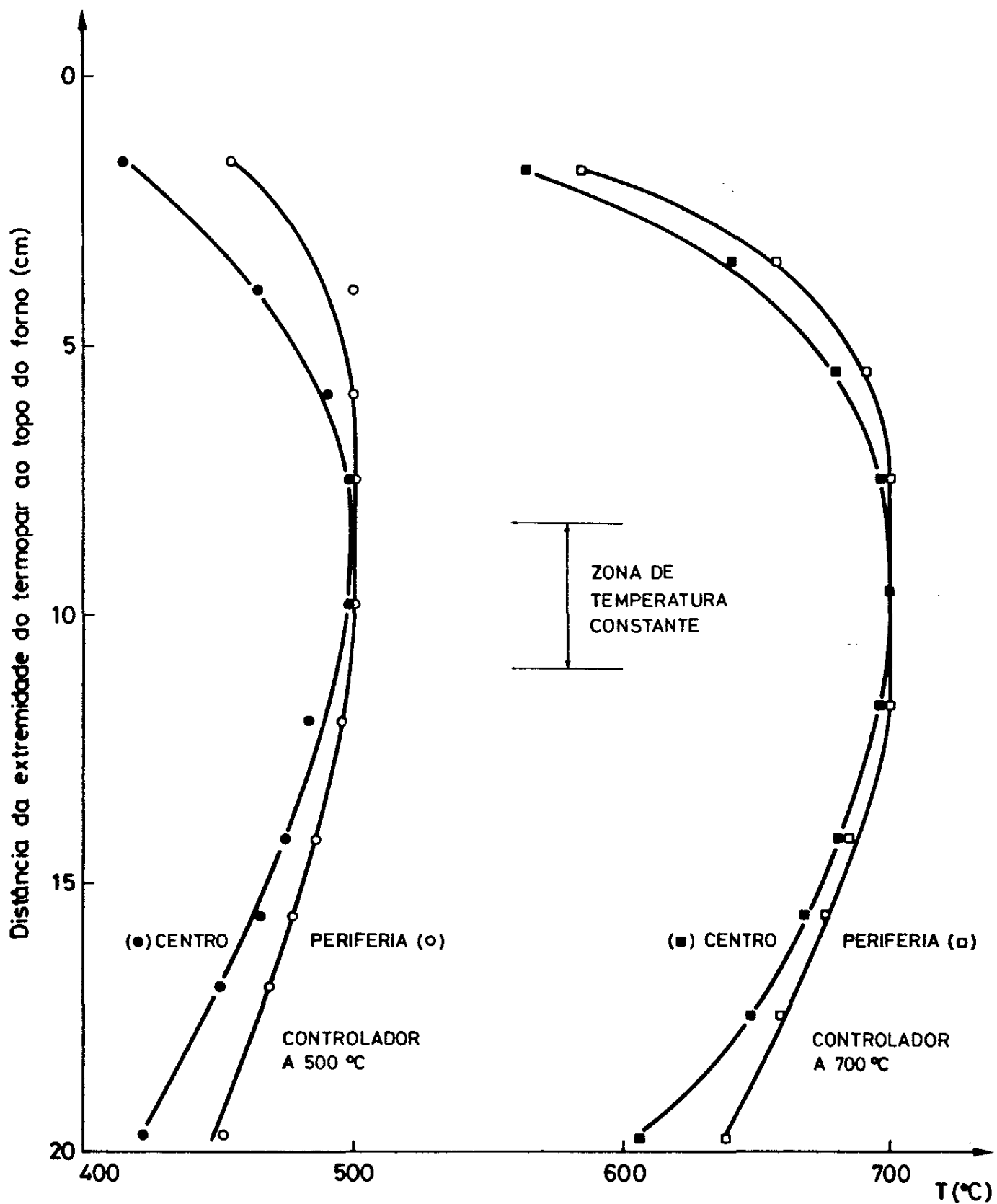


Figura 2.6 - Perfis de temperatura no interior do forno, no centro e junto à parede.

O termopar que se encontra no interior do reactor também é do tipo K, revestido a Inconel, com 1 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento e com ligação por cabo compensado. Está ligado a um controlador *Mintecor ND*, tipo *PID*, com microprocessador possibilitando a configuração de diferentes parâmetros e a programação de rampas de temperaturas. O seu erro intrínseco é inferior a 1% e a reprodutibilidade é de $\pm 0.3\%$. Na Tabela 2.1 apresentam-se valores determinados a diferentes temperaturas, para os diferentes parâmetros.

Tabela 2.1 - Parâmetros de funcionamento do controlador de temperaturas X_p - banda proporcional; T_i e T_d - constantes de tempo integral e derivada; C_y - ciclo de modulação; CAS - correcção automática de estatismo.

T(K)	$T_{max}(K)$	$T_{min}(K)$	$t_{ciclo}(s)$	$X_p(\%)$	$T_i(min)$	$T_d(s)$	$C_y(\%)$	CAS(%)
673	688.4	667.5	102.2	1.4	0.9	10.2	10	300
773	782.6	767.7	72.4	0.8	0.6	0.7	10	240
873	882.2	869.5	68.3	0.8	0.6	0.7	10	200
973	980.3	967.3	70.3	0.9	0.6	0.9	10	171

O sistema instalado permite o aquecimento muito rápido do forno, podendo este atingir os 773 K, a partir da temperatura ambiente, em 15 min. A montagem dos diferentes ensaios é bastante facilitada pelo sistema de mobilidade vertical do forno, constituído por um cabo metálico, uma roldana e um contrapeso em equilíbrio com o forno, deslizando este ao longo de um eixo vertical.

2.2.1.3 Registador e computador

O sinal de saída da unidade Robal de controlo da microbalança pode ser enviado a um registador Vitraton ou, através de uma interface RS 232, a um computador. Foi

usado um computador portátil *Topís, LCD-8088*, com um drive para 360 Kb e um disco duro com 20 Mb, funcionando em MS-DOS. Um programa simples em Quick Basic permite a leitura constante do valor do peso enviado pela Robal. O armazenamento destes valores em memória possibilita o seu posterior tratamento e obtenção de derivadas numéricas, correspondentes a velocidades de reacção.

O diagrama de toda a instalação eléctrica está representado na Figura 2.7.

2.2.1.4 Fluxo de gases

Todos os gases são alimentados ao sistema a partir de garrafas, passando por manobredutores de 2 estágios, com 1.5 bar de pressão à saída. O hidrogénio passa por uma válvula de três vias que permite o by-pass ao sistema de medição de caudal. Este sistema baseia-se na linearidade da dependência do caudal volumétrico na diferença de pressão entre dois pontos (a montante e a jusante de uma pequena rede metálica interposta no percurso do gás), que é medida com um manómetro de óleo. O hidrogénio passa, em seguida, num reactor de cobre aquecido electricamente a 523K, que serve para limpeza do reagente e é, então, adicionado a outros reagentes (CO, CO₂ ou CH₄ e N₂ de diluição) num misturador cheio com sílica-gel, para retenção de humidade, e com um peneiro molecular 4A 1/16", para a retenção de outras impurezas. Os caudais de todos os reagentes, à excepção do hidrogénio, são controlados por rotâmetros e lidos em medidores de bolha de sabão, colocados em paralelo. O azoto de varrimento também passa por um peneiro molecular e por sílica-gel, para retenção de impurezas e humidade antes de entrar no recipiente de Pyrex que envolve a microbalança. O sistema permite a limpeza da totalidade da linha, incluindo os misturadores e o reactor de cobre com azoto. A mistura reagente pode ser desviada para a linha de cromatografia antes de entrar no reactor. Para o cromatógrafo seguem, também, os produtos de reacção que, alternativamente, podem passar noutro medidor de bolha de sabão para verificação do caudal volumétrico global.

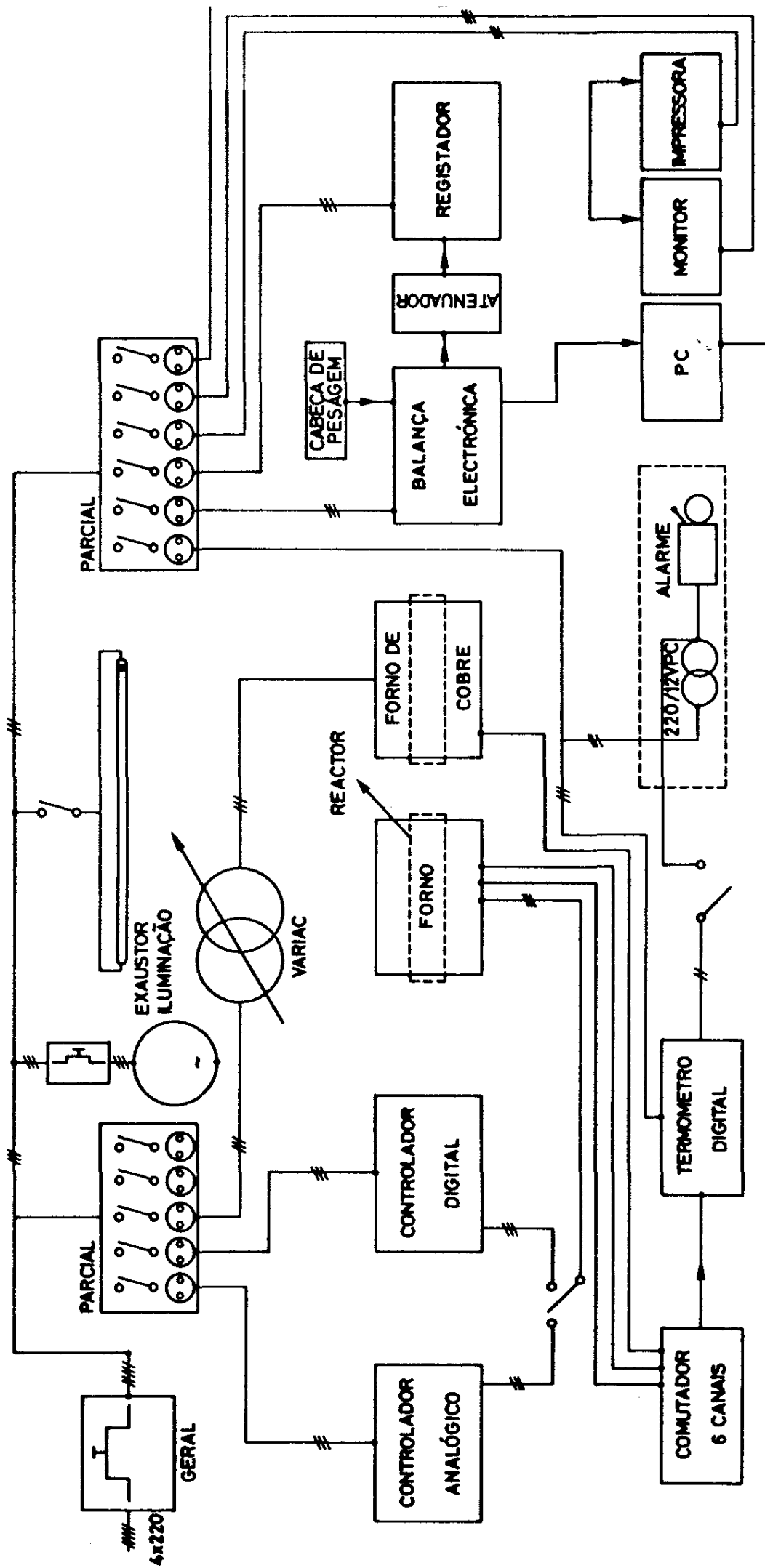


Figura 2.7 - Diagrama da instalação eléctrica.

A linha de gases fica situada sob um exaustor de elevada potência que, por razões de segurança, está sempre ligado durante as experiências. Uma cortina de PVC separa a zona de gases de outras zonas laboratoriais. A monitorização da instalação é feita permanentemente com um detector de CO, com alarme sonoro e visual.

2.2.1.5 Cromatógrafo

Nos ensaios de metanação usou-se um cromatógrafo *Pye Unicam*, gás-sólido, montado em linha. Quer os reagentes, quer os produtos podem ser analisados por uma técnica de eluição. O caudal de entrada é previamente dividido e controlado por uma válvula de agulha e passa por uma válvula de seis portos (*Pye Unicam, série 104*) à qual está acoplado um anel de amostragem, calibrado, de 2 cm³ (um volume pequeno é rapidamente preenchido e não provoca aumentos de pressão a montante). Por outros dois portos passa o gás a analisar enquanto que o azoto de arraste do cromatógrafo entra e sai pelos dois últimos. Em condições normais, o azoto atravessa o anel mas durante a recolha da amostra é o gás a analisar que preenche o volume calibrado. A injeção da amostra é feita retornando ao primeiro circuito, o que faz com que o azoto arraste os 2 cm³ de gás proveniente da linha de reacção, introduzindo-os na coluna cromatográfica. O gás que não foi analisado borbulha em água, o que permite controlar a pressão na linha e verificar a sua correcta circulação.

Utilizou-se uma coluna em aço inoxidável, com 2m de comprimento e 1/8" de diâmetro externo, preenchida com *Porapak Q 80/100 mesh*, aquecida a 373K. Se bem que não fosse necessário, o injector foi sempre aquecido a 423K e o detector de ionização de chama de hidrogénio e ar funcionou a 473K. Os caudais usados foram de 35, 30 e 600 cm³ min⁻¹ (TPN), respectivamente para o hidrogénio, o azoto e o ar.

2.2.1.6 Registador e Integrador

O sinal de saída do cromatógrafo é registado num *Linsets, modelo G512*, e medido com um integrador *Pye Unicam, modelo DP 88*, que permite a determinação quantitativa da concentração de metano. Todo o sistema cromatográfico foi calibrado por forma a permitir determinar um vasto leque de concentrações de metano na corrente gasosa. As curvas de calibração eram frequente e periodicamente confirmadas.

2.2.2 Sistema utilizado na firma Haldor-Topsøe A/S

Os ensaios de decomposição do metano foram realizados no sistema descrito na Figura 2.4, com um reactor de sílica semelhante ao anterior, com os catalisadores suspensos num cesto de sílica que, devido às suas dimensões, tinha de ser forrado com lâ de vidro afim de reter as amostras. A microbalança, *C.I. Electronics Mark 2CT5*, tem acopladas uma unidade de controlo e uma caixa de ligação que permitem a redução em 1%, 4%, 10% ou 40% da amplitude de registo.

As gamas possíveis de pesagem são as seguintes:

- 1 - 0 a 2 mg
- 2 - 0 a 5 mg
- 3 - 0 a 20 mg
- 4 - 0 a 50 mg
- 5 - 0 a 200 mg

A capacidade da microbalança é 5 g. com reprodutibilidade $\pm 10 \mu\text{g}$. Os gases CH_4 , H_2 e N_2 , de elevada pureza (> 99.95%), estão contidos em garrafas e passam por vários redutores até atingirem a instalação de ensaios, devido à elevada pressão no sistema de fornecimento. O caudal de azoto é controlado electronicamente enquanto os caudais de metano e hidrogénio são controlados manualmente por válvulas de agulha e medidos através da queda de pressão entre a montante e a jusante de uma rede metálica interposta

nos percursos dos diferentes gases. Os purificadores de gases, o reactor e a linha entre eles podem ser aquecidos. O forno de aquecimento do reactor é tipo split, com mobilidade vertical e axial. O controlador de temperaturas é modelo desenvolvido na *Haldor-Topsøe A/S*, com definição de cinco patamares de temperatura e possibilidade de repetição de ciclos sucessivos de perfis de temperatura. Todos os gases são controlados por electroválvulas que fecham automaticamente em caso de alarme de fugas, indicado por diferentes detectores espalhados pela instalação. A pressão de gases à entrada na linha é 3.5 bar. O hidrogénio e o azoto são limpos num penetro de Ca a 789 K. Estes gases juntam-se à corrente de CH₄ e passam posteriormente num reactor de limpeza cheio com perclorato de magnésio (Mg(ClO₄)₂), a 484 K.

O metano e o monóxido de carbono existentes na mistura dos reagentes e dos produtos podem ser analisados através de um Binos que consiste num sistema de medição de concentração de gases via absorção selectiva de radiações na região dos infravermelho, ultravioleta ou visível, para comprimentos de onda típicos de cada gás. O aparelho está calibrado para um máximo de 1000 ppm de metano numa corrente de hidrocarbonetos o que, na maior parte das vezes, estava muito aquém das concentrações espectáveis de metano na corrente de saída do reactor. As concentrações de CH₄ e de H₂ à entrada do reactor foram, por isso, esporadicamente verificadas num cromatógrafo GC, *Hewlett-Packard 5880*. As amostras eram recolhidas por arraste numa solução de sulfato de magnésio. Os desvios determinados eram extremamente pequenos, relativamente às concentrações fixas pelos medidores de caudais.

2.3 MATERIAIS

2.3.1 Gases

Os gases utilizados foram fornecidos pelo Ar Líquido e as suas características estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Características dos gases utilizados nos ensaios laboratoriais.

Gás	Características
Azoto R	$O_2 < 10\text{ppm}$, $H_2O < 10\text{ ppm}$, $H_2 < 5\text{ ppm}$, $Ar \approx 1000\text{ ppm}$
Hidrogénio R	$O_2 < 10\text{ ppm}$, $H_2O < 10\text{ ppm}$, $H_2 + D_2 > 99.95\%$
Dióxido de Carbono N ₄₅	$O_2 < 5\text{ ppm}$, $H_2O < 10\text{ ppm}$, $CO < 5\text{ ppm}$, $N_2 < 30\text{ ppm}$ $H_2 < 0.1\text{ ppm}$, $CO > 99.995\%$
Metano N ₄₅	$H_2O < 5\text{ ppm}$, $O_2 < 5\text{ ppm}$, $CO_2 < 5\text{ ppm}$, $C_nH_m < 1\text{ ppm}$ $N_2 < 15\text{ ppm}$, $H_2 < 1\text{ ppm}$, $C_2H_2 < 15\text{ ppm}$
Metano N ₃₅	$H_2O < 5\text{ ppm}$, $O_2 < 10\text{ ppm}$, $CO_2 < 10\text{ ppm}$, $C_nH_m < 5\text{ ppm}$ $N_2 < 200\text{ ppm}$, $H_2 < 20\text{ ppm}$, $C_2H_2 < 200\text{ ppm}$
Monóxido de Carbono N ₄₇	$H_2O < 3\text{ ppm}$, $O_2 < 3\text{ ppm}$, $CO_2 < 1\text{ ppm}$, $C_nH_m < 2\text{ ppm}$ $N_2 < 10\text{ ppm}$, $H_2 < 1\text{ ppm}$, $Ar < 10\text{ ppm}$

2.3.2 Catalisadores

Os catalisadores, preparados seguindo um método de impregnação a seco, desenvolvido pela *Haldor-Topsøe A/S*, apresentam uma fase metálica com 20% do peso total, suportada em sílica. São obtidos por mistura do material de suporte, Cab-O-Sil H₅, com um volume igual ao volume dos seus poros de solução aquosa de nitratos de Ni, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e de Cu, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, na proporção necessária à composição molar pretendida na fase metálica. A mistura é feita num almofariz até à obtenção de um líquido homogéneo e espesso, que seca à temperatura ambiente e é posteriormente calcinado a 773K, durante 3 horas. O pó obtido é novamente esmagado num almofariz e adiciona-se cerca de 1% do seu peso de celulose *Melhorel Dow A4C*, como plasticizante, e igual quantidade de água. A pasta final é extrudida em cilindros com 4 mm de diâmetro, cortados em troços de 4 mm, aproximadamente. Os grânulos são, finalmente, calcinados num recipiente cerâmico, num forno a 873K, durante duas horas, devendo este

aquecimento ser suficientemente lento para evitar a libertação explosiva de H₂O. Sofrem, a seguir, uma pré-redução em H₂, a 773K durante 44 horas.

2.4 MÉTODO OPERACIONAL

2.4.1 Ensaio de decomposição do monóxido de carbono e de metanação

O pellet catalítico é pesado e colocado na cesta de sílica que é suspensa na microbalança. Eventuais cargas electrostáticas que provocam a adesão das suspensões à parede do reactor podem ser anuladas por aquecimento do ar circundante, ionizando-o com a chama de um isqueiro. Quer a cesta, quer o reactor são previamente lavados com acetona e secos em estufa cerca de meia hora. Monta-se o reactor na embocadura da microbalança, após engorduramento das ligações. Varre-se toda a linha com azoto durante cerca de uma hora, enquanto a microbalança estabiliza, após o que se inicia o aquecimento do forno a 753K, enquanto o reactor de cobre é aquecido a 523K. A limpeza do reactor é feita com um caudal de azoto de 1.34×10^{-4} mole s⁻¹.

Com as temperaturas estabilizadas, admite-se o hidrogénio na linha com um caudal de 0.67×10^{-4} mole s⁻¹, reduzindo-se a amostra durante uma hora, ao fim da qual fecha-se o hidrogénio e ajusta-se a temperatura do forno ao valor desejado para o ensaio. Após estabilização, admitem-se os gases reagentes (CO/CO₂ nos estudos sobre a reacção de *Boudouard* e CO/H₂ na metanação), de forma a que o caudal total seja sempre de 2.98×10^{-4} mole s⁻¹. Este valor elevado, além de facilitar a permuta de espécies reagentes e produtos entre a superfície catalítica e a fase gasosa, permite valores baixos de pressões parciais dos reagentes (dentro dos limites de leitura dos rotâmetros respectivos). Fez-se o balanço com azoto mantendo-se sempre um caudal de varrimento da cabeça da microbalança de 0.45×10^{-4} mole s⁻¹. Variações de peso do catalisador registam-se ou gravam-se em disco e as velocidades reaccionais determinam-se pelo declive das

tangentes às curvas peso vs. tempo ou por derivação numérica.

Usou-se sempre um catalisador fresco em cada ensaio de determinação de velocidade isotérmica, variando-se as pressões parciais dos reagentes. Também se usaram catalisadores frescos nos ensaios de equilíbrio para **determinação do potencial químico necessário ao início da deposição de carbono e do potencial químico coincidente com velocidades nulas de deposição ou gasificação**. Só no estudo do efeito dos ciclos de **deposição-gasificação no comportamento catalítico** se mantiveram as mesmas amostras ao longo de vários ensaios.

Terminada a reacção, mantém-se o fluxo de azoto até ao total arrefecimento do sistema após o que se recolhe e pesa a amostra.

Nos ensaios com cromatografia em linha, aquece-se o detector, com acerto do zero do registador e introdução na memória do integrador dos parâmetros pré-determinados para o sistema. Após o estabelecimento do fluxo do gás de arraste, aquece-se o injector e a coluna e, estabilizadas as temperaturas, introduz-se o ar e o hidrogénio no sistema. Para acender a chama do detector é necessário reduzir o caudal de ar, após o que este retoma o seu valor normal. A estabilidade da linha de base permite dar início às injeções das amostras recolhidas periodicamente e sistematicamente até concordância sucessiva de resultados do integrador. Durante o arranque do cromatógrafo os caudais dos gases de arraste e de queima são verificados com um medidor de bolha de sabão.

Realizaram-se algumas experiências com o objectivo de determinar o gradiente de temperaturas que se estabelece entre o interior do catalisador e a fase reagente envolvente, aquando de reacções fortemente exotérmicas (ou endotérmicas). Para tal suspende-se o catalisador, não no braço da microbalança, mas sim num termopar cuja extremidade se encontra no centro do catalisador e que se liga ao indicador numérico através de uma passagem na protecção Pyrex da microbalança. Mantém-se, por outro lado, o termopar controlador da temperatura do forno enconstado ao pellet catalítico,

como descrito anteriormente. Para uma dada conversão já estabelecida para determinada temperatura da fase gasosa e determinado potencial químico da mistura reagente, obtem-se desta forma o referido gradiente térmico, nomeadamente para a reacção de *Boudouard*.

2.4.2 Ensaio de decomposição do metano

O procedimento utilizado nestes ensaios foi semelhante ao descrito em 2.4.1, nomeadamente a limpeza da linha com azoto, a redução da amostra a 753K (com hidrogénio diluído com azoto) e a determinação de velocidades de deposição por cálculo do declive das tangentes à curva peso vs. tempo, obtida no registador ligado à microbalança. As temperaturas ensaiadas variaram entre 753K e 863K, com várias pressões parciais de CH₄ e H₂ (diluídas em N₂), num caudal total de 2.5×10^{-4} mole s⁻¹. Os catalisadores bi-metálicos suportados em SiO₂, foram usados na forma de pellet e na forma de pó finamente esmagado. Para cada temperatura ensaiada, usou-se um catalisador fresco que era mantido ao longo de todas as variações de pressão parcial dos reagentes.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As amostras reduzidas foram caracterizadas por análise química elementar, por quimisorção de hidrogénio, por adsorção de azoto (B.E.T.), por difracção de raios X, por microscopia electrónica de varrimento e de transmissão e por espectroscopia de dispersão de energias acoplada ao M.E.T.

A análise química elementar permite confirmar a composição dos catalisadores, sobretudo da fase metálica (e verificar a quantidade de depósito de carbono formado durante a reacção nas amostras já utilizadas).

A quimisorção de hidrogénio foi realizada num sistema volumétrico com medição precisa da pressão relativa (*Texas Instrument*). As amostras são inicialmente reduzidas num caudal de hidrogénio de 9×10^{-5} mole s^{-1} a 773K durante 15 horas, seguindo-se evacuação do sistema à mesma temperatura, durante 1 hora, até à pressão final de 3×10^{-4} Pa. Determina-se, então, a primeira isotérmica de adsorção de hidrogénio, a 298K, de 0 a 30 KPa. Segue-se nova evacuação do sistema durante 1 hora a esta temperatura, até 4×10^{-4} Pa e determina-se a segunda isotérmica de adsorção. A diferença entre duas curvas corresponde ao hidrogénio fortemente adsorvido. Com base na estequiometria da reacção de quimisorção é possível calcular a área metálica do catalisador.

A adsorção física de azoto permite caracterizar a textura dos catalisadores, nomeadamente definir a sua área específica. Os ensaios foram realizados num *Autosorb-6* e consistiram na medição da quantidade de gás adsorvido e desorvido da superfície a uma dada pressão de vapor, por um método volumétrico estático. O método baseia-se na admissão ou remoção de uma quantidade fixa de gás da célula que contém a amostra do catalisador (mantida a uma temperatura constante e inferior à temperatura crítica do adsorbato). Durante a adsorção e desorção ocorrem variações de pressão na célula de amostragem até se atingir o equilíbrio. A diferença entre a quantidade de gás admitido ou removido e a quantidade de gás necessária ao preenchimento do espaço disponível na célula traduz a quantidade adsorvida ou desorvida. As pressões relativas de N_2 usadas no *Autosorb-6* variam entre 0.01 e 10. Os resultados obtidos permitem definir isotérmicas de *Langmuir* e de B.E.T., determinar a espessura da camada adsorvida, a área específica do catalisador, o volume de microporos e respectiva área, o volume total, o raio médio e distribuição do tamanho de poros.

Nas análises por difracção de raios X (método dos pós) utilizou-se radiação $Cu K\alpha$ a $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. A partir da largura dos picos de difracção obtidos para os planos (111), (200), (220) e (311) é possível determinar o tamanho médio das cristalites das partículas de

Ni - Cu, recorrendo à equação de *Bragg* e à correcção de *Warren*. O aparelho usado é *Philips APD-1700* e os ensaios foram realizados a 40 KV e 40 mA.

Os pellets catalíticos foram observados por microscopia electrónica de varrimento e de transmissão, antes e depois da reacção. O microscópio electrónico de varrimento é um *Jeol JSM - 35C*, pertencente ao Centro de Metalurgia e Ciências dos Materiais da Universidade do Porto, com uma gama de ampliações entre 10 x e 180 000 x.

As observações de microscópio electrónico de transmissão foram feitas num *Jeol 100-CX*, existente na *Haldor-Topsøe A/S*, e permitiram realizar um estudo detalhado das amostras, sobretudo as depositadas. Os catalisadores são mergulhados em tolueno, para promoção da condutividade e submetidos durante 1 min a vibração por ultra-sons, para libertação dos depósitos. Estes são recolhidos do líquido com uma pequena rede de titânio, utilizada nas observações ao microscópio. Destas observações foi possível obter uma função distribuição dos diâmetros das partículas, uma função distribuição corrigida pelo factor volume e uma função distribuição corrigida pelo factor forma (aproximação à esfericidade).

A composição elementar das partículas observadas é determinada recorrendo a um espectrómetro de dispersão de energias *Kevelex* acoplado ao M.E.T. que permite uma análise essencialmente qualitativa da área observada.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 INTRODUÇÃO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são apresentados neste capítulo em quatro secções distintas. Na primeira secção apresentam-se os resultados da caracterização dos catalisadores de Ni-Cu/SiO₂ preparados, antes e após a reacção.

Na segunda secção descreve-se o estudo da reacção de *Boudouard* nestes catalisadores, o que permitiu conhecer as características da decomposição de um reagente da reacção de metanação, o monóxido de carbono. Assim, ensaiou-se a estabilidade das superfícies bi-metálicas em contacto com este gás, determinou-se o equilíbrio termodinâmico da sua decomposição e analisaram-se os depósitos de carbono formados ao longo de sucessivos ciclos de deposição-gasificação. Realizaram-se também ensaios de deposição a temperatura ou pressão parcial constante afim de se determinar a cinética da reacção.

Passou-se, em seguida, ao estudo cinético da reacção de metanação em diferentes superfícies catalíticas, variando estas na relação entre Ni e Cu. Os resultados obtidos estão descritos na terceira secção.

Finalmente, estudou-se o comportamento dos catalisadores preparados na reacção de decomposição do metano.

Todas as velocidades de reacção apresentadas ao longo deste capítulo foram normalizadas pela massa do catalisador não reagido e após redução, salvo excepções que serão referenciadas especificamente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni-Cu/SiO₂

Caracterizaram-se amostras dos catalisadores usados neste trabalho em diferentes condições reacccionais, antes e depois da reacção, pelas diferentes técnicas já descritas no capítulo anterior. Os resultados destes ensaios apresentados seguidamente, referem-se a sete amostras distintas.

A 0:0 e a 0:1 correspondem amostras não reagidas, com 100% Ni e 10% Cu - 90% Ni na fase metálica, respectivamente. As amostras 4:10, 4:13 e 4:16 referem-se a catalisadores com 100% Ni, 10% Cu - 90% Ni e 1% Cu - 99% Ni, respectivamente, que foram utilizados na reacção de Boudouard em condições sucessivas de deposição-gasificação-deposição de carbono (ditas amostras "cicladas"). A amostra 5:6, também com 100% Ni, promoveu a mesma reacção numa única deposição. Finalmente, a amostra 6:1 foi depositada nos ensaios de metanação.

3.2.1 Quimisorção de hidrogénio

Apresentam-se na Tabela 3.1, para cada amostra, os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores por quimisorção de hidrogénio. As curvas isotérmicas, deles derivadas, que melhor se ajustaram aos pontos experimentais, foram do tipo *Temkin*:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{RT}{Q_0\alpha} \log \left[\frac{1 + A_0P}{1 + A_0P \exp\left(-\frac{Q_0\alpha}{RT}\right)} \right] \quad (3.1)$$

ou do tipo *Langmuir* dissociativo:

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{\sqrt{kP}}{1 + \sqrt{kP}} \quad (3.2)$$

Tabela 3.1 - Resultados da quimisorção de H₂ em sete amostras distintas de catalisadores bi-metálicos suportados.

Amostra	Composição fase metálica (% at)	Reacção catalisada	Peso amostra (mg)	Isotérmica	Constantes	H ₂ fortemente adsorvido (μmole . g ⁻¹)	H ₂ fracamente adsorvido (μmole . g ⁻¹)	H ₂ fracamente adsorvido (μmole . g ⁻¹) 40KPa	H ₂ fracamente adsorvido (μmole . g ⁻¹) 101KPa
0:0	100% Ni	---	528.1	Temkin	A ₀ = 0.107 Pa ⁻¹ Q ₀ α = 0.223 x 10 ⁵ J . mole ⁻¹	87.74 ± 19.73	78.74 ± 5.32	69.08 ± 5.10	73.60 ± 5.44
0:1	10% Cu - 90% Ni	---	325.3	Temkin	A ₀ = 0.554 Pa ⁻¹ Q ₀ α = 0.256 x 10 ⁵ J . mole ⁻¹	47.91 ± 1.99	75.32 ± 1.21	68.68 ± 1.10	71.94 ± 1.15
5:6	100% Ni	Boudouard	33.0	Temkin	A ₀ = 0.139 x 10 ⁻² Pa ⁻¹ Q ₀ α = 0.777 x 10 ⁴ J . mole ⁻¹	13.45 ± 4.19	28.14 ± 2.06	25.18 ± 1.85	26.84 ± 1.97
6:1	100% Ni	Metanação	27.5	Langmuir dissociativa	K = 0.353 x 10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	21.60 ± 5.81	109.57 ± 3.92	59.49 ± 2.13	71.67 ± 2.57
4:10	100% Ni	Boudouard	33.8	Temkin	A ₀ = 0.157 Pa ⁻¹ Q ₀ α = 0.209 x 10 ⁵ J . mole ⁻¹	41.72 ± 3.49	58.04 ± 2.81	54.19 ± 2.62	56.26 ± 2.72
4:13	10% Cu - 90% Ni	Boudouard (ciclado)	36.9	Langmuir dissociativa	K = 0.274 x 10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	2.05 ± 3.62	86.56 ± 2.35	44.26 ± 1.20	54.08 ± 1.47
4:16	1% Cu - 99% Ni	Boudouard	41.2	Langmuir	K = 0.846 x 10 ⁻⁴ Pa ⁻¹	40.19 ± 4.98	79.27 ± 3.63	51.35 ± 2.35	59.08 ± 2.71

Nas expressões anteriores, N_{ads} e N_m correspondem ao número de moléculas adsorvidas e à monocamada, respectivamente, Q_0 corresponde ao calor diferencial de quimisorção na superfície limpa e A_0 , α e k são constantes. Na Figura 3.1 e na Figura 3.2 são apresentados os ajustes para a adsorção total e para a adsorção fraca nos catalisadores não reagidos com 100% Ni e 90% Ni, respectivamente. No Anexo A apresentam-se curvas semelhantes para os outros catalisadores.

O hidrogénio fortemente adsorvido serve apenas como referência para o amortecimento das diferentes velocidades reaccionais com a diluição da superfície de Ni com Cu. De facto, não é linear a relação entre a adsorção forte de H_2 e a área superficial de Ni, no caso deste se apresentar numa liga metálica com Cu. No entanto, sabendo que a área específica do metal S_m (em $m^2 \cdot g_{cat}^{-1}$) é dada por:

$$S_m = \frac{N_m \cdot N \cdot n}{n_s} \quad (3.3)$$

onde N_m corresponde à monocamada ($mole \cdot g_{cat}^{-1}$), N é o número de Avogadro, n é o número de átomos metálicos por molécula adsorvida e n_s é o número de átomos na superfície por unidade de área (que no caso do Ni é $1.54 \times 10^{19} m^{-2}$), pode-se determinar a área metálica específica para o catalisador 0:0 (com 100% Ni na fase metálica) antes da reacção.

Esta amostra apresenta uma área metálica catalítica com $6.86 m^2 \cdot g^{-1}$ enquanto as amostras 6:1, 5:6 e 4:10 apresentam uma área de Ni de 1.69, 1.05 e $3.26 m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente. Os pellets 6:1 e 5:6 sofreram deposição de carbono após o que se procedeu à quimisorção de H_2 ; o pellet 4:10 foi sucessivamente depositado e gasificado, contendo pouco carbono quando a quantidade de hidrogénio fortemente adsorvido foi determinada.

3.2.2 Adsorção física de azoto

Os resultados da caracterização dos pellets catalíticos por adsorção física de N_2 são resumidos na Tabela 3.2. Também aqui as amostras 0:0 e 0:1 correspondem a

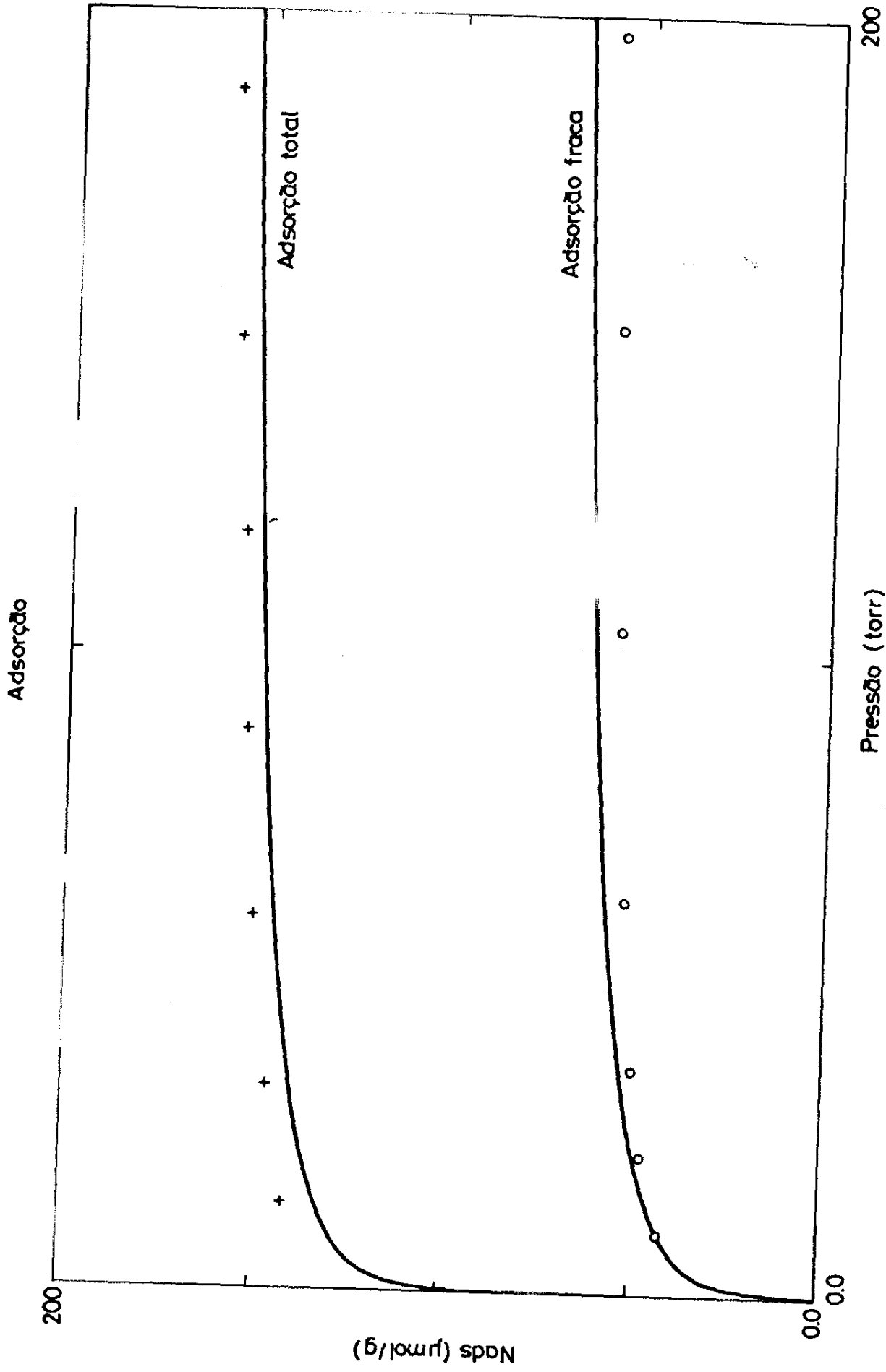


Figura 3.1 - Hidrogénio total e fracamente adsorvido num catalisador de Ni puro, não reagido.

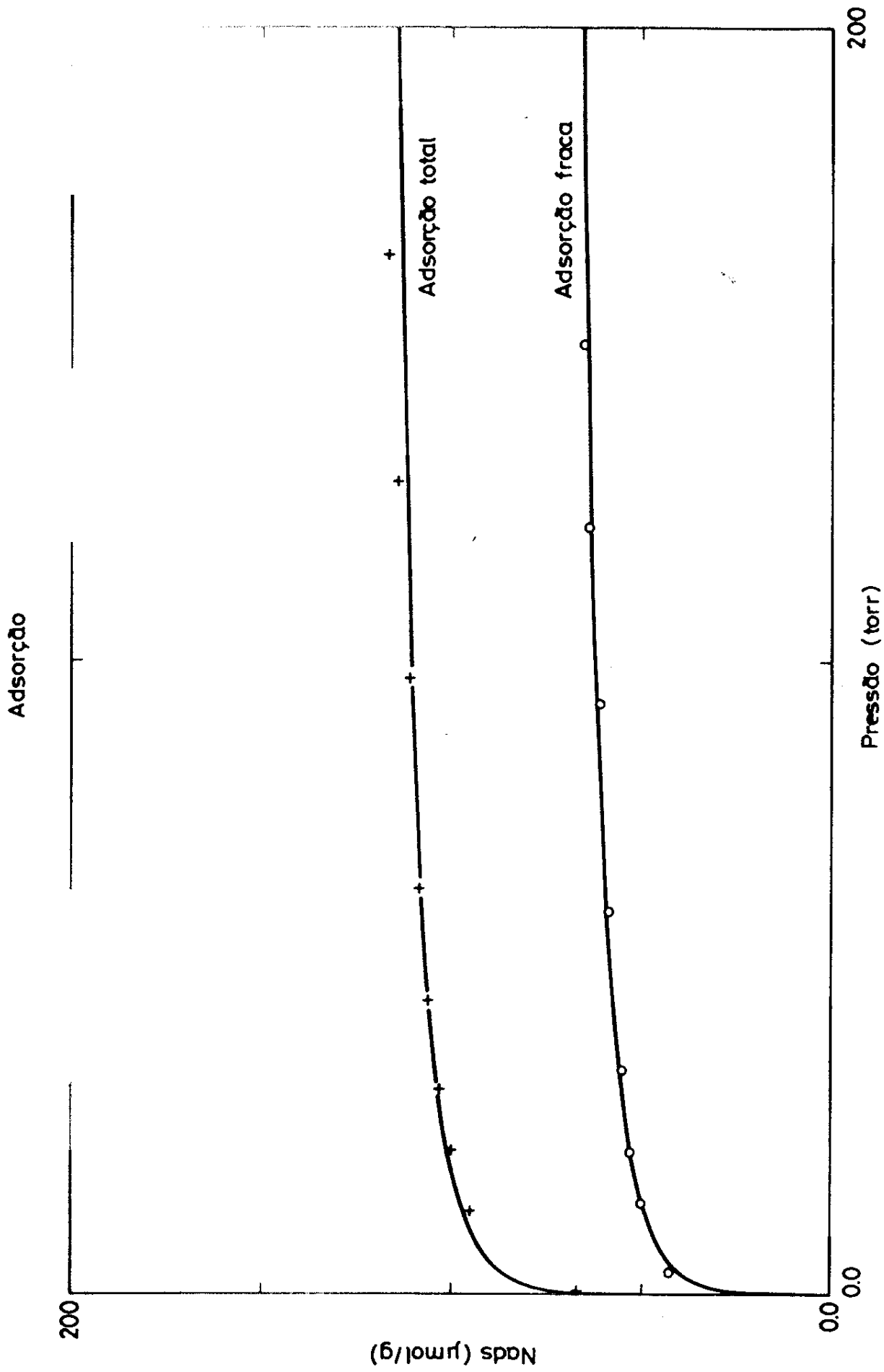


Figura 3.2 - Hidrogénio total e fracamente adsorvido num catalisador com 10% Cu - 90% Ni, não reagido.

Tabela 3.2 - Resultados da adsorção física de N₂ em seis amostras distintas de catalisadores bi-metálicos suportados

Amostra	Composição fase metálica (% at)	Reação catalisada	Peso amostra (mg)	Area B.E.T. (m ² · g ⁻¹)	Volume Total		Raio Médio Poros (Å)
					Poros (cm ³ · g ⁻¹)	Máximo (Å)	
0:0	100% Ni	—	203.9	249.00	0.819	924.7	65.75
0:1	10% Cu - 90% Ni	—	200.2	252.88	0.855	874.7	67.60
5:6	100% Ni	Boudouard	27.7	162.28	0.764	1025.1	94.16
6:1	100% Ni	Metanação	17.1	147.65	0.772	847.7	104.54
4:10	100% Ni	Boudouard (ciclado)	32.7	157.29	0.671	932.6	85.29
4:13	10% Cu - 90% Ni	Boudouard (ciclado)	35.2	153.75	0.630	881.7	82.00

catalisadores não reagidos, com 100% Ni e 10% Cu-90% Ni na fase metálica. São estas também as concentrações das amostras 4:10 e 4:13, que foram submetidas a ciclos sucessivos de deposição-gasificação-deposição em atmosfera de Boudouard. A amostra 5:6 só sofreu uma deposição em atmosfera de CO/CO₂ e a 6:1 foi depositada em CO/H₂. A área superficial do sólido, obtida através do método de *Brunauer-Emmett-Teller*, foi calculada com base em múltiplos pontos do gráfico $\frac{1}{W [(P^0/p) - 1]}$ versus P/P_0 , em que W é o peso do gás adsorvido à pressão relativa P/P_0 .

Nas Figuras 3.3 e 3.4 apresentam-se estes gráficos, para as amostras 0:0 e 0:1, respectivamente. Os restantes gráficos, correspondentes aos catalisadores referidos na Tabela 3.2, são apresentados no Anexo A.

As isotermicas de adsorção e de desorção são apresentadas nas Figuras 3.5 (100% Ni /SiO₂) e 3.6 (10%Cu -90% Ni/SiO₂). Trata-se de isotermicas do tipo IV na classificação geral destas curvas, indicando, em ambos os casos, condensação. A histerese consistentemente verificada nestas curvas entre a adsorção e a desorção é do tipo H₁ (classificação IUPAC) e está associada à existencia de capilares cilindricos resultantes de aglomeração de particulas esféricas de tamanho uniforme e distribuição regular. No Anexo A apresentam-se curvas semelhantes para os outros pellets catalíticos.

O volume total de poros é obtido apartir da quantidade de N₂ adsorvido a uma pressão relativa próxima da unidade, considerando que nestas condições eles estão cheios de adsorbato líquido. A relação entre o N₂ adsorvido (V_{ads}) e o volume de líquido presente nos poros (V_{liq}) é dada por:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (3.4)$$

onde P_a e T são a pressão e temperatura ambientes e V_m é o volume molar de N₂ líquido (34.7 cm³ mole⁻¹). A dimensão média dos poros, R_p , obtem-se, então, a partir do volume de poros, V_{liq} :

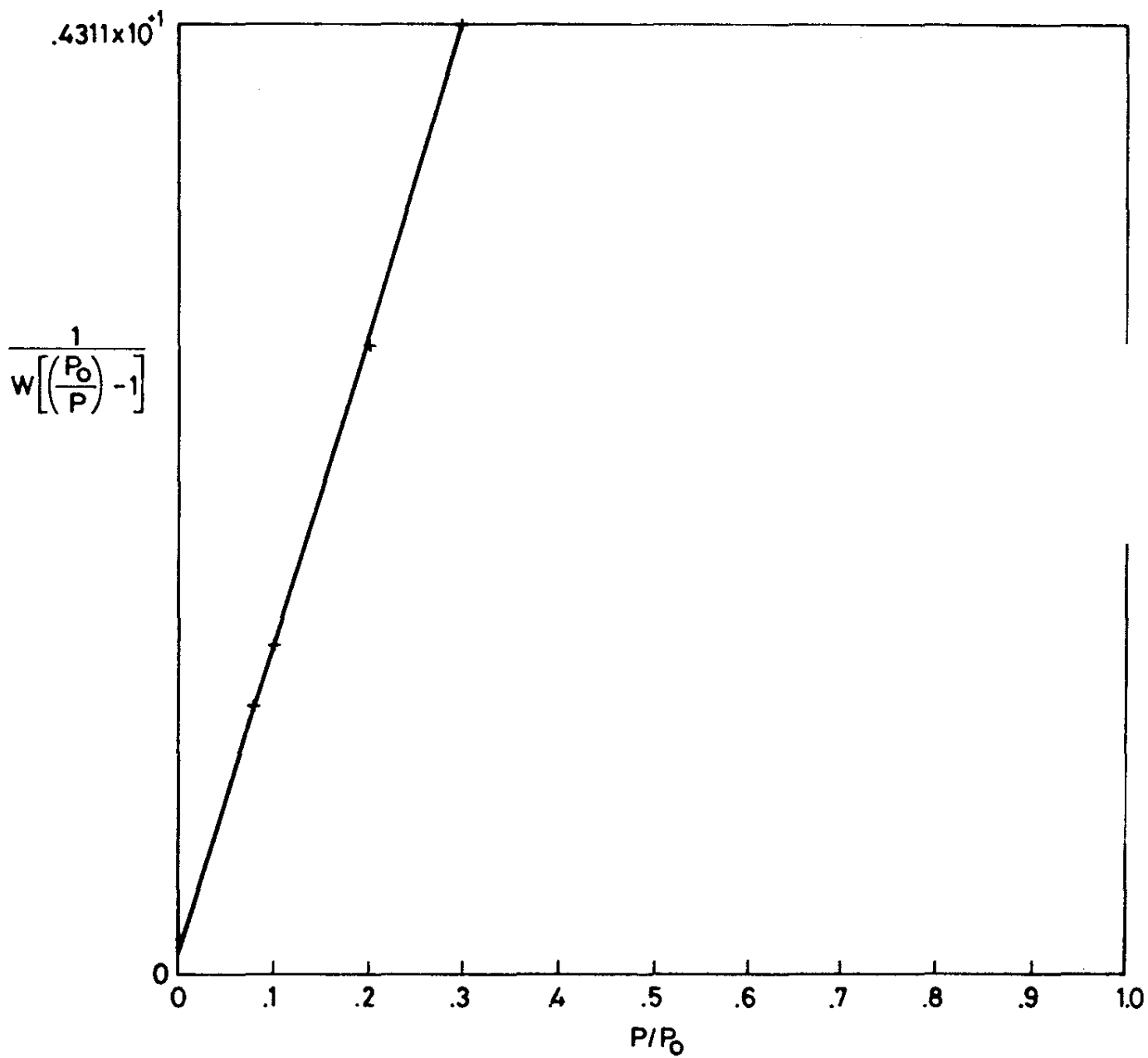


Figura 3.3 - Método B.E.T., catalisador com 100% Ni/SiO₂, não reagido.

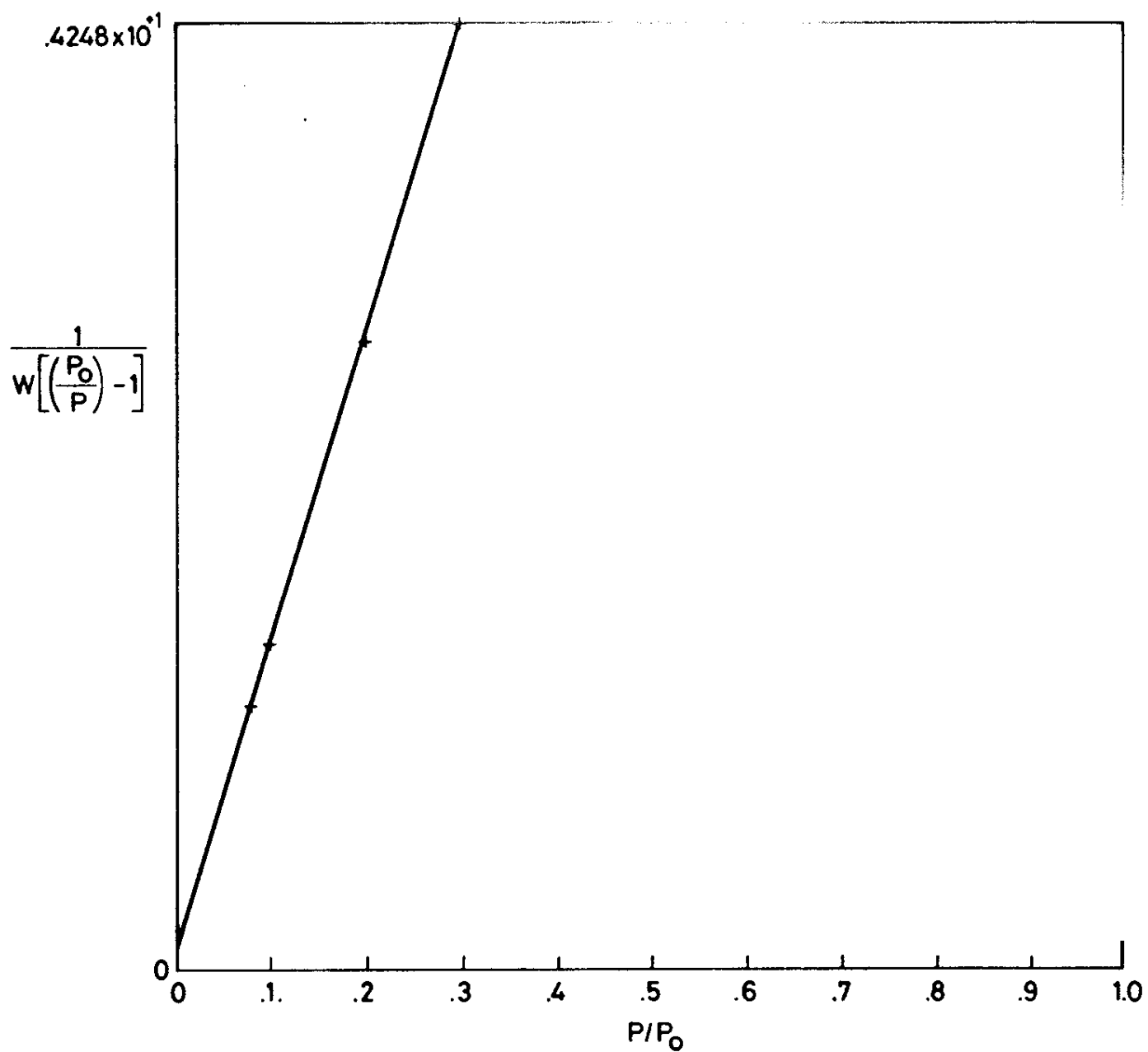


Figura 3.4 - Método B.E.T., catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SO₂, não reagido.

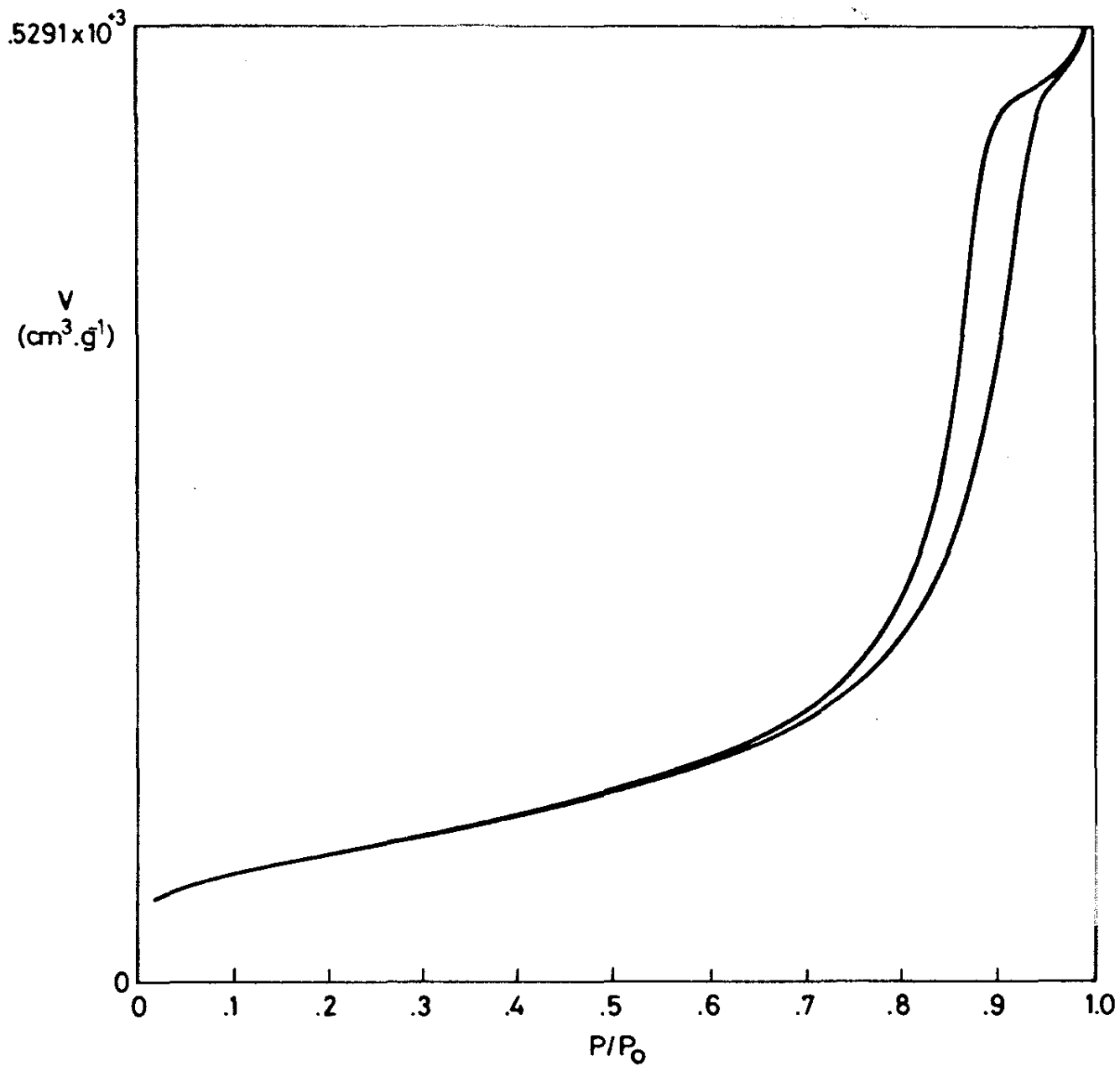


Figura 3.5 - Isotérmicas de adsorção - desorção para o catalisador com 100% Ni/SiO₂, não reagido.

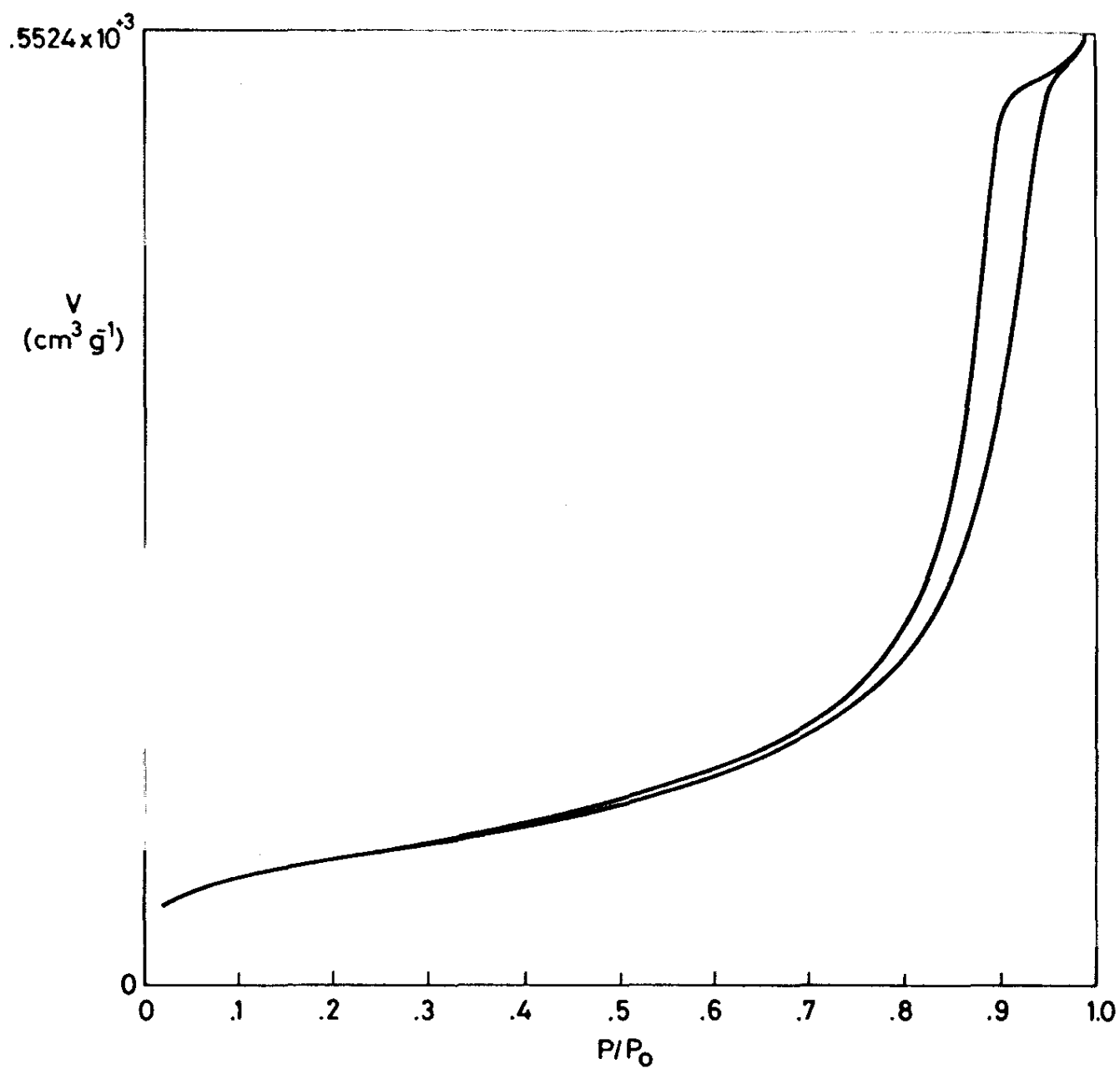


Figura 3.6 - Isotérmicas de adsorção - desorção para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SiO₂, não reagido.

$$R_p = \frac{2 V_{liq}}{A} \quad (3.5)$$

em que A é a área da superfície B.E.T.

A relação anterior aplica-se somente a poros com geometria cilíndrica, o que corresponde ao tipo de histerese detectado nos catalisadores.

A distribuição do tamanho de poros pode ser traduzida pela distribuição do volume dos poros (ou da superfície total de poros) em função do raio dos mesmos. Esta função pode ser determinada quer na zona de adsorção, quer na zona de desorção. Para um mesmo volume de azoto, o ramo de desorção da isotérmica exige uma menor pressão relativa e consequentemente resulta num estado de menor energia livre, aproximando-se assim a uma maior estabilidade termodinâmica. Daí que a distribuição do tamanho de poros considerada seja a baseada nas curvas de desorção de N₂. Estas funções estão apresentadas nas Figuras 3.7 e 3.8, correspondentes à distribuição da superfície total de poros e ao volume total de poros, respectivamente.

Para comparação, também se apresentam as funções baseadas na curva de adsorção (Figuras 3.9 e 3.10), todas relativas ao catalisador com 100% Ni na fase metálica. No Anexo A apresentam-se curvas semelhantes para os outros catalisadores, bem como a respectiva dedução teórica.

A análise da microporosidade é feita pelo **método t de de Boer**, que envolve a determinação da quantidade de N₂ adsorvido a várias pressões relativas baixas. Nos gráficos das Figuras 3.11 e 3.12 apresenta-se a variação do volume de gás adsorvido com a espessura estatística do filme adsorvido, para os catalisadores não reagidos 0:0 e 0:1, respectivamente. As curvas correspondentes aos outros catalisadores são apresentadas no Anexo A. Os valores de t, espessura estatística do filme adsorvido, são calculados segundo:

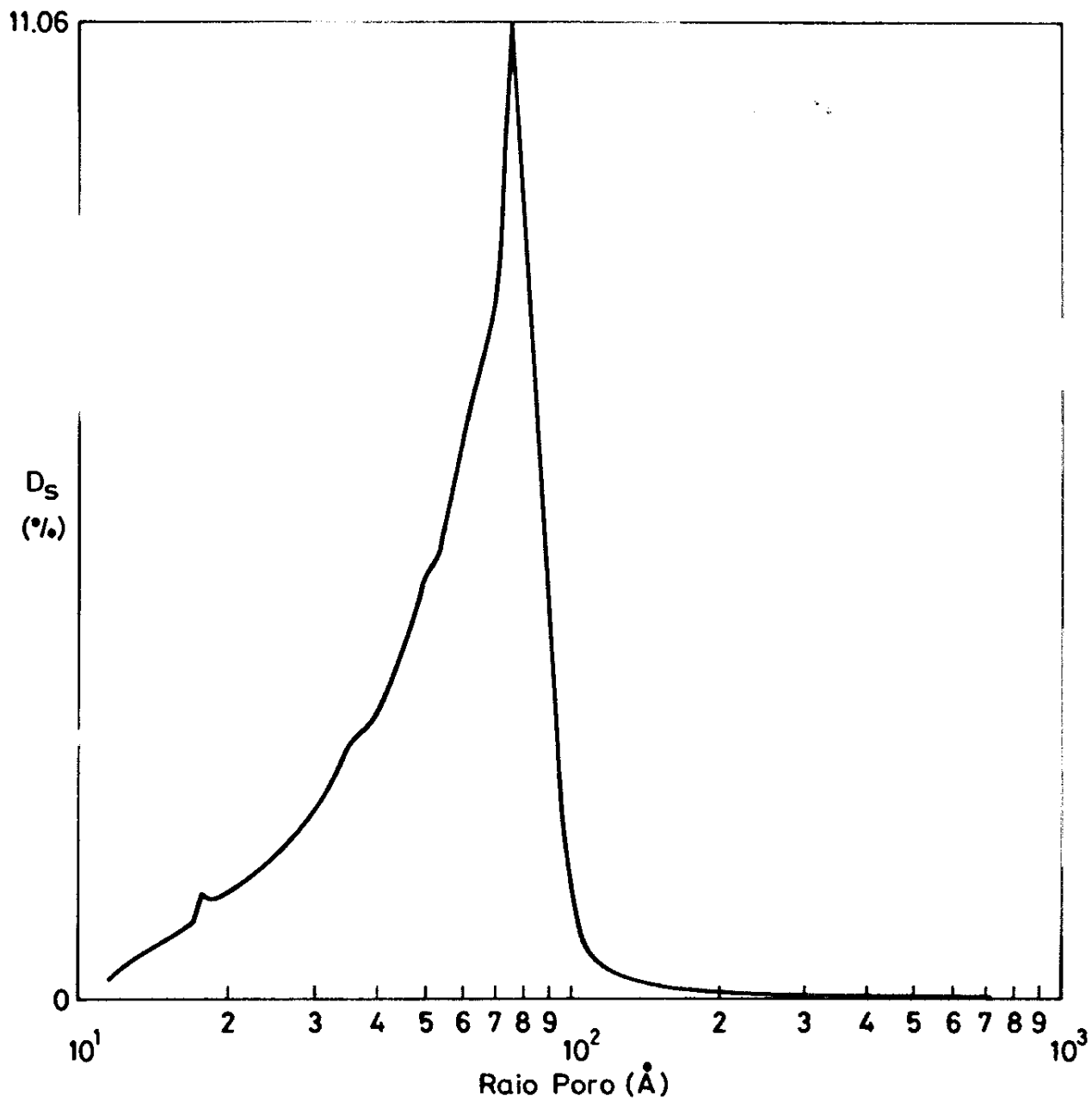


Figura 3.7 - Distribuição da superfície total de poros do catalisador de Ni puro, não reagido.

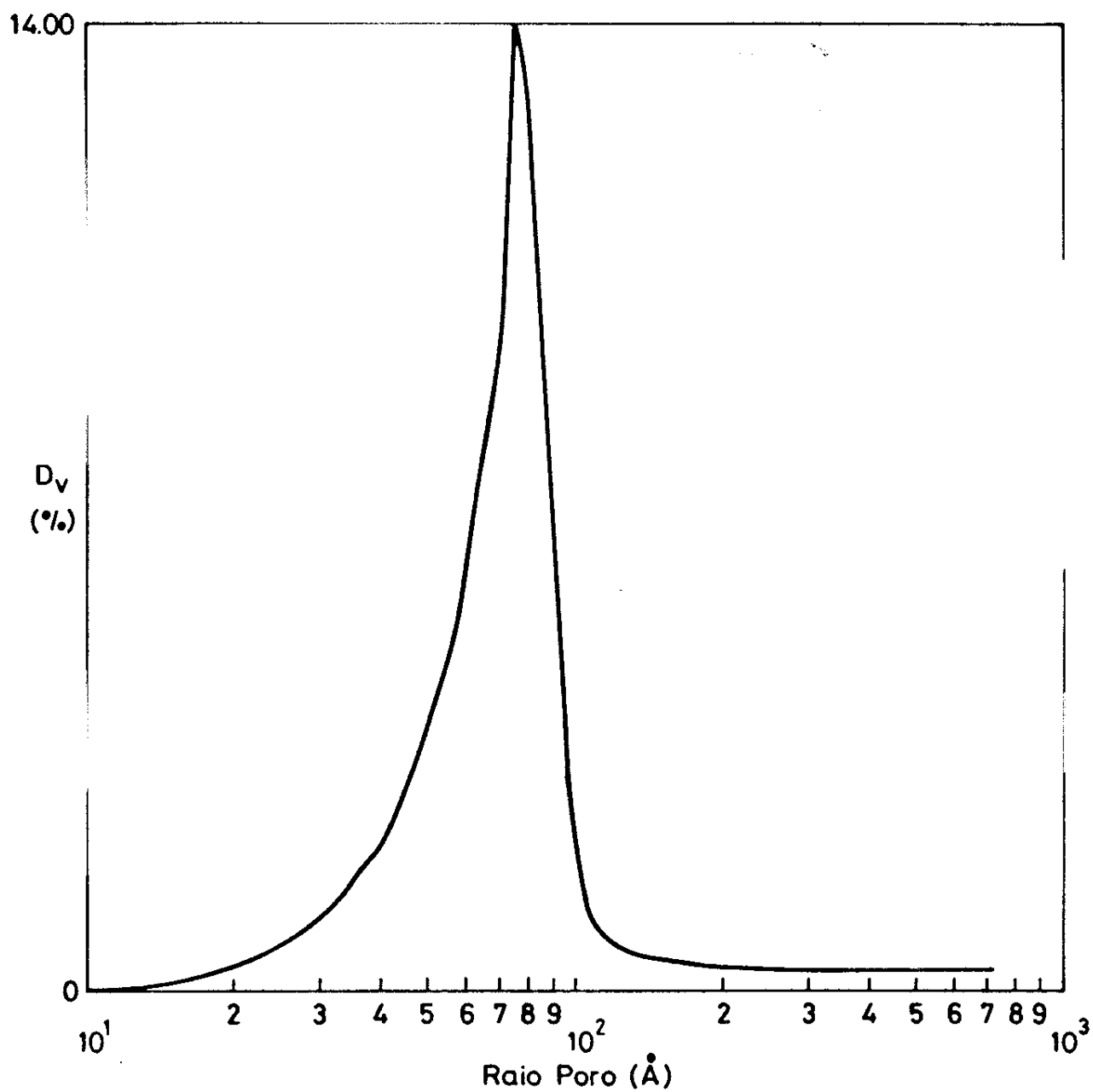


Figura 3.8 - Distribuição do volume total de poros do catalisador de Ni puro, não reagido.

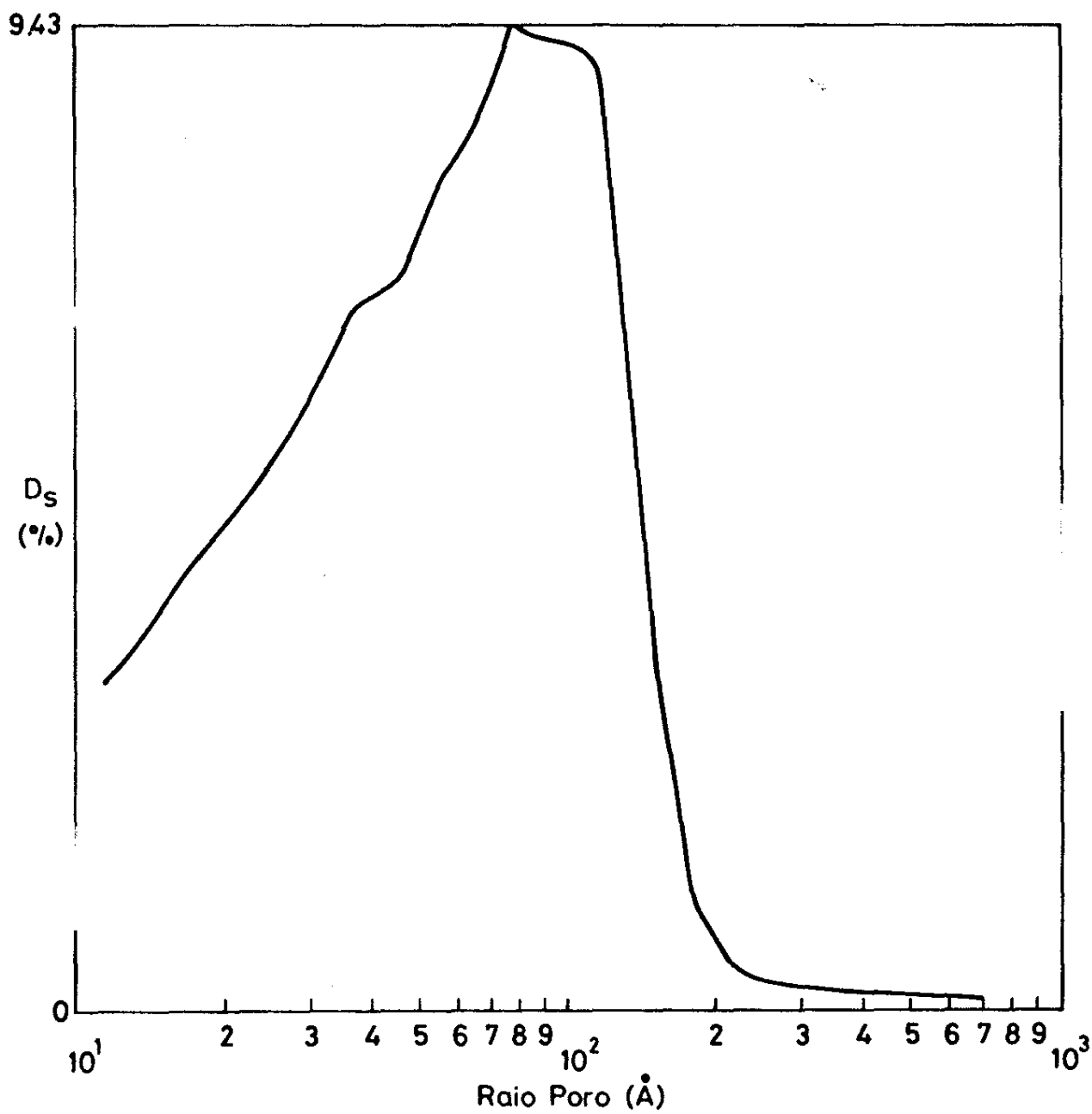


Figura 3.9 - Distribuição da superfície total de poros do catalisador de Ni puro, não reagido - curva de adsorção.

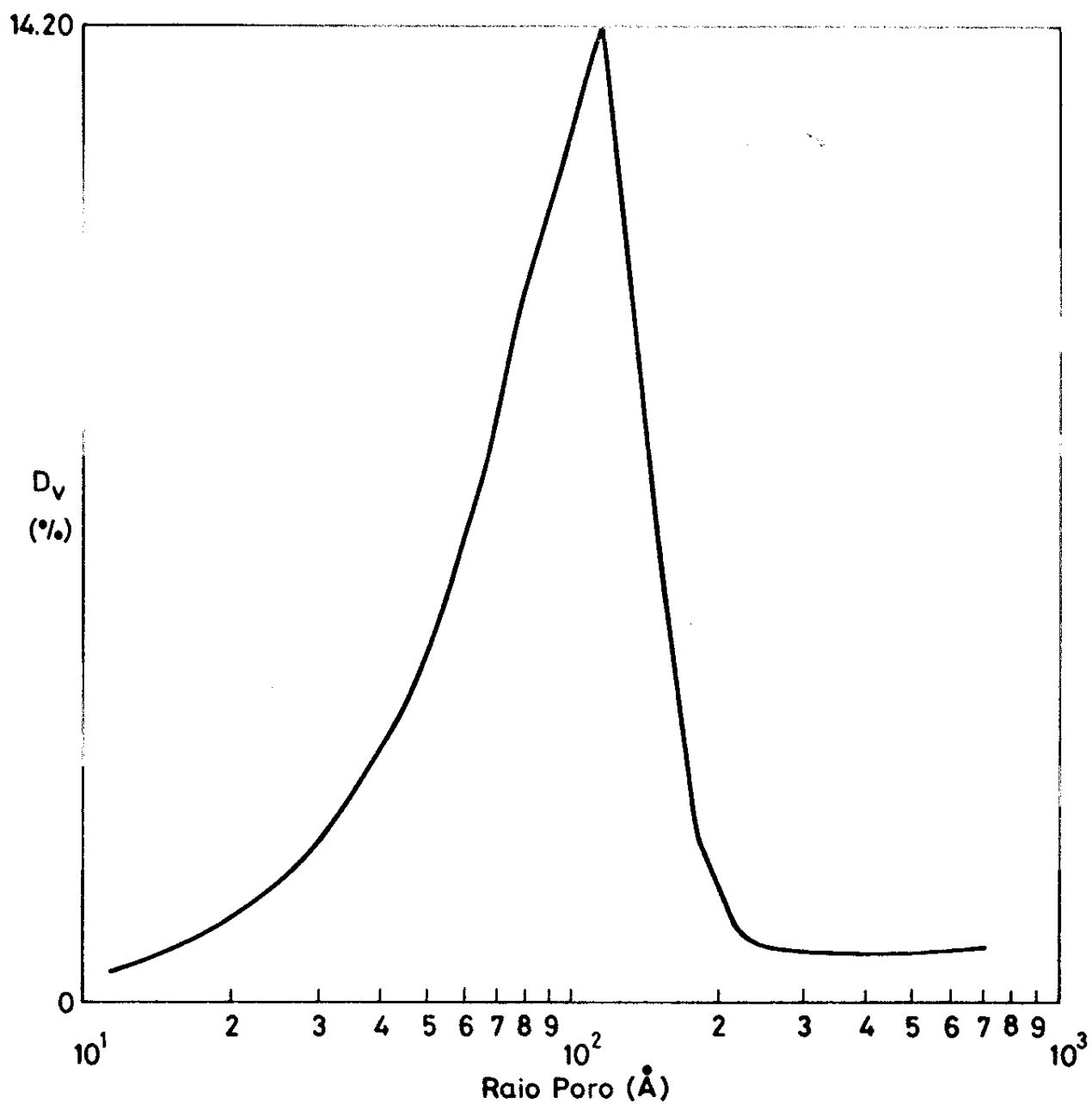


Figura 3.10 - Distribuição do volume total de poros do catalisador de Ni puro, não reagido - curva de adsorção.

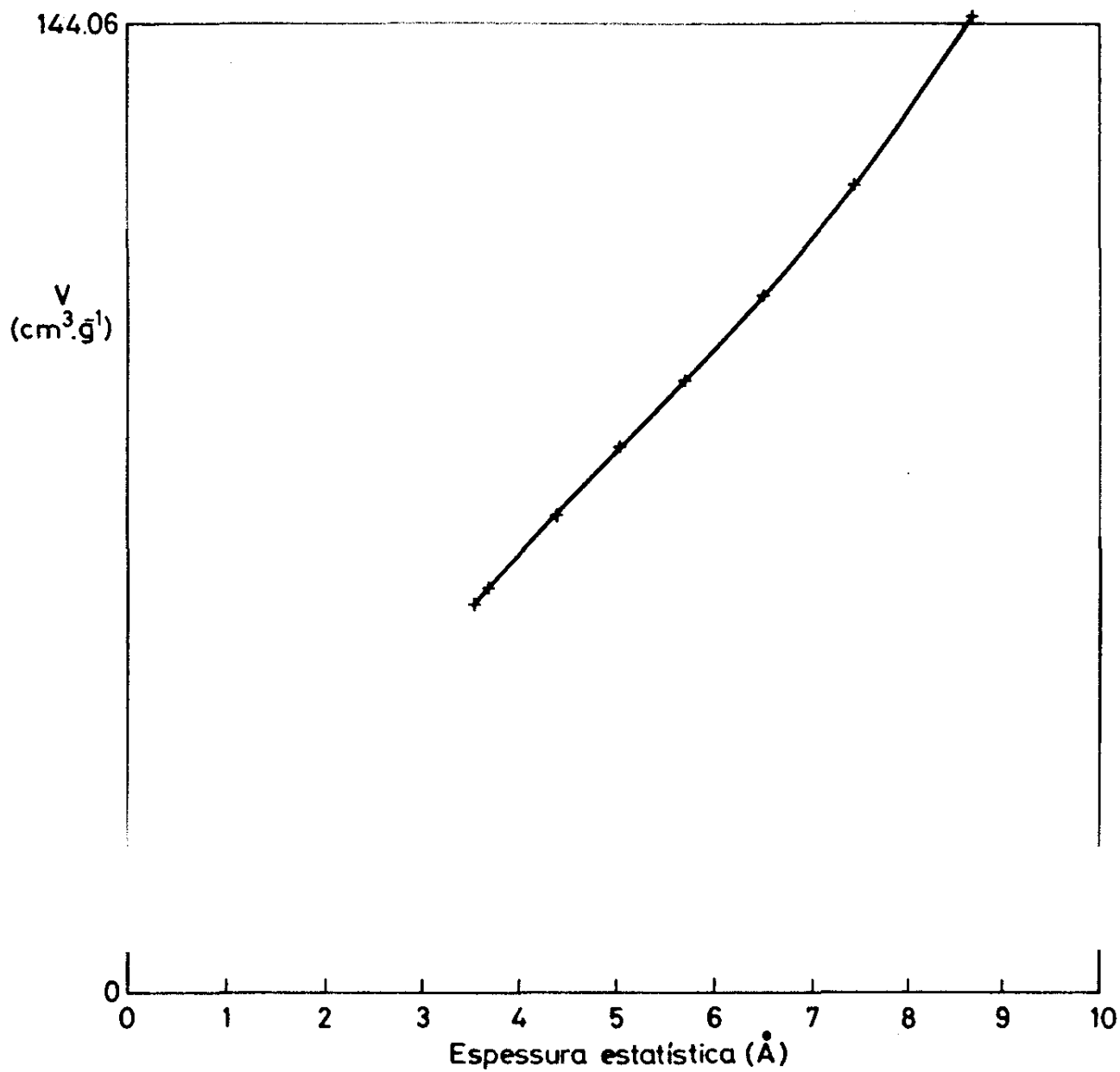


Figura 3.11 - Curva t de de Boer para o catalisador de Ni puro, não reagido.

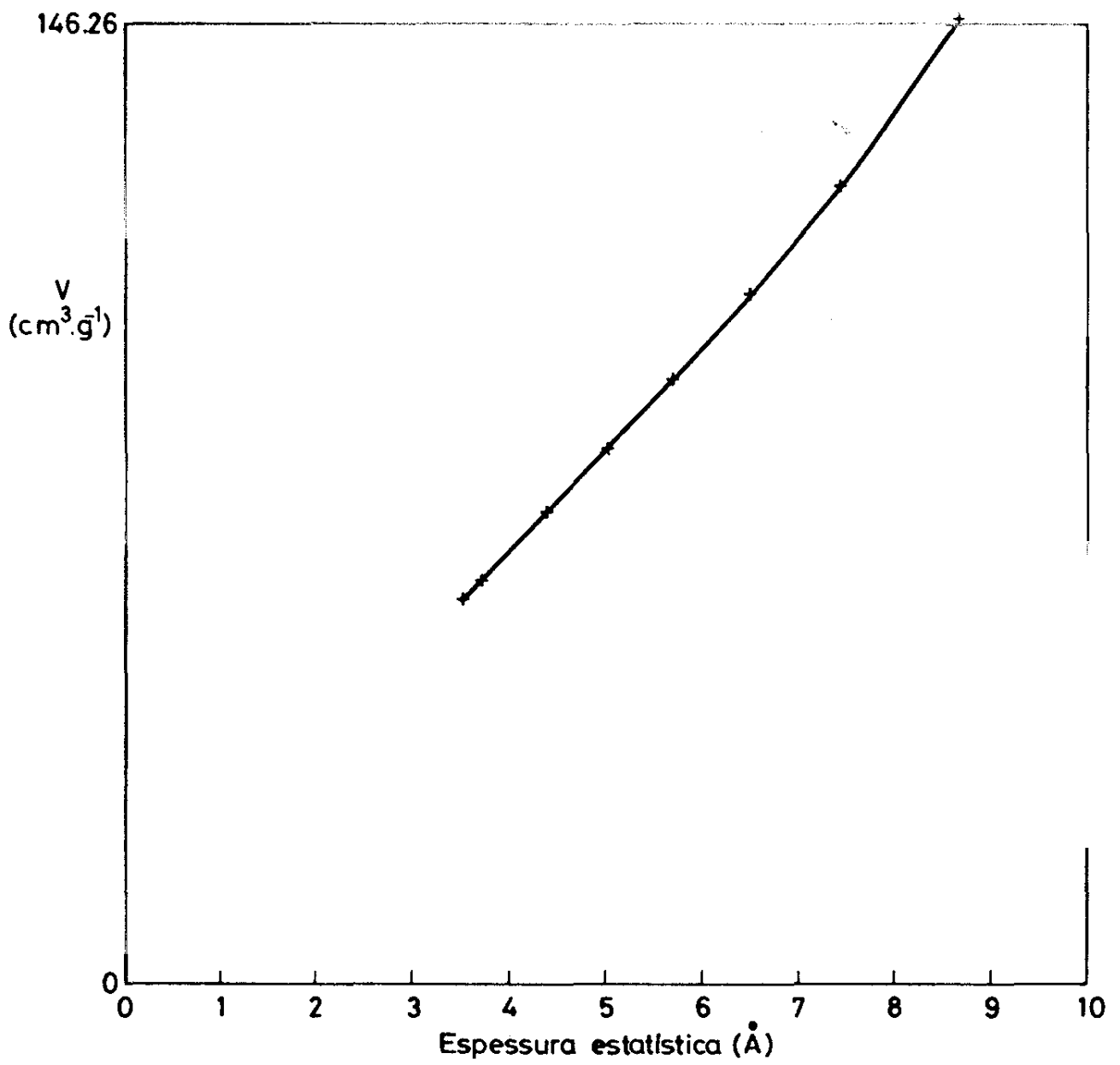


Figura 3.12 - Curva t de *de Boer* para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni, não reagido.

$$t(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{13.99}{\log(P/P_0) + 0.034}} \quad (3.6)$$

A interseção destas curvas com o eixo das ordenadas dá indicação da existência de microporos, caso seja positiva, ou da sua ausência, caso seja nula. A pequena quantidade do catalisador usado nestes ensaios poderá justificar os erros associados ao processo de caracterização e estará na origem de alguns valores negativos dos pontos de interseção referidos.

3.2.3 Difraccção de raios X

As amostras de catalisador de Ni puro, não reagido, revelaram as seguintes dimensões de cristalites: $D_{\text{Ni}}^{111} = 195 \text{ \AA}$, $D_{\text{Ni}}^{200} = 205 \text{ \AA}$ e $D_{\text{Ni}}^{311} = 200 \text{ \AA}$. A constante unitária do cristal de Ni determinada é cerca de 1 a 2 % maior que o valor referido na literatura, talvez devido a algum H_2 intersticial resultante da redução do catalisador. Para a amostra 4:8, com 100% de Ni e submetida a ciclos de deposição - gasificação - deposição em $\text{CO} - \text{CO}_2$, determinou-se $D_{\text{Ni}}^{200} = 104 \text{ \AA}$ e $D_{\text{Ni}}^{200} = 117 \text{ \AA}$. A amostra 6:1, igualmente com 100% Ni mas depositada em condições de metanação, apresentou $D_{\text{Ni}}^{200} = 89 \text{ \AA}$. Mais uma vez se sublinha o facto deste último catalisador apresentar maiores depósitos de carbono que o catalisador 4:8. Detectou-se ainda, que uma amostra não reagida, com uma concentração nominal de 25% de Cu na fase metálica, se trata realmente de uma liga Ni-Cu com cerca de 30% Cu e $D^{200} = 58 \text{ \AA}$ e $D^{220} = 53 \text{ \AA}$. A amostra com 80% de Cu na fase metálica apresenta CuO ($D^{200} = 175 \text{ \AA}$) e pequenas quantidades de liga Ni - Cu oxidada, no sistema c.f.c.. Já é possível detectar duas fases no catalisador com 50% Cu na fase metálica, onde o óxido da liga apresenta $D^{220} = 94 \text{ \AA}$ e o óxido de cobre, presente em quantidades mínimas, tem $D^{200} = 190 \text{ \AA}$.

3.2.4 Microscopia electrónica de transmissão

Além das imagens de catalisadores bi-metálicos suportados submetidos a diversas condições reaccionais, apresentadas noutras secções deste capítulo, foi possível obter, por contagem directa, as funções de distribuição do diâmetro das partículas *i)* directa, *ii)* corrigida pelo factor volume e *iii)* corrigida pelo factor forma. Na Tabela 3.3 apresentam-se essas três funções para o catalisador 5:1 (deposição em atmosfera de *Boudouard*), este último analisado a nível de superfície e a nível da sua massa interior. Ambos os catalisadores têm Ni puro na fase metálica.

Na função distribuição de diâmetros médios, o nível 10 corresponde a 1200 \AA . Obtém-se o diâmetro médio dos outros níveis multiplicando aquele valor pelo número de décimos definido pelo dígito correspondente a cada nível. Na função de distribuição do tamanho de partículas corrigida pelo factor forma, o nível 10 corresponde à esfericidade perfeita. Estes resultados devem, no entanto, ser considerados com algum cuidado devido à eventual dificuldade em distinguir partículas simples num aglomerado de partículas e de distinguir aquelas, sobretudo as mais pequenas, das partículas do suporte.

3.2.5 Espectroscopia de dispersão de energia

Acoplado ao microscópio electrónico utilizado nos laboratórios da firma *Haldor-Topsøe*, existe um espectrómetro de dispersão de energia. Utilizou-se este equipamento na determinação da composição de algumas partículas da amostra 4:31, com 20% Ni-80% Cu na fase metálica. A maior parte das medições foram realizadas em partículas bem destacadas ou em pequenos aglomerados para evitar a influência das partículas vizinhas. A amostra catalítica é muito pouco homogénea, com composições de partículas muito diferentes. A média de todas as medições (Si = $45.70\% \pm 0.24\%$, Ni = $23.34\% \pm 0.17\%$ e Cu = $30.96\% \pm 0.20\%$) corresponde a uma concentração de Cu bastante inferior à nominal, talvez devido ao facto das medições serem feitas em partículas muito pequenas.

Tabela 3.3 - Distribuição de diâmetros de partículas para dois catalisadores observados por M.E.T.

Catalisador		5:1	4:20 superfície	4:20 massa interior
Diâmetro de partículas	1	0.045	0.036	0.000
	2	0.424	0.000	0.325
	3	0.348	0.143	0.125
	4	0.091	0.357	0.175
	5	0.061	0.143	0.075
	6	0.000	0.179	0.125
	7	0.015	0.036	0.100
	8	0.000	0.107	0.025
	9	0.000	0.000	0.050
	10	0.015	0.000	0.000
	11	0.000	0.000	0.000
Factor volume	1	0.001	0.000	0.000
	2	0.078	0.000	0.019
	3	0.202	0.026	0.025
	4	0.125	0.152	0.082
	5	0.163	0.119	0.068
	6	0.000	0.257	0.197
	7	0.112	0.082	0.250
	8	0.000	0.365	0.093
	9	0.000	0.000	0.266
	10	0.325	0.000	0.000
	11	0.000	0.000	0.000
Factor forma	1	0.000	0.000	0.000
	2	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.000	0.000
	4	0.000	0.000	0.000
	5	0.030	0.000	0.000
	6	0.121	0.036	0.000
	7	0.167	0.000	0.000
	8	0.182	0.036	0.125
	9	0.258	0.143	0.075
	10	0.242	0.786	0.800

Num grande aglomerado a concentração de Cu é bem superior à de Ni e esta última aumenta do centro para a periferia do aglomerado.

3.3 DECOMPOSIÇÃO DE CO

O conhecimento da reacção de metanação catalisada por ligas de Ni-Cu implica, à partida, a caracterização da reacção de decomposição do monóxido de carbono que lhe é concorrente. Daí a necessidade de estudar previamente esta última reacção, independentemente da presença de hidrogénio, estudo que se descreve nesta secção.

3.3.1 Estabilidade das superfícies de catalisadores bi-metálicos

É conhecida a controvérsia existente em relação à estabilidade do sistema Ni-Cu. Enquanto que é geralmente reconhecido que ligas massivas destes metais apresentam um enriquecimento superficial de Cu, tal poderá não ser tão evidente no caso de ligas suportadas. Por um lado, uma baixa coordenação atómica superficial poderá promover a segregação, mas por outro lado, esta poderá ser limitada por esgotamento da "fonte" de partículas metálicas. Com base em medições magnéticas e na quimisorção de hidrogénio, alguns autores defenderam a igualdade na composição entre a superfície e o interior deste tipo de catalisadores (91, 190). Outros, porém, apresentam evidência para a segregação superficial do Cu, quando em ligas com Ni, dispersas num suporte (29, 75, 155, 191). Foi mesmo possível apresentar uma explicação plausível para a "não-segregação", descrita pelo primeiro grupo de investigadores, explicação que é hoje geralmente aceite (192).

Contudo, embora pareça claro que os catalisadores apresentem "ab-initio" um enriquecimento superficial de cobre, subsiste sempre a dúvida se, em condições de reacção, esta situação não se alterará. A resposta terá de ser específica para cada sistema estudado. No caso da decomposição de CO, a difusão do cobre para a superfície pode ser, pelo menos, parcialmente compensada, sabendo que o CO adsorve fortemente no Ni, o que poderá induzir a inversão da segregação superficial do Cu, em condições reaccionais. É importante tentar verificar esta possibilidade dado que o estabelecimento de um

modelo reaccional pressupõe o conhecimento do tipo de superfície que se estabelece em condições de reacção. Por isso, realizaram-se ensaios de deposição de carbono em catalisadores suportados com crescentes fracções atómicas de Cu na fase metálica, com duas composições distintas de CO na alimentação do reactor e quatro temperaturas diferentes. Na Tabela 3.4 resumem-se estes ensaios. Nas Figuras 3.13 e 3.14 apresentam-se as curvas isotérmicas da velocidade relativa (normalizada pela velocidade do catalisador com 100% Ni na fase metálica) de deposição de carbono em função da composição da fase metálica.

A 973 K, para concentrações baixas de monóxido de carbono (9 KPa), não se detecta deposição de carbono em qualquer dos catalisadores. A esta temperatura, o efeito da aproximação das condições de equilíbrio adiciona-se à acção inibidora do cobre minimizando a formação de carbono. Só quando a pressão de CO aumentou para 30 KPa foi possível detectar deposição, embora incipiente, não se observando diferenças significativas para as diferentes concentrações nominais de cobre. Por comparação entre os Gráficos 3.13 e 3.14 verifica-se serem semelhantes as curvas isotérmicas para as duas concentrações de CO à entrada do reactor. Constatam-se também que a variação da velocidade da reacção com a concentração de Cu tem o mesmo andamento até 25% (at.), não variando significativamente até 50% (at.) daquele elemento na fase metálica. Isto, obviamente, para temperaturas às quais a aproximação ao equilíbrio da reacção de *Boudouard* não é importante.

A semelhança das curvas indica que a composição da superfície se mantém constante em todas as condições estudadas ou que a alteração é idêntica para todas elas. Como a última alternativa é pouco provável dada a diversidade das condições estudadas, parece poder concluir-se que a superfície dos catalisadores permanece estável nas condições reaccionais de interesse.

Tabela 3.4 - Velocidades de deposição de carbono ex-CO em catalisadores Ni-Cu, suportados em sílica.

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	P _{CO} (kPa)	Temperatura (K)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg cat ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (mg . s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)
1:3	1% Cu - 99% Ni	8.34	9	673	2.97	1.50
1:6	100% Ni	8.42	9	673	3.63	1.82
1:13	25% Cu - 75% Ni	5.67	9	673	0.11	0.07
1:14	50% Cu - 50% Ni	3.63	9	673	0.04	0.04
2:2	1% Cu - 99% Ni	8.08	9	773	6.54	3.30
2:2	1% Cu - 99% Ni	8.08	9	873	3.76	1.90
2:3	25% Cu - 75% Ni	6.23	9	773	0.42	0.28
2:3	25% Cu - 75% Ni	6.23	9	873	1.00	0.67
2:5	100% Ni	6.38	9	773	14.37	7.18
2:5	100% Ni	6.38	9	873	5.78	2.89
2:6	0.1% Cu - 99.9% Ni	7.07	9	773	11.92	5.97
2:6	0.1% Cu - 99.9% Ni	7.07	9	873	4.77	2.39
2:7	50% Cu - 50% Ni	3.13	9	773	0.29	0.29
2:7	50% Cu - 50% Ni	3.13	9	873	0.51	0.50
2:8	100% Ni	10.5	9	723	13.10	6.55
2:8	100% Ni	10.5	9	973	0	0
2:10	25% Cu - 75% Ni	6.20	9	723	0.30	0.20
2:10	25% Cu - 75% Ni	6.20	9	973	0	0
2:13	50% Cu - 50% Ni	3.21	9	723	0.14	0.03
2:13	50% Cu - 50% Ni	3.21	9	973	0	0
2:15	10% Cu - 90% Ni	8.71	9	673	0.83	0.37

Tabela 3.4 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	PCO (KPa)	Temperatura (K)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ mg cat ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (mg · s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)
2:15	10% Cu - 90% Ni	8.71	9	723	1.32	0.58
2:15	10% Cu - 90% Ni	8.71	9	773	1.36	0.60
2:15	10% Cu - 90% Ni	8.71	9	873	1.71	0.76
3:2	10% Cu - 90% Ni	8.46	30	773	5.54	3.08
3:2	10% Cu - 90% Ni	8.46	30	973	2.22	1.23
3:3	25% Cu - 75% Ni	7.05	30	773	1.08	0.72
3:3	25% Cu - 75% Ni	7.05	30	973	2.36	1.58
3:4	50% Cu - 50% Ni	3.92	30	773	0.27	0.27
3:4	50% Cu - 50% Ni	3.92	30	973	1.29	1.29
3:5	100% Ni	7.34	30	773	34.06	17.03
3:5	100% Ni	7.34	30	973	2.97	1.49
3:6	100% Ni	8.86	30	673	10.86	5.45
3:6	100% Ni	8.86	30	873	8.19	4.10
3:7	25% Cu - 75% Ni	6.95	30	673	0.25	0.16
3:7	25% Cu - 75% Ni	6.95	30	873	1.98	1.32
3:8	10% Cu - 90% Ni	6.64	30	673	1.27	0.71
3:8	10% Cu - 90% Ni	6.64	30	873	4.52	2.51
3:9	50% Cu - 50% Ni	3.35	30	673	0.05	0.05
3:9	50% Cu - 50% Ni	3.35	30	873	1.04	1.04

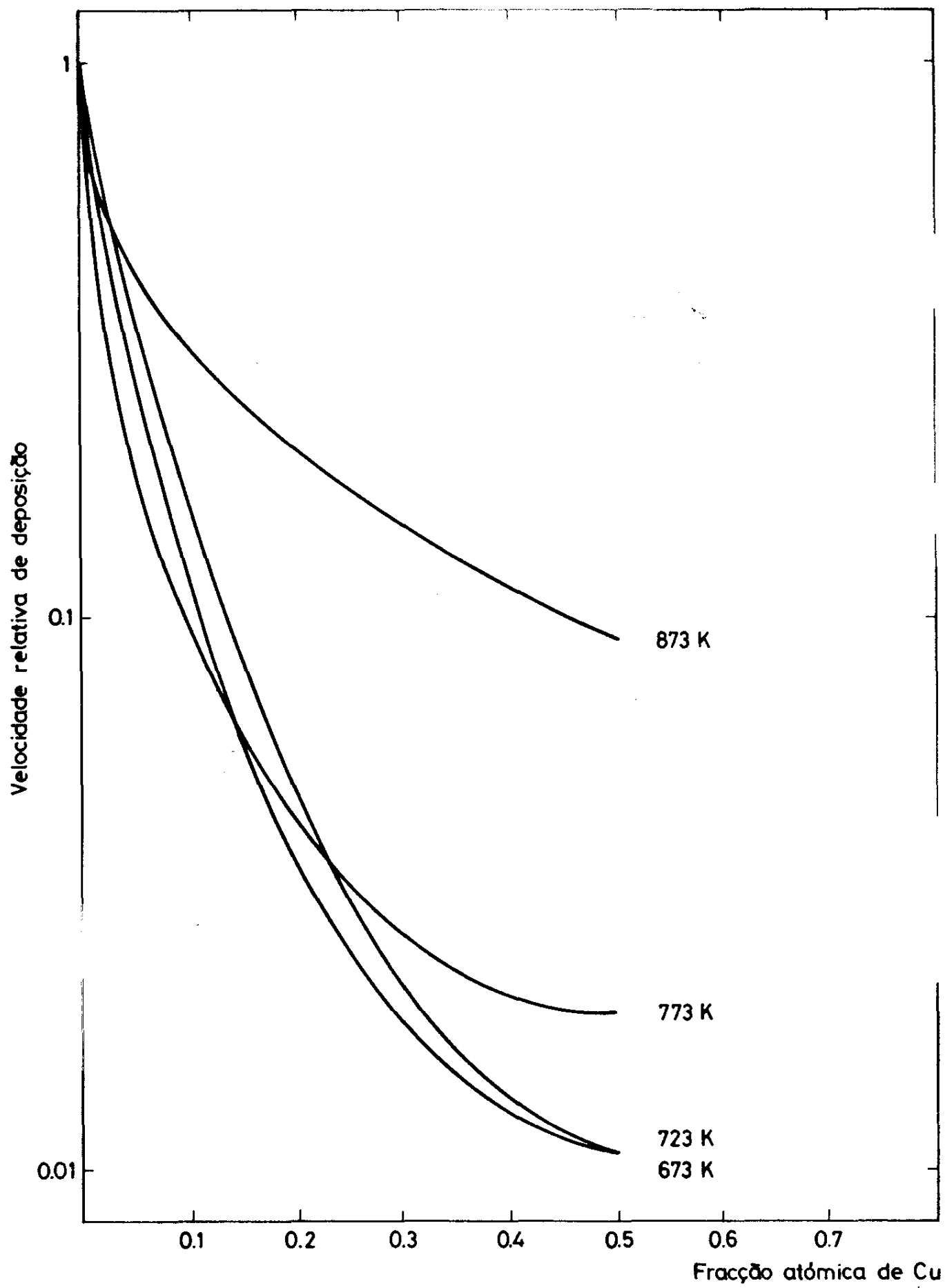


Figura 3.13 - Efeito da diluição superficial de Ni nas velocidades relativas de deposição de carbono ($P_{Co} = 9$ KPa).

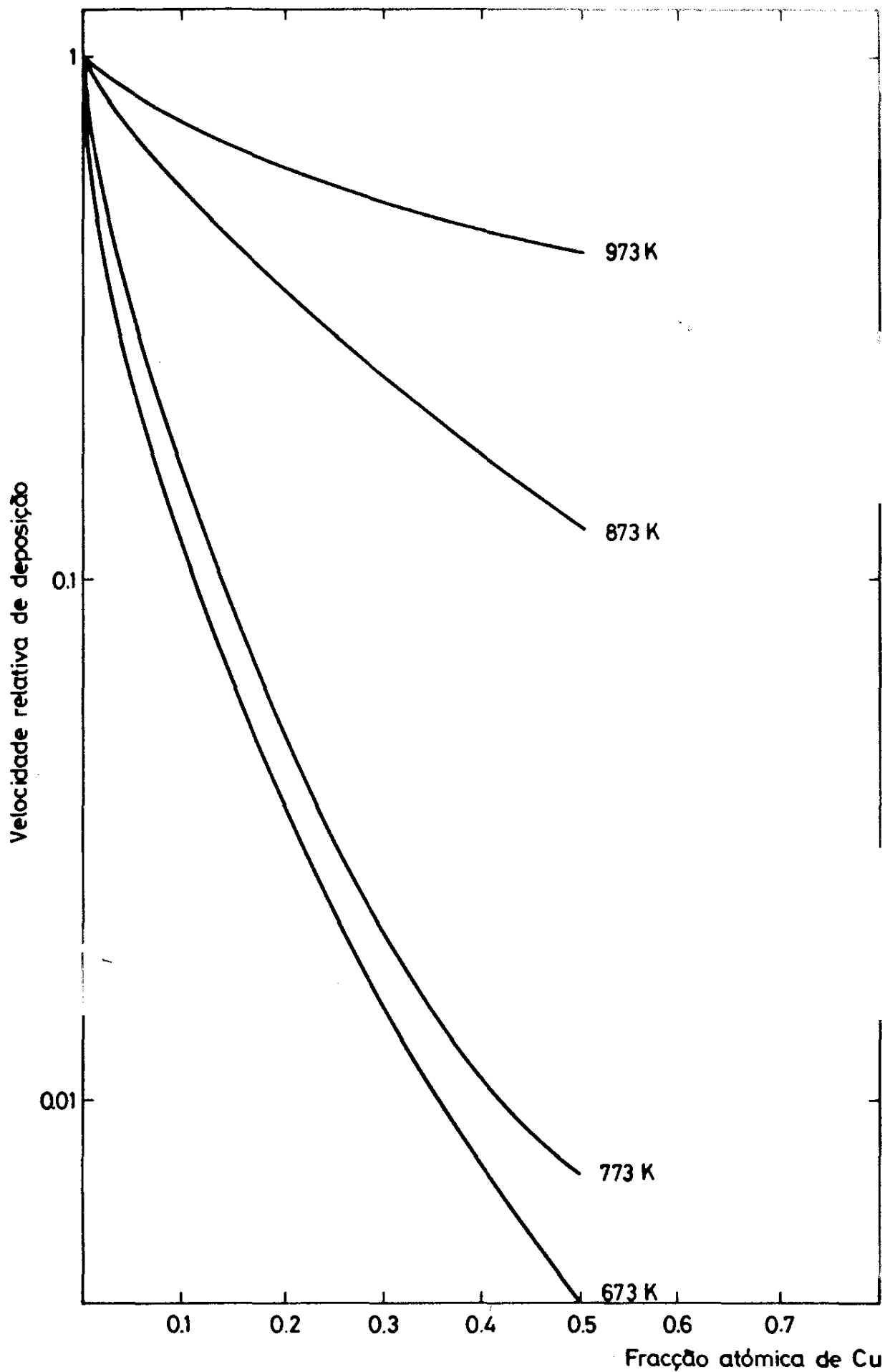


Figura 3.14 - Efeito da diluição superficial de Ni nas velocidades relativas de deposição de carbono ($P_{CO} = 30$ KPa).

3.3.2 Equilíbrio termodinâmico da reacção de Boudouard

Podem obter-se informações importantes sobre a natureza da fase metálica que é responsável pelo crescimento do carbono neste tipo de catalisadores, estudando a reacção de decomposição de CO perto das condições de equilíbrio.

Assim, efectuaram-se um conjunto de ensaios para determinar as energias livres de Gibbs associadas ao início da deposição de carbono e também à velocidade nula de deposição (em condições reversíveis). O procedimento consistiu, partindo de uma determinada mistura CO/CO₂, em aumentar a actividade do carbono na fase gasosa até ser detectado o início da formação de depósito. Atingindo o estado estacionário deste processo, e após acumulação de algum depósito no pellet catalítico, diminuía-se a actividade de carbono de forma a estabelecer sucessivos estados estacionários até se anular a velocidade de deposição. Aumentando a razão da pressão parcial de dióxido de carbono em relação à pressão parcial de monóxido promove-se, a partir daí, a gasificação do depósito, determinando-se a velocidade deste processo, em estado estacionário. O processo pode, então, repetir-se em ciclos sucessivos. Na Tabela 3.5 são apresentados os resultados e as características destes ensaios. A variação da energia livre de Gibbs de formação dos depósitos em relação à grafite, ΔG_c , é calculada a partir de:

$$\Delta G_c = - RT \ln \frac{K_c}{K_p} \quad (3.7)$$

em que K_p é a constante de equilíbrio de formação da grafite e K_c é definida para as condições reais, para cada composição da mistura gasosa à entrada do reactor:

$$K_c = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \quad (3.8)$$

Desta maneira, a actividade de carbono na mistura reagente é definida pela relação:

$$a_c = \frac{K_p}{K_c} \quad (3.9)$$

Tabela 3.5 - Características e resultados dos ensaios de equilíbrio da reação de *Boudouard* (velocidades de gasificação indicadas com valores negativos).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	ΔG_c (KJ . mole ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁶ (mg . s ⁻¹ mg cat ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)				
4:14	10% Cu - 90% Ni	6.80	773	15.77	0.57	0.31				
				24.53	1.24	0.68				
				34.05	14.81	8.17				
				29.60	11.11	6.12				
				24.53	6.17	3.40				
				15.77	0.00	0.00				
				8.71	- 1.85	- 2.72				
				3.25	- 2.47	- 1.36				
				15.77	0.00	0.00				
				24.53	2.96	1.63				
4:15	25% Cu - 75% Ni	6.45	773	36.44	3.30	2.20				
				34.05	2.20	1.50				
				24.53	0.70	0.40				
				15.77	0.00	0.00				
				5.41	- 1.08	- 7.18				
				3.25	- 1.29	- 8.60				
				1.64	- 3.59	- 2.39				
				15.77	0.00	0.00				
				24.53	0.81	0.54				
				15.77	2.95	1.47				
4:16	1% Cu - 99% Ni	8.24	773	24.53	13.37	6.75				
				15.77	0.00	0.00				
				8.71	- 3.27	- 1.67				
				3.25	- 5.34	- 2.69				
				15.77	0.00	0.00				
				24.53	15.24	7.69				
				*	5.95	14.90				
				43.80	0.00	0.00				
				4:17	80% Cu - 20% Ni	1.60	773	24.61	32.90	16.45
								15.97	0.00	0.00
0.34	- 10.28	- 5.14								
- 2.45	- 16.45	- 8.22								
4:18	100% Ni	7.72	773	24.61	32.90	16.45				
				15.97	0.00	0.00				

* Mistura reagente: P_{CO} = 70 KPa, P_{N₂} = 30KPa

Tabela 3.5 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	ΔG_c (KJ . mole ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁶ (mg . s ⁻¹ mg cat ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)
4:20	100% Ni	7.34	873	15.97	0.00	0.00
				24.61	32.90	16.45
				21.54	32.29	16.14
				11.47	0.00	0.00
				5.59	- 16.82	- 8.41
				-16.15	- 65.59	- 32.79
4:21	100% Ni	7.48	973	11.47	0.00	0.00
				15.64	9.08	4.54
				14.42	3.89	1.95
				10.45	0.00	0.00
				6.13	0.00	0.00
				- 2.17	0.00	0.00
4:22	10% Cu - 90% Ni	6.91	673	- 13.38	0.00	0.00
				- 33.48	0.00	0.00
				- 37.62	0.00	0.00
				- 44.00	0.00	0.00
				- 47.52	0.00	0.00
				- 74.71	- 8.78	- 4.39
4:23	10% Cu - 90% Ni	7.20	8.73	36.07	3.62	2.01
				27.06	0.00	0.00
				25.18	0.00	0.00
				23.77	0.00	0.00
				20.22	0.00	0.00
				19.90	0.00	0.00
4:23	10% Cu - 90% Ni	7.20	8.73	11.84	- 2.06	- 1.15
				20.22	0.00	0.00
				22.65	0.00	0.00
				23.77	0.91	0.50
				15.64	0.52	0.28
				18.90	1.49	0.83
4:23	10% Cu - 90% Ni	7.20	8.73	5.59	0.00	0.00
				- 4.47	0.00	0.00
				- 16.15	- 0.20	- 0.11
				- 18.59	- 2.98	- 1.65

Tabela 3.5 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	ΔG_c (KJ . mole ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁶ (mg . s ⁻¹ mg car ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)
4:24	1% Cu - 99% Ni	7.96	673	- 4.47	0.00	0.00
				5.59	0.00	0.00
				15.64	0.52	0.28
				36.07	20.73	10.47
				29.92	15.79	7.98
				23.77	9.38	4.74
4:25	1% Cu - 99% Ni	7.58	873	22.65	2.96	1.50
				20.92	0.00	0.00
				20.22	0.00	0.00
				19.90	- 1.38	- 0.70
				11.84	- 2.76	- 1.40
				20.22	0.00	0.00
4:27	1% Cu - 99% Ni	6.77	973	21.72	0.86	0.44
				23.77	2.76	1.40
				15.64	0.66	0.33
				18.90	11.63	6.00
				15.64	5.80	2.93
				11.47	0.00	0.00
4:28	25% Cu - 75% Ni	6.27	673	- 4.47	- 15.96	- 8.06
				4.39	4.06	2.05
				1.44	0.00	0.00
				60.31	1.90	1.27
				59.01	1.33	0.89
				56.13	0.00	0.00
4:28	25% Cu - 75% Ni	6.27	673	51.60	0.00	0.00
				43.83	0.00	0.00
				36.07	0.00	0.00
				27.06	- 3.32	- 2.22

Tabela 3.5 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	ΔG_c (KJ . mole ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁶ (mg . s ⁻¹ mg cat ⁻¹)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg Ni ⁻¹)
4:29	10% Cu - 90% Ni	6.88	973	1.44	1.82	1.01
				- 24.60	0.00	0.00
				- 37.62	0.00	0.00
				- 42.37	0.00	0.00
				- 46.51	0.00	0.00
				- 47.98	0.00	0.00
				- 48.42	0.00	0.00
4:30	25% Cu - 75% Ni	6.51	873	- 49.42	- 4.16	- 2.31
				- 47.52	0.00	0.00
				25.28	1.78	1.19
				21.54	1.60	1.07
				5.59	- 1.07	- 0.71
				- 4.47	- 2.40	- 1.60
				11.47	0.00	0.00
4:31	80% Cu - 20% Ni	1.40	673	21.54	0.46	3.04
				25.28	1.28	0.85
				59.01	0.46	1.13
				56.13	0.00	0.00
				43.83	0.00	0.00
				36.07	0.00	0.00
				25.18	- 1.42	- 3.53
4:33	100% Ni	8.42	673	22.65	2.20	1.10
				23.77	2.40	1.20
				25.18	3.30	1.65
				27.06	4.39	2.19
				29.92	8.79	4.39
				27.06	5.49	2.74
				25.18	4.39	2.20
23.77	3.30	1.65				
20.92	2.20	1.10				
20.22	0.00	0.00				
19.90	- 2.20	- 1.10				

Naquela tabela não são apresentadas as misturas reagentes ensaiadas inicialmente e que não provocaram deposição de carbono, pois iriam sobrecarregar a apresentação dos resultados. Assim, para cada catalisador, o primeiro valor da energia livre de *Gibbs* de formação do depósito relativamente à grafite indicado na tabela é o que corresponde ao primeiro sinal de aumento de peso da amostra.

Nas Figuras 3.15 a 3.18 representam-se as velocidades de deposição em função da variação de energia livre de *Gibbs* de formação desses depósitos relativamente à grafite, para as diferentes superfícies e para cada temperatura. Até 673 K e para as maiores diluições de Ni na fase metálica, quer as velocidades de deposição quer (e sobretudo) as velocidades de gasificação são tão baixas que não é possível detectá-las numa vasta gama de a_c , para a sensibilidade da microbalança. Os pontos de velocidades nulas não correspondem, portanto, a verdadeiros equilíbrios. Nas Figuras 3.19 a 3.22, os mesmos resultados são apresentados, para cada composição do catalisador, para os diferentes valores de temperatura. As linhas traçadas nos gráficos fazem apenas a ligação visual dos pontos experimentais. De um modo geral, as figuras revelam uma dependência linear da velocidade de deposição e de gasificação de carbono, na variação de energia livre. Pode, contudo, distinguir-se um pequeno patamar de valores em torno do ponto de velocidade nula, com um declive inferior aos correspondentes ao afastamento do equilíbrio, quer na zona de deposição, quer na zona de gasificação. Somente a partir de 673 K foi possível determinar deposições para o catalisador com 80% (at.) de Cu na fase metálica e, a 973 K, a deposição e a gasificação só foram possíveis para os catalisadores com maiores concentrações em Ni. Os catalisadores com menos Ni na fase metálica, sobretudo em zonas de altas temperaturas, não apresentaram quaisquer sinais de deposição no intervalo de tempo em que usualmente se realizaram estes ensaios e que não ultrapassava as 10 horas. Nas Tabelas 3.6 e 3.7 apresentam-se respectivamente, os valores de ΔG correspondentes ao início da deposição, ΔG_c , e os correspondentes ao equilíbrio termodinâmico, entre deposição e gasificação, ΔG_c^0 . O valor positivo de ΔG_c , quer no início do processo de deposição, quer no próprio equilíbrio termodinâmico,

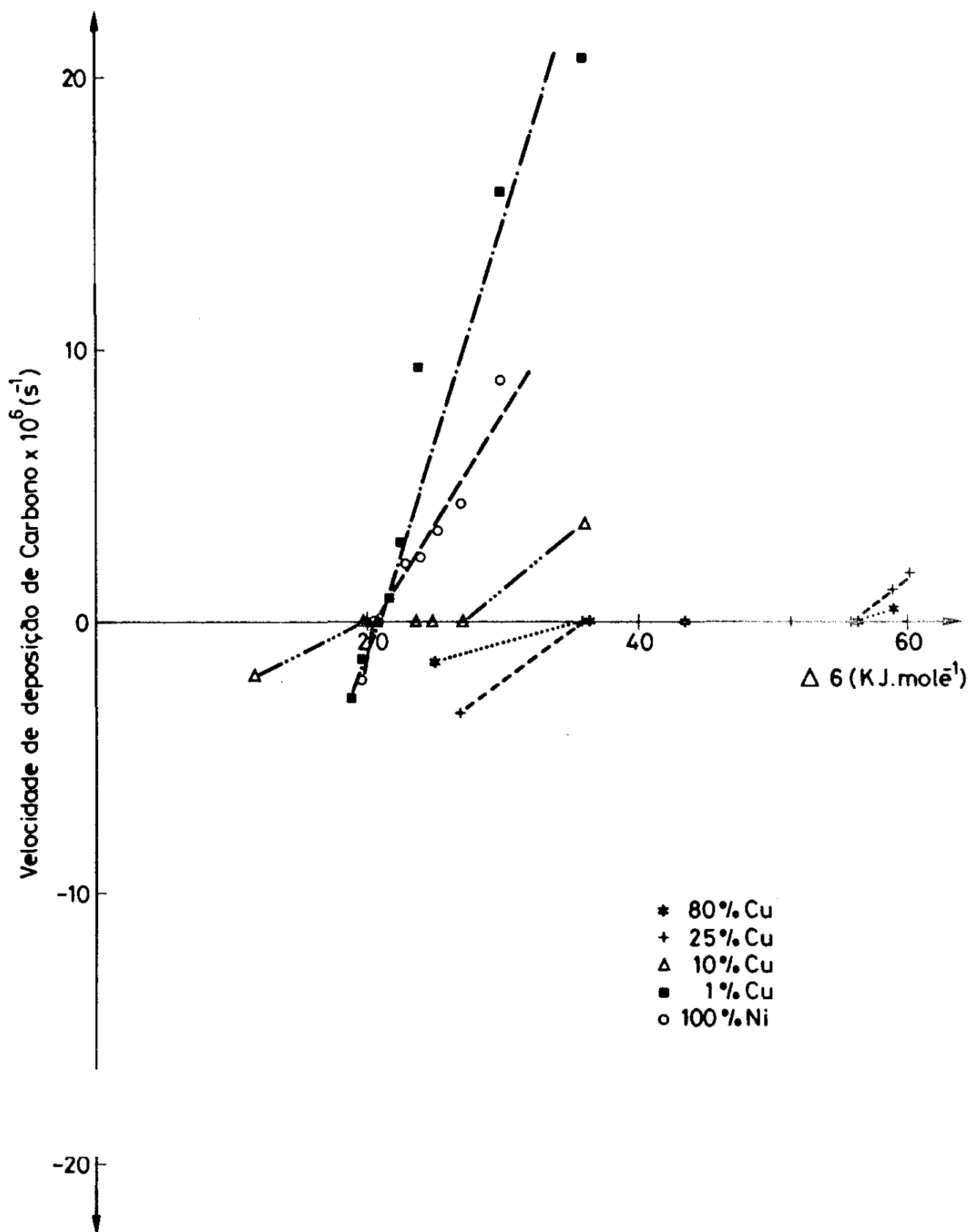


Figura 3.15 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_c ($T = 673$ K).

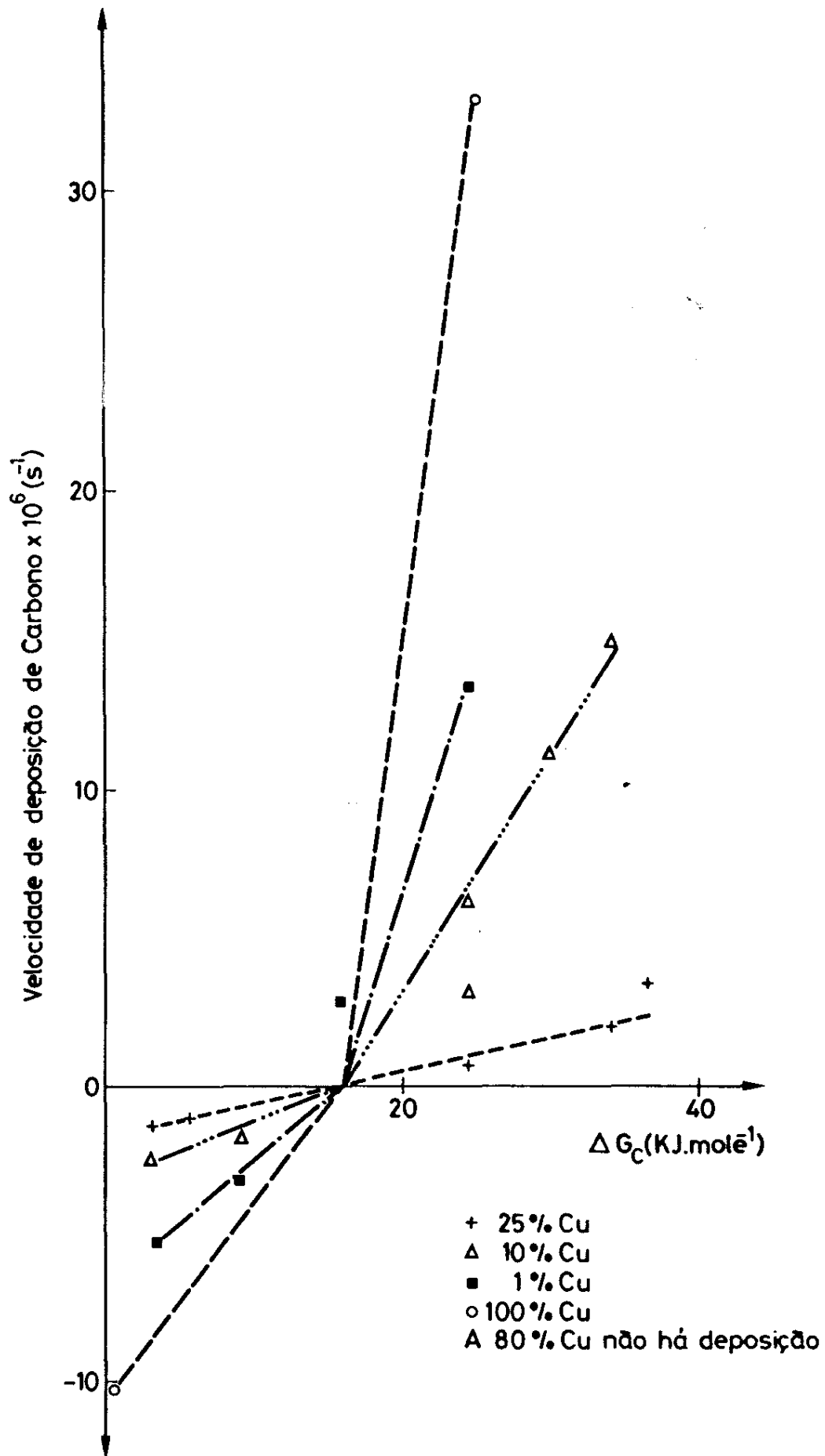


Figura 3.16 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_c (T = 773 K).

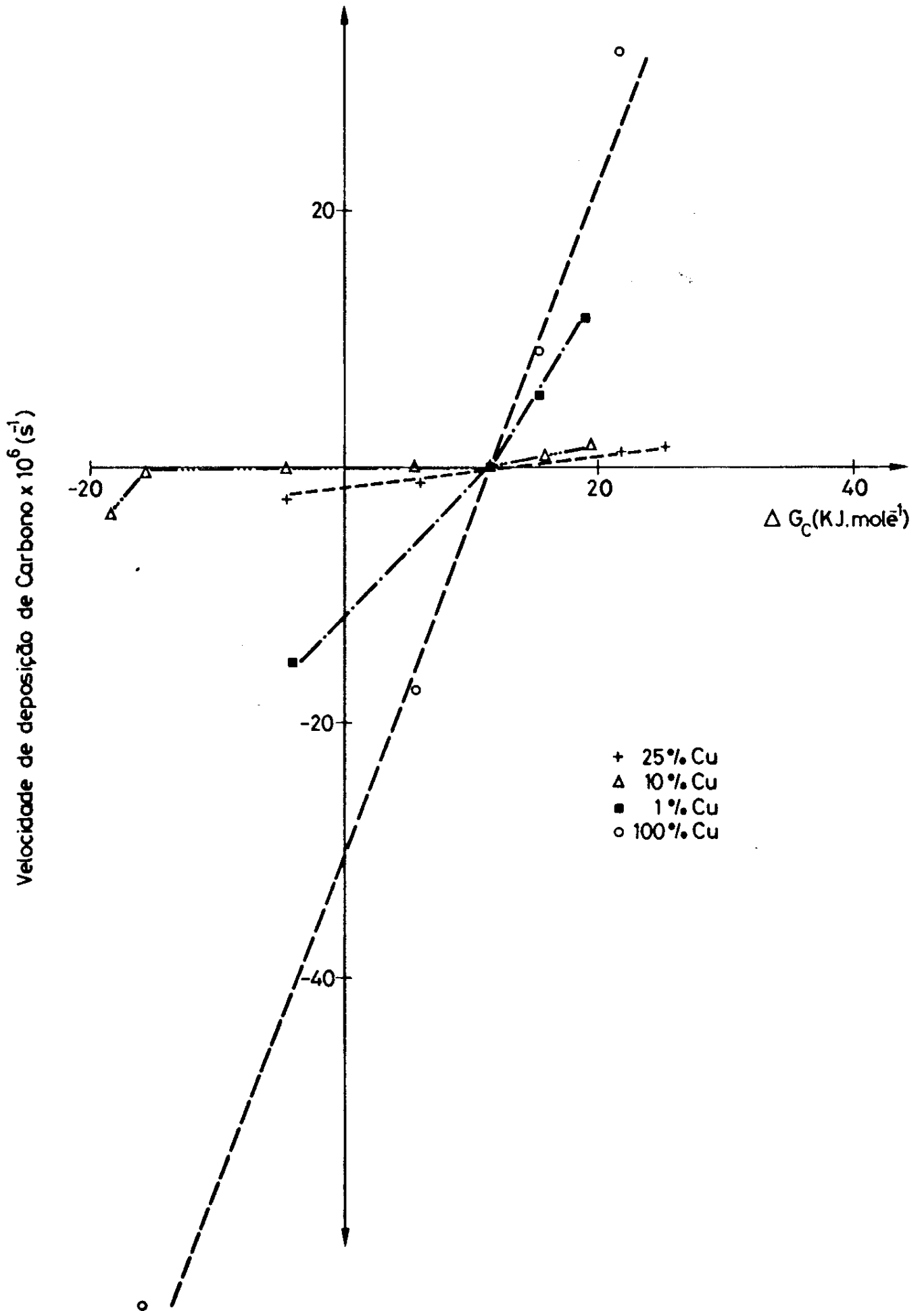


Figura 3.17 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_C ($T = 873K$).

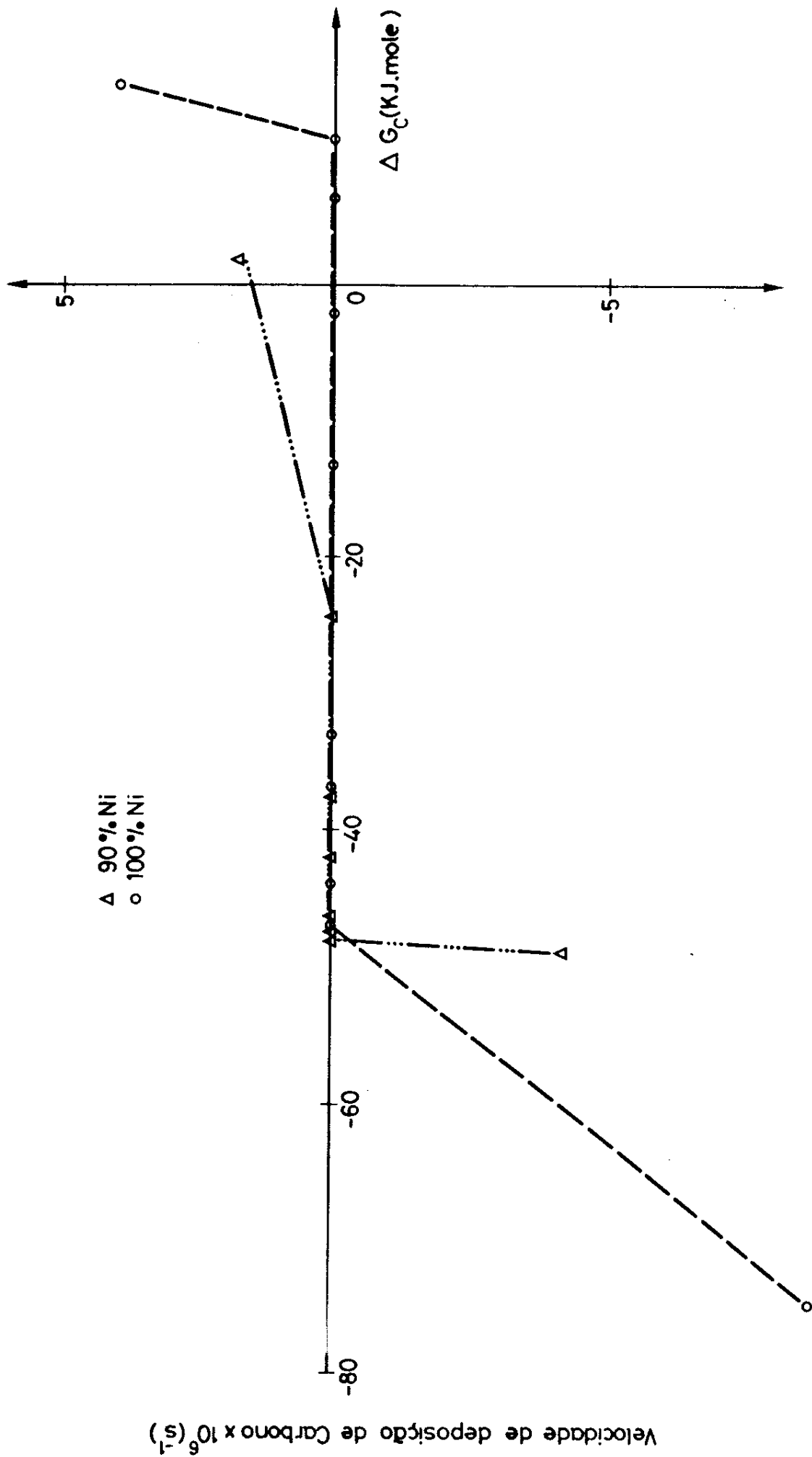


Fig. 3.18 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_c ($T = 973K$).

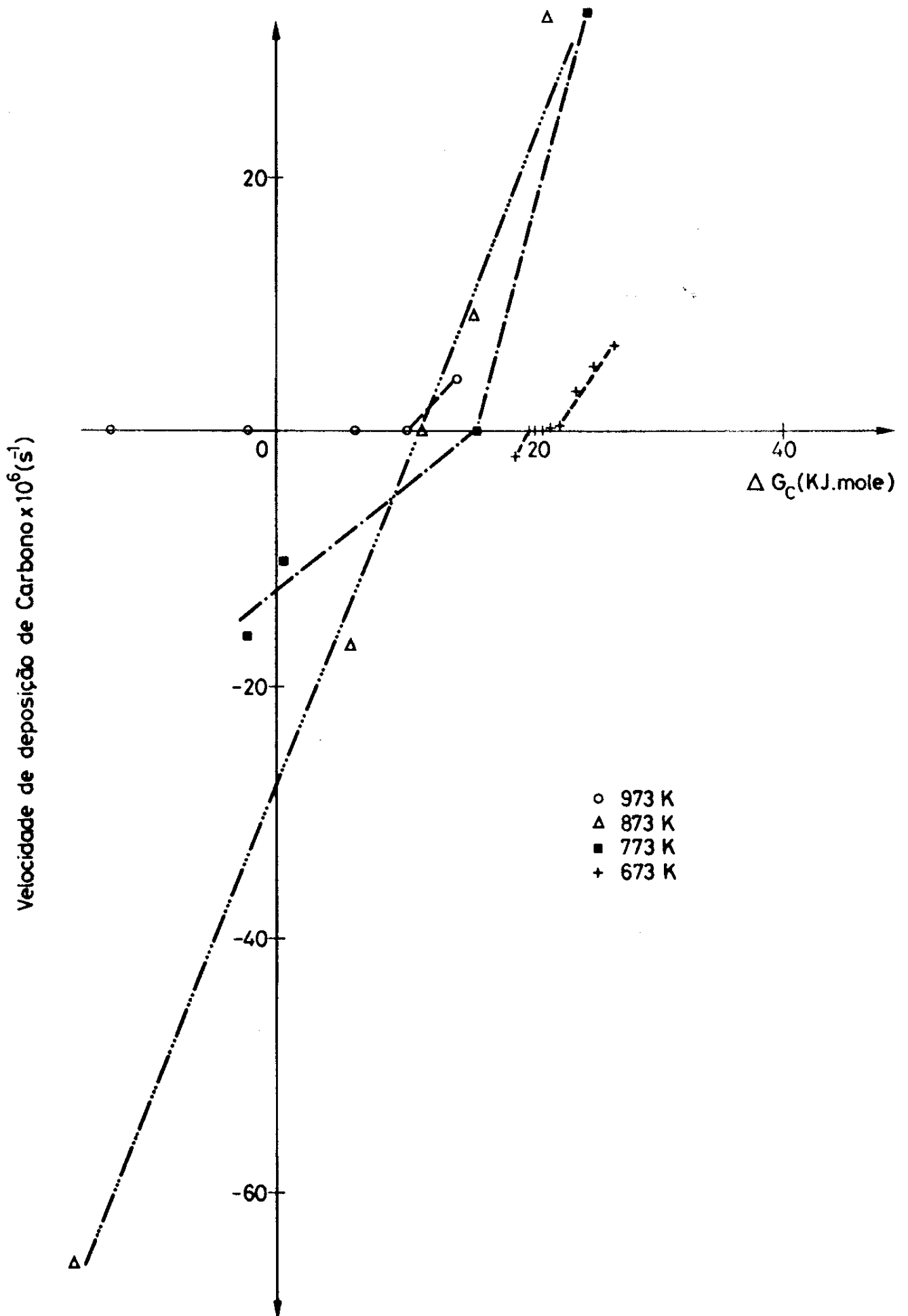


Figura 3.19 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex -CO versus ΔG_C (100% Ni/SiO₂).

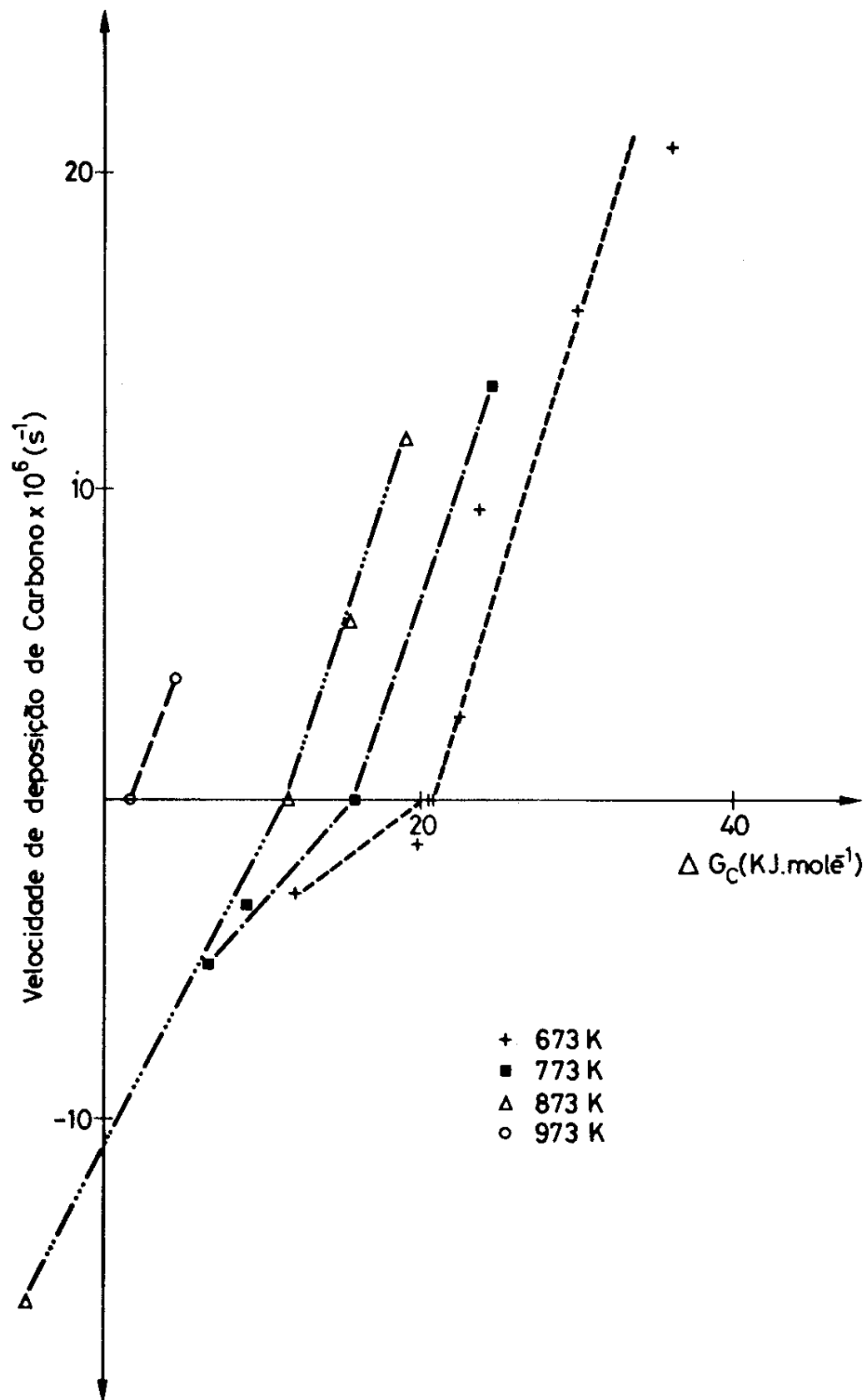


Figura 3.20 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_C (1% Cu - 99% Ni/SiO₂).

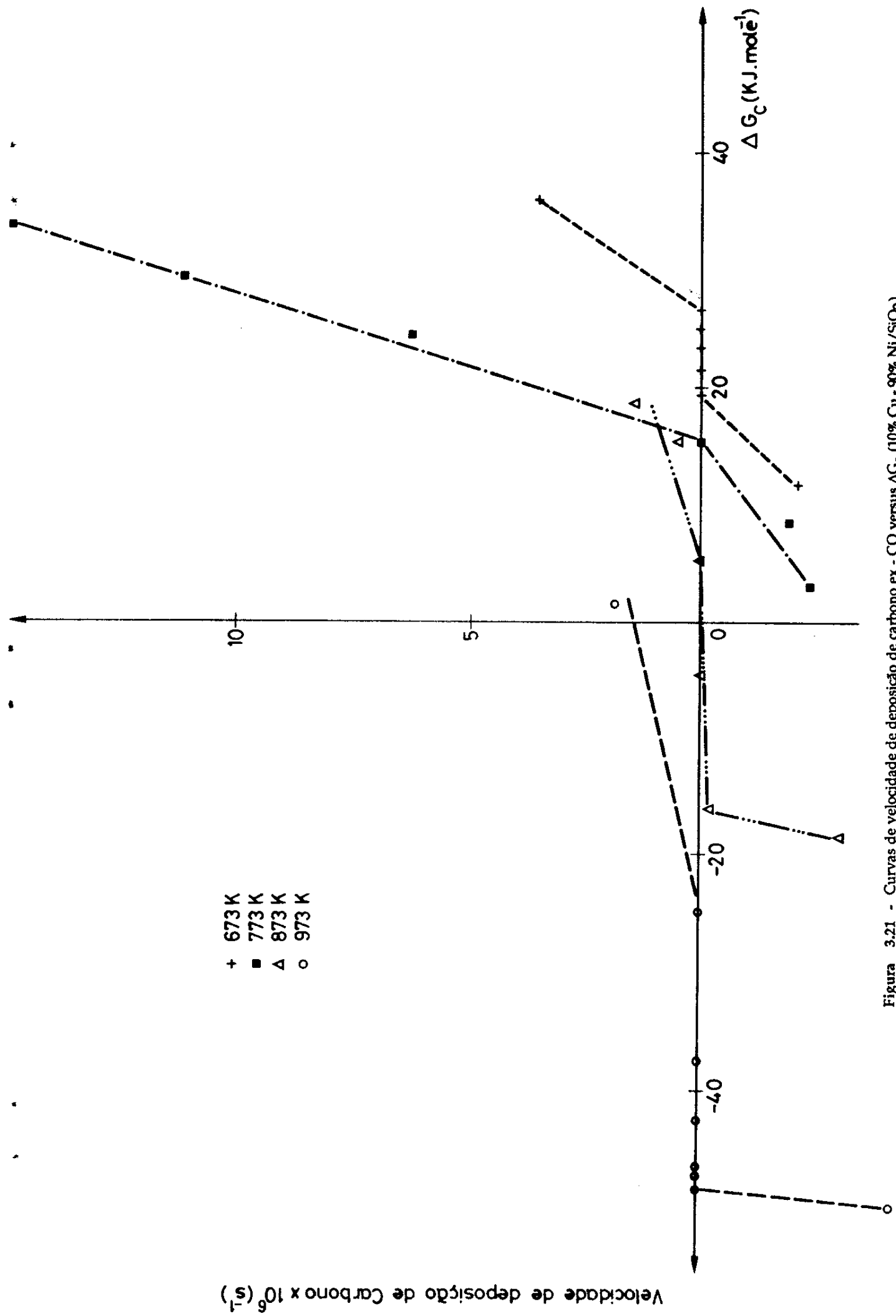


Figura 3.21 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex - CO versus ΔG_c (10% Cu - 90% Ni/SiO₂).

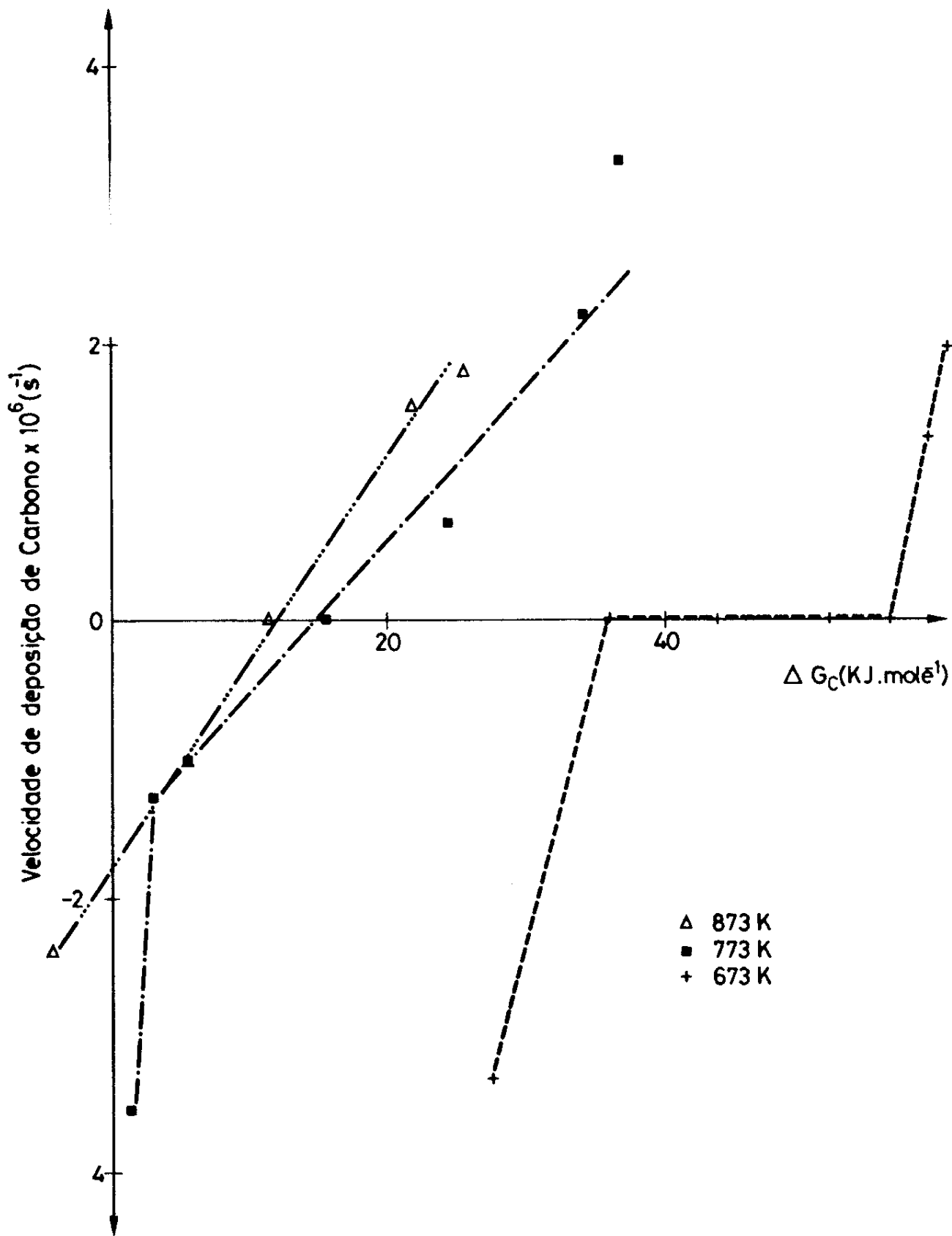


Figura 3.22 - Curvas de velocidade de deposição de carbono ex-CO versus ΔG_c (25% Cu - 75% Ni/SiO₂).

Tabela 3.6 - Energias livres de formação de depósito correspondentes ao início do processo, relativas à grafite, ΔG_c (KJ. mole⁻¹).

T (K)	100% Ni/SiO ₂	99% Ni - 1% Cu/SiO ₂	90% Ni - 10% Cu/SiO ₂	75% Ni - 25% Cu/SiO ₂	20% Ni - 80% Cu/SiO ₂
673	27.06	36.07	23.77	60.31	59.01
773	24.53	24.53	15.77	36.44	---
873	21.54	15.64	15.64	25.28	---
973	14.42	4.39	1.44	---	---

Tabela 3.7 - Energias livres de formação de depósito correspondentes ao equilíbrio, relativas à grafite, ΔG_c^0 (KJ. mole⁻¹).

T (K)	100% Ni/SiO ₂	99% Ni - 1% Cu/SiO ₂	90% Ni - 10% Cu/SiO ₂	75% Ni - 25% Cu/SiO ₂	20% Ni - 80% Cu/SiO ₂
673	20.22	20.22	19.90 < ΔG_c^0 < 27.06	36.07 < ΔG_c^0 < 56.13	36.07 < ΔG_c^0 < 59.01
773	15.77	15.77	15.77	15.77	-----
873	11.47	11.47	- 4.47 < ΔG_c^0 < 5.59	11.47	-----

Tabela 3.8 - Dependência da variação de energia livre de deposição de carbono em relação à grafite, ΔG_c^0 , da temperatura (catalisador com 100% Ni).

T (K)	ΔG_c^0 , experimental (KJ. mole ⁻¹)	ΔG_c^0 , calculado (KJ. mole ⁻¹)
673	20.22	20.20
773	15.77	15.82
873	11.47	11.45
973	- 47.52 a 10.45	7.07

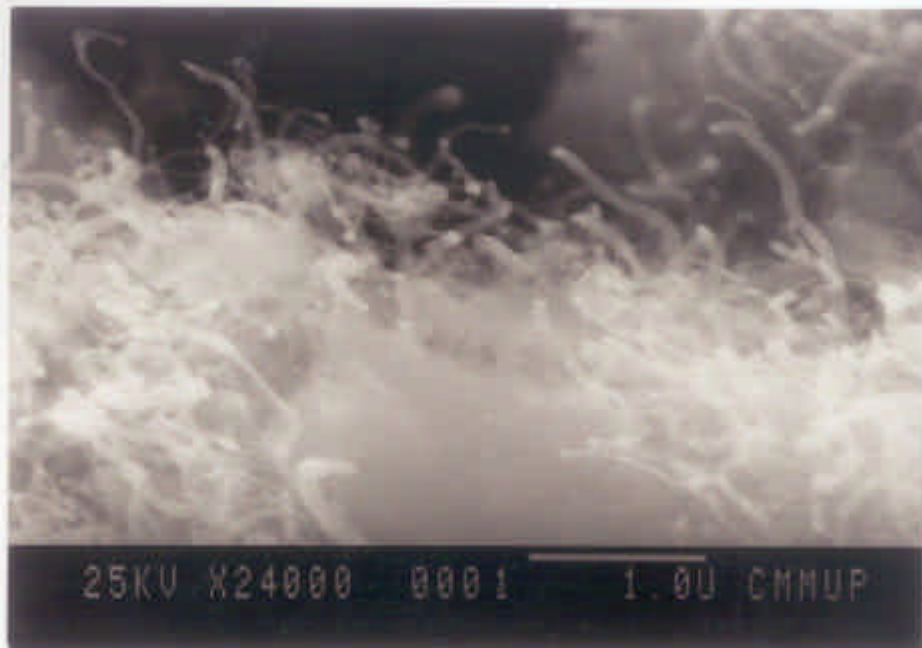
traduz a maior dificuldade em termos energéticos, de formação deste tipo de depósito de carbono relativamente à grafite. Dado que estes depósitos são essencialmente constituídos por carbono filamentar, como se discutirá na secção seguinte, é compreensível que esta diferença seja atribuível a contribuição de energia superficial, de energia elástica e ainda a uma parcela correspondente ao estado desordenado do carbono, que não existem no caso da grafite (50). Estes "custos" energéticos levam à não-deposição (e mesmo à gasificação) de carbono em condições em que os parâmetros termodinâmicos para a grafite levariam a prever deposição. Os sucessivos ciclos de deposição-gasificação demonstraram também (e o mesmo se conclui na comparação das Tabelas 3.6 e 3.7) que é mais difícil iniciar o processo de deposição quando se utiliza o catalisador não reagido, que iniciar esse mesmo processo vindo da zona de gasificação para a zona de deposição, numa repetição do procedimento inicial. Tal foi igualmente detectado em folhas de Ni, em contacto com misturas de propileno e hidrogénio, a 771 K (13). O estudo deste sistema do ponto de vista cinético revela que o processo de deposição de carbono é facilitado quando se retoma o ciclo de deposição-gasificação. Por outro lado o valor de ΔG_c^0 correspondente à velocidade nula, ΔG_c , foi obtido aumentando e diminuindo a actividade de carbono na fase gasosa, em ciclos sucessivos, determinando-se sempre o mesmo valor (para cada temperatura), quer se passasse da zona de deposição para a de gasificação ou vice-versa. Tal foi verificado em todos os ensaios descritos na Tabela 3.5. Como se pode verificar na Tabela 3.7, o processo de formação de depósito é promovido pelo aumento de temperatura até 873 K e só é dificultado para concentrações de Ni na fase metálica inferiores a 75% (at.). Na Tabela 3.8 está condensada a dependência de ΔG_c^0 na temperatura, para o catalisador com 100% Ni. Na mesma tabela apresentam-se os valores daquela variável determinados por regressão linear simples. Na regressão não se considerou o ponto correspondente a 973 K dada a imprecisão dos resultados experimentais. Desta regressão calculou-se a entalpia de

formação dos filamentos, $\Delta H_c^\circ = 49.64 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ e a entropia associada à mesma, $\Delta S_c^\circ = 43.75 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, supondo que ΔH_c° e ΔS_c° não variam significativamente com a temperatura.

3.3.3 Morfologia dos depósitos de carbono

Os catalisadores que foram utilizados para determinação da cinética da decomposição do CO, acumularam sempre grandes quantidades de depósito, devido às características dos próprios ensaios que terminavam, vulgarmente, em condições de reacção afastadas do equilíbrio. A observação desses depósitos num microscópio electrónico de varrimento revelou uma formação abundante de carbono filamentar, de características idênticas às já descritas por outros autores (39). As Fotografias 3.1 (100% Ni/ SiO₂), 3.2 (0.1% Cu-99.9% Ni/ SiO₂) e 3.3 (1% Cu-99% Ni/ SiO₂) são bem representativas dos depósitos observados.

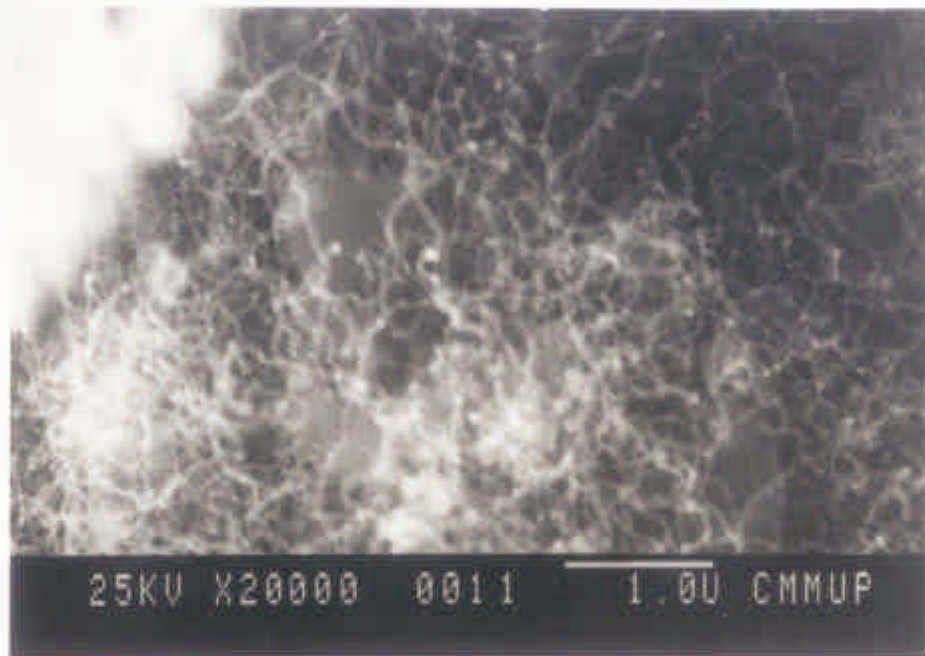
Os depósitos de carbono que se formaram nos ensaios de determinação do equilíbrio de *Boudouard* foram observados por microscopia electrónica de transmissão. Estes depósitos, que constituem uma fracção muito pequena do peso total do catalisador, apresentam poucos filamentos, ocós, com algumas partículas metálicas no seu interior e cujo diâmetro varia, predominantemente, entre 160 e 240 Å. No entanto, são também detectáveis alguns filamentos com diâmetro inferior a 100 Å. Exemplos típicos destes depósitos são apresentados na Fotografia 3.4. Na Fotografia 3.5 é apresentada uma imagem em alta resolução de um filamento ex-CH₄ com a partícula na sua extremidade. A Fotografia 3.6 revela o facetamento que a partícula metálica, na extremidade do filamento, é submetida durante o processo de deposição. Observa-se ainda, outra estrutura de carbono, constituindo uma camada cuja espessura pode chegar a 180 Å, que envolve as partículas metálicas, sobretudo as maiores (as partículas metálicas



Fotografia 3.1 - Carbono filamentar ex - CO depositado num catalisador de Ni, suportado (63 mg de depósito). Ampliação 23 500 x.



Fotografia 3.2 - Carbono filamentar ex - CO, depositado num catalisador 0.1% Cu - 99.9% Ni, suportado (53 mg de depósito). Ampliação 20 000x.

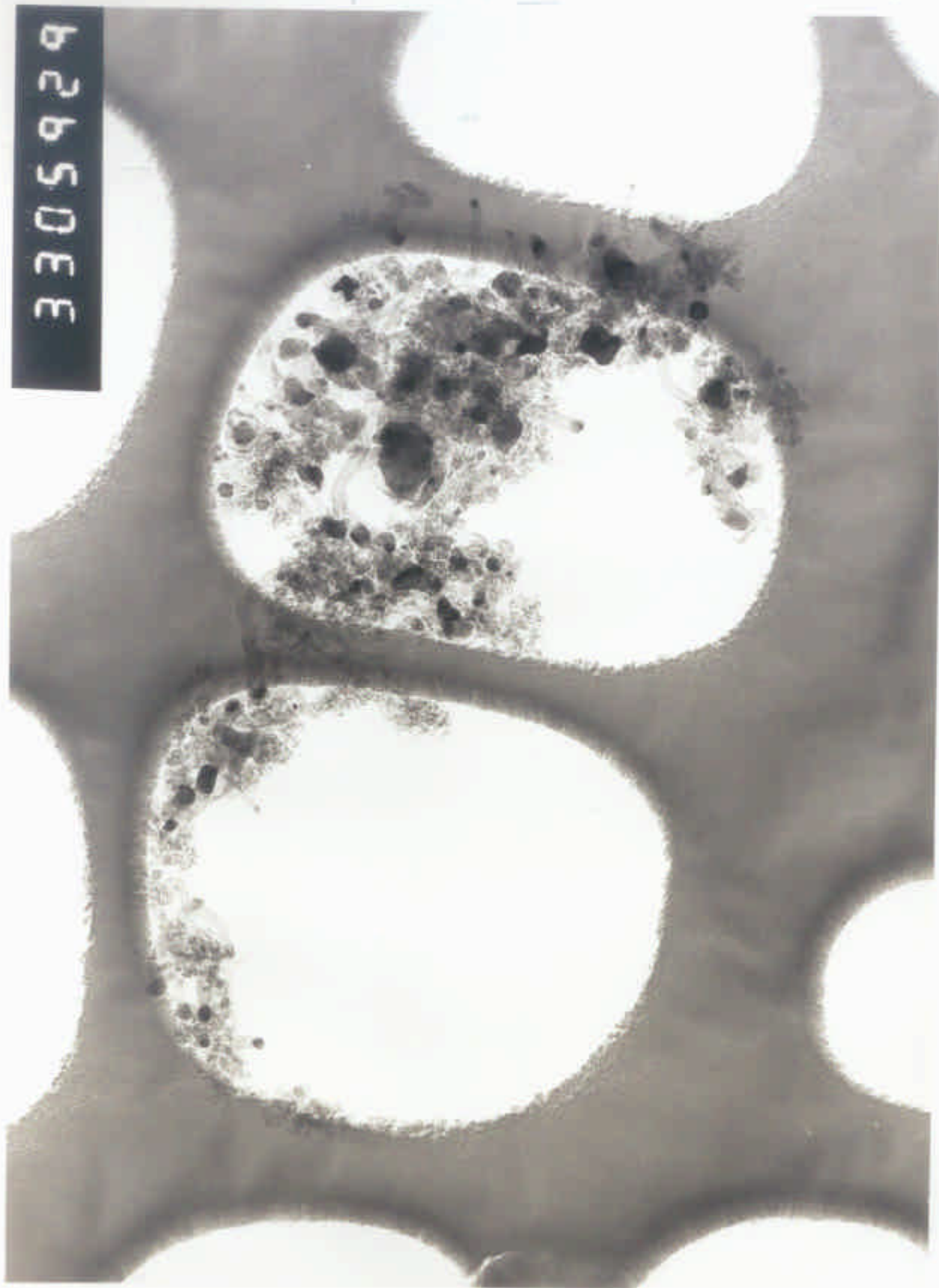


Fotografia 3.3 - Carbono filamentar ex - CO depositado num catalisador 1% Cu - 99% Ni, suportado (40 mg de depósito). Ampliação 20 000x.

dominantes têm dimensão característica entre 240 e 360 Å, aparecendo esporadicamente partículas com diâmetros perto dos 2000 Å). Essa estrutura envolvente, que por vezes se separa da partícula envolvida, é muito visível em vários pontos nas Fotografias 3.7 e 3.8.

Para verificar a hipótese que esta estrutura seja característica das superfícies catalíticas submetidas a ciclos sucessivos de deposição-gasificação, observaram-se catalisadores com a mesma composição, uns submetidos a esses ciclos, ditos amostras cicladas, outros somente depositados uma vez, seguidos eventualmente de gasificação.

Tinham como característica comum um peso pequeno de depósito relativamente ao peso do catalisador. Nos dois tipos de amostras (cicladas e não



Fotografia 3.4 - Evidência de carbono filamntar em catalisadores Ni/SiO₂ submetidos a ciclos deposição-gasificação. Ampliação 99.000 x (Desq. entre 160 e 240 Å, mas também < 100 Å).

55007064

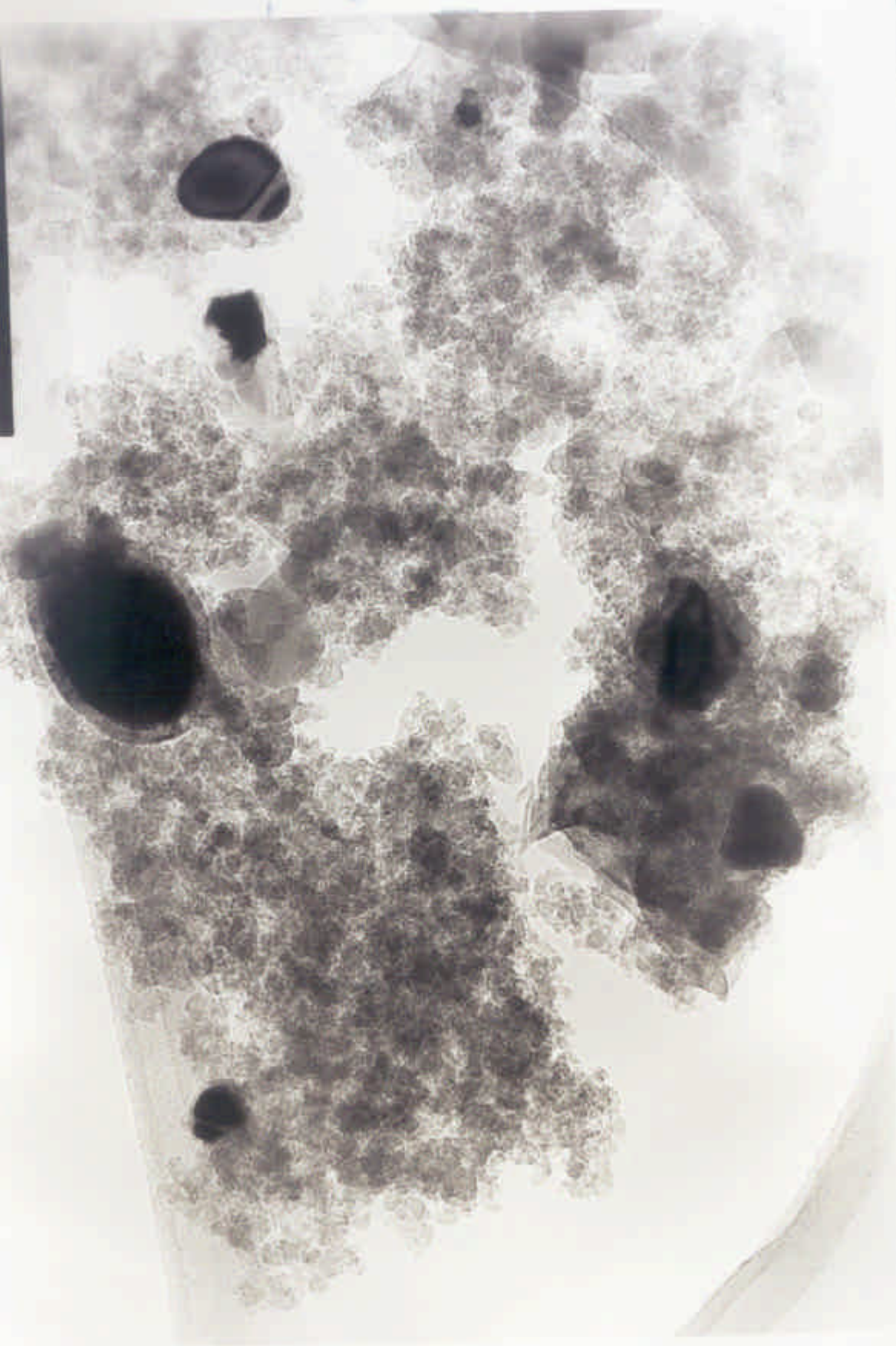


Fotografia 3.5 - Microscopia electrónica de alta resolução. Catalisador com 100% Ni/SiO₂, depositado a 763 K em atmosfera CH₄/H₂. Ampliação 1 650 000 x



Fotografia 3.6 - Facelamento de partículas metálicas. Catalisador com 100% Ni/SiO₂, depositado a 763 K em atmosfera CH₄/H₂. Ampliação 105 000 x.

10407117



Fotografia 3.7 - Evidência de uma estrutura de depósito não filarientar, formada em Ni/SiO₂ a 973 K e em atmosfera de H₂O/SiO₂. Ampliação 312000 x.

S5007015



Fotografia 3.8 - Microscopia electrónica de alta resolução. Catalisador com 100% Ni/SiO₂, depositado a 736 K em atmosfera CH₄/H₂. Ampliação 1650000 x.

cicladas), foi observada a estrutura envolvente anteriormente descrita. O facto de só nas amostras cicladas ter sido detectada numa primeira análise ao microscópio, é consequência da quantidade enorme de depósito existente nas amostras não cicladas. O depósito do tipo filamentar é predominante e dificulta a detecção de qualquer outra estrutura. Esta nova estrutura parece ser do tipo encapsulante e é praticamente não gasificável. Desta forma, os sucessivos ciclos de deposição-gasificação têm como consequência a acumulação desse tipo de carbono que assim parece mais evidente nas amostras cicladas. O facto de ser detectável nos catalisadores não ciclados comprova a independência das duas ocorrências.

3.3.4 Cinética da reacção de Boudouard catalisada por Ni-Cu/SiO₂

3.3.4.1 Ordem de reacção

Caracterizou-se a dependência da velocidade de decomposição do monóxido de carbono na pressão parcial deste para temperaturas entre 593 K e 713 K. Variou-se a pressão parcial de CO entre 10 KPa e 80 KPa e usaram-se os catalisadores com 100% Ni/SiO₂, 1% Cu-99% Ni/SiO₂, 10% Cu-90% Ni/SiO₂ e 25% Cu-75% Ni/SiO₂. Na Tabela 3.9 estão resumidas as características dos ensaios cinéticos. No capítulo seguinte far-se-á o ajuste dos pontos experimentais através de um modelo matemático, baseado na teoria de *Langmuir-Hinshelwood*.

Na Figura 3.23 são apresentados estes resultados sob a forma de isotérmicas para o catalisador com Ni puro na fase metálica. Verifica-se que existe um máximo nas velocidades de deposição a cerca de 673 K. Além disso, a sensibilidade à variação da pressão parcial de CO, entre 10 e 30 KPa, é crescente com a temperatura, pelo menos entre 513 K e 613 K. Na Figura 3.24 apresentam-se as mesmas curvas para outro catalisador (10% Cu-90% Ni/ Si O₂). Na Figura 3.25, uma das curvas é expandida a pressões parciais de CO

Tabela 3.9 - Resultados dos ensaios de determinação das dependências da pressão dos reagentes e das energias de activação da reacção de decomposição do CO.

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	P _{CO} (kPa)	Temperatura (K)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ mg cat ⁻¹)
9:08	100% Ni	6.08	10	613	1.832
9:07	100% Ni	5.24	15	613	1.871
9:06	100% Ni	5.34	20	613	2.182
9:09	100% Ni	5.50	25	613	2.595
9:10	100% Ni	5.52	30	613	3.224
9:11	100% Ni	7.04	10	653	2.855
9:12	100% Ni	7.46	15	653	3.159
9:13	100% Ni	7.52	20	653	4.305
9:14	100% Ni	6.24	25	653	4.670
9:15	100% Ni	12.16	30	653	6.159
9:35	100% Ni	4.84	40	653	8.028
9:33	100% Ni	6.20	50	653	12.06
9:43	100% Ni	3.98	60	653	12.48
9:34	100% Ni	4.74	70	653	12.63
9:42	100% Ni	4.38	80	653	12.70
9:22	100% Ni	5.02	10	673	3.697
9:27	100% Ni	4.60	15	673	3.739
9:24	100% Ni	5.72	20	673	5.522
9:25	100% Ni	6.32	25	673	6.958
9:26	100% Ni	5.68	30	673	9.823
9:28	100% Ni	4.82	10	693	2.536
9:29	100% Ni	4.82	15	693	3.182
9:30	100% Ni	4.34	20	693	4.318
9:31	100% Ni	5.14	25	693	7.199
9:32	100% Ni	7.08	30	693	9.874
9:16	100% Ni	4.58	10	713	0.426
9:17	100% Ni	5.46	15	713	0.667
9:18	100% Ni	10.02	20	713	1.143
9:21	100% Ni	4.70	25	713	3.385
9:20	100% Ni	5.58	30	713	6.185
9:44	100% Ni	3.76	20	593	0.971
9:52	100% Ni	3.02	20	598	1.212
9:51	100% Ni	3.04	20	603	1.350
9:53	100% Ni	3.50	20	608	1.679
9:36	100% Ni	4.30	20	623	2.523
9:37	100% Ni	5.24	20	633	3.067

Tabela 3.9 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	P _{CO} (kPa)	Temperatura (K)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ mg cat ⁻¹)
9:38	100% Ni	4.48	20	643	3.928
9:39	100% Ni	4.66	20	663	5.381
9:40	100% Ni	4.50	20	683	5.329
10:01	10% Cu - 90% Ni	4.50	10	613	0.066
10:02	10% Cu - 90% Ni	3.82	15	613	0.238
10:03	10% Cu - 90% Ni	4.50	20	613	0.268
10:11	10% Cu - 90% Ni	3.03	25	613	0.282
10:05	10% Cu - 90% Ni	5.09	30	613	0.306
10:06	10% Cu - 90% Ni	4.09	10	653	0.361
10:07	10% Cu - 90% Ni	4.16	15	653	0.684
10:08	10% Cu - 90% Ni	4.02	20	653	0.947
10:09	10% Cu - 90% Ni	3.73	25	653	1.008
10:10	10% Cu - 90% Ni	5.00	30	653	1.003
10:12	10% Cu - 90% Ni	3.73	40	653	1.021
10:13	10% Cu - 90% Ni	4.82	50	653	1.042
10:14	10% Cu - 90% Ni	3.37	60	653	1.129
10:17	10% Cu - 90% Ni	4.75	70	653	1.063
10:16	10% Cu - 90% Ni	4.00	80	653	1.146
10:21	10% Cu - 90% Ni	3.64	10	673	0.783
10:22	10% Cu - 90% Ni	4.55	15	673	0.898
10:23	10% Cu - 90% Ni	4.48	20	673	1.303
10:24	10% Cu - 90% Ni	3.59	25	673	1.505
10:25	10% Cu - 90% Ni	4.70	30	673	1.534
10:26	10% Cu - 90% Ni	4.92	10	693	1.079
10:27	10% Cu - 90% Ni	6.16	15	693	1.305
10:28	10% Cu - 90% Ni	5.75	20	693	1.992
10:29	10% Cu - 90% Ni	4.68	25	693	2.204
10:30	10% Cu - 90% Ni	3.84	30	693	2.244
10:32	10% Cu - 90% Ni	5.05	10	713	0.744
10:33	10% Cu - 90% Ni	4.46	15	713	1.453
10:34	10% Cu - 90% Ni	4.21	20	713	2.121
10:35	10% Cu - 90% Ni	3.52	25	713	2.455
10:36	10% Cu - 90% Ni	3.84	30	713	2.739
10:41	10% Cu - 90% Ni	4.73	20	608	0.050
10:42	10% Cu - 90% Ni	3.57	20	618	0.304
10:40	10% Cu - 90% Ni	3.75	20	628	0.435
10:39	10% Cu - 90% Ni	4.37	20	638	0.501

Tabela 3.9 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	P _{CO} (KPa)	Temperatura (K)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ mg car ⁻¹)
10:43	10% Cu - 90% Ni	3.07	20	648	0.789
10:38	10% Cu - 90% Ni	4.16	20	663	1.239
10:37	10% Cu - 90% Ni	4.34	20	683	1.456
9:54	25% Cu - 75% Ni	6.73	10	653	0
9:54	25% Cu - 75% Ni	6.73	15	653	0
9:54	25% Cu - 75% Ni	6.73	20	653	0
9:54	25% Cu - 75% Ni	6.73	25	653	0.070
9:54	25% Cu - 75% Ni	6.73	30	653	0.140
9:55	1% Cu - 99% Ni	11.49	10	673	5.003
9:55	1% Cu - 99% Ni	11.49	15	673	5.751
9:55	1% Cu - 99% Ni	11.49	20	673	6.670
9:55	1% Cu - 99% Ni	11.49	25	673	5.852
9:55	1% Cu - 99% Ni	11.49	30	673	8.978

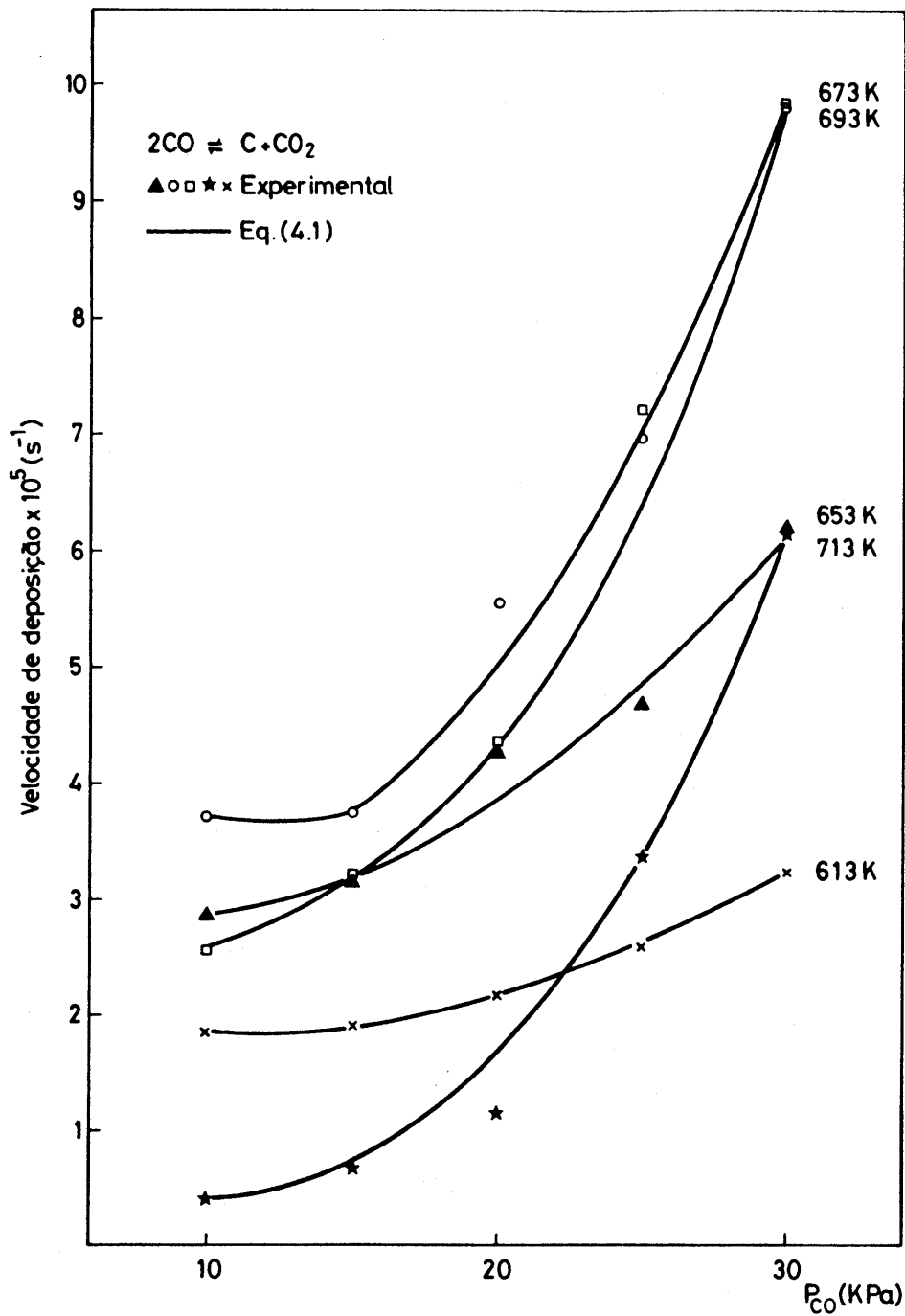


Figura 3.23 - Comparação das isotérmicas de decomposição de CO para pressões parciais entre 10 e 30 KPa num catalisador com 100% Ni/SiO₂.

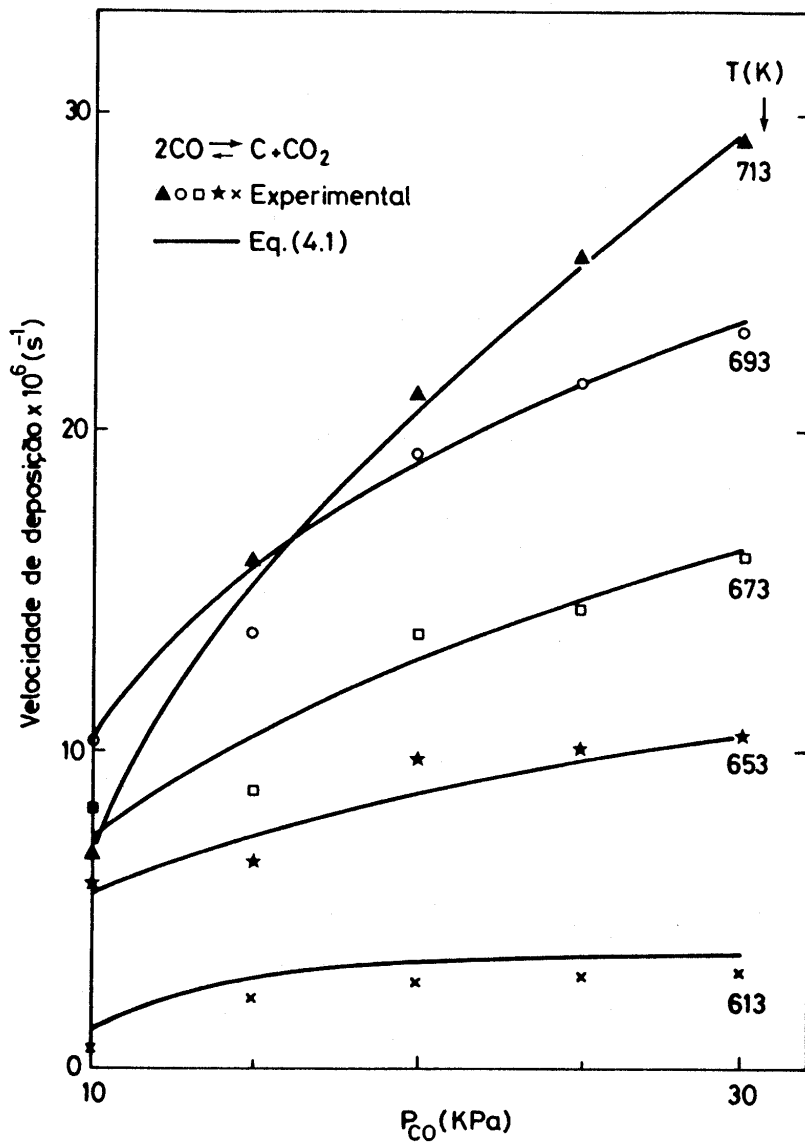


Figura 3.24 - Comparação das isotérmicas de decomposição de CO para pressões parciais entre 10 e 30 KPa num catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SiO₂.

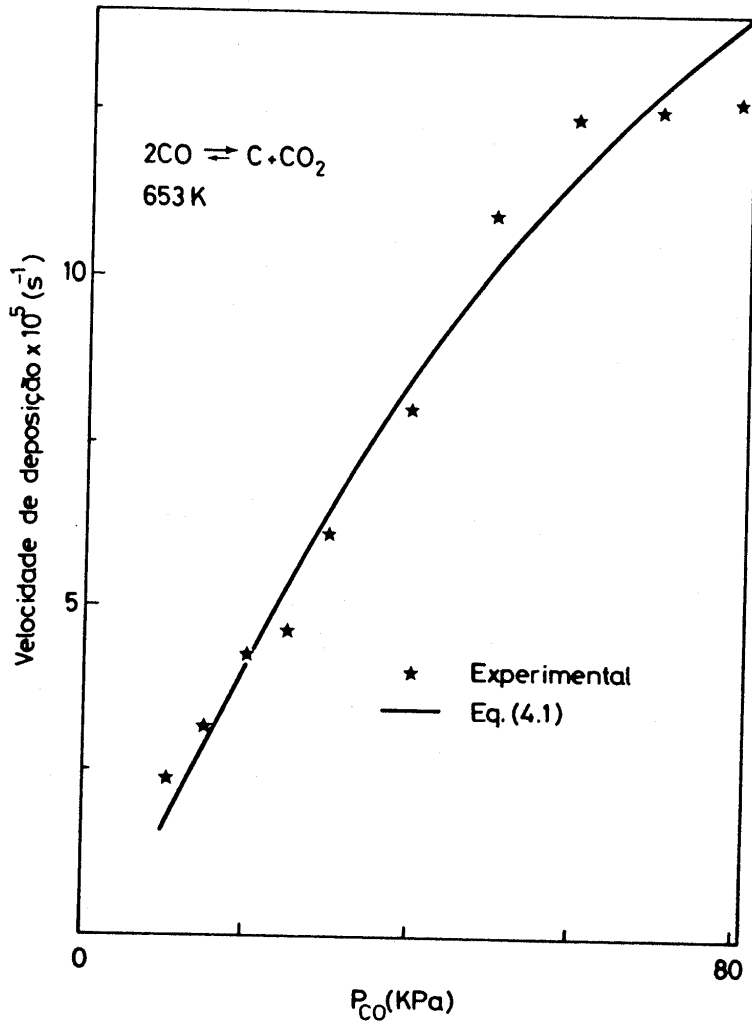


Figura 3.25 - Expansão de uma isotérmica a pressões parciais de CO mais elevadas, num catalisador 100% Ni/SiO₂, 653K.

ver 3.24

superiores. Também aqui, tal como nas figuras anteriores as linhas foram obtidas a partir do modelo já referido e que terá posterior discussão. A observação deste gráfico revela uma dependência positiva da velocidade de decomposição na pressão parcial do reagente. Essa dependência assume valores baixos do lado esquerdo do gráfico pois a diluição do reagente dá origem a velocidades de deposição do carbono extremamente baixas, o que dificulta a determinação experimental exacta dos seus valores, fazendo com que os erros associados assumam uma importância relativa maior. Do lado direito das curvas verifica-se um amortecimento das velocidades de reacção o que poderá ter relação com a acumulação de depósito, que vai desactivando o catalisador e distorcendo os valores de velocidade que seriam obtidos em catalisadores frescos. Este processo é mais evidente no catalisador com a fase catalítica mais diluída, onde o amortecimento começa a valores mais baixos de pressão parcial de CO. Neste catalisador parece não haver um máximo da dependência da velocidade de reacção na temperatura (comparar Figuras 3.23 e 3.24), dentro do intervalo de valores testados.

3.3.4.2 Energias de activação

Nas Figuras 3.26 e 3.27 são apresentadas as curvas de *Arrhenius* para os dois catalisadores, 100% Ni/ SiO₂ e 10% Cu-90% Ni/ SiO₂, e para as diferentes diluições de CO ensaiadas. No gráfico da Figura 3.26 distinguem-se essencialmente três zonas a que correspondem três valores de energia de activação aparente. Para $P_{CO} = 20$ KPa, valor para o qual se fez em maior número de ensaios, a energia de activação aparente é 118 KJ . mole⁻¹ até 613 K, 61 KJ . mole⁻¹ de 613 K a 693 K e passa a valores negativos acima dessa temperatura. Esta variação da energia de activação é indicativa da existência de vários passos controladores da velocidade global de reacção. As linhas contínuas observadas nas Figuras 3.26 e 3.27 servem apenas para ligar visualmente os pontos experimentais.

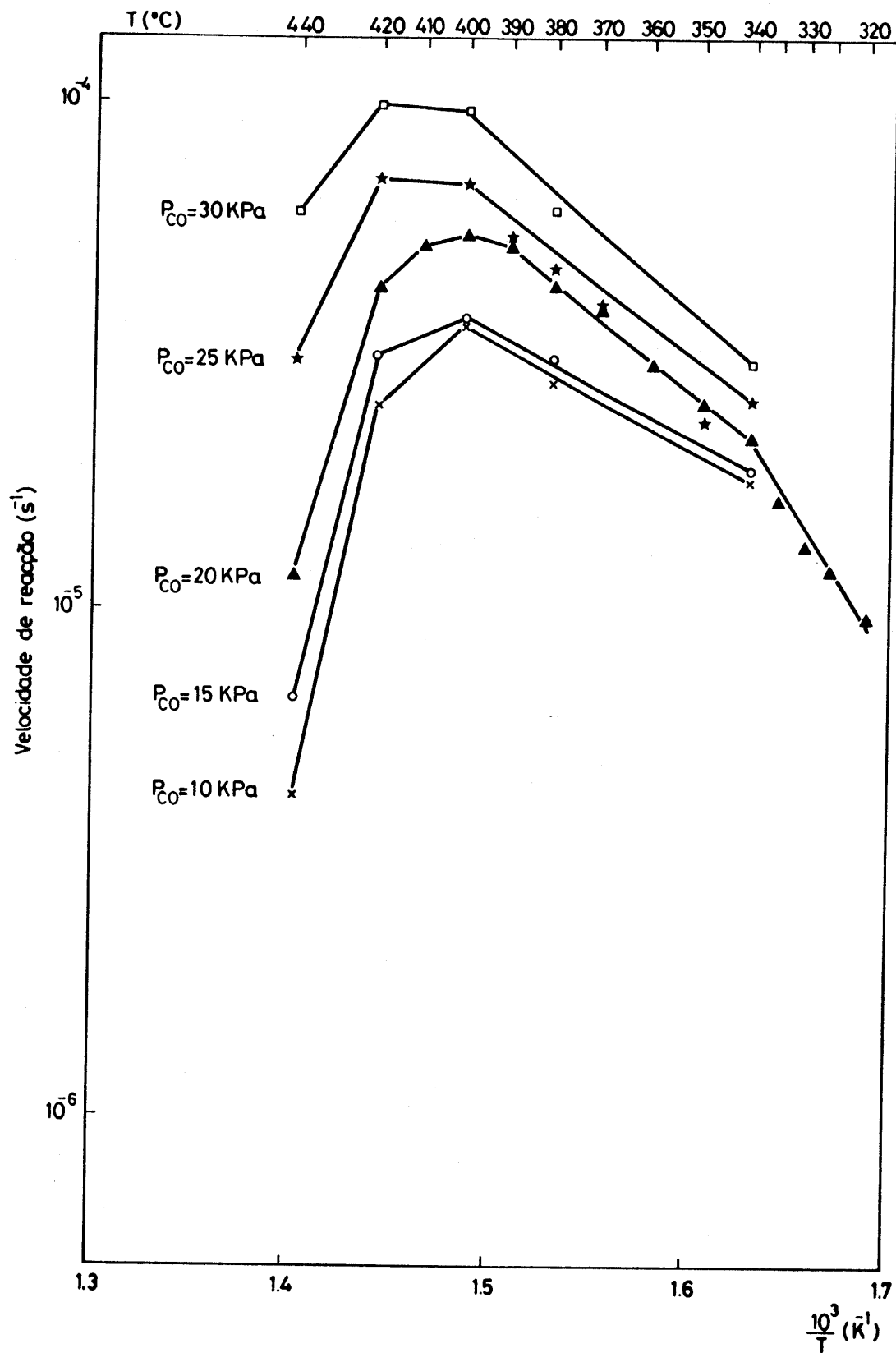


Figura 3.26 - Gráfico de Arrhenius para a dissociação de CO com o catalisador de Ni/SiO₂.

do forno, decidiu-se não tomar em linha de conta o gradiente térmico determinado nos cálculos seguintes deste trabalho.

Tabela 3.10 - Gradientes térmicos no catalisador com 100% Ni/SiO₂, durante a reacção de *Boudouard* (P_{CO} = 30 KPa)

T _G (K)	T _C (K)	ΔT (K)	Conversão (%)	Referência do ensaio
714	715	1	0.35	9:20
692	695	3	0.57	9:32
675	678	3	0.57	9:26
653	655	2	0.35	9:15

3.4 METANAÇÃO

A reacção de metanação catalisada por superfícies bi-metálicas, foi detalhadamente estudada sob o ponto de vista cinético. Este estudo divide-se essencialmente em duas partes. Na primeira parte, ensaiaram-se as condições necessárias à iniciação e manutenção do processo de formação de depósitos de carbono, em diferentes superfícies e a várias temperaturas. O parâmetro determinante desse processo é a razão P_{H₂}/P_{CO} que, segundo *Gardner et al.* (28), terá que assumir valores menores que 0.5 para ele se iniciar. Uma vez iniciado o processo, P_{H₂}/P_{CO} pode assumir valores mais elevados sem que tal implique a interrupção da deposição. Assim, na secção **3.4.2** descrevem-se os ensaios laboratoriais em que a formação de carbono foi continuamente acelerada e retardada intervindo na razão P_{H₂}/P_{CO}.

Na segunda parte determinaram-se as características cinéticas da metanação, catalisada por superfícies com diferentes concentrações de Ni, a várias temperaturas e em verdadeiros estados estacionários.

3.4.1 Início da formação de depósitos de carbono

Estudou-se o efeito do parâmetro P_{H_2}/P_{CO} na iniciação e velocidade de formação de depósitos de carbono nos ensaios laboratoriais descritos na Tabela 3.11. Usaram-se 25 amostras de catalisadores com as seguintes composições: 100% Ni, 1% Cu - 99% Ni e 10% Cu - 90% Ni. Nos ensaios, as temperaturas variaram entre 573K e 873K e a razão P_{H_2}/P_{CO} entre 0.25 e 4. As velocidades são normalizadas pelo peso da amostra do catalisador, correspondendo os valores negativos a perdas de peso do pellet catalítico (gasificação de carbono).

Verifica-se que, para uma dada temperatura e uma mesma superfície catalítica, para iniciar a deposição de carbono é necessário diminuir a relação entre as pressões parciais de hidrogénio e de monóxido de carbono a valores de 0.5 (temperaturas baixas, 573K ou 623K) e a valores de 1 para temperaturas superiores a 673K. Uma vez iniciado o processo, é possível aumentar a razão P_{H_2}/P_{CO} mantendo-se a deposição para as duas zonas térmicas. No entanto, este efeito só se verifica para o catalisador de Ni puro na fase catalítica. Tal não é detectado nos catalisadores com Cu. O aumento da concentração de hidrogénio em relação à concentração de monóxido de carbono pode mesmo levar à gasificação de depósitos. No ensaio 8:01 atingiu-se essa situação para $P_{H_2}/P_{CO} = 2$ e certamente se observaria a continuação da gasificação do depósito para $P_{H_2}/P_{CO} = 4$, caso ainda existisse algum depósito, o que não aconteceu. Assim, o valor nulo da velocidade de deposição aí encontrado não é indicativo da realidade cinética do processo.

A velocidade de metanação parece ser afectada por dois factores concorrentes. Por um lado, a concentração do monóxido de carbono tem de ser suficientemente elevada para que ocorra adsorção superficial e para que as espécies adsorvidas (em especial o carbono atómico) possam reagir de forma a obter-se metano. Por outro lado, é necessária uma concentração mínima de hidrogénio para que a reacção ocorra a velocidade significativa. Isto parece indicar que o H_2 deve reagir com o carbono depositado impedindo a desactivação dos centros activos. Por esta razão, deve existir um valor

Tabela 3.11 - Velocidades de deposição de carbono e de metanação em catalisadores Ni-Cu/SiO₂ para várias razões H₂/CO.

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{H₂} /P _{CO}	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ² (cm ³ . s ⁻¹ mg ⁻¹)
8:15	100% Ni	7.04	573	2	0	1.067
				1	0	0.896
				0.5	41.720	0.718
8:20	100% Ni	5.12	623	1	35.050	1.105
				2	0	1.261
				0.5	71.640	1.312
8:24	100% Ni	6.24	673	1	4.863	1.120
				2	0	1.120
				0.5	71.640	1.106
8:21	100% Ni	6.66	723	1	36.710	1.638
				2	0.124	1.661
				4	- 0.659	2.441
8:23	100% Ni	6.42	773	4	0	1.017
				2	0.102	1.266
				1	13.400	1.661
8:25	100% Ni	5.86	873	2	4.987	2.441
				4	- 1.072	1.565
				0.5	0	0.997
8:12	1% Cu - 99% Ni	7.39	573	4	0	0.933
				2	0	0.740
				1	16.120	0.702
8:12	1% Cu - 99% Ni	7.39	573	2	4.553	1.853
				4	- 54.840	1.875
				0.25	0	0.981
8:12	1% Cu - 99% Ni	7.39	573	4	0	0.981
				2	0	0.921
				1	0.273	0.702
8:12	1% Cu - 99% Ni	7.39	573	2	1.234	1.853
				4	0	1.875
				0.25	0.264	0

Tabela 3.11 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	H ₂ /CO	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ² (cm ³ . s ⁻¹ mg ⁻¹)
8:07	1% Cu - 99% Ni	9.24	573	2 4	0 0	0.106 0.152
8:06	1% Cu - 90% Ni	7.86	623	1 0.25 1	0 2.026 0	0.396 0.220 0.470
8:02	1% Cu - 99% Ni	8.35	673	0.25	54.400	0.136
8:01	1% Cu - 99% Ni	8.53	673	0.50 1 2 4	0 0 -0.310 0	0.127 0.277 0.515 0.202
8:09	10% Cu - 90% Ni	7.64	623	0.25 2 4	0 0 0	0 0.108 0.131
8:08	10% Cu - 90% Ni	7.75	673	0.25 2 4	0.749 0.148 0.177	0.128 0.205 0.233

ótimo para P_{H_2}/P_{CO} que maximiza a velocidade de metanação. De uma forma geral, a reacção é muito sensível ao hidrogénio, como se comprovou num ensaio em que este foi cortado, mantendo-se a concentração inicial de CO na mistura reagente, e que levou à desactivação do catalisador. A metanação foi facilmente reiniciada com a introdução de H_2 . A velocidade de metanação é superior à verificada, nas mesmas condições reaccionais, antes do início da deposição de carbono, o que é facilmente compreensível dado tratar-se de duas reacções concorrenciais. Por isso, o processo inicia-se sempre com valores baixos da velocidade de metanação, mesmo para razões P_{H_2}/P_{CO} elevadas.

Para uma mesma superfície catalítica e uma dada razão de mistura reagente, a deposição atinge um máximo a temperaturas entre 723 e 773K desde que a deposição se tenha já iniciado. Também a velocidade de metanação apresenta um máximo entre 673 e 723K, diminuindo para temperaturas superiores.

A diluição do catalisador com 10% at. de Cu elimina praticamente a formação de depósitos de C em condições reaccionais que promovem essa deposição em superfícies de Ni puro e diminui uma ordem de grandeza a velocidade de metanação.

O catalisador com 1% de Cu na fase metálica é afectado numa ordem de grandeza, quer na velocidade de deposição, quer na velocidade de gasificação. Verifica-se mesmo perda de peso na amostra com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂ em condições que implicariam deposição em Ni/SiO₂. Para uma mesma temperatura, são necessárias maiores pressões parciais de CO para produzir metano com catalisadores diluídos que com catalisadores de Ni puro.

Finalmente, verificou-se que o início da formação de depósito ocorre quase de imediato, sendo muito pequenos os tempos de indução, mesmo para os catalisadores mais diluídos.

3.4.2 Características cinéticas

A determinação das velocidades de formação de depósito e de metanação em verdadeiros estados estacionários e da dependência destas nas pressões parciais dos reagentes, na temperatura e na diluição da superfície catalítica foram feitas a partir dos ensaios laboratoriais descritos na Tabela 3.12. Os catalisadores utilizados tinham as características apresentadas na Tabela 3.13, e para cada um deles ensaiaram-se quatro temperaturas: 623, 673, 723 e 773K. O catalisador com 25% de Cu foi ensaiado a 723K e 773K por ser pouco activo a $T < 723K$. Para o catalisador com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂ foram feitos ensaios a 573 e 873K, para definir a tendência da deposição de carbono fora do primeiro intervalo de temperaturas. Os ensaios decorreram à pressão atmosférica e as pressões parciais de CO foram 10, 20 e 30 KPa. Para cada um destes valores variou-se a pressão parcial de H₂ entre 10, 15, 20, 25 e 30 KPa.

3.4.2.1 Ordem de reacção

A dependência da velocidade de deposição de carbono na pressão parcial dos reagentes é apresentada na Figura 3.28. Neste gráfico e nos seguintes, as linhas apenas unem visualmente os pontos experimentais. A deposição de carbono revela-se muito sensível à pressão parcial de H₂. A partir de 25 KPa de P_{H₂}, essa deposição é extremamente reduzida, excepto para o catalisador com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂ em condições mais favoráveis à deposição (P_{CO} = 30 KPa). Esta observação poderá ser consequência de um balanço mais favorável da inibição de coqueificação e da hidrogenação de carbono para esse catalisador. No gráfico, não são referidas as curvas para o catalisador com 25% Cu - 75% Ni, visto a deposição ser nula. Para todas as pressões parciais de hidrogénio e para qualquer das superfícies catalíticas ensaiadas, verifica-se que maiores pressões parciais de CO implicam deposições mais rápidas. A inversão que se verifica entre as curvas correspondentes a P_{CO} = 20 KPa e P_{CO} = 30KPa (P_{H₂} ≥ 20 KPa), relativas ao catalisador de Ni

Tabela 3.12 - Caracterização e resultados dos ensaios de metanação.

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁶ (mg · s ⁻¹ mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ mg ⁻¹)
12:05	100% Ni	4.86	623	10	10	0.000	2.482
					15	0.000	2.545
					20	0.000	2.757
					25	0.000	2.856
					30	0.000	2.940
					*		
12:04	100% Ni	4.84	673	20	10	5.355	*
					15	2.945	2.516
					20	2.210	2.644
					25	0.000	2.785
				30	0.000	2.969	
					3.927	*	
					0.000	2.403	
					0.000	2.545	
				10	0.000	2.658	
					0.000	2.686	
					0.000	2.586	
					0.000	2.802	
20	0.000	2.874					
	0.000	3.017					
	0.000	3.118					
	0.000	2.658					
30	0.000	2.802					
	0.000	2.917					
	0.000	3.233					
	0.000	3.448					
30	10	33.530	2.629				
	15	22.350	3.043				
	20	11.970	3.125				
	25	10.160	3.305				
	30	7.184	3.592				

* Fora de escala

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ · mg ⁻¹)
11:16	1% Cu - 99% Ni	9.12	723	10	10	0.612	2.272
					15	0.218	2.507
					20	0.204	2.742
					25	0.000	2.922
11:01	1% Cu - 99% Ni	7.50	773	30	30	0.000	3.251
					10	11.300	1.919
					15	2.681	2.703
					20	0.389	3.173
11:02	1% Cu - 99% Ni	6.85	773	10	25	0.142	3.878
					30	0.000	4.583
					10	49.970	1.841
					15	34.270	3.212
11:03	1% Cu - 99% Ni	7.14	773	20	20	22.850	3.486
					25	15.390	4.583
					30	10.340	5.562
					10	1.047	0.767
11:17	1% Cu - 99% Ni	7.04	773	30	15	0.000	1.102
					20	0.000	1.322
					25	0.000	1.432
					30	0.000	1.543
11:03	1% Cu - 99% Ni	7.14	773	20	10	27.750	0.526
					15	17.530	0.841
					20	0.209	1.262
					25	0.000	1.682
11:17	1% Cu - 99% Ni	7.04	773	30	30	0.000	1.998
					10	41.360	2.258
					15	33.210	2.602
					20	24.730	3.333
11:03	1% Cu - 99% Ni	7.14	773	20	25	22.400	3.495
					30	16.130	4.065

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ⁵ (cm ³ · s ⁻¹ · mg ⁻¹)
12:03	100% Ni	5.58	723	10	10	0.000	2.985
					15	0.000	3.454
					20	0.000	3.516
					25	0.000	3.639
					30	0.000	4.219
					10	19.280	3.060
					15	0.579	3.331
					20	0.000	4.287
					25	0.000	4.534
					30	0.000	5.644
12:02	100% Ni	6.24	773	30	10	23.030	2.714
					15	21.380	3.794
					20	11.510	3.948
					25	2.938	4.009
					30	0.576	5.027
					10	0.000	2.472
					15	0.000	2.692
					20	0.000	3.949
					25	0.000	3.571
					30	0.000	3.878
				20	10	23.800	2.149
					15	14.370	2.307
					20	5.073	2.802
					25	3.759	2.857
					30	1.570	3.406
					10	338.000	2.582
					15	26.370	2.857
					20	6.592	3.241
					25	2.497	3.488
					30	0.732	4.450

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	PCO (KPa)	PH ₂ (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ mg ⁻¹)
11:18	1% Cu - 99% Ni	8.25	573	10	10	0.000	1.535
					15	0.000	1.544
					20	0.000	1.656
					25	0.000	1.725
11:05	1% Cu - 99% Ni	8.88	673	10	30	0.000	1.828
					10	0.000	*
					15	0.000	*
					20	0.000	1.535
11:08	1% Cu - 99% Ni	7.48	673	20	25	0.000	1.639
					30	0.000	1.690
					10	0.000	*
					15	0.000	*
11:09	1% Cu - 99% Ni	7.19	673	30	20	0.000	1.552
					25	0.000	1.725
					30	0.000	1.897
					10	0.323	0.733
11:08	1% Cu - 99% Ni	7.48	673	20	15	0.212	0.978
					20	0.170	1.303
					25	0.000	1.629
					30	0.000	1.955
11:09	1% Cu - 99% Ni	7.19	673	30	10	2.019	2.229
					15	0.288	2.616
					20	0.269	2.859
					25	0.000	3.052
11:09	1% Cu - 99% Ni	7.19	673	30	30	0.000	3.440
					10	3.644	2.349
					15	1.487	3.247
					20	0.417	3.547
11:09	1% Cu - 99% Ni	7.19	673	30	25	0.000	3.649
					30	0.000	4.147

* Fora de escala

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (kPa)	P _{H₂} (kPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ · mg ⁻¹)
11:10	1% Cu - 99% Ni	7.87	873	10	10	7.959	*
					15	2.660	1.936
					20	0.549	2.167
					25	0.384	2.305
11:11	1% Cu - 99% Ni	6.81	873	20	30	0.288	2.351
					10	23.920	*
					15	13.670	2.233
					20	7.975	2.525
11:12	1% Cu - 99% Ni	7.60	873	30	25	7.310	2.924
					30	5.538	2.924
					10	59.350	2.102
					15	41.150	2.685
14:02	25% Cu - 75% Ni	4.13	723	10	20	21.700	3.287
					25	15.430	3.704
					30	7.408	4.028
					10	0.000	1.394
					15	0.000	1.450
					20	0.000	1.489
					25	0.000	1.505
					30	0.000	1.560
					10	0.000	*
					15	0.000	*
					20	0.000	1.394
					25	0.000	1.553
					30	0.000	1.593
					10	0.000	*
					15	0.000	*
					20	0.000	1.370
25	0.000	1.394					
30	0.000	1.418					

* Fora de escala

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	
13:03	10% Cu - 90% Ni	5.20	623	10	10	0.000	*	
					15	0.000	2.188	
					20	0.000	2.339	
					25	0.000	2.428	
					30	0.000	2.516	
					20	10	0.000	*
						15	0.000	*
						20	0.000	2.213
						25	0.000	2.276
						30	0.000	2.529
						30	10	0.000
					15		0.000	*
20	0.000	*						
25	0.000	*						
30	0.000	2.175						
13:02	10% Cu - 90% Ni	4.36	673	10	10		0.000	2.896
					15	0.000	3.302	
					20	0.000	3.474	
					25	0.000	3.756	
					30	0.000	3.881	
					20	10	0.000	2.895
						15	0.000	3.239
						20	0.000	3.756
						25	0.000	4.538
						30	0.000	4.773
						30	10	0.000
					15		0.000	3.286
20	0.000	3.552						
25	0.000	4.632						
30	0.000	4.726						

* Fora de escala

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (kPa)	P _{H₂} (kPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg · s ⁻¹ · mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ · s ⁻¹ · mg ⁻¹)
13:02	10% Cu - 90% Ni	4.36	723	10	10	0.000	3.881
					15	0.000	4.382
					20	0.000	4.570
					25	0.000	5.055
				30	0.000	5.446	
				20	10	0.000	3.772
					15	0.000	5.039
					20	0.000	5.665
					25	0.000	6.631
				30	0.000	7.324	
				30	10	0.690	3.772
					15	0.391	5.447
20	0.145	5.634					
25	0.000	6.103					
30	0.000	6.338					
13:01	10% Cu - 90% Ni	5.61	773	10	10	0.000	2.179
					15	0.000	2.933
					20	0.000	3.062
					25	0.000	3.239
				30	0.000	3.439	
				20	10	0.000	2.415
					15	0.000	2.475
					20	0.000	3.510
					25	0.000	4.276
				30	0.000	4.393	
				30	10	1.832	2.803
					15	1.249	3.993
20	0.916	4.099					
25	0.524	4.535					
30	0.393	5.159					

Tabela 3.12 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁵ (mg . s ⁻¹ mg ⁻¹)	Velocidade de metanação x 10 ³ (cm ³ . s ⁻¹ mg ⁻¹)
14:01	25% Cu - 75% Ni	5,61	773	10	10	0,000	1,708
					15	0,000	1,757
					20	0,000	1,777
					25	0,000	1,796
					30	0,000	1,807
					10	0,000	*
					15	0,000	1,708
					20	0,000	1,757
					25	0,000	1,786
					30	0,000	1,835
					10	0,000	*
					15	0,000	1,737
20	0,000	1,777					
25	0,000	1,777					
30	0,000	1,835					

Tabela 3.13 - Características dos catalisadores utilizados nos ensaios de metanação.

Composição do catalisador (% at)	D _{Ni} ²⁰⁰ (Å)	H ₂ totalmente ads. (μmole.g ⁻¹)	H ₂ fortemente ads. (μmole.g ⁻¹)
100% Ni/SiO ₂	97	166,48	87,74
1% Cu - 99% Ni/SiO ₂	150	63,46	36,00
10% Cu - 90% Ni/SiO ₂	80	37,20	10,20
25% Cu - 75% Ni/SiO ₂	156	31,38	4,30

* Fora de escala

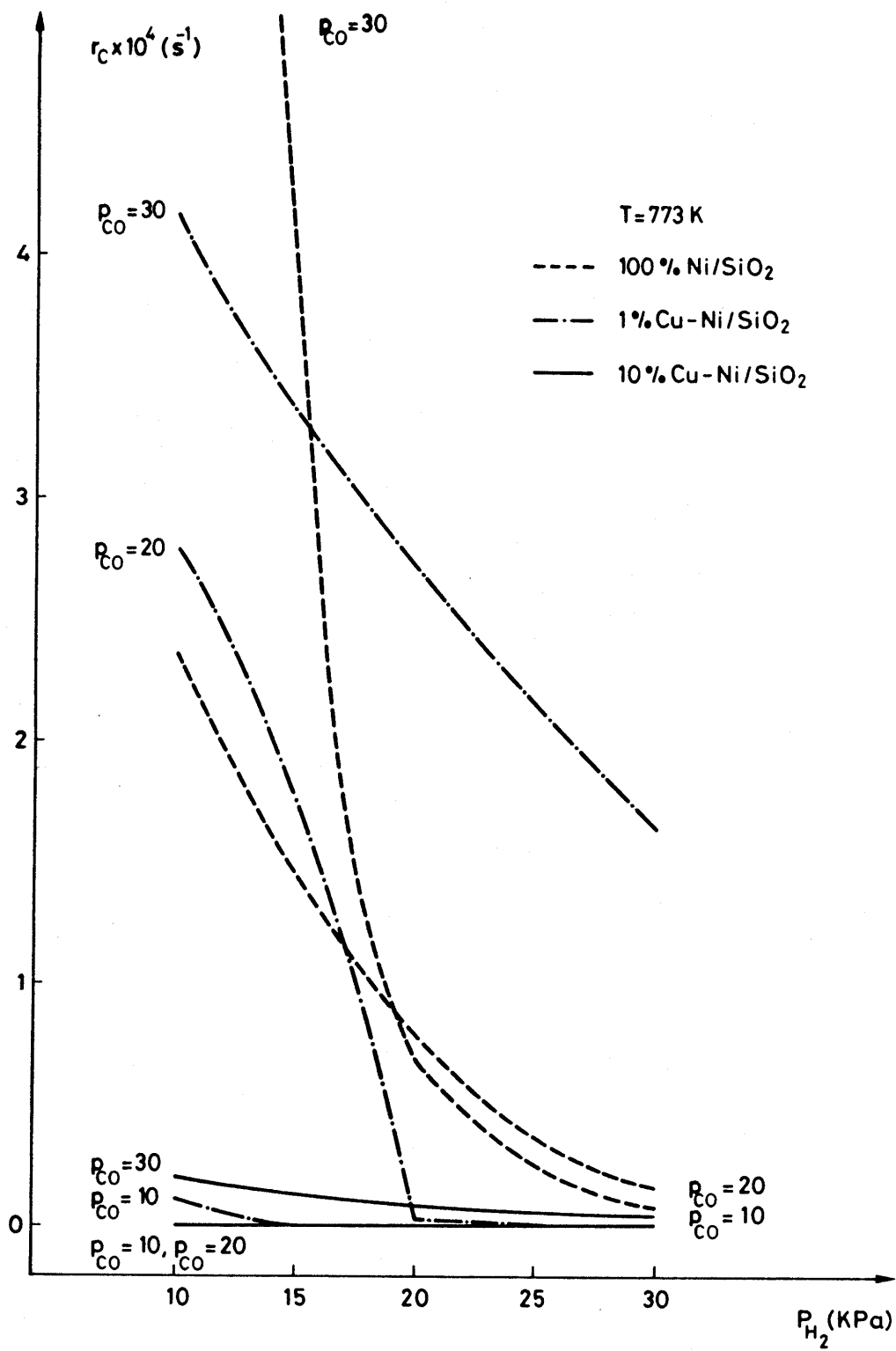


Figura 3.28 - Velocidade de deposição de carbono em função da pressão parcial dos reagentes da metanação, para três catalisadores distintos (pressões parciais em KPa).

puro, deve-se provavelmente ao erro inerente ao método experimental. A sensibilidade das curvas de velocidade de deposição versus P_{H_2} , à pressão parcial de CO parece ser tanto maior quanto maior é a concentração de Ni na fase metálica do catalisador, sendo nula para o catalisador com 25% Cu. Nas Tabelas 3.14 a 3.17, as velocidades de deposição estão normalizadas pelos valores obtidos para o catalisador de Ni puro, na zona de formação de carbono ($10 \text{ KPa} \leq P_{H_2} \leq 20 \text{ KPa}$).

Nas condições mais favoráveis para a deposição, isto é, $P_{H_2} = 10$ ou 15 KPa e $P_{CO} = 30 \text{ KPa}$, verifica-se que a diluição da superfície com 10% at. de Cu reduz a velocidade de deposição entre três e duas ordens de grandeza a 773 K e cerca de duas ordens de grandeza a 723 K . A temperaturas mais baixas torna-se difícil acumular carbono na superfície do catalisador, visto que, por um lado, a decomposição do CO diminui com a temperatura (até 693 K) e, por outro lado, a temperaturas mais baixas a hidrogenação dos depósitos é mais rápida. Logo, a acumulação é pequena.

Tabela 3.14 - Velocidades de deposição normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, $T = 773 \text{ K}$.

Catalisador	P_{CO} (KPa)	$P_{H_2} = 10 \text{ KPa}$	$P_{H_2} = 15 \text{ KPa}$	$P_{H_2} = 20 \text{ KPa}$
1% Cu - 99% Ni	10	∞	\emptyset	\emptyset
	20	1.66	1.220	0.041
	30	0.122	1.259	3.752
10% Cu - 90% Ni	10	\emptyset	\emptyset	\emptyset
	20	0	0	0
	30	0.005	0.047	0.139

\emptyset - o catalisador em estudo e o de referência têm ambos velocidades nulas de deposição.

Tabela 3.15 - Velocidades de deposição normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 723 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 10 KPa	P _{H₂} = 15 KPa	P _{H₂} = 20 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	∞	∞	∞
	20	0.586	4.634	∞
	30	1.822	1.603	1.985
10% Cu - 90% Ni	10	∅	∅	∅
	20	0	0	∅
	30	0.030	0.018	0.013
25% Cu - 75% Ni	10	∅	∅	∅
	20	0	0	0
	30	0	0	0

Tabela 3.16 - Velocidades de deposição normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 673 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 10 KPa	P _{H₂} = 15 KPa	P _{H₂} = 20 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	∞	∞	∞
	20	∞	∞	∞
	30	1.087	0.665	0.348
10% Cu - 90% Ni	10	∅	∅	∅
	20	∅	∅	∅
	30	0	0	0

Tabela 3.17 - Velocidades de deposição normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 623 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 10 KPa	P _{H₂} = 15 KPa	P _{H₂} = 20 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	∅	∅	∅
	20	0	0	0
	30	0	∅	∅
10% Cu - 90% Ni	10	∅	∅	∅
	20	0	0	0
	30	0	∅	∅

∅ - o catalisador em estudo e o de referência têm ambas velocidades nulas de deposição.

Para o catalisador com 1% Cu na fase metálica, em todas as temperaturas acima de 623 K e para $P_{CO} = 20$ e 30 KPa, ocorrem sempre situações em que a velocidade de deposição aumenta relativamente ao catalisador de Ni puro. No capítulo seguinte discutir-se-á este efeito em detalhe.

Na Figura 3.29 apresentam-se as velocidades de metanação em função da pressão parcial de H_2 , para quatro catalisadores diferentes e para três pressões parciais de CO. A velocidade de metanação aumenta com a pressão parcial de H_2 , parecendo existir um máximo na dependência na pressão parcial de CO. Para todos os catalisadores (com exceção de 1% Cu - 99% Ni) e para as pressões parciais de hidrogénio mais elevadas, a velocidade de metanação para $P_{CO} = 20$ KPa é superior à velocidade de metanação para $P_{CO} = 30$ KPa. Isto é provavelmente devido ao efeito da acumulação de carbono para P_{CO} mais elevados. A dependência daquela velocidade na pressão parcial de CO é tanto maior quanto maior for a concentração de H_2 . Os valores relativos das velocidades de metanação normalizadas pela velocidade do catalisador com 100% Ni/SiO₂ são apresentadas nas tabelas seguintes:

Tabela 3.18 - Velocidades de metanação normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 623 K.

Catalisador	P_{CO} (KPa)	$P_{H_2} = 20$ KPa	$P_{H_2} = 25$ KPa	$P_{H_2} = 30$ KPa
1% Cu - 99% Ni	10	0	0	0
	20	0	0	0
	30	0	0	0
10% Cu - 90% Ni	10	0.87	0.85	0.86
	20	0.84	0.82	0.85
	30	0	0	0.81

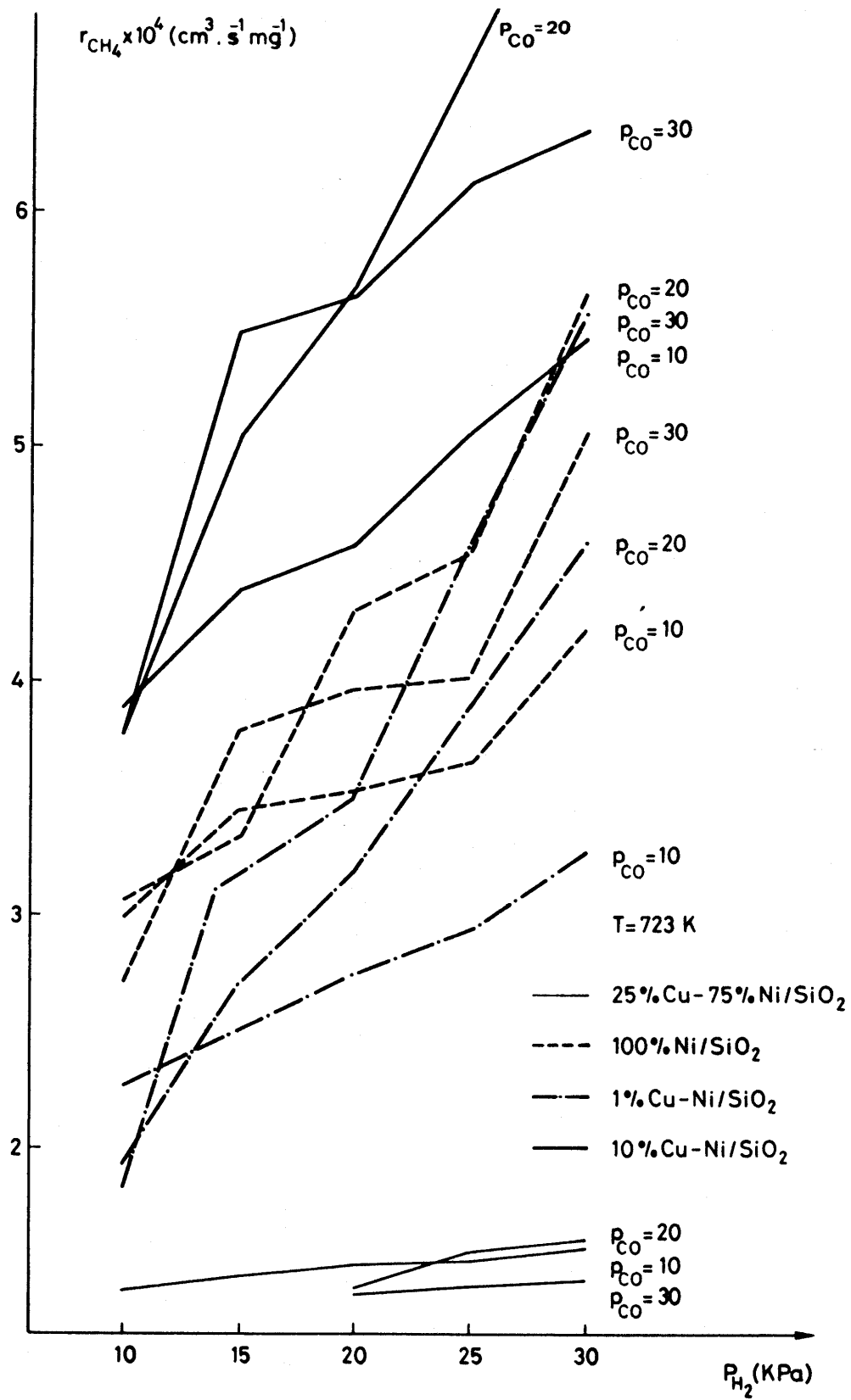


Figura 3.29 - Velocidade de metanação em função da pressão parcial de H₂, para diferentes catalisadores e valores de P_{CO} (pressões parciais em KPa).

Tabela 3.19 - Velocidades de metanação normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 673 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 20 KPa	P _{H₂} = 25 KPa	P _{H₂} = 30 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	0.45	0.54	0.63
	20	0.98	0.94	1.00
	30	1.14	1.10	1.15
10% Cu - 90% Ni	10	1.21	1.24	1.24
	20	1.29	1.40	1.38
	30	1.14	1.40	1.32

Tabela 3.20 - Velocidades de metanação normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 723 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 20 KPa	P _{H₂} = 25 KPa	P _{H₂} = 30 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	0.78	0.80	0.77
	20	0.74	0.86	0.81
	30	0.88	1.14	1.11
10% Cu - 90% Ni	10	1.30	1.39	1.29
	20	1.32	1.46	1.30
	30	1.42	1.52	1.26
25% Cu - 75% Ni	10	0.42	0.41	0.37
	20	0.33	0.34	0.28
	30	0.35	0.35	0.28

Tabela 3.21 - Velocidades de metanação normalizadas pela velocidade do catalisador de Ni puro, T = 773 K.

Catalisador	P _{CO} (KPa)	P _{H₂} = 20 KPa	P _{H₂} = 25 KPa	P _{H₂} = 30 KPa
1% Cu - 99% Ni	10	0.37	0.40	0.40
	20	0.45	0.59	0.59
	30	1.03	1.00	0.91
10% Cu - 90% Ni	10	0.86	0.91	0.89
	20	1.25	1.50	1.30
	30	1.26	1.30	1.16

O catalisador com 1% de Cu na fase metálica só apresenta velocidades de metanação significativas para temperaturas iguais ou superiores a 673 K, variando entre 40% e cerca de 100% dos correspondentes valores em catalisadores de Ni puro, para as pressões parciais de H_2 mais favoráveis. Verifica-se, quase sempre, um aumento da velocidade de metanação do catalisador com 10% Cu em relação ao Ni puro. Isto deverá ser consequência da maior disponibilidade de centros activos naquela superfície para a adsorção de H_2 e consequente reacção deste com o carbono depositado, quando comparada com as outras superfícies onde se formam maiores depósitos de carbono. No catalisador com 25% Cu - 75% Ni/SiO₂ não se detecta qualquer actividade na deposição de carbono, mas a velocidade de metanação é cerca de 30% a 40% da observada no Ni puro (ou seja a desactivação é maior em relação à deposição que em relação à metanação).

Em relação ao catalisador com 10% de cobre na fase metálica verifica-se que só para valores elevados de P_{CO} (30 KPa) é possível depositar carbono e isto apenas a 723 e 773 K e pressões parciais de H_2 inferiores a 25 KPa. A metanação tem um máximo a 723 K, no conjunto discreto de temperaturas testadas. A ocorrência simultânea de elevada actividade para a metanação e reduzida coqueificação tornam este catalisador particularmente interessante.

Também no caso do catalisador com 1% Cu/SiO₂, a metanação é mais rápida a 723 K parecendo, contudo, difícil depositar carbono nesta superfície sobretudo para $P_{CO} = 30$ KPa. Em relação ao catalisador com 100% Ni na fase metálica verifica-se que, mais uma vez, o máximo da metanação a 723 K e para $P_{CO} = 20$ KPa. Aumentando a pressão parcial de CO para 30 KPa, a sensibilidade da velocidade de metanação à pressão parcial de H_2 diminui. A deposição é muito sensível à concentração de CO e essa sensibilidade aumenta para $P_{H_2} < 25$ KPa. No entanto, a deposição é concorrente com a metanação, pois para qualquer temperatura testada, quando se corta o H_2 na entrada do reactor, é quase imediato o início da acumulação de carbono no pellet catalítico.

3.4.2.2 Energias de activação

Na Figura 3.30 é feita uma representação de *Arrhenius* para a reacção de metanação realizada com diferentes catalisadores. A energia de activação aparente obtida por ajuste directo dos pontos da figura para os catalisadores com 1% Cu - 99% Ni e 100% Ni e para $573\text{ K} < T < 723\text{ K}$, é de $23.95\text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$.

A reacção de deposição de carbono em condições de metanação para o catalisador de Ni puro, apresenta uma energia de activação aparente média de $180\text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, entre 623 K e 773 K . A energia de activação aparente parece ser uma função crescente da temperatura com valores entre os 150 e os $250\text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, no intervalo térmico referido.

3.5 DECOMPOSIÇÃO DO CH_4 CATALISADA POR Ni-Cu/SiO₂

Nesta secção faz-se a caracterização, do ponto de vista cinético, do comportamento dos catalisadores bi-metálicos suportados na reacção de decomposição do metano. Estudos anteriores com catalisadores semelhantes (29) não foram conclusivos na medida em que não consideraram todos os modelos entretanto avançados para a reacção (63).

Os resultados foram obtidos em três superfícies diferentes (100% Ni, 1% Cu-99% Ni e 10% Cu-90% Ni) e para cada uma destas, ensaiaram-se as seguintes temperaturas: 723, 743, 763, 783, 803, 823, 843 e 863 K. Para cada temperatura usaram-se pellets frescos que foram reduzidos a 753 K durante 1 hora numa corrente de $2 \times 10^{-2}\text{ m}^3 (\text{PTN}) \cdot \text{h}^{-1}$, com $P_{\text{H}_2} = 15\text{ KPa}$. Os ensaios foram conduzidos de forma a facilitar a verificação do modelo de *Audier et al.* (63) ou, em alternativa, o modelo de *Grabke et al.* (170).

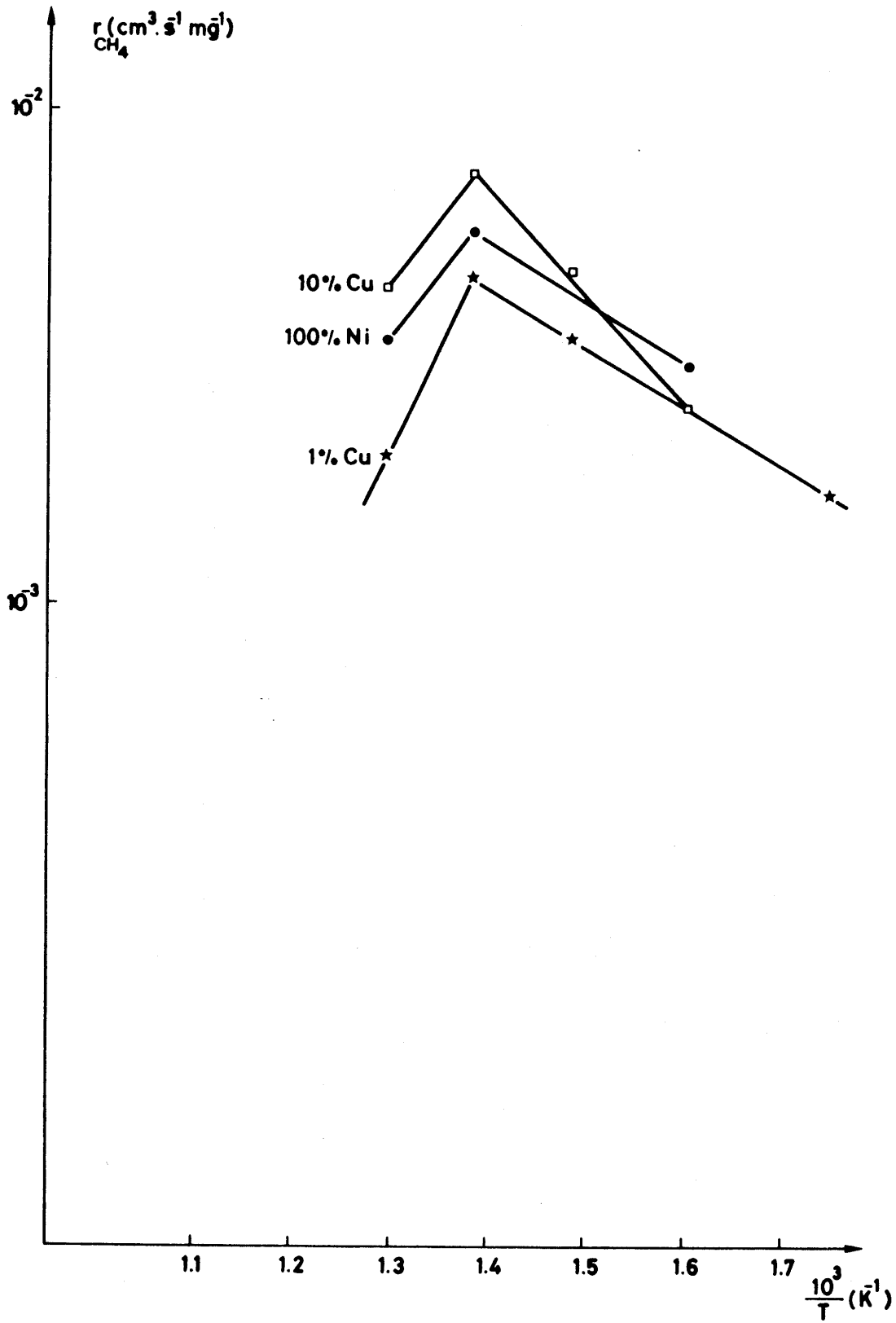


Figura 3.30 - Representação de Arrhenius para a reacção de metanação ($P_{CO} = 20$ KPa, $P_{H_2} = 30$ KPa).

3.5.1 Modelo cinético de Audier

Numa primeira fase foram determinadas as velocidades de deposição a partir de misturas reagentes com actividades de carbono pré-estabelecidas. Os valores da actividade do carbono na fase gasosa foram estabelecidos com base na equação (3.7):

$$\Delta G_c = -RT \ln \frac{K_e}{K_p} \quad (3.7)$$

sendo K_e a constante de equilíbrio para a formação de grafite e K_p a constante definida para as condições reais. A variação de energia livre de formação dos filamentos em relação à formação de grafite ΔG_c , pode ser obtida em função da dimensão característica das cristalites do catalisador(30). O diâmetro predominante das cristalites para os catalisadores utilizados nestes ensaios é 205 Å, o que implica $\Delta G_c = 1680 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ (7KJ . mole⁻¹). Então, o valor de K_p pode obter-se para cada temperatura, a partir dos valores de ΔG_c e de K_e referidos na literatura. Assim, para valores de $a_c = 1, 2, 4, 7$ e 10 definiram-se razões entre as pressões parciais da mistura reagente:

$$\frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} = \frac{K_p}{a_c} \quad (3.10)$$

Mediram-se velocidades de decomposição correspondentes a cada valor da actividade de carbono na fase gasosa corrigido por um factor que é função da estrutura do depósito, tendo como única limitação um máximo de $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ (PTN)} \cdot \text{hr}^{-1}$ para o caudal total da alimentação (metano, hidrogénio e azoto).

Os gráficos das Figuras 3.31, 3.32 e 3.33 representam a velocidade de deposição em função da actividade de carbono, afectada pela correcção definida atrás, para oito temperaturas e para três composições distintas da superfície metálica. As linhas contínuas fazem somente a ligação visual dos pontos experimentais. É evidente destes gráficos que não se verifica a dependência linear proposta por Audier, da velocidade de deposição na actividade de carbono na fase gasosa. Quer na Figura 3.31, quer na

Figura 3.32, e mesmo nas temperaturas mais elevadas da Figura 3.33, a dependência é melhor descrita por uma hiperbole que por uma recta. Na Tabela 3.22 apresentam-se os parâmetros de um ajuste hiperbólico para o catalisador com 100% Ni, assim como o valor da correlação, do desvio padrão e do erro percentual médio do ajuste.

O abrandamento do crescimento da velocidade de formação com a actividade poderá ser consequência da desactivação da catalisador (para $a_c = 10$ acumulam-se enormes depósitos no catalisador), como poderá ser consequência de restrições difusionais. Para verificar esta última hipótese efectuou-se a experiência representada na Figura 3.34, em que se compara o comportamento do mesmo catalisador (100% Ni/SiO₂), à mesma temperatura (863 K), sob a forma extrudida e sob a forma de pó fino. As maiores velocidades de deposição no catalisador em pó parecem indicar a existência de limitações difusionais. Por esta razão procedeu-se ao calculo do regime difusional.

Tabela 3.22 - Ajuste hiperbólico da velocidade de deposição em função da actividade corrigida do carbono na fase gasosa. (100% Ni / SiO₂): $r_c = \frac{A + B \cdot a_c}{1 + C \cdot a_c}$

T (K)	A x 10 ⁴	B x 10 ⁴	C x 10	Correlação	D. Padrão x 10 ⁵	Erro%Médio
723	- 0.756	0.774	1.895	0.9853	1.719	4.18
743	- 0.698	0.897	0.559	0.9964	1.790	5.86
763	- 2.083	2.080	2.162	0.9979	1.580	1.53
783	- 4.384	4.546	3.689	0.9880	5.570	2.33
803	- 3.928	4.333	2.454	0.9820	8.837	4.40
823	- 7.309	7.012	3.536	0.9940	6.365	5.00
843	- 5.818	6.117	2.714	0.9975	4.298	2.08
863	- 7.292	8.143	3.791	0.9622	17.450	2.73

3.5.1.1 Regime difusional

Para temperaturas entre 723 K e 863 K, o coeficiente de difusão mássica, nos poros do catalisador, pode ser obtido por (22):

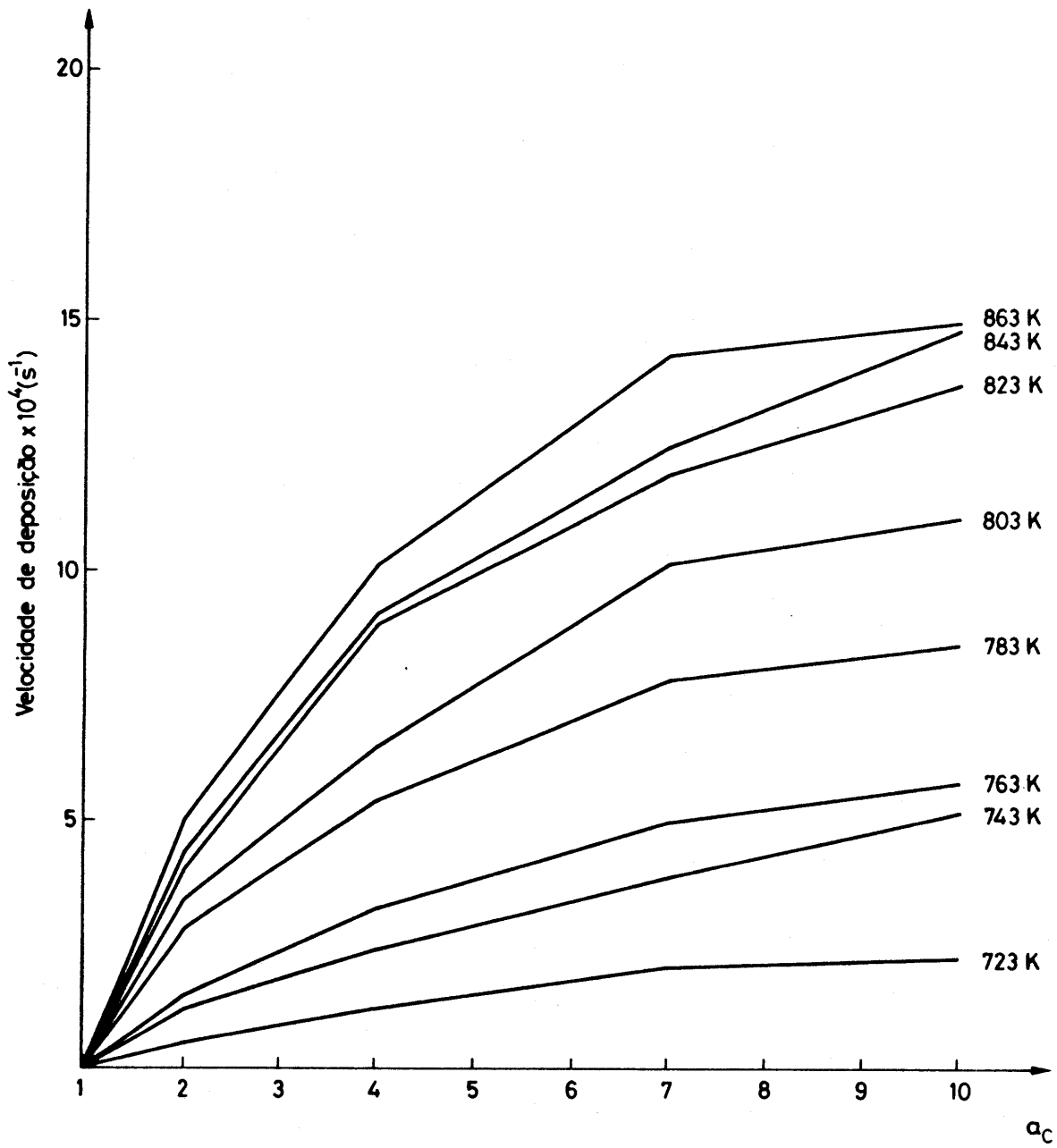


Figura 3.31 - Dependência da velocidade de formação dos depósitos na actividade de carbono na fase gasosa, corrigida. Catalisador: 100% Ni/SiO₂.

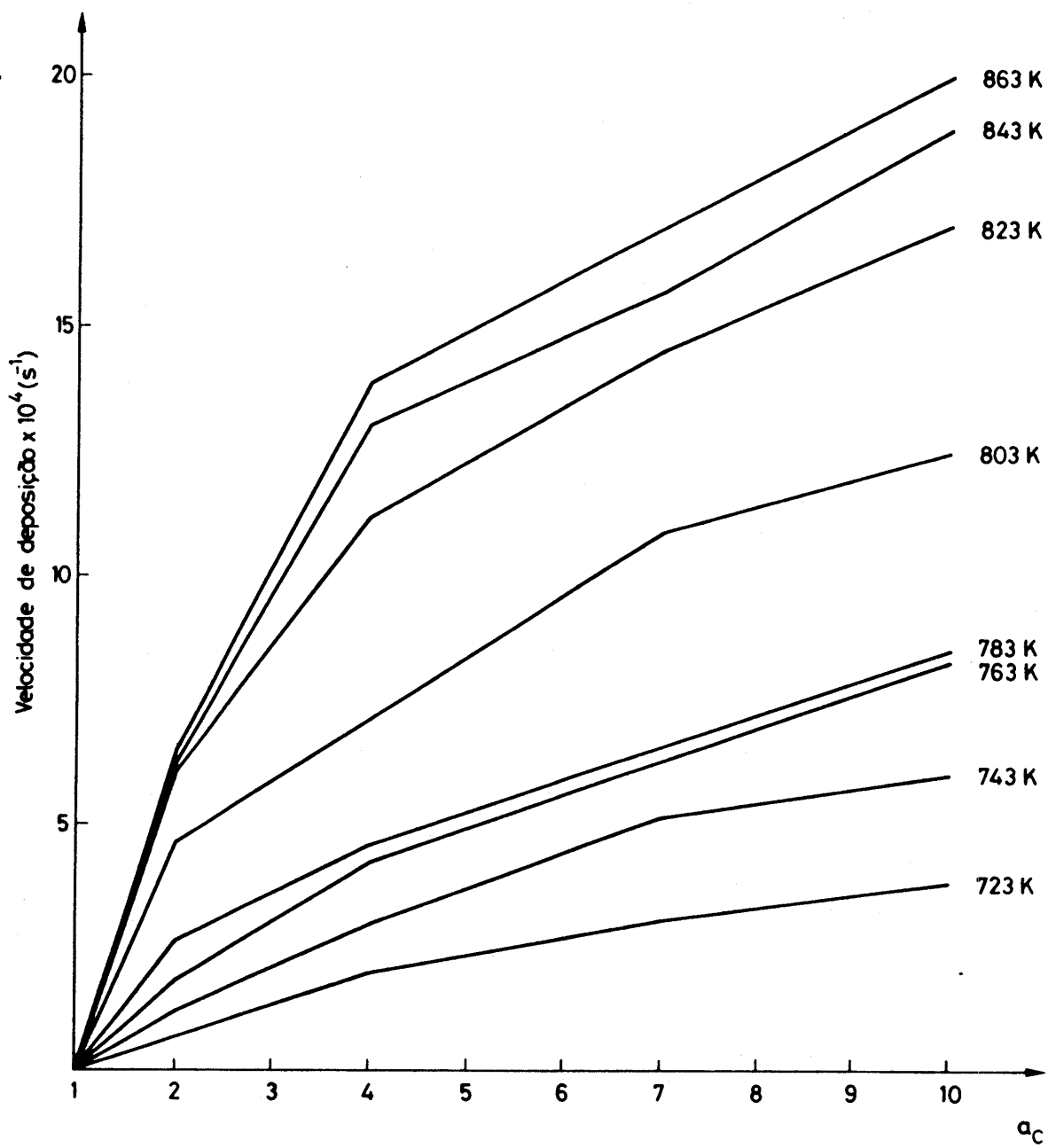


Figura 3.32 - Dependência da velocidade de formação dos depósitos na actividade de carbono na fase gasosa, corrigida. Catalisador: 1% Cu - 99% Ni/SiO₂.

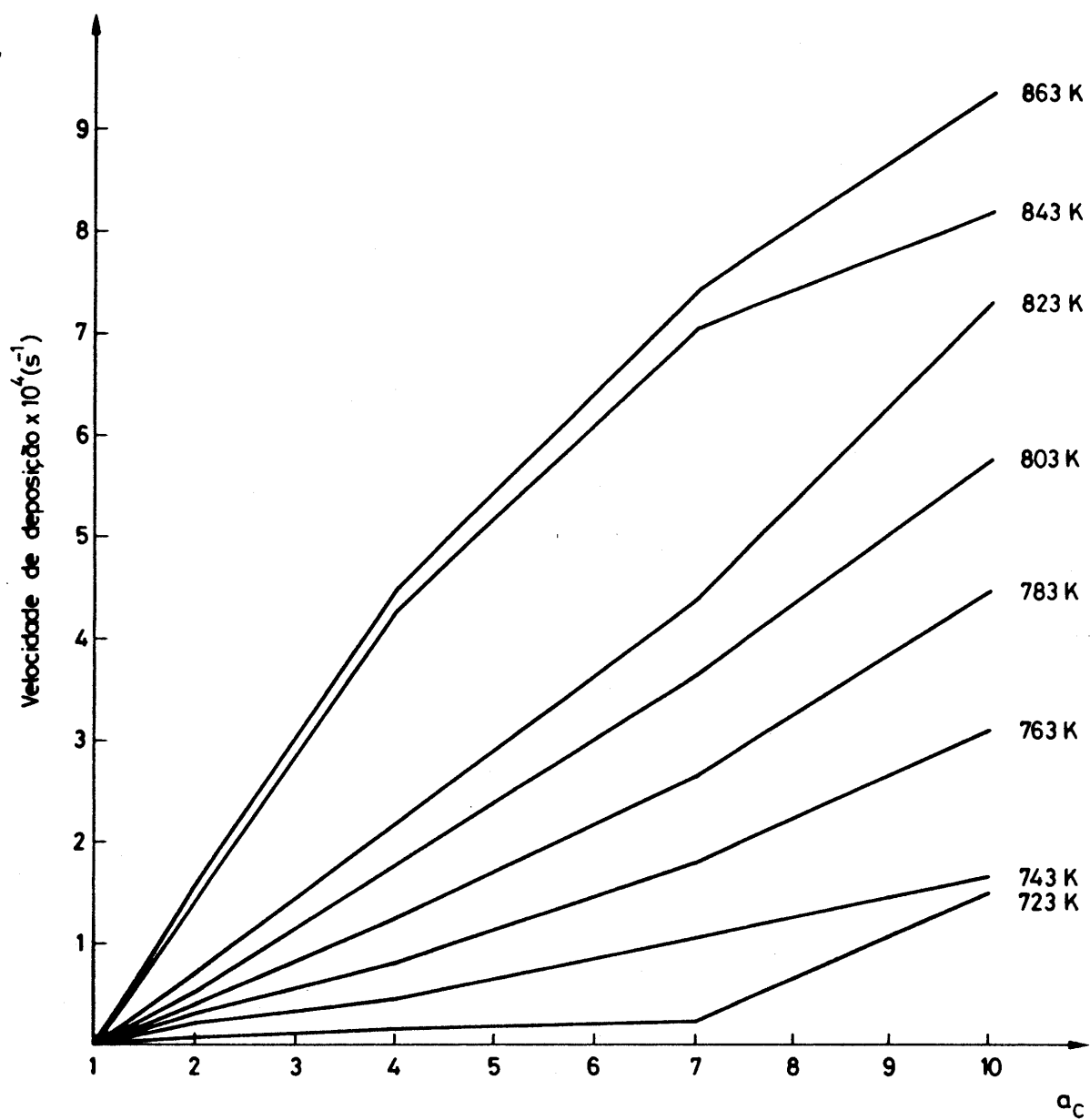


Figura 3.33 - Dependência da velocidade de formação dos depósitos na actividade de carbono na fase gasosa, corrigida. Catalisador: 10% Cu - 90% Ni/SiO₂.

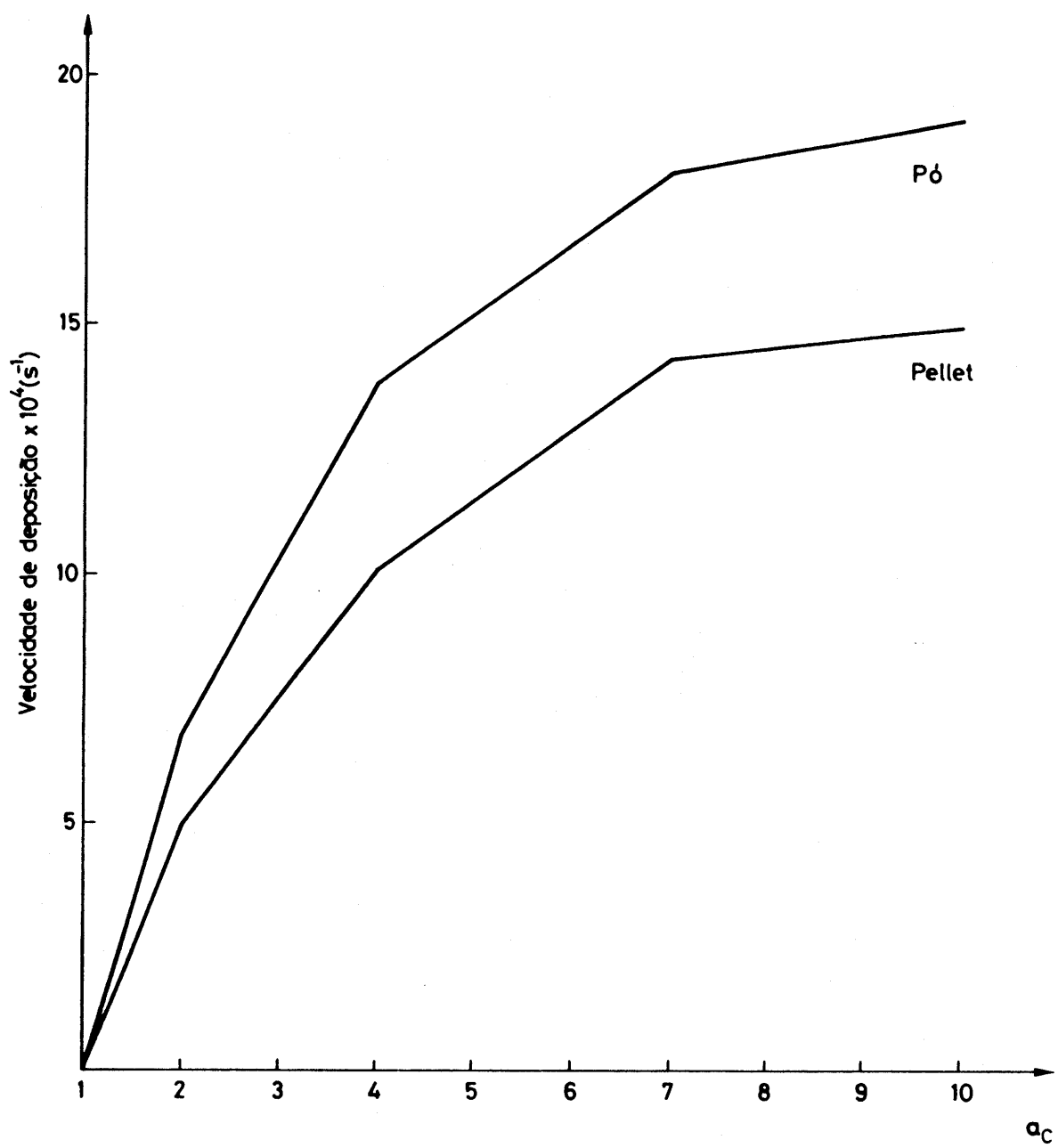


Figura 3.34 - Velocidades de decomposição do metano num catalisador de Ni suportado, na forma extrudida e na forma de pó fino.

$$D_{12, \text{eff}} = \frac{D_{12} \Theta}{\tau} \quad (3.11)$$

dependendo da temperatura segundo:

$$D_{12} = K T^n, \quad 1.5 < n < 2 \quad (3.12)$$

Sabendo que, para $T = 288 \text{ K}$ e $P = 100 \text{ KPa}$, $D_{12} = 0.694 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2$) e, para os valores limites de n , é possível determinar que K varia entre $1.42 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ ($n=1.5$) e $8.37 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ K}^{-n}$ ($n = 2$). Obtêm-se, assim, os valores limites para o coeficiente de difusão:

$$2.761 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{12} \Big|_{723 \text{ K}} < 4.375 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.13)$$

$$3.600 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{12} \Big|_{863 \text{ K}} < 6.234 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.14)$$

considerando um valor teórico de 4 para a tortuosidade, τ , e sabida a porosidade total dos catalisadores, $\Theta = 0.51$, então os valores limites do coeficiente de difusão são os seguintes:

$$0.352 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{12, \text{eff}} \Big|_{723 \text{ K}} < 0.558 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.15)$$

$$0.459 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{12, \text{eff}} \Big|_{863 \text{ K}} < 0.795 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.16)$$

Por outro lado, a difusão de *Knudsen* é calculada por (15):

$$D_{K, \text{eff}} = 19.400 \frac{\Theta^2}{\tau \cdot S_g \cdot \rho_p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.17)$$

S_g , a superfície B.E.T. do catalisador é $249 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; a massa específica do mesmo, ρ_p , é $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e M , a massa molecular do reagente, é 16. Obtêm-se os seguintes valores:

$$D_{12, \text{eff}} \Big|_{723 \text{ K}} = 2.725 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.18)$$

$$D_{12, \text{eff}} \Big|_{863 \text{ K}} = 2.977 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.19)$$

O coeficiente de difusão global assume os seguintes valores:

$$D_{\text{eff}} \Big|_{723 \text{ K}} = 2.70 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.20)$$

$$D_{\text{eff}} \Big|_{863 \text{ K}} = 2.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.21)$$

Tais resultados apontam francamente para um regime de *Knudsen*. No entanto, é sabido que o tipo de regime pode ser caracterizado pela relação entre as energias de activação determinadas nas diferentes zonas cinéticas (22), isto, se a reacção for simples e se a cinética intrínseca for descrita por uma expressão polinomial. Se a energia de activação da reacção, na zona de temperaturas baixas for metade da energia de activação da mesma em zona de temperaturas elevadas então sairá bastante reforçada a hipótese da prevalência do regime difusional. Nas Figuras 3.35 a 3.38 são apresentadas as curvas de *Arrhenius* para o catalisador com 100% Ni na fase metálica e para actividades de carbono na fase gasosa, corrigidas para a formação de depósitos filamentosos, de 2, 4, 7 e 10 respectivamente. Constata-se que as duas zonas definidas naqueles gráficos não apresentam a relação referida como teste do regime difusional dado que a temperaturas baixas, a energia de activação aparente da reacção é cerca de 110 KJ . mole⁻¹ e, para temperaturas elevadas, essa energia passa para 1/4 do valor inicial. A não-aplicabilidade deste teste de regime será, provavelmente consequência do grau de elaboração da expressão cinética descritiva da reacção.

Na Figura 3.39 compara-se o comportamento de diferentes superfícies catalíticas para duas temperaturas distintas. A diferença entre o catalisador com 100% Ni e o catalisador com 1% Cu - 99% Ni, deve-se provavelmente à diferença de tamanho das cristalites (100% Ni, $D_{\text{Ni}}^{200} = 205 \text{ \AA}$; 1% Cu - 99% Ni, $D_{\text{Ni}}^{200} = 150 \text{ \AA}$). A diminuição das

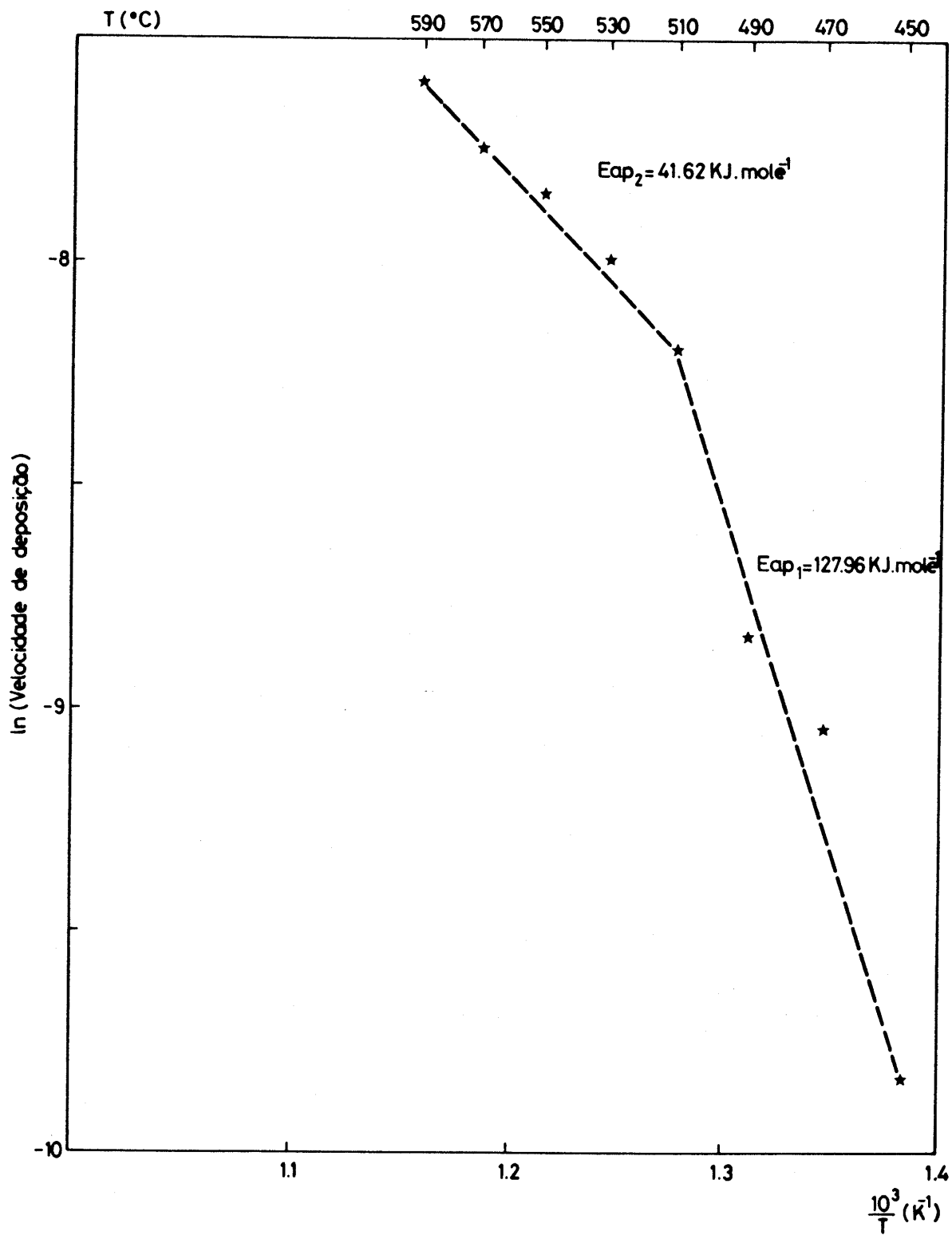


Figura 3.35 - Curva de Arrhenius para a decomposição do CH₄, com $a_c = 2$ na mistura reagente (corrigida para o carbono filamental).

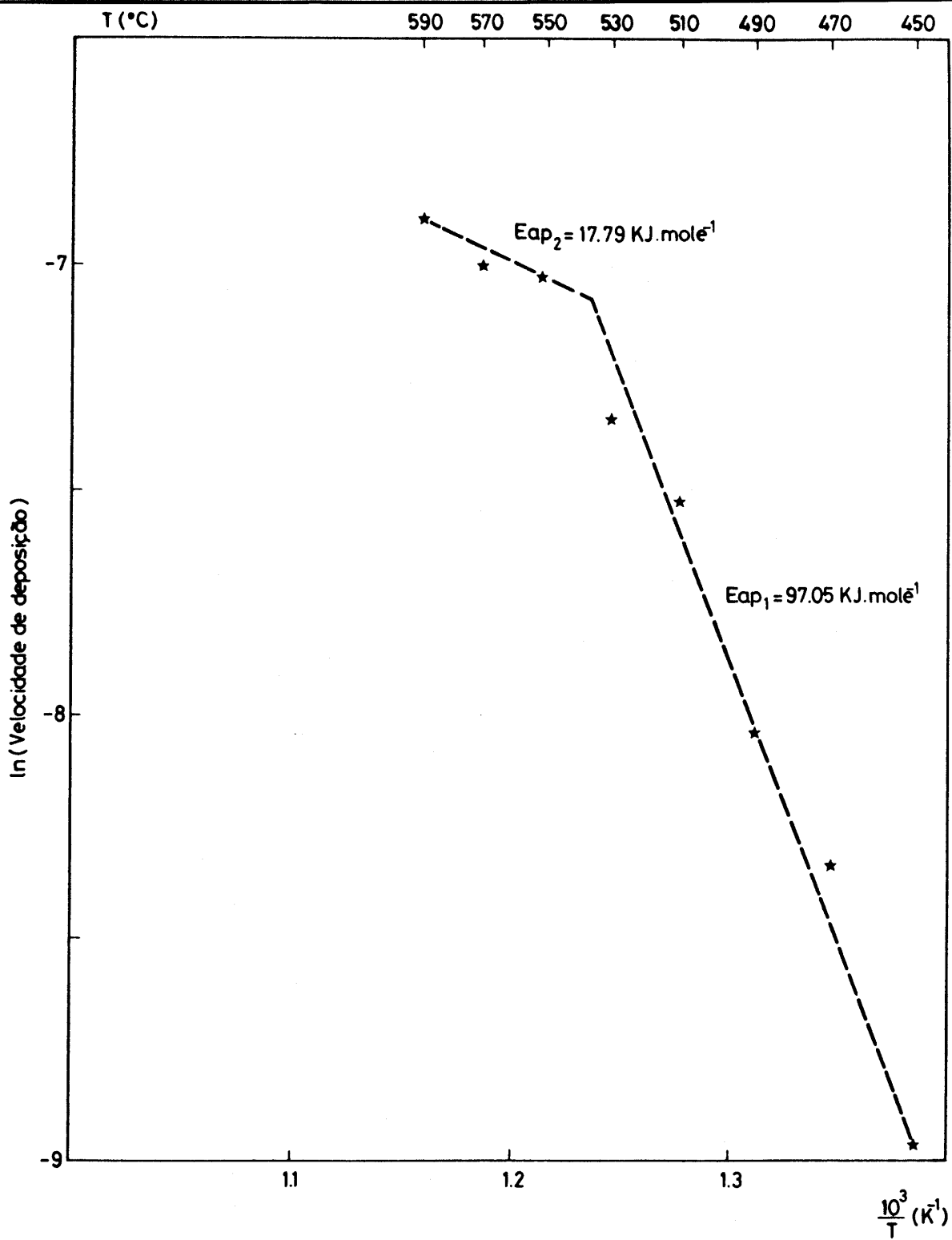


Figura 3.36 - Curva de Arrhenius para a decomposição do CH₄, com $a_c = 4$ na mistura reagente (corrigida para o carbono filamentar).

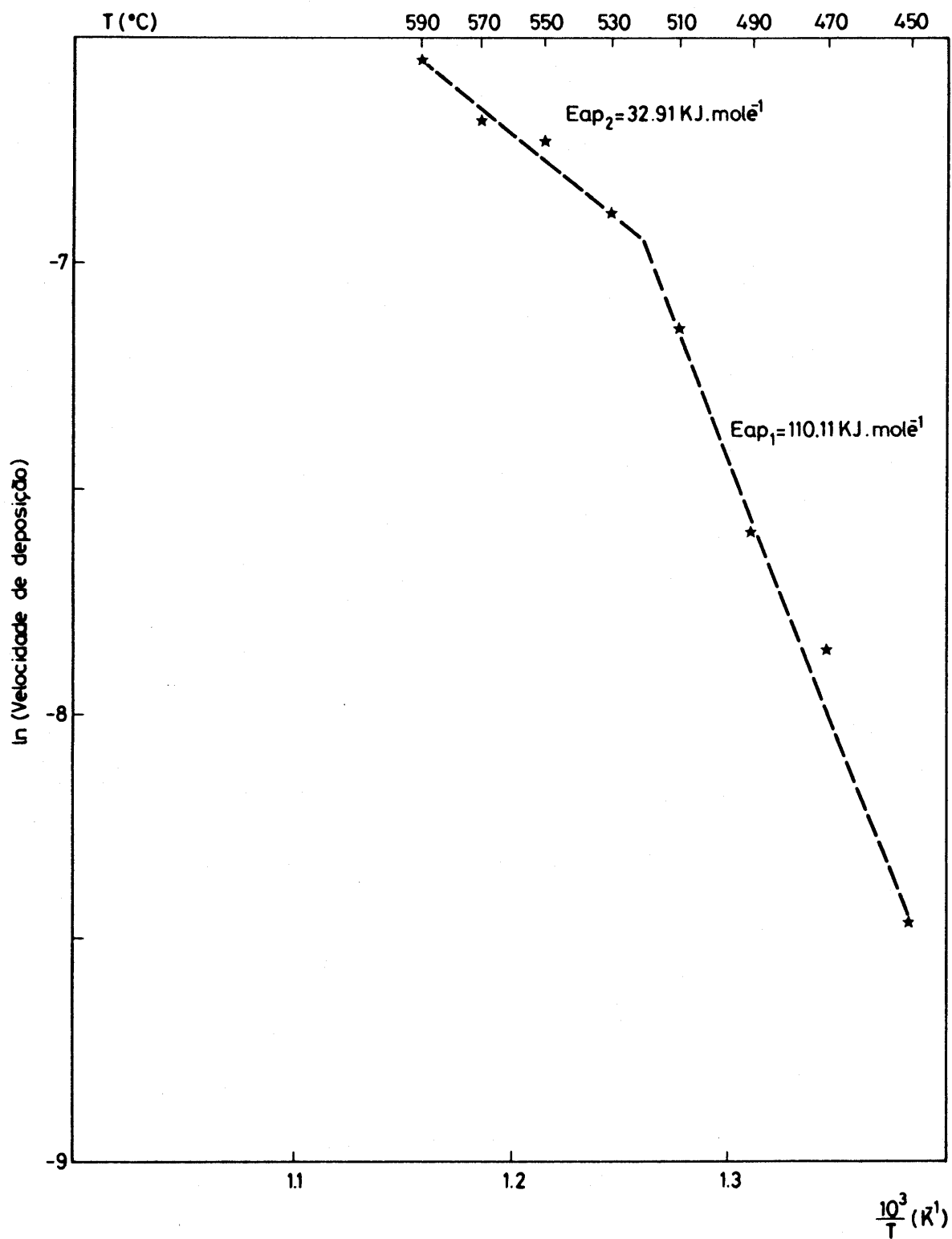


Figura 3.37 - Curva de Arrhenius para a decomposição do CH₄, com $a_c = 7$ na mistura reagente (corrigida para o carbono filamentar).

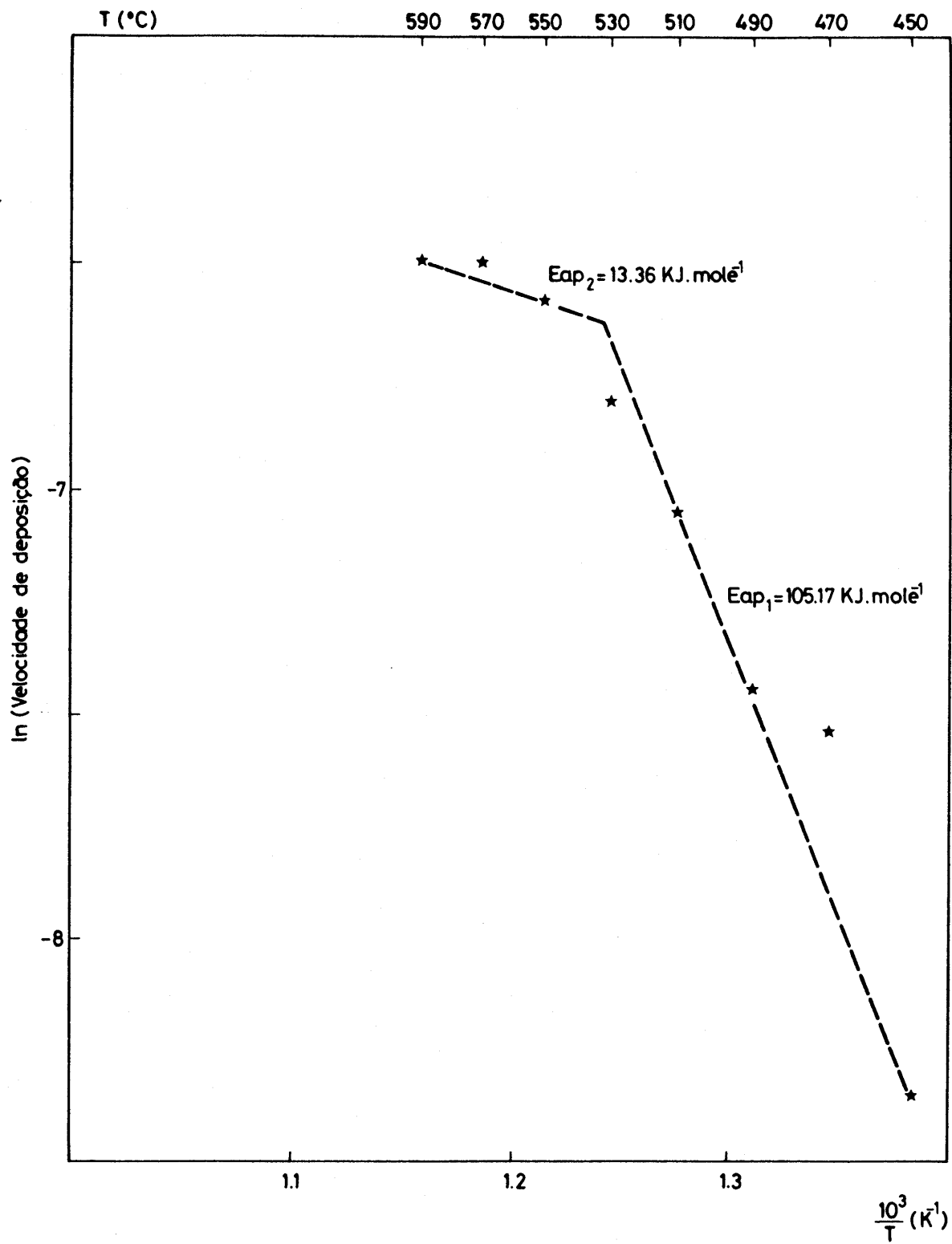


Figura 3.38 - Curva de Arrhenius para a decomposição do CH₄, com a_c = 10 na mistura reagente (corrigida para o carbono filamentar).

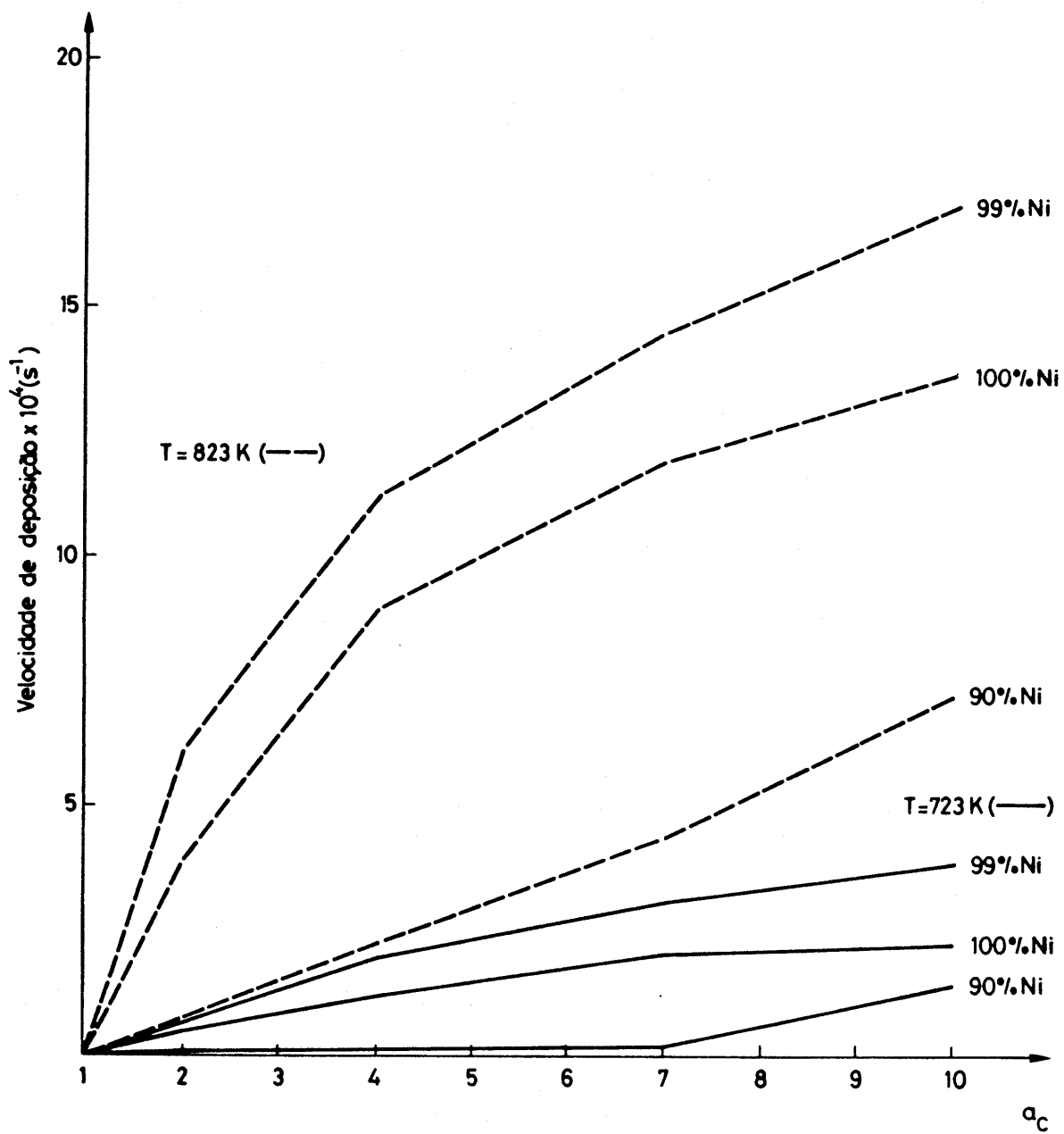


Figura 3.39 - Velocidades de decomposição do metano em três catalisadores e a duas temperaturas distintas (actividade de carbono na fase gasosa corrigida para a formação de carbono filamental).

velocidades para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni é consequência da diluição superficial. Essa diluição é mais significativa a 823 K que a 723 K.

Parece, portanto, poder concluir-se que a diminuição da velocidade para valores de a_c , corrigida, elevados (sobretudo a temperaturas mais altas), se deve à ocorrência simultânea das limitações difusionais nos poros do catalisador e de desactivação dos centros activos do catalisador. Em todo o caso, o modelo de *Audier* não representa bem os dados experimentais.

3.5.2 Modelo cinético de *Grabke*

Procedeu-se, em seguida, à verificação da aplicabilidade da expressão de *Grabke et al.* (170) aos resultados obtidos experimentalmente (193). Aqueles autores defenderam a adsorção dissociativa do metano no estudo cinético da deposição de carbono em superfícies de ferro-alfa e ferro-gama.

O mesmo se aplicou aos ensaios cinéticos realizados com ligas de ferro-níquel com 10% e 20% em peso, de níquel. Por outro lado, a gasificação com hidrogénio dos depósitos formados parece ser proporcional ao quadrado da pressão parcial de H_2 . Tal foi defendido por *Figuetredo et al.* (18) para a gasificação dos depósitos de carbono em folhas de Ni, e Ni suportado com Al_2O_3 . No caso das folhas metálicas, a velocidade de gasificação era proporcional à quantidade de carbono inicial, enquanto que não havia qualquer dependência do género no caso dos catalisadores suportados.

Os valores experimentais utilizados no estudo cinético da decomposição do metano foram obtidos nos ensaios descritos na Tabela 3.23. Nesta tabela referem-se somente os resultados obtidos com catalisadores de Ni puro na fase metálica. Iguais ensaios foram realizados com catalisadores com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂ e 10% Cu - 90% Ni/SiO₂. No entanto, estes não foram utilizados na modelação da cinética da reacção pois numa primeira tentativa observou-se que, para todos os ensaios com superfícies bi-metálicas havia um aumento da velocidade de deposição ao longo do decorrer das experiências mesmo mantendo-se constante a composição da fase reagente.

Tabela 3.23 - Características e resultados dos ensaios de decomposição do CH₄.

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CH₄} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (s ⁻¹)
1003	100% Ni	17.37	723	74.6	20	0
				82.0	15	0.543
				79.2	10	1.295
				53.2	5	2.128
				64.0	5	2.354
1004	100% Ni	12.68	743	59.0	20	0
				65.3	15	1.203
				63.4	10	2.405
				85.4	10	5.063
				51.5	5	5.344
1006	100% Ni	17.22	763	46.8	20	0
				69.8	20	1.465
				76.8	15	3.067
				69.2	10	4.900
				83.6	10	5.882
1008	100% Ni	14.30	783	37.4	20	0.866
				56.3	20	1.998
				62.5	15	4.329
				56.6	10	6.184
				68.5	10	6.871
1009	100% Ni	13.73	803	45.0	30	1.227
				57.1	25	4.325
				68.1	20	5.343
				69.7	15	12.270
				56.5	10	15.010
1011	100% Ni	13.56	843	29.1	30	1.061
				45.6	30	4.343
				57.7	25	9.120
				63.8	20	12.000
				58.5	15	13.820
1012	100% Ni	13.34	863	23.6	30	0.938
				37.4	30	4.997

Tabela 3.23 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CH₄} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (s ⁻¹)
1012	100% Ni	13.34	863	57.6	30	10.110
				66.7	25	14.370
				65.5	20	15.080
1013	100% Ni	14.77	783	37.4	20	1.324
				56.3	20	2.771
				62.5	15	5.433
				56.6	10	7.917
				68.5	10	8.658
1014	100% Ni	14.42	803	45.0	30	1.089
				57.1	25	3.398
				68.1	20	3.758
				69.7	15	10.230
				56.5	10	11.180
				36.2	30	1.235
1015	100% Ni	13.23	823	55.8	30	3.935
				70.0	25	8.928
				57.7	15	12.550
4001	100% Ni	15.26	723	70.3	15	14.970
				20.0	5	0.763
				40.0	5	1.882
				60.0	5	2.697
				80.0	5	3.746
				90.0	5	4.495
				20.0	10	0
				40.0	10	0.919
				60.0	10	1.419
				80.0	10	2.247
90.0	10	3.112				
20.0	15	0				
40.0	15	0.184				
60.0	15	0.599				
80.0	15	1.278				

Tabela 3.23 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CH₄} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (s ⁻¹)
4002	100% Ni	12.76	773	20.0	5	3.235
				40.0	5	5.917
				60.0	5	8.985
				80.0	5	12.000
4003	100% Ni	8.84	823	90.0	5	13.480
				20.0	10	2.773
				40.0	10	5.708
				60.0	10	8.664
				80.0	10	11.280
				90.0	10	13.480
				20.0	15	0.990
				40.0	15	4.129
				60.0	15	7.101
				80.0	15	9.391
				20.0	5	7.668
				40.0	5	14.380
60.0	5	19.170				
80.0	5	26.710				
90.0	5	28.890				
4004	100% Ni	10.23	723	20.0	10	6.573
				40.0	10	12.550
				60.0	10	17.400
				80.0	10	23.800
				90.0	10	26.930
				20.0	15	4.601
				40.0	15	10.300
				60.0	15	16.430
				80.0	15	21.570
				20.0	7.5	0.404
				40.0	7.5	1.067
				60.0	7.5	2.104
80.0	7.5	3.030				

Tabela 3.23 - (Continuação).

Ensaio	Composição do catalisador (% at)	Peso Ni (mg)	Temperatura (K)	P _{CH₄} (KPa)	P _{H₂} (KPa)	Velocidade de deposição x 10 ⁴ (s ⁻¹)
4004	100% Ni	10.23	723	90.0	7.5	3.444
				20.0	12.5	0
				40.0	12.5	0.286
				60.0	12.5	0.887
				80.0	12.5	1.484
4005	100% Ni	11.09	773	90.0	12.5	1.581
				20.0	7.5	2.900
				40.0	7.5	5.850
				60.0	7.5	8.425
				80.0	7.5	11.630
4006	100% Ni	8.58	823	90.0	7.5	12.390
				20.0	12.5	1.872
				40.0	12.5	4.680
				60.0	12.5	7.620
				80.0	12.5	10.150
				90.0	12.5	12.125
				20.0	7.5	7.602
				40.0	7.5	13.960
				60.0	7.5	18.620
				80.0	7.5	25.600
				90.0	7.5	29.680
20.0	12.5	6.052				
40.0	12.5	11.920				
60.0	12.5	16.000				
80.0	12.5	21.790				
90.0	12.5	24.210				

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo proceder-se-á à discussão e avaliação dos resultados experimentais descritos no **Capítulo 3**.

Começa-se pela consideração das características dos catalisadores utilizados nos ensaios laboratoriais, determinadas pelos diferentes ensaios descritos em **3.2**, e que justificarão o seu comportamento em condições reaccionais. A estabilidade da superfície dos catalisadores bi-metálicos será, de seguida, discutida à luz das diferentes teorias avançadas na literatura e em termos da sua actividade catalítica para a decomposição do monóxido de carbono.

Na secção seguinte será analisado o equilíbrio termodinâmico da reacção de *Boudouard*, no que respeita ao desvio da energia livre de formação dos depósitos de carbono em relação à energia livre de formação da grafite e à forma como esse desvio depende da temperatura e da diluição da superfície do níquel. Discute-se a reversibilidade do processo de deposição-gasificação dos depósitos e a sua relação com o modelo descritivo do crescimento do carbono filamentar. É proposto um modelo descritivo da cinética da decomposição do monóxido de carbono em catalisadores de níquel.

Faz-se, depois, o estudo da cinética da reacção de metanação determinando ordens de reacção e a energia de activação. É discutido o efeito da diluição da superfície com Cu na selectividade dos catalisadores (incremento da metanação em detrimento da deposição de carbono).

Finalmente, é considerada a cinética da reacção de decomposição do metano à

luz de modelos avançados por outros autores e faz-se o ajuste da expressão cinética obtida para outro sistema reaccional aos resultados experimentais.

4.2 CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES

4.2.1 Área da superfície catalítica e área da superfície metálica

A determinação da área superficial de Ni dos catalisadores suportados foi feita por quimisorção de H_2 , como descrito em 3.2.1. Se bem que seja linear a relação entre o hidrogénio fortemente adsorvido e a área de Ni nos catalisadores monometálicos (o que permitiu a determinação de uma área metálica catalítica de $6.86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para estes pellets), o mesmo não é verdade para os catalisadores bi-metálicos (29). Segundo a classificação de *Ponec* (155), as reacções que envolvem ligações com hidrogénio são classificadas como pertencentes ao grupo I, ou seja a actividade do catalisador face a essa reacção não diminui mais que uma ordem de grandeza. Em termos de ensemble, a adsorção de hidrogénio não necessita mais que dois átomos de níquel vizinhos e o amortecimento verificado na capacidade de adsorção da superfície é somente consequência das características geométricas da diluição.

De facto, *Dalmon et al.* (107), *Prinsloo et al.* (108) e *Yu et al.* (109) verificaram que não são de considerar efeitos electrónicos na adsorção de H_2 na superfície Ni-Cu, visto a energia de activação da desorção de H_2 da face (110) de um cristal de Ni-Cu não variar com a composição superficial. Há, no entanto, que ter em atenção que alguns autores, como *Chehab et al.* (101), afirmam serem importantes os efeitos de ligante na adsorção de H_2 na face (111) da liga rica em Ni. De qualquer forma, quer os efeitos de ensemble, quer os efeitos de ligante, justificam que os resultados de quimisorção de hidrogénio nos catalisadores bi-metálicos não sejam directamente convertíveis em área superficial de

Ni. Daí que as velocidades das diferentes reacções consideradas neste trabalho sejam somente referidas, quando necessário, a quantidade de hidrogénio fortemente adsorvida. A não-linearidade entre a concentração nominal de Ni na fase metálica e a quantidade de hidrogénio fortemente adsorvido está patente na Tabela 3.1.

As amostras reagidas também foram analisadas por quimisorção de hidrogénio. No entanto, para estes catalisadores há que considerar que as diferentes reacções promovidas dão origem a tipos de depósitos diferentes, cuja estrutura também depende da temperatura a que foram originados e, em certa medida, da massa depositada aquando da paragem do ensaio. De facto, enquanto o carbono "encapsulante" desactiva completamente as partículas de Ni (12, 73), o carbono filamentar permite que a superfície da partícula metálica esteja disponível para mais reacções.

Também para os catalisadores reagidos não é directa a relação entre a quantidade de H₂ fortemente adsorvido e a superfície de Ni ainda activa. No entanto, pode-se verificar que a amostra 6:1 tem maior capacidade para adsorver quimicamente o H₂ que a amostra 5:6. Esta última tinha catalisado a decomposição do monóxido de carbono enquanto a primeira promoveu a metanação, onde se estabelece um processo dinâmico entre deposição (decomposição do monóxido de carbono) e gasificação (por acção do hidrogénio), sendo esta última responsável pelo menor quantidade de depósito formada. Recentes observações de microscopia electrónica de alta resolução (HREM) parecem indicar, numa abordagem preliminar, uma maior incidência de carbono encapsulante nas amostras usadas em misturas CO/CO₂ que nas amostras usadas em CO + H₂/CH₄. Também se verifica na Tabela 3.1 que as amostras 4:10, 4:16 e 4:13, submetidas às mesmas condições reaccionais, adsorvem progressivamente menos H₂, à medida que a diluição superficial de Ni aumenta. A comparação entre a amostra 5:6 e a amostra 4:10, ambas com 100% Ni na fase metálica e ambas usadas para catalisar a reacção de *Boudouard*, revela uma maior capacidade de quimisorção desta última amostra. De facto, esta foi submetida a ciclos de deposição-gasificação, parando-se o ensaio na zona de deposição, mas bastante perto das condições de equilíbrio termodinâmico. Daí,

possuir uma menor quantidade de depósito, comparada com a amostra 5:6. Pode-se concluir que a quimisorção de H_2 é um indicador razoável, em termos quantitativos e qualitativos, da quantidade de Ni cataliticamente activo, presente na superfície da amostra analisada. Contudo deve-se ter especial cuidado na interpretação dos resultados da quimisorção, em especial no caso dos catalisadores já usados.

A adsorção física de N_2 permitiu a determinação da área metálica total dos catalisadores. Esta área, determinada pelo método de *Brunauer - Emmett-Teller*, é apresentada na Tabela 3.2. Pode-se observar que, enquanto os catalisadores frescos apresentam uma área B.E.T. de cerca $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sem distinção entre a superfície de Ni puro e a superfície diluída, os catalisadores já utilizados têm cerca de 40% dessa área inacessível à adsorção física de N_2 .

4.2.2 Outras características

A adsorção física do azoto permitiu caracterizar a porosidade dos catalisadores. Como seria de esperar, os pellets frescos apresentam um maior volume total de poros comparativamente com os depositados. Por outro lado, estes últimos têm um raio médio dos poros de 90 \AA , enquanto os primeiros têm um raio médio dos poros de 67 \AA , provavelmente porque os poros mais pequenos são mais sensíveis à deposição de carbono, preenchendo o seu interior mais rapidamente que os maiores.

As isotérmicas de adsorção-desorção indicam a existência de capilares cilíndricos, de distribuição regular, e as curvas t de *de Boer* apontam para a inexistência de microporosidade.

A análise das partículas suportadas em sílica indica que a dimensão média das cristalites de Ni puro, não reagido, é cerca de 200 \AA , enquanto os catalisadores utilizados em metanação, ou ciclos de deposição-gasificação em atmosfera de *Boudouard*, apresentam uma dimensão média de cristalites cerca de metade daquele valor. Ainda em

relação às amostras não reagidas, foi possível estabelecer a existência de uma só fase cristalina nas ligas com mais Ni que Cu, com um enriquecimento superficial de Cu relativamente à composição nominal. No entanto, este enriquecimento é notoriamente inferior ao verificado em ligas não suportadas (155). Como já se explicou, tal deve-se ao facto da "fonte" de Cu ser limitada, em termos de balanço mássico (75). O catalisador com 50% at. de Cu, composição nominal da fase metálica, apresenta duas fases superficiais oxidadas, uma de liga metálica e outra de cobre. Para o catalisador com 80% at. de Cu na fase metálica, aparece essencialmente óxido de Cu com pequenas quantidades de liga Ni-Cu oxidada, dispersa na superfície. Resultados semelhantes foram obtidos por *Bernardo et al.* (29). Para este catalisador, não foi detectado qualquer "crossover" (ver 1.4.2), tal como tinha sido observado por *Sakurai et al.* (83, 84). Isto, apesar dos resultados obtidos por espectroscopia de dispersão de energias, que são consequência evidente da grande heterogeneidade da partícula, exigem um maior número, mais representativo de medições.

4.3 ESTABILIDADE DAS SUPERFÍCIES EM CONDIÇÕES REACCIONAIS

Todas as amostras catalíticas utilizadas ao longo deste trabalho foram previamente reduzidas à temperatura de 753 K, antes de entrarem em contacto com as misturas reagentes. A temperatura seleccionada é suficientemente elevada para promover a redução da fase metálica mas não tão elevada que provoque a sinterização (95) ou efeitos de suporte nas partículas de Ni. De facto, como referido na Introdução, temperaturas elevadas durante a redução podem levar à formação de ligas Ni-Si, que reduzem a actividade reaccional do Ni (93, 94) e a segregação superficial de Cu (91), levando a conclusões erradas sobre a estabilidade superficial.

Uma vez aceite a ocorrência do enriquecimento superficial em Cu das ligas Ni-Cu (29, 155, 192), mesmo que limitado massivamente nas ligas dispersas num suporte (75),

há que considerar o efeito da mistura reagente no comportamento dessa mesma superfície. O CO adsorve fortemente no Ni o que, como se discutiu atrás, poderá levar à inversão da segregação superficial, enriquecendo as primeiras camadas da liga em Ni (75). Isto para além da chamada adsorção corrosiva do monóxido de carbono (153), que permite o acesso aos átomos de Ni nas subcamadas superficiais (80). A necessidade de caracterizar exactamente a superfície catalítica estabelecida nas condições reaccionais, para a definição do modelo descritivo do mecanismo da reacção, sobretudo no que concerne aos efeitos de ensemble, levou à realização dos ensaios descritos na Tabela 3.4 e nas Figuras 3.13 e 3.14, na secção 3.1. Os resultados referem-se à decomposição do monóxido de carbono a várias temperaturas, para duas pressões parciais distintas do reagente na mistura inicial. As temperaturas mais elevadas atenuam o efeito inibidor do Cu por aproximação ao equilíbrio termodinâmico de *Boudouard*, sobretudo quando o reagente se encontra mais concentrado.

Na Figura 4.1 são apresentadas novamente as curvas resultantes, acrescidas da curva relativa à decomposição do metano. Por comparação entre os dois gráficos, pode-se concluir que, para temperaturas às quais a aproximação ao equilíbrio não seja importante, o efeito inibidor do Cu na deposição de carbono em ligas suportadas é sensivelmente o mesmo até 25% at. de Cu na fase metálica e não é muito distinto até 50% de Cu. Se houvesse alteração na segregação superficial do Cu, induzida pela adsorção preferencial do monóxido de carbono no Ni, então era de esperar que o efeito inibidor do Cu na velocidade de deposição de carbono fosse atenuado com o aumento da pressão parcial do reagente na mistura inicial. O mesmo se conclui pela semelhança das curvas relativas à decomposição do monóxido de carbono e à decomposição do metano, que ao contrário do CO não adsorve preferencialmente no Ni. De facto, o comportamento da superfície catalítica é idêntico nos dois sistemas reaccionais até 25% at. de Cu e a diferença que se verifica entre as duas curvas para as superfícies de maior concentração de cobre será consequência de uma menor influência do equilíbrio para a decomposição

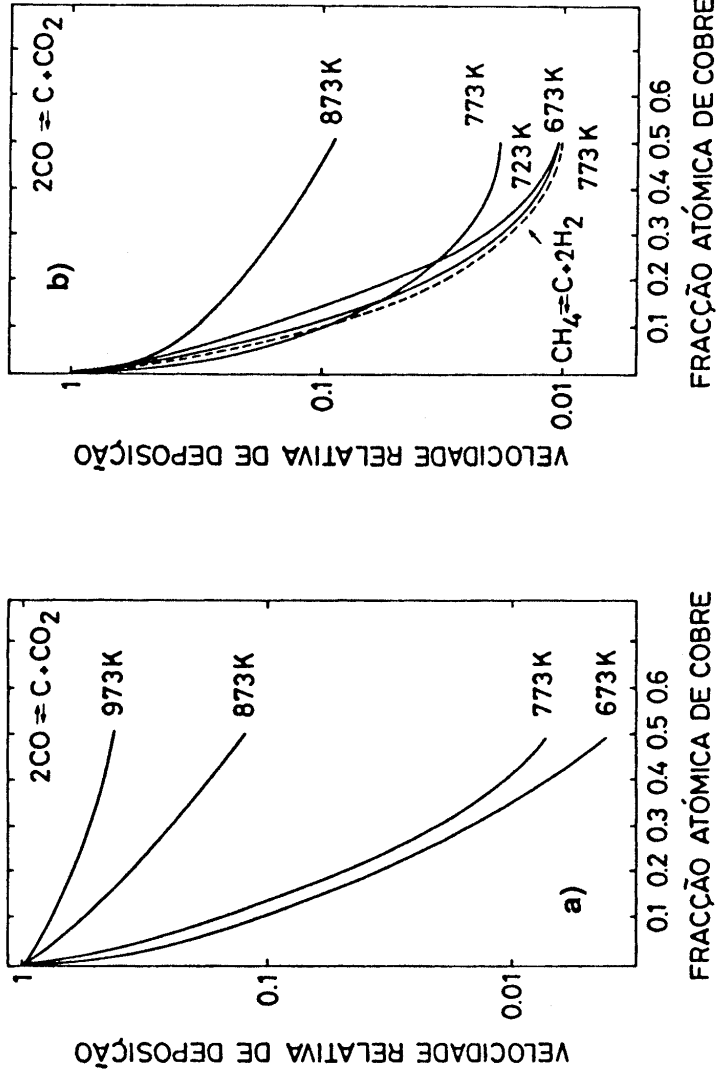


Figura 4.1 - Variação da velocidade de deposição de carbono em catalisadores Ni-Cu/SiO₂, com a concentração de Cu. Velocidades normalizadas pela de Ni/SiO₂: a) 30% CO, 70% N₂, b) 9% CO, 91% N₂; 13% CH₄, 7% H₂, 80% N₂ (49).

do metano (49). Estes ensaios permitiram concluir que a superfície permanece estável no conjunto de situações analisado, o que facilita a interpretação dos resultados cinéticos em termos de efeitos geométricos.

4.4 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DA REACÇÃO DE BOUDOUARD

A análise dos trabalhos referidos em 1.3, sobre a natureza da fase activa no crescimento do carbono filamentar indica que existem dois modelos de pensamento alternativos. Por um lado, existe a teoria duma carbite massiva sub-estequiométrica e instável, sem a qual não é possível o crescimento filamentar (43-46). Por outro lado, defende-se a teoria de uma carbite superficial que continuamente se decompõe originando carbono atómico que difunde através da partícula metálica e que é a fase activa do crescimento filamentar (29, 39, 50, 63). O estudo da decomposição do monóxido de carbono perto das condições de equilíbrio pode dar informações sobre esta fase activa, se se considerar que, se existir reversibilidade, isto é, se as velocidades de deposição e gasificação se anularem para as mesmas condições reaccionais, quer se aumente quer se reduza o potencial para a deposição, então dificilmente se justificará o modelo das carbites intermediárias.

A reversibilidade do processo, defendida anteriormente por *Figueroa et al.* (47, 48) foi constatada nos ensaios descritos na Tabela 3.5 e resumidos nas Tabelas 3.6 e 3.7. As condições do início de formação dos depósitos e o equilíbrio termodinâmico entre o depósito e o monóxido de carbono são aqui referenciados em termos de desvio da energia livre de formação do depósito em relação à formação de grafite, ΔG_c , definido pela equação (3.7). Na Tabela 3.6, referente ao início da deposição, podemos constatar que a dificuldade em se iniciar o processo de deposição cresce com a diluição da superfície de Ni com Cu. Por outro lado, essa dificuldade diminui com o aumento da temperatura e, a 973 K, é muito difícil detectar o início da deposição de carbono nos catalisadores com mais de

25% de Cu na fase metálica (considerando a sensibilidade da microbalança e o período de tempo útil permitido aos ensaios de equilíbrio). Os valores apresentados na Tabela 3.6 são sistematicamente superiores aos apresentados na Tabela 3.7 o que é compreensível, na medida em que, uma vez iniciado o processo, estando já as partículas metálicas destacadas nas extremidades dos filamentos (38, 39) será energeticamente mais fácil reiniciá-lo em ciclos posteriores de deposição-gasificação.

A conclusão importante dos ensaios de equilíbrio é que este é sempre definido para o mesmo valor de desvio de energia livre de formação em relação à grafite, ΔG_c^0 (ver equação 3.7), quer se passe da deposição para a gasificação quer ocorra o processo inverso. A identidade de ΔG_c^0 parece, assim, estabelecer que o processo é controlado pela mesma fase activa. Na zona de gasificação esta fase será necessariamente o níquel metálico. De facto, por um lado, as condições em que ocorre o processo de gasificação correspondem a valores de ΔG_c substancialmente negativos. Por outro lado, como referido na Introdução, o mecanismo da gasificação de carbono em níquel (48) pressupõe a existência de uma partícula metálica em que o carbono, após dissolução difunde da face em contacto com o filamento para a face em contacto com o gás. Os valores da velocidade calculados com este mecanismo, admitindo que a etapa de difusão é controladora e aplicando a lei de Fick e parâmetros correspondentes ao níquel metálico, aproximam-se, adequadamente, dos valores experimentais. Assim, se é o níquel metálico a fase activa na gasificação, e sendo o processo reversível, também deverá ser ele a fase activa durante o crescimento dos filamentos.

Por outro lado, resultados como os da Figura 3.16 em que se verifica que, a uma mesma temperatura, ΔG_c^0 é o mesmo para todos os catalisadores estudados, indicam adicionalmente que a estrutura dominante no equilíbrio é a mesma em todos eles (carbono filamentar) e que as partículas que determinam a velocidade têm sensivelmente o mesmo diâmetro. Como se observa nas Figuras 3.15 a 3.22, o equilíbrio

não é afectado, na generalidade, pela diluição da superfície metálica activa (29), mas depende da temperatura. Assim, é possível calcular uma entropia, $\Delta S_c^0 = 43.75 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e uma entalpia $\Delta H_c^0 = 49.64 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, associadas ao processo.

De Bokx et al. (44) são de opinião que a entalpia de formação dos depósitos em relação à grafite deve ser justificada somente pela energia superficial dos filamentos. Considerando um limite máximo de $5.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ para a energia superficial específica (50, 194), que o peso específico do carbono é $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ e que a secção dos filamentos é uma coroa circular com um diâmetro interior igual a 1/10 do diâmetro exterior, então um filamento com 200 \AA de diâmetro exterior terá, de acordo com as equações (1.5) e (1.6):

$$E_s = \sigma \pi (D_o + D_i) L \quad (1.5)$$

$$L = \frac{4 V_m}{\pi (D_o^2 - D_i^2)} \quad (1.6)$$

uma energia superficial de $7.34 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$.

Por outro lado, Alstrup (50) sugere a consideração de uma outra parcela, a energia elástica definida por Tibbetts (53), segundo a equação (1.7):

$$E_c = \frac{1}{12} \pi L Y a^2 \ln \left(\frac{D_o}{D_i} \right) \quad (1.7)$$

Para o mesmo tipo de filamento as duas contribuições não justificam mais que $8.64 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. Mesmo que o termo de desordem seja $15 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, o somatório fica aquém do valor da entalpia obtido experimentalmente, a não ser que os filamentos tenham um diâmetro exterior inferior a 7 nm. Também é discutível se o termo da desordem pode ser superior ao sugerido. Determinações semelhantes foram feitas por Bernardo et al. (29) respeitantes à decomposição do metano em catalisadores idênticos. A 773 K, por exemplo, a energia livre de formação do depósito em relação à grafite correspondente ao equilíbrio é, nesse caso, $4.4 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, enquanto o valor correspondente para a decomposição do monóxido é $15.77 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. A velocidade de

formação de filamentos a partir de metano seria, então, controlada por partículas (ou filamentos, dada a equidimensionalidade) com diâmetros próximos dos 50 nm, enquanto que, no presente trabalho, essas partículas teriam diâmetro inferior a 7 nm. Estes resultados parecem não estar de acordo com as medições apresentadas na Tabela 3.3. Contudo, foram efectivamente observados por TEM filamentos com diâmetros inferiores a 10 nm, como se descreveu em 3.3.3.

Outra conclusão evidente dos ensaios de equilíbrio é que é possível gasificar carbono filamentar em condições termodinâmicas que implicariam a deposição de grafite.

4.5 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO CO EM Ni-Cu/SiO₂

4.5.1 Morfologia dos depósitos a partir de CO

Na secção 1.5 foi feita uma breve revisão bibliográfica dos estudos UHV sobre a interacção de vários gases, entre os quais o monóxido de carbono, com as diferentes faces cristalográficas do Ni. De uma forma sumária, as principais características da adsorção de CO em Ni são as seguintes:

- i) existem duas estruturas ordenadas de CO adsorvido, adsorção linear e em ponte (120), que podem aparecer simultaneamente em coberturas elevadas da superfície metálica;
- ii) nas faces (100) forma-se uma carbide superficial (118), o que não ocorre nas faces (111), e, quando a temperatura baixa, há segregação de planos grafíticos com reconstrução cristalográfica da partícula (139);
- iii) para coberturas superficiais superiores a $\theta = 0.4$ as forças predominantes são do tipo adsorbato-adsorbato (atractivas) e, para $\theta < 0.4$, as forças predominantes

são do tipo adsorvente-adsorbato (112);

- iv) o calor de adsorção do CO é $125.5 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ (126, 127).

Nesta secção ir-se-á utilizar esta informação e aplicá-la ao estudo da cinética da reacção de decomposição do monóxido de carbono na perspectiva de se estabelecer um modelo descritivo do mecanismo que lhe é inerente. Inicialmente, porém, discutir-se-á a morfologia dos depósitos por forma a esclarecer quais as estruturas de carbono predominantes nas condições dos ensaios cinéticos.

A morfologia dos depósitos estudados neste trabalho foi analisada ao microscópio electrónico, sem preocupações de orientação cristalográfica. Além disso, as amostras foram observadas após o término da reacção, com as eventuais alterações estruturais provenientes de um arrefecimento lento, da temperatura de reacção até à temperatura ambiente, e da alteração da pressão quando submetidas ao vácuo (no T.E.M.). Contudo, permanecem válidas algumas das observações realizadas, a saber:

- 1) os estudos cinéticos da decomposição de CO levaram à acumulação de grandes depósitos, obtidos em condições afastadas do equilíbrio e constituídas essencialmente por estruturas filamentosas. Por seu lado, os catalisadores utilizados no estudo do equilíbrio termodinâmico apresentam pequenos depósitos, com poucos filamentos, de diâmetro variável entre 16 e 24 nm, detectando-se alguns mais finos, de diâmetro inferior a 10 nm. Observa-se uma estrutura dita encapsulante, espessa e envolvente das partículas maiores. Esta estrutura não é gasificável e os sucessivos ciclos de deposição-gasificação parecem levar à sua acumulação. As observações feitas com o microscópio electrónico de alta resolução, de amostras depositadas a diferentes temperaturas parecem indicar uma relação entre esta forma de carbono e as temperaturas mais elevadas, dependendo essa relação da mistura reagente em questão. De facto, a decomposição do metano parece dar origem a uma maior quantidade de filamentos que a decomposição do CO, à mesma temperatura. O aparecimento da

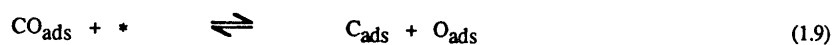
forma de carbono encapsulante pode estar ligado à já referida segregação de planos grafiticos, o que explicaria a reconstrução superficial observada nas partículas em que é detectada, Fotografia 4.1.

- 2) As determinações da energia envolvida no equilíbrio da reacção de *Boudouard* e as observações feitas nos depósitos formados levam a concluir que as partículas mais pequenas são controladoras do processo no início da deposição, enquanto que as partículas maiores promovem o crescimento dos filamentos a uma velocidade menor. No entanto, estas serão as primeiras a actuarem na gasificação dos depósitos, sendo os filamentos mais finos os últimos a desaparecerem por gasificação com CO₂, Fotografia 4.2.

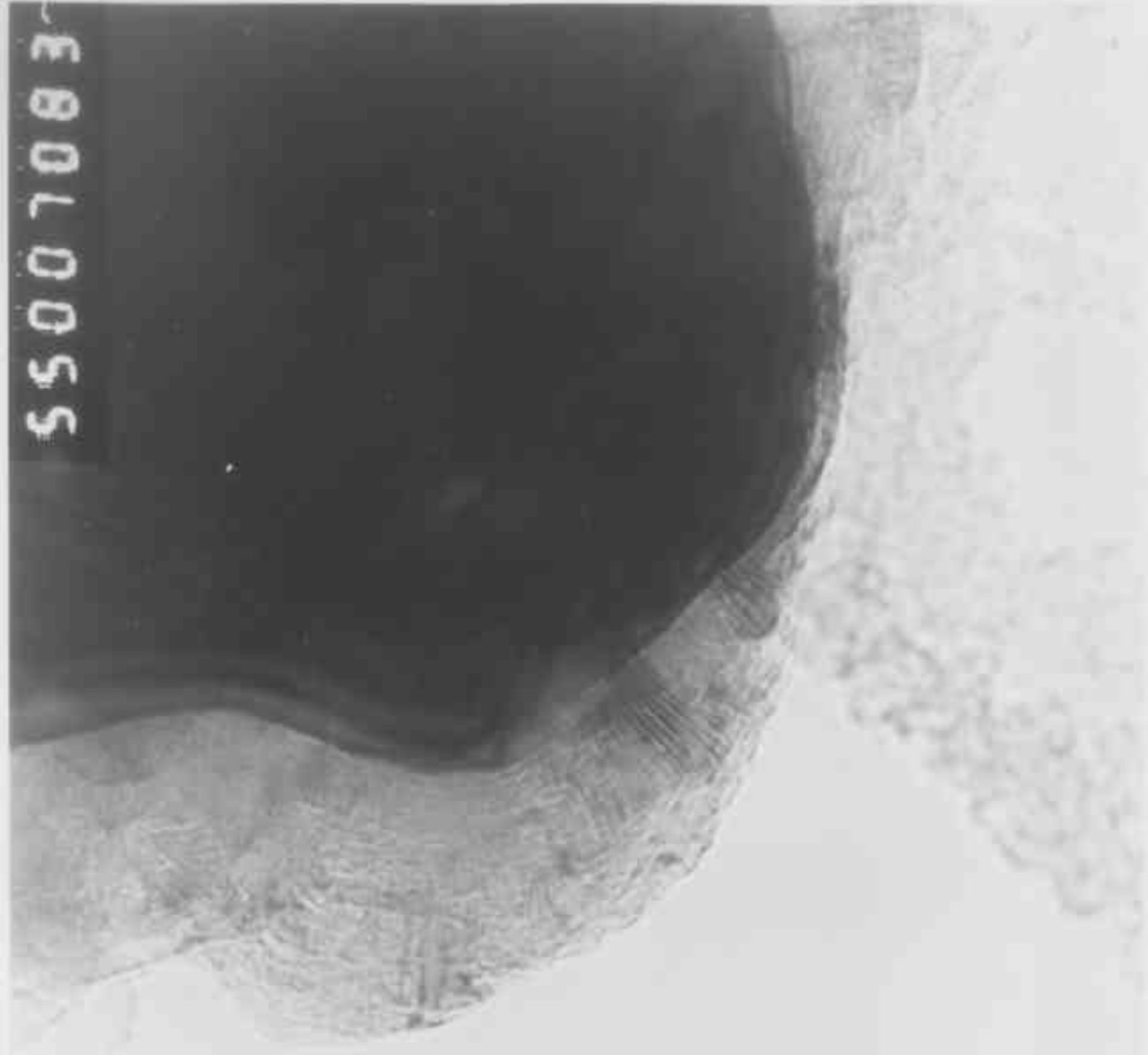
4.5.2 Modelo cinético

4.5.2.1 Mecanismo reacclonal

Têm sido vários os mecanismos propostos para descrever a decomposição de CO. Como se viu no **Capítulo 1**, estes mecanismos podem ser classificados genericamente em dois grupos distintos. O primeiro, defendido por *Keim et al.* (121) e *Sakat et al.* (145), admite que o passo controlador do processo é a reacção superficial de duas moléculas de CO adsorvidas (mecanismo A). O segundo, advogado entre outros, por *Tøttrup* (144) e *Roset et al.* (146), considera que esse passo é a dissociação do CO adsorvido, que se pode representar por:



em que * simboliza um sítio superficial disponível (mecanismo B). A conclusão que se pode tirar deste último mecanismo, é que o aumento da pressão parcial do CO levaria à diminuição da velocidade do processo de decomposição por redução do número de sítios



Fotografia 4.1 - Segregação de carbono encapsulante, CO , num catalisador Ni/SiO_2 . Ampliação: 1 650 000 x.



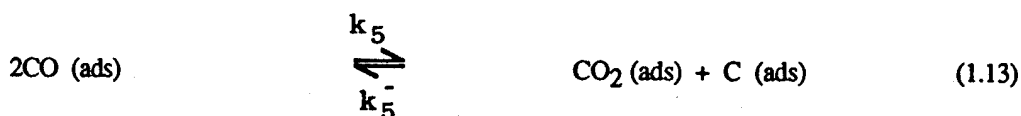
Fotografia 4.2 - Filamentos obtidos após gasificação: quase total dos depósitos formados em CO/CO_2 , em Ni/SiO_2 . Ampliação 99 000x.

superficiais disponíveis, devido à saturação da superfície com moléculas de CO adsorvidas ($\text{CO}_{\text{gas}} + * \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads}}$). Contudo, tal não se verifica nos resultados experimentais de quaisquer daqueles autores. Isto é compreensível nos estudos de *Roset et al.* que foram realizados em condições de alto vácuo ($P_{\text{CO}} \leq 4 \times 10^{-3}$ Pa), mas é dificilmente justificável nos ensaios termogravimétricos de *Tøttrup*, que foram realizados à pressão ambiente.

Assim, o mecanismo reacçional considerado no presente trabalho, tem como condicionantes as seguintes constatações:

- i) para as pressões parciais de CO utilizadas (no limite atingiram 80 KPa), a cobertura superficial deverá ser significativa e, portanto, a ocorrer um mecanismo do tipo B, dever-se-ia verificar a diminuição da velocidade de decomposição com o aumento de P_{CO} , o que não sucede;
- ii) as coberturas superficiais de CO elevadas devem permitir uma forte interacção adsorbato-adsorbato, o que viabiliza a ocorrência de reacção entre as moléculas adsorvidas;
- iii) o carbono adsorvido na superfície das partículas metálicas que determinam o crescimento dos filamentos (que são estrutura dominante nas condições dos estudos cinéticos) deve dissolver-se e difundir com facilidade, por forma a deixar a superfície livre e garantir um crescimento quase-estacionário.

Por isso, esse mecanismo admite os seguintes passos reacçionais:





e supõe que o passo limitante é a reacção entre duas moléculas de CO adsorvido (1.13). Para a derivação da equação cinética admite-se ainda que os restantes passos estão em equilíbrio. Então:

$$r = \frac{k_5 b_{\text{CO}}^2 P_{\text{CO}}^2}{(1 + b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + b_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^2} \quad (4.1)$$

Esta equação é obtida a partir das igualdades parciais:

$$\theta_{\text{CO}} = b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} \theta_{\emptyset} \quad (4.2)$$

$$\theta_{\text{CO}_2} = b_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \theta_{\emptyset} \quad (4.3)$$

$$\theta_{\text{C}} = \frac{a_{\text{C}}^{\text{S}} \theta_{\emptyset}}{K_4} \quad (4.4)$$

Estas equações referem-se, respectivamente, aos equilíbrios estabelecidos em (1.8), (1.14) e (1.11). As constantes b_{CO} e b_{CO_2} referem-se à adsorção do monóxido e do dióxido de carbono respectivamente e a_{C}^{S} é a actividade de carbono na subcamada da partícula metálica, imediatamente vizinha à superfície. As fracções da área catalítica coberta por carbono, monóxido de carbono e dióxido de carbono são identificadas por θ_{C} , θ_{CO} e θ_{CO_2} , sendo θ_{\emptyset} , a fracção da área catalítica não coberta, disponível para a adsorção. A soma destas parcelas é:

$$\theta_{\emptyset} + \theta_{\text{C}} + \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{CO}_2} = 1 \quad (4.5)$$

ou ainda:

$$\theta_{\phi} = \frac{1}{1 + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2} + a_c^s} \quad (4.6)$$

O passo mais lento da reacção é descrito por:

$$r = r_5 = k_5 \theta_{CO}^2 - k_5^- \theta_{CO_2} \theta_c \quad (4.7)$$

Por substituição de (4.2), (4.3) e (4.4) em (4.7) obtém-se a seguinte relação:

$$r = \frac{k_5 \left(b_{CO}^2 P_{CO}^2 - \frac{a_c^s b_{CO_2} P_{CO_2}}{K_5 K_4} \right)}{\left(1 + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2} + \frac{a_c^s}{K_4} \right)^2} \quad (4.8)$$

Supondo que a concentração de carbono dissolvido junto à superfície é muito baixa (K_4 muito elevado, $\theta_c \approx 0$) e sabendo que P_{CO} é muito superior a P_{CO_2} (a alimentação ao reactor durante os ensaios cinéticos consistiu em monóxido de carbono diluído em azoto) a equação (4.8) simplifica-se dando origem à equação (4.1).

4.5.2.2 Ajuste matemático

O ajuste matemático deste modelo aos resultados cinéticos descritos na Tabela 3.9, relativos à decomposição do monóxido de carbono, foi feito por minimização da soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os valores "teóricos". Os resultados do ajuste estão patentes nas Figuras 3.23 a 3.25, definidos pelas linhas contínuas. Como se verifica na Figura 3.25, o modelo cinético sobre-estima a velocidade reaccional para valores da pressão parcial de monóxido de carbono superiores a 70 KPa, o que é consequência da acumulação de carbono encapsulante, como se verificou posteriormente com TEM. O termo referente à actividade de carbono na subcamada imediata à superfície, sendo proporcional à pressão parcial de CO na fase gasosa (63),

torna-se não desprezável. O modelo pode, então, ser corrigido por introdução de um termo substrativo no numerador da equação (4.1), função de a_c^s e de P_{CO_2} . A generalização da aplicação da equação assim obtida implica, no entanto, uma menor qualidade do ajuste à totalidade dos resultados experimentais.

A Figura 3.26 descreve a dependência da velocidade da reacção na temperatura para diferentes valores da pressão parcial. Para $P_{CO} = 20$ KPa (correspondente ao maior número de determinações) a figura permite detectar três zonas distintas correspondentes aos seguintes valores de energia de activação aparente: 118 KJ . mole⁻¹ (até 613K), 61 KJ . mole⁻¹ (de 613 a 693 K) e valores negativos (para $T > 693$ K). Os valores negativos da energia de activação aparente a temperaturas superiores a 693 K não foram detectados para o catalisador com 10% de Cu, Figura 3.27. No entanto, a hipótese anteriormente discutida dos depósitos encapsulantes serem preferencias a temperaturas elevadas coaduna-se com as presentes observações, pois acumulando-se no catalisador esta forma de depósito, o mesmo é desactivado e a velocidade da reacção diminui. A diluição superficial com cobre amortece este efeito. A cinética contudo, não é alterada, podendo o modelo cinético, apresentado na secção anterior, ser igualmente ajustado aos resultados experimentais obtidos nas superfícies bi-metálicas, com consequente alteração das constantes cinéticas. Não parece, pois, que o mecanismo tenha sido alterado pela diluição superficial, pelo menos para catalisadores com concentrações nominais de Cu na fase metálica até 10%.

De qualquer forma, no que se refere ao catalisador de Ni puro, foram considerados separadamente dois grupos de resultados experimentais (os obtidos até 693 K e os obtidos a temperaturas superiores) no ajuste do modelo matemático, Figura 3.23. Na Figura 3.26, a aparente definição de duas zonas cinéticas, antes e depois dos 613 K, levou ao ajuste parcial da equação (4.1) aos dados cinéticos disponíveis entre 593 e 693 K e aos dados obtidos entre 593 e 613 K, ($P_{CO} = 20$ KPa). O primeiro grupo de resultados define uma energia de activação aparente de 73 KJ . mole⁻¹ enquanto o segundo grupo define uma

energia de activação aparente de $118 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, como já foi referido. A hipótese de diferentes regimes reacccionais não foi considerada visto a qualidade relativa do ajuste matemático ser superior quando se consideram todos os dados cinéticos até 693 K. Pode-se, pois, considerar uma única zona cinética, em que os resultados obtidos a temperaturas mais baixas são afectados por erros experimentais de uma forma mais acentuada devido aos baixos valores de velocidade de deposição de carbono (195). Na Figura 4.2 são apresentados os resultados do ajuste matemático aos dados cinéticos obtidos até 693 K (linhas contínuas), no catalisador de Ni puro.

É ainda de referir que a energia de activação aparente corresponde à equação (1.13), determinada para todos os catalisadores e todas as composições da mistura reagente ($T < 693 \text{ K}$) a partir dos resultados do modelo, conduz a um valor de $120 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, que curiosamente, está próximo do obtido por Tøttrup (144), mesmo admitindo este um passo controlador distinto, com as limitações já apontadas.

4.6 METANAÇÃO

4.6.1 Início do processo de deposição

A cinética da reacção da metanação e as condições que determinam o início do processo estão descritas nas Tabelas 3.12 e 3.11, respectivamente. Verificou-se que o efeito descrito por Gardner e Bartholomew (28) se verifica para o catalisador de Ni/SiO₂ mas não para os catalisadores diluídos com cobre. Segundo aqueles autores, existe um valor crítico da relação $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$, acima do qual não se inicia o processo de deposição da carbono. Uma vez iniciado, pode-se aumentar a pressão parcial de hidrogénio relativamente à de monóxido de carbono acima do valor crítico, sem que a deposição seja interrompida. Parece, portanto, que o processo de nucleação, necessário ao início da formação dos filamentos é energeticamente mais exigente que o processo de crescimento

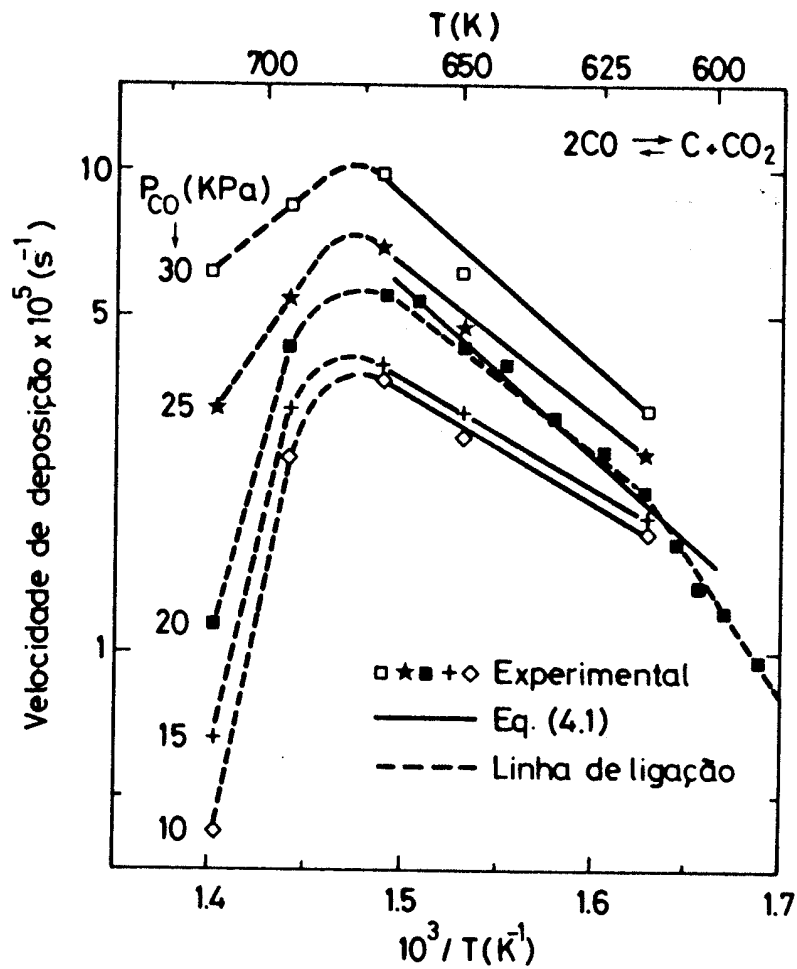


Figura 4.2 Gráfico de Arrhenius para a decomposição de carbono em Ni/SiO₂. As linhas contínuas resultam do ajuste da equação (4.1) aos dados cinéticos.

do depósito, visto ser necessário um maior potencial químico de carbono na fase gasosa para que ele ocorra. Aumentando o potencial para a deposição com a temperatura, era de esperar, tal como foi verificado, que a temperaturas mais elevadas o processo de formação filamentar se iniciasse para razões P_{H_2}/P_{CO} maiores.

Como se referiu, este efeito não se observa para as ligas Ni-Cu/SiO₂. De facto, os potenciais químicos necessários para o início da deposição e em estado estacionário são

semelhantes para os catalisadores com 1% e 10% at. de cobre na fase metálica. A diluição superficial de níquel com cobre deve facilitar o mecanismo de nucleação de carbono (a precipitação do carbono dissolvido é promovida em zonas energeticamente mais favoráveis como sejam as interfaces), assim como o destacamento da partícula de Ni na extremidade dos filamentos, visto estas partículas se encontrarem mais individualizadas em consequência daquela diluição. Este efeito já foi referido anteriormente na literatura (55). Pode, assim, concluir-se que, embora seja mais difícil formar depósitos de carbono em superfícies bi-metálicas que em superfícies de Ni (além da diluição, há que ter em conta os efeitos de ensemble), a diferença de comportamento do sistema em termos do início e do estado estacionário é diminuída (de facto anulada) com a adição de cobre.

4.6.2 Cinética da metanação em estado estacionário

Como se pode concluir da revisão bibliográfica do **Capítulo 1**, a reacção de metanação compreende os seguintes passos reaccionais (171):

- i) decomposição do monóxido de carbono,
- ii) hidrogenação dos depósitos formados.

A temperaturas mais baixas a decomposição do monóxido de carbono é o passo limitante do processo, enquanto a hidrogenação dos depósitos é a reacção mais lenta a temperaturas mais altas (28, 176).

Deverá existir um conjunto de condições que optimizam a velocidade da reacção de metanação, sendo esta resultado de dois factores concorrentes. Por um lado, existe uma pressão parcial mínima de monóxido de carbono que permite a sua adsorção na superfície, estabelecendo uma concentração mínima das espécies CH_x superficiais necessárias à metanação. Por outro lado, existe uma concentração mínima de

hidrogénio na mistura reagente que possibilita a hidrogenação das espécies adsorvidas na produção do metano e que impede a desactivação dos centros activos. A diferente sensibilidade destes dois passos reaccionais à diluição da superfície com cobre, deverá permitir maximizar a produção de metano com redução da desactivação por deposição do carbono.

Pode detectar-se o efeito preventivo da desactivação por parte do hidrogénio nas Figuras 4.3 a 4.11, onde se observa que a deposição de carbono é máxima entre 773 K e 873 K nos catalisadores mais activos para a formação de depósitos, para as pressões parciais de CO mais elevadas e de H₂ mais baixas. Na secção 4.5 tinha-se concluído que a decomposição do monóxido de carbono é mais rápida a 693 K, diminuindo a velocidade reaccional para temperaturas superiores, devido à formação de depósitos encapsulantes. O facto da redução da velocidade de deposição em condições de metanação se verificar a temperaturas mais altas que 693 K, será consequência da presença de hidrogénio na mistura reagente, que, se por um lado reduz o número de sítios activos disponíveis para a adsorção de CO, por outro lado retarda a desactivação da superfície inibindo a acumulação daquele tipo de depósitos. Como se descreveu na secção 3.4, a velocidade de metanação, quando os depósitos já estão formados, é superior à que se observa no início do processo, quando o peso do pellet ainda não aumentou. Isto indica que a decomposição superficial de CO é um dos passos essenciais da reacção global, e o facto de se produzir metano, antes de se detectar qualquer variação de peso deve-se ao equilíbrio entre deposição e hidrogenação, em condições em que o peso do depósito está abaixo do limiar de sensibilidade da microbalança. Com o desenvolvimento da deposição aumenta a velocidade de metanação, dado aumentar a quantidade de carbono superficial hidrogenável.

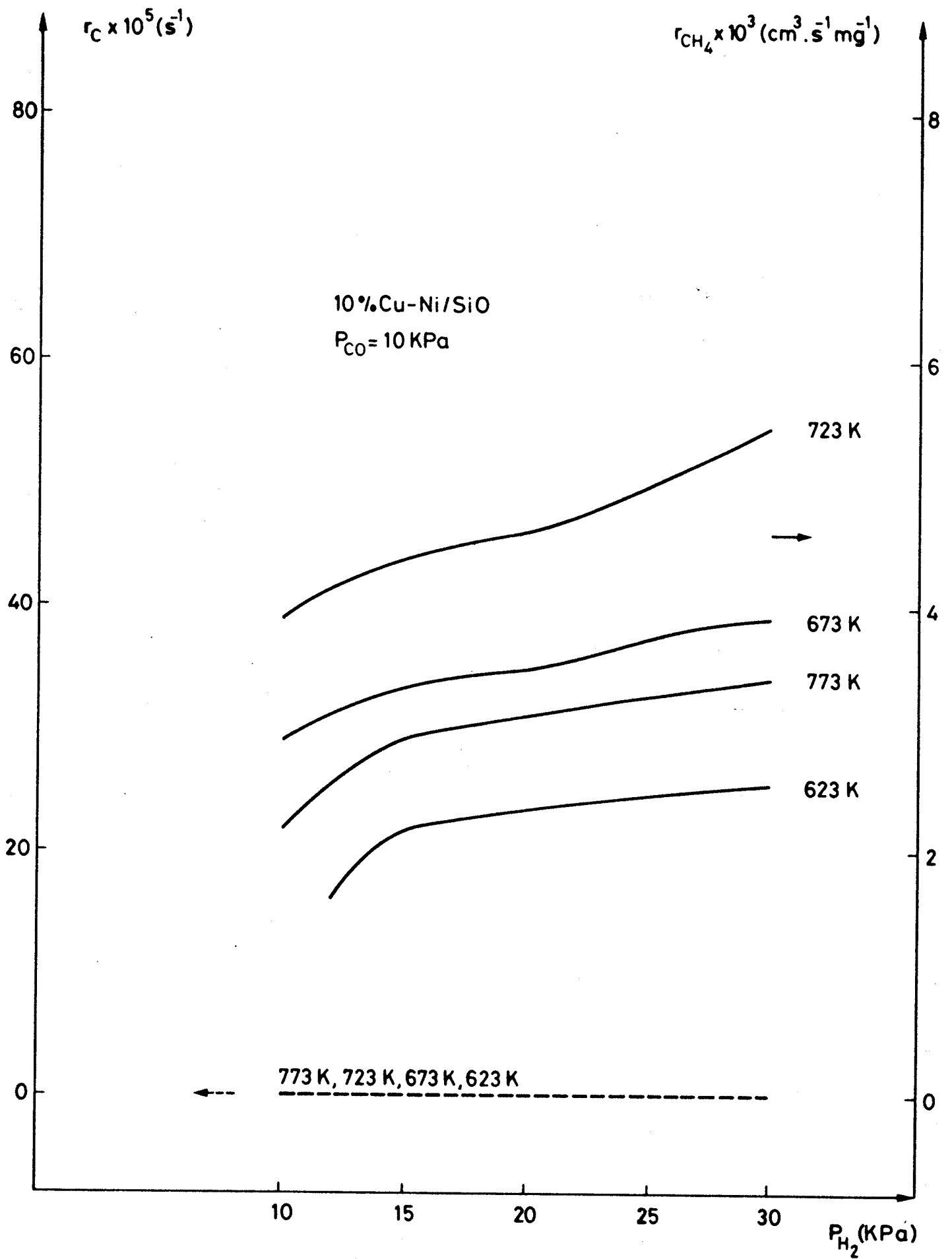


Figura 4.3 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SiO₂; $P_{\text{CO}} = 10 \text{ KPa}$.

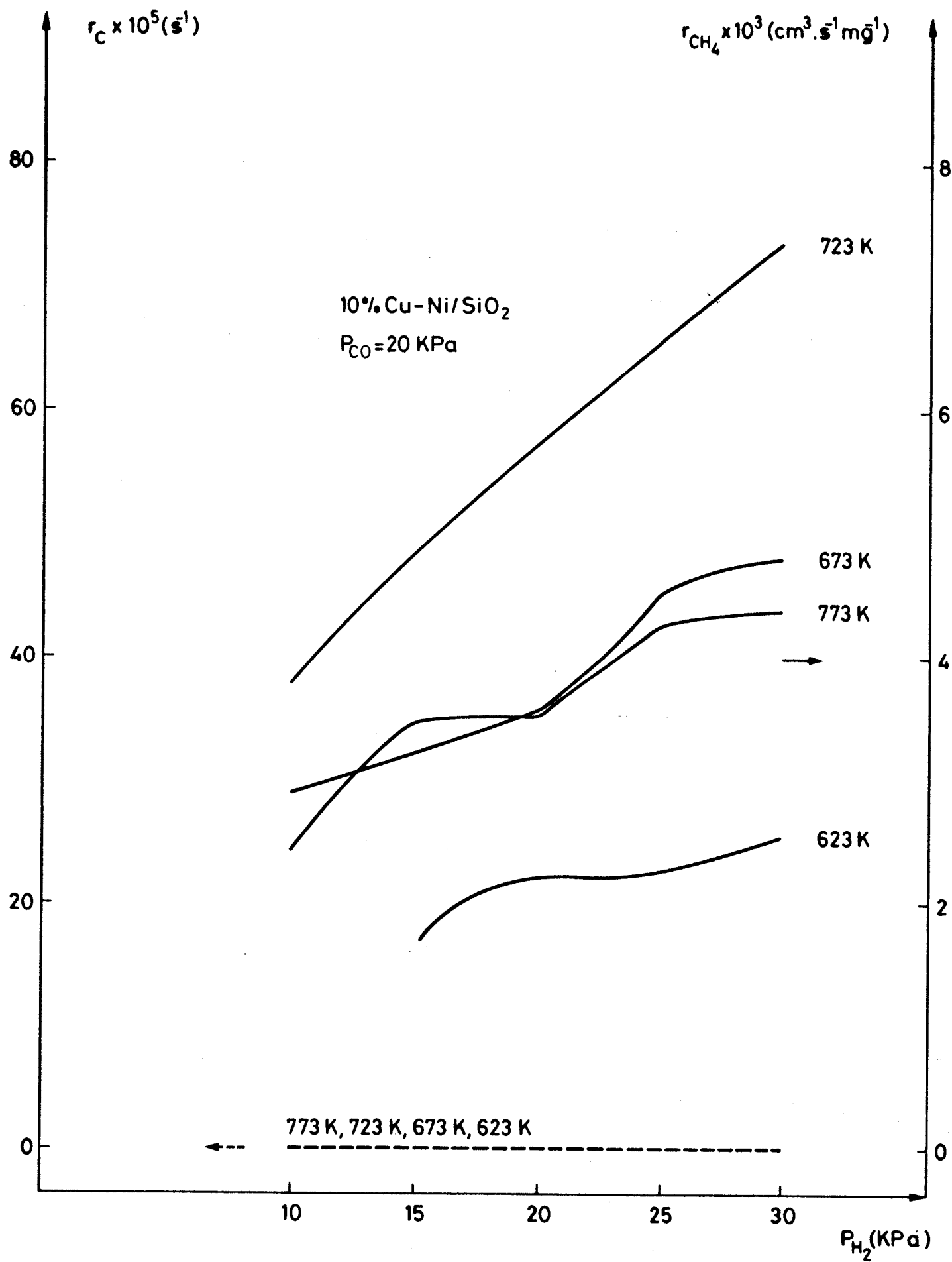


Figura 4.4 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SiO₂; $P_{\text{CO}} = 20 \text{ KPa}$.

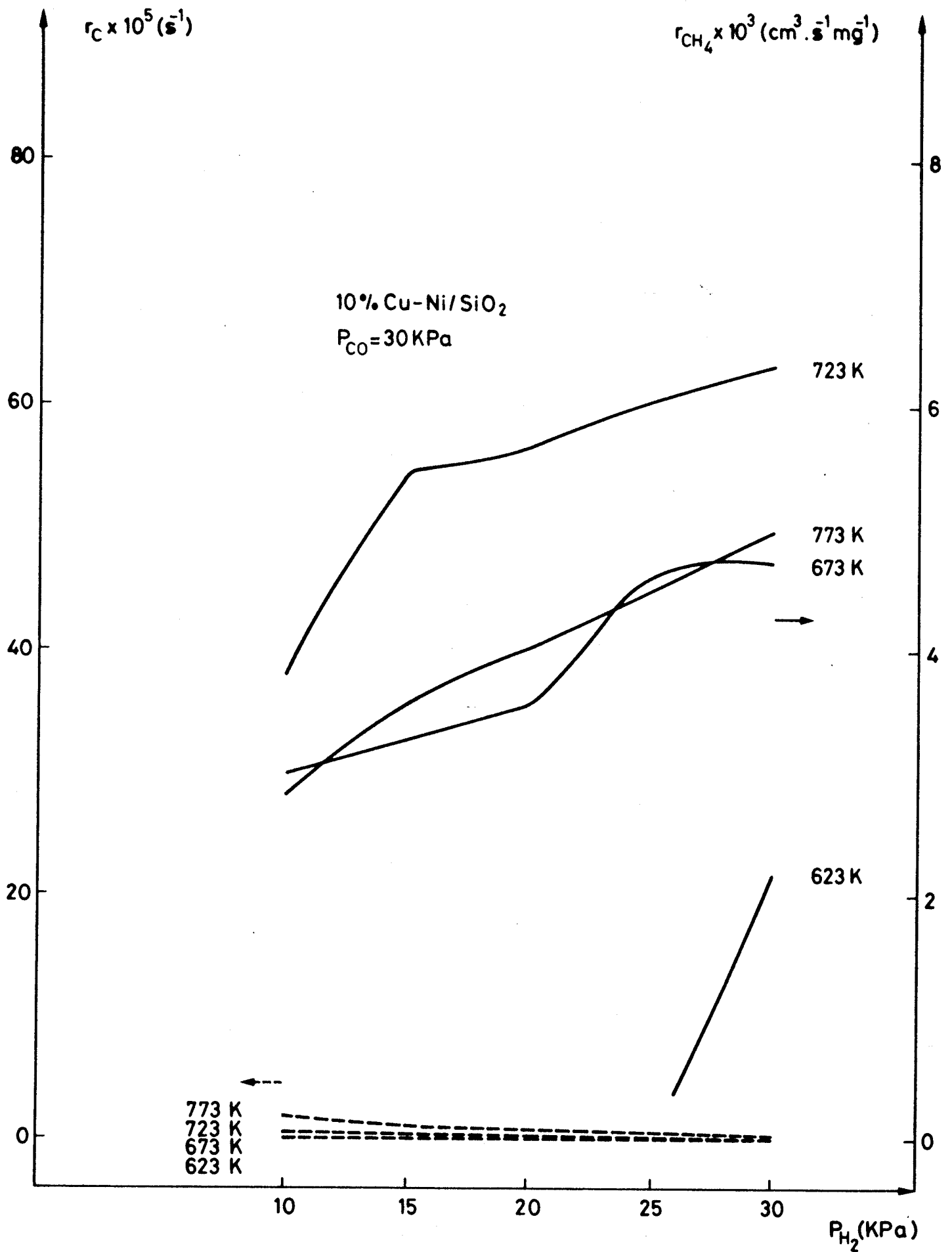


Figura 4.5 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 10% Cu - 90% Ni/SiO₂; P_{CO} = 30 KPa.

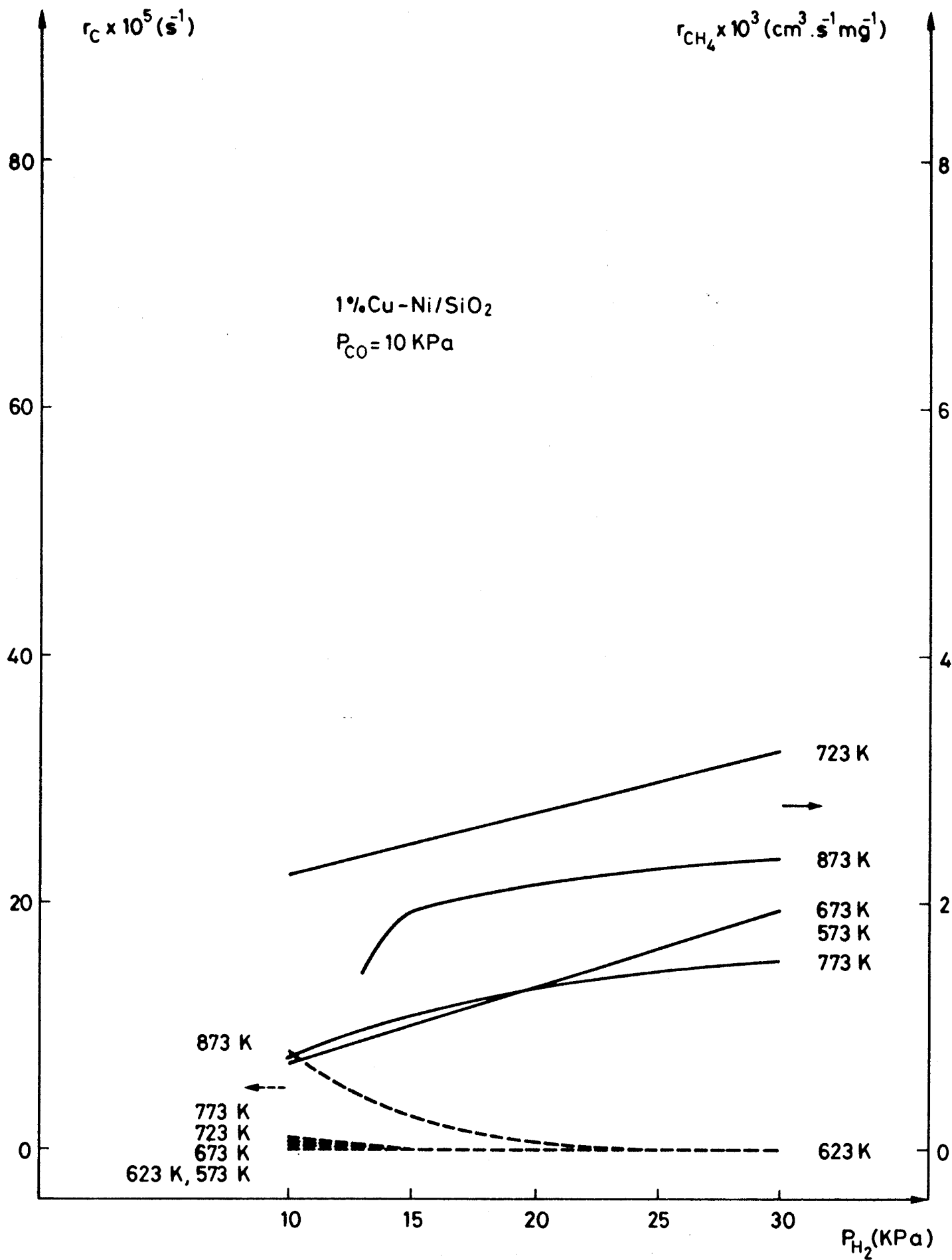


Figura 4.6 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H₂}, para o catalisador com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂; P_{CO} = 10 KPa.

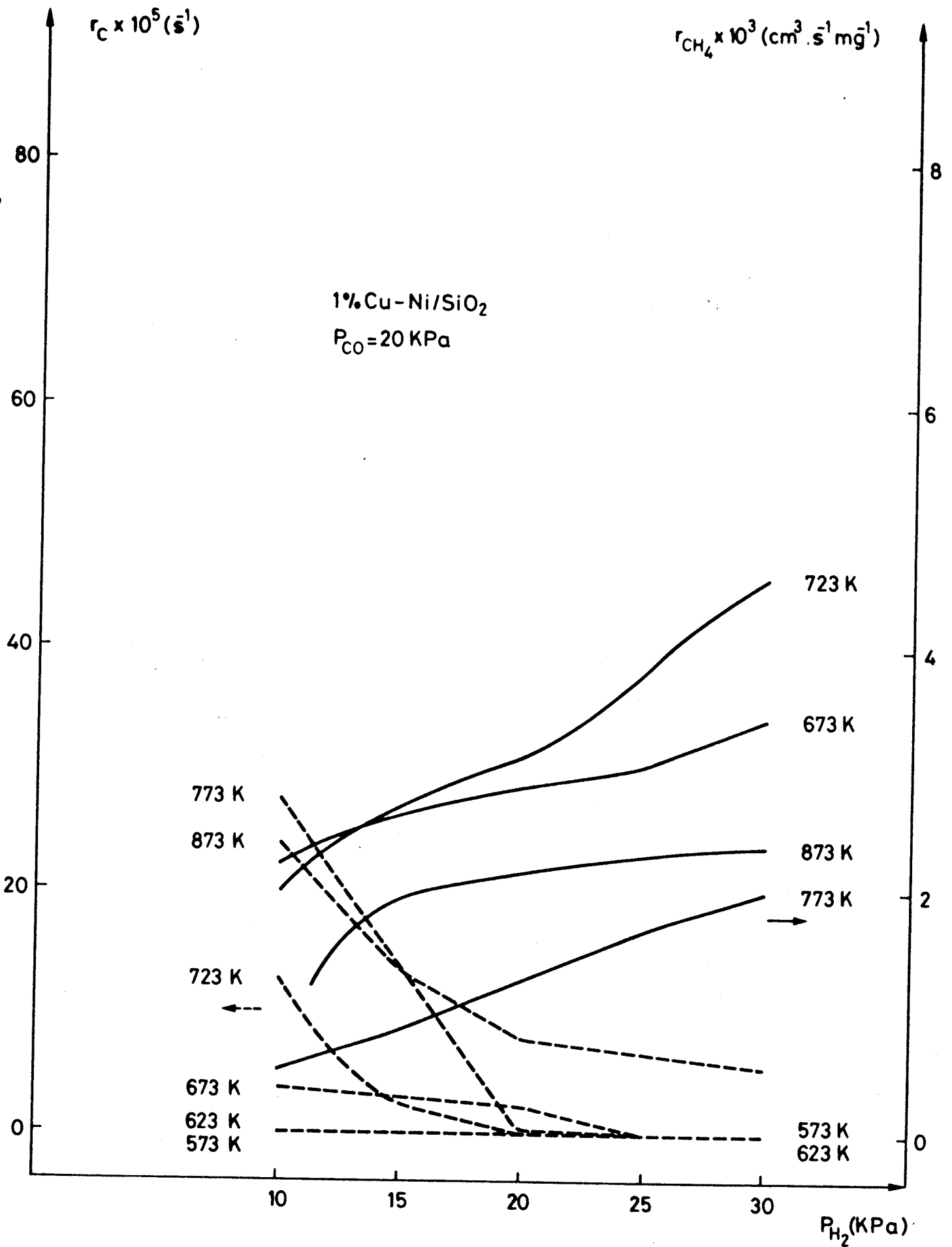


Figura 4.7 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂; $P_{\text{CO}} = 20$ KPa.

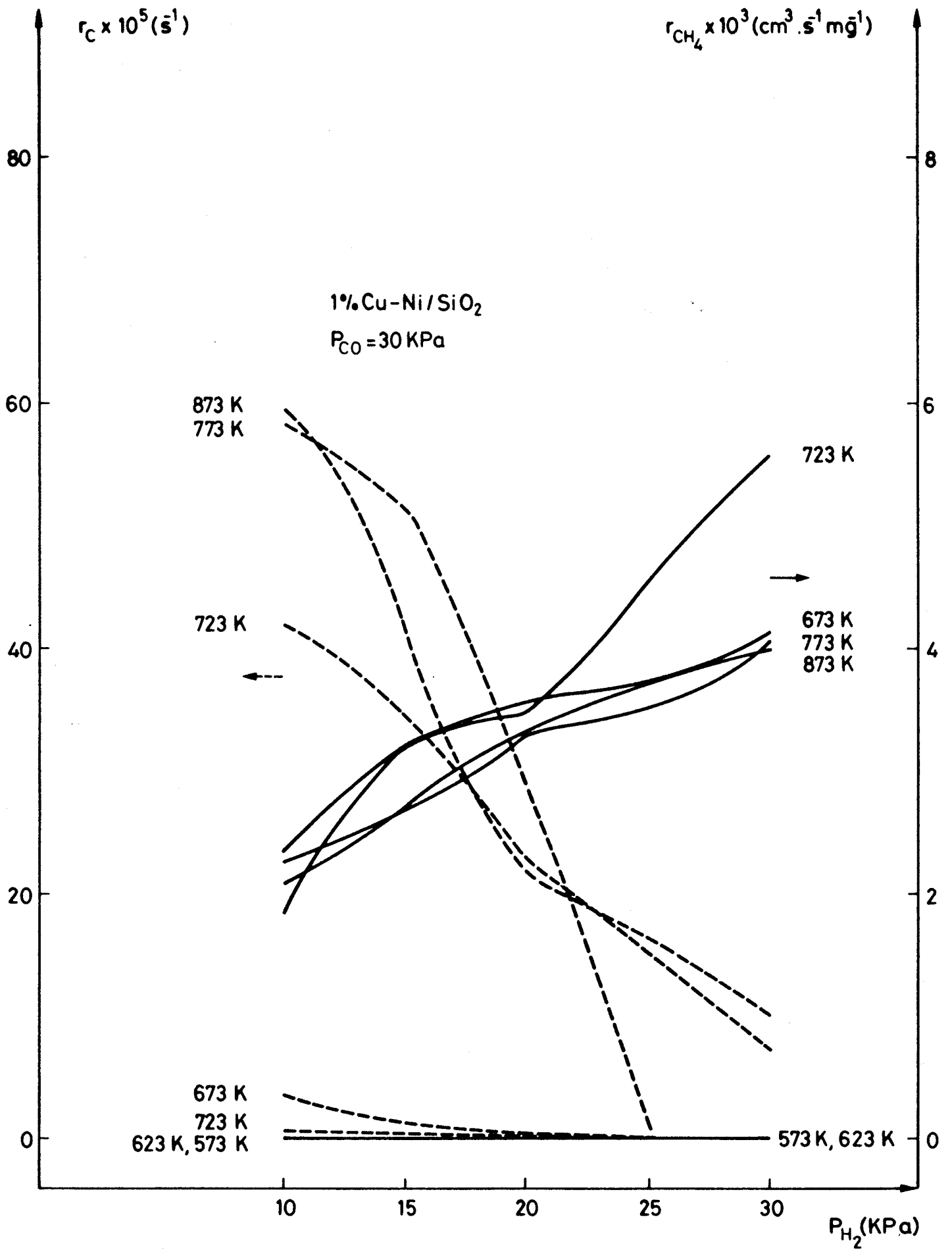


Figura 4.8 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H₂}, para o catalisador com 1% Cu - 99% Ni/SiO₂; P_{CO} = 30 kPa.

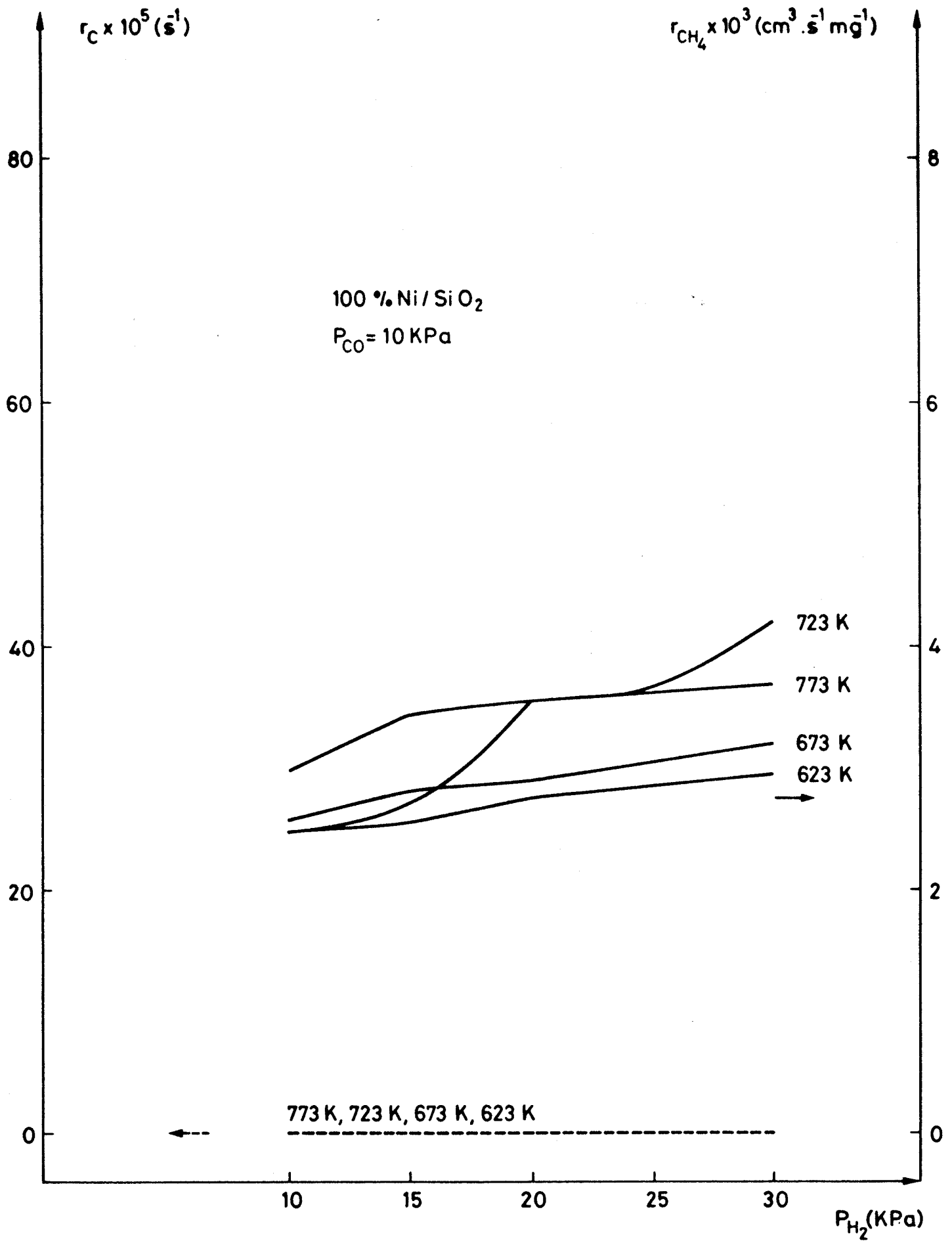


Figura 4.9 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 100% Ni/SiO₂; P_{CO} = 10 KPa.

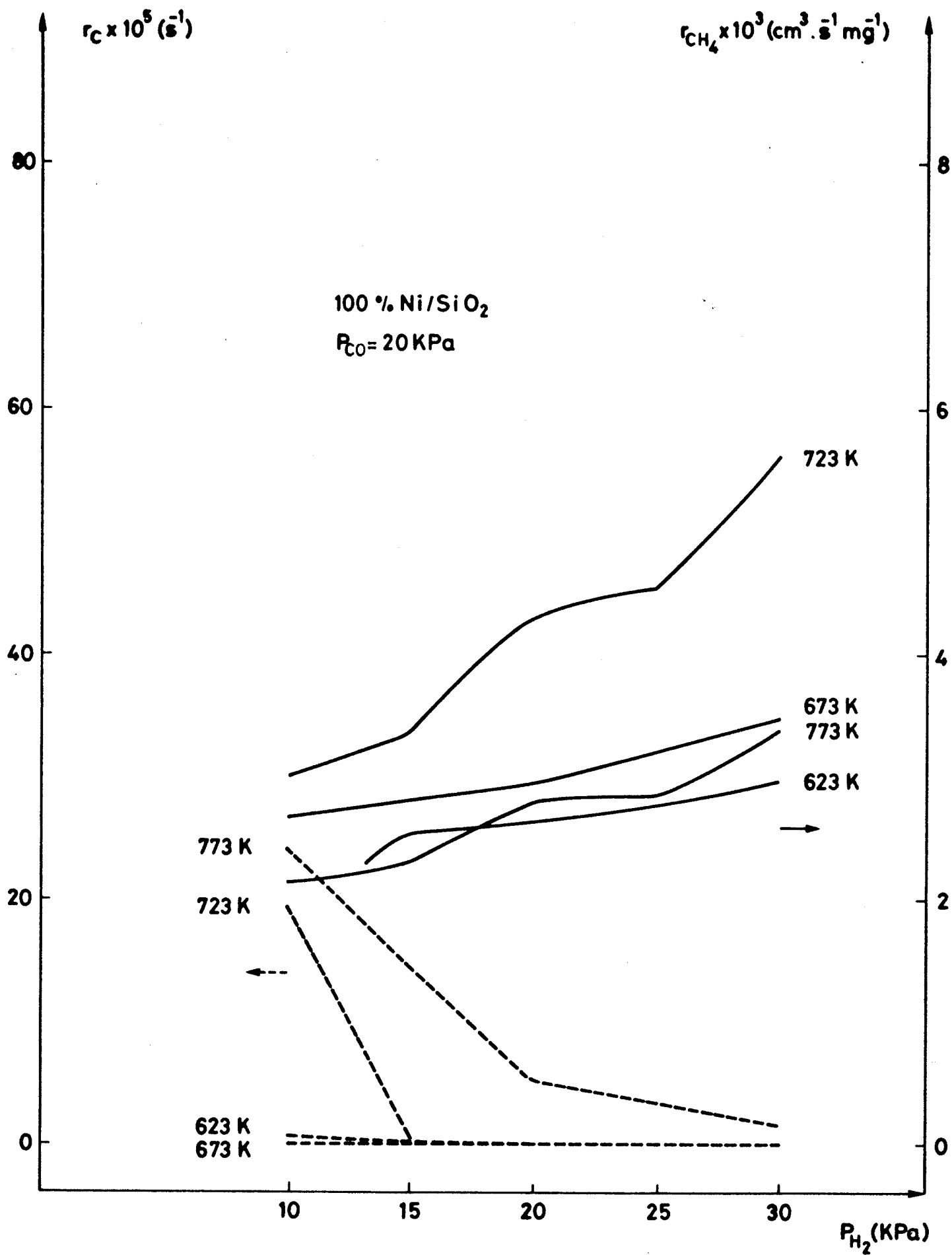


Figura 4.10 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 100% Ni/SiO₂; $P_{CO} = 20 \text{ KPa}$.

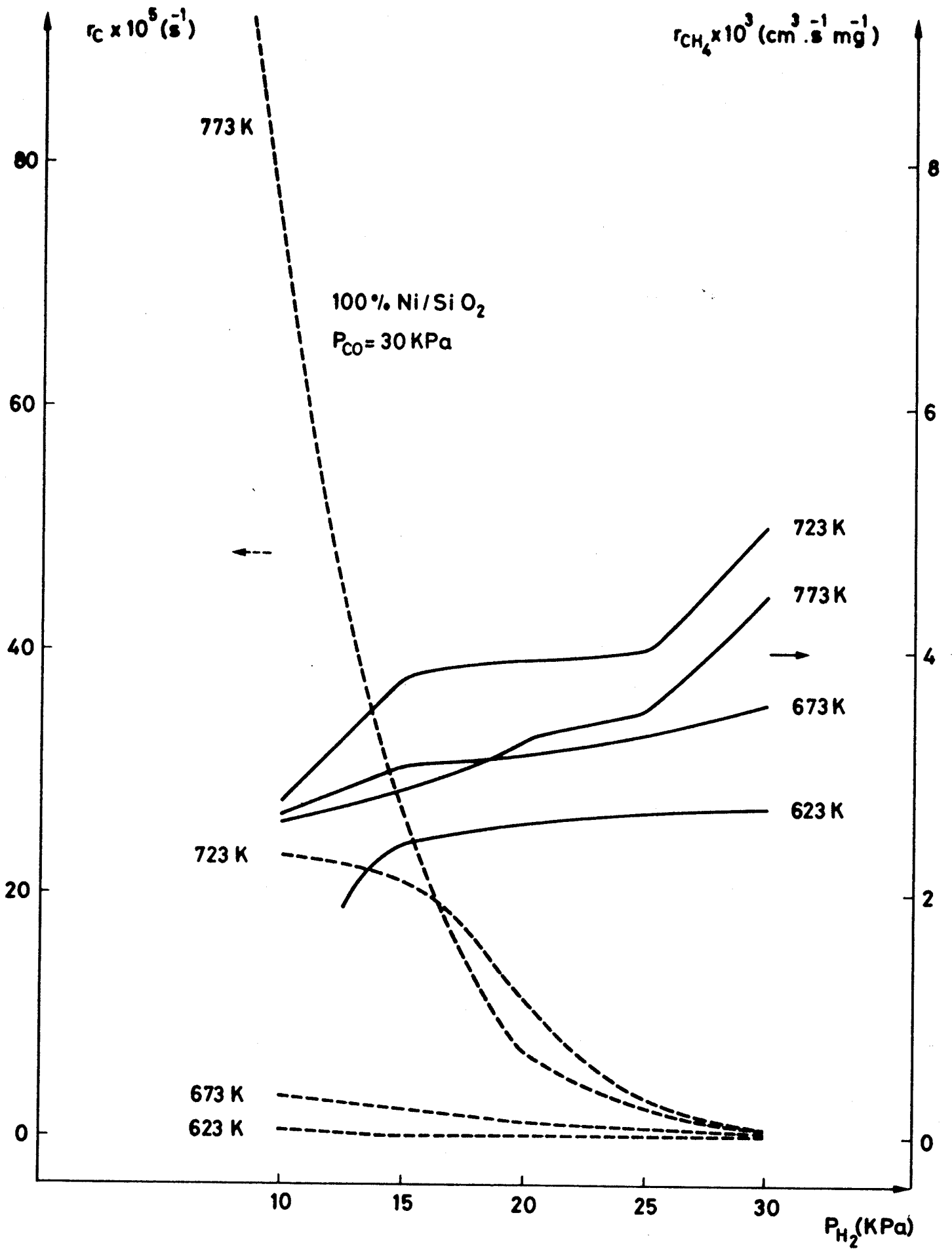


Figura 4.11 - Variação das velocidades de metanação e deposição em função de P_{H_2} , para o catalisador com 100% Ni/SiO₂; $P_{CO} = 30 \text{ KPa}$.

4.6.2.1 Efeito da composição da fase reagente

O estudo da dependência da velocidade da metanação e de formação concomitante de depósitos de carbono nas pressões parciais de reagentes, permitiu concluir que existe uma relação linear entre a velocidade de metanação e a concentração de hidrogénio na fase gasosa. Conclui-se, também, que essa relação é dependente da concentração do CO, observando-se um máximo a $P_{CO} = 20$ KPa. Pressões parciais de monóxido de carbono superiores (30 KPa) não aumentam a velocidade de metanação. Isto deve resultar da formação de carbono encapsulante na superfície, deixando de estar disponíveis sítios activos para adsorção de hidrogénio. A reacção de deposição de carbono depende fortemente da pressão parcial de H_2 até 20 ou 25 KPa. Maiores concentrações de hidrogénio inibem quase completamente a formação de depósitos. Quando a pressão parcial de H_2 é baixa (10 ou 15 KPa) verifica-se que o monóxido de carbono determina a velocidade de formação de filamentos em relação ao hidrogénio, sendo esta dependência tanto maior quanto maior for a pressão parcial de CO. Em geral, não se detecta deposição para pressões baixas de CO (10 KPa) mas, sobretudo para concentrações baixas de H_2 na fase gasosa, a formação de carbono aumenta com o aumento de P_{CO} . Isto está de acordo com a discussão do mecanismo da reacção de *Boudouard* feita em 4.5, em que se estabeleceu que a deposição é tanto mais rápida quanto maior for a concentração do monóxido de carbono, mesmo para valores de P_{CO} bem superiores aos considerados na metanação. Em síntese, pode-se afirmar que a velocidade da deposição de carbono depende positivamente da concentração de monóxido de carbono e negativamente da de hidrogénio, mas estas dependências são complexas e afectam-se mutuamente (Figuras 4.3 a 4.11). A velocidade de metanação depende positivamente da concentração de hidrogénio e a sua dependência na pressão parcial de monóxido de carbono apresenta um máximo. Também neste caso, estas dependências são função uma da outra (Figuras 4.3 a 4.11).

4.6.2.2 Efeito da temperatura

Já foi referido que a velocidade de formação de depósito de carbono a partir do CO aumenta com a temperatura até 693 K (100% Ni/SiO₂) na ausência de hidrogénio, máximo que se eleva a 793 K - 873 K quando o hidrogénio está presente. Neste caso, no intervalo de temperaturas 623 K < T < 723 K a energia de activação aparente média é 180 KJ . mole⁻¹, bem superior ao valor de 120 KJ . mole⁻¹ detectado para a decomposição do monóxido de carbono na ausência de H₂, até à temperatura máxima de 693 K. A forte dependência na temperatura deverá ser consequência do efeito do hidrogénio, que dificulta a adsorção e decomposição do monóxido de carbono por diminuição dos sítios activos e hidrogenação das espécies adsorvidas. Esta acumulação de efeitos torna a deposição mais sensível à temperatura.

Por outro lado, a reacção de metanação apresenta um máximo de velocidade a 723 K. A partir dessa temperatura a metanação começa a abrandar, por diminuição da velocidade de hidrogenação a temperaturas elevadas, acompanhada do aumento da velocidade de deposição como se viu atrás. A acumulação de depósitos poderá, mesmo, desactivar completamente a superfície. A temperaturas muito baixas verifica-se o efeito contrário, isto é, a decomposição do monóxido é o passo limitante e qualquer depósito é imediatamente gasificado com produção de metano, o que pode, eventualmente, tornar difícil a medição da velocidade de deposição.

Da análise da Figura 3.30 conclui-se que os catalisadores de níquel puro ou com baixa diluição da superfície (1% Cu at. da fase metálica), apresentam uma energia de activação aparente para a metanação de 24 KJ . mole⁻¹ (573 K < T < 723 K), enquanto o catalisador com 10% at. Cu, de maior interesse neste trabalho como se irá verificar na secção seguinte, apresenta, para o mesmo intervalo de temperaturas uma energia de activação de 40 KJ . mole⁻¹ (P_{CO} = 20 KPa, P_{H₂} = 30 PKa). Estes valores ficam aquém dos valores apontados na literatura, 103 KJ . mole⁻¹, entre 450 K e 700 K (174). Contudo, este valor foi obtido em condições de alto vácuo e é específico da face Ni (100).

4.6.2.3 Efeito da diluição superficial

O efeito da diluição da superfície metálica com Cu nas diferentes reacções, isto é, na metanação e na deposição, com e sem H_2 , é evidente na Figura 4.12, onde estão também traçadas as curvas da quantidade de H_2 totalmente adsorvido e fortemente adsorvido para os diferentes catalisadores. Enquanto a velocidade da reacção da metanação varia menos de 75% com a diluição da superfície, aumentando até 10% de Cu, a deposição na presença de H_2 diminui mais de duas ordens de grandeza com a diluição (para concentrações nominais de Cu superiores a 20% at.). Contudo, mesmo para 10% at. de Cu na fase metálica, já a deposição de carbono decresceu perto de duas ordens de grandeza enquanto a velocidade de metanação aumentou.

O efeito de ensemble geométrico é particularmente evidente para a deposição de carbono. De facto, a velocidade desta reacção diminui muito mais que a capacidade de adsorção forte de H_2 (isto é, que o número de centros activos superficiais capazes de adsorver os gases e promoverem reacção catalítica), iniciando claramente uma reacção do tipo II, envolvendo ligações C-O, de acordo com a classificação de *Ponec* (155). A metanação não é especialmente afectada pela diluição de níquel com cobre, verificando-se mesmo, como se disse, um aumento da velocidade da reacção para o catalisador com 10% at. de Cu. Trata-se de uma reacção do tipo I, de acordo com a mesma classificação de *Ponec*, envolvendo ligações C-H. O aumento da velocidade de reacção deste tipo para certos valores de diluição da superfície, já tinha sido previsto por *Ponec* e justificado pela redução da velocidade de reacções laterais, mais sensíveis à diluição e que deixam de concorrer com a reacção principal. No caso da metanação, há que considerar os dois factores determinantes da velocidade de reacção. O primeiro é a adsorção e decomposição de CO, fortemente afectado pela diluição do metal activo no catalisador. O segundo é a adsorção do H_2 , que para além de reagir com as espécies adsorvidas produzindo o metano, promove também a gasificação dos depósitos de carbono encapsulante, mantendo a superfície disponível para a adsorção de mais

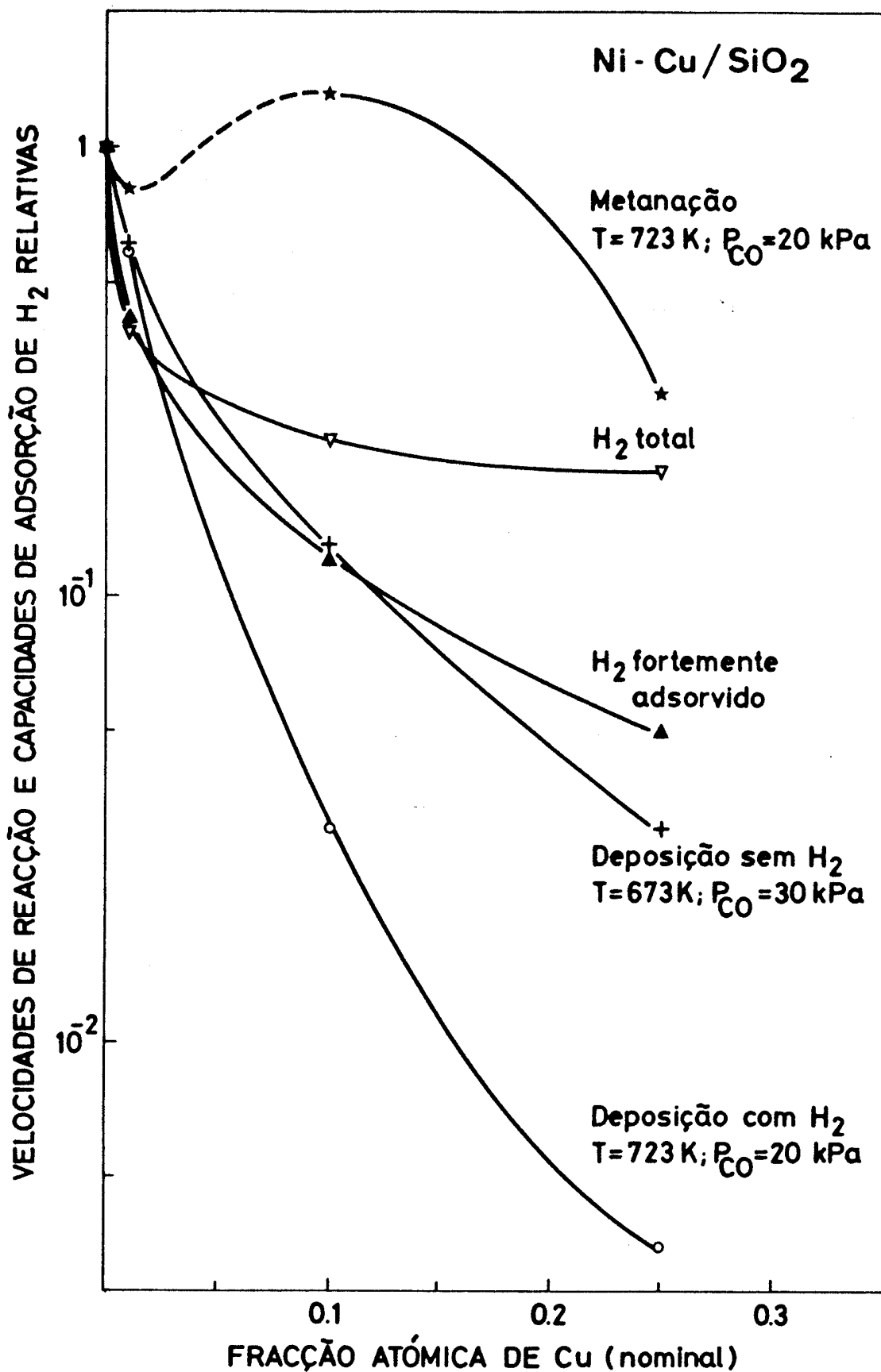


Figura 4.12 - Efeito da diluição superficial com Cu nas reacções de metanação, deposição de carbono com e sem H₂ e na capacidade de adsorção total e forte de H₂.

reagentes. Desta forma, o carbono, que deixa de se acumular no catalisador está disponível para ser sucessivamente hidrogenado, promovendo a reacção de metanação.

Assim, os resultados obtidos não se ajustam à sugestão de um ensemble de 13 átomos para a metanação feita por *Dalmon e Martin* (175, 179), mas adaptam-se melhor a um ensemble de 3 átomos, na aplicação da equação:

$$r = r_{Ni} (1 - x)^N \quad (1.13)$$

É interessante notar que, também *Rostrup-Nielsen* (27) calculou este tamanho para um ensemble de átomos de Ni necessários à reacção de reformação por vapor do metano, recorrendo para tal ao envenenamento parcial da superfície catalítica com enxofre.

4.7 DECOMPOSIÇÃO DO METANO

Consideraram-se dois modelos cinéticos distintos no tratamento de resultados experimentais da decomposição do metano. O primeiro é o modelo de *Audier et al.* (63), que admite que a velocidade de formação de depósitos filamentosos é proporcional à actividade de carbono na fase gasosa, independentemente da natureza do gás de onde provém o carbono, podendo a sua decomposição ser exotérmica ou endotérmica. Essa proporcionalidade seria verificada nas condições termodinâmicas vizinhas do equilíbrio. As Figuras 3.31 a 3.33 apresentam as isotérmicas de decomposição do metano, para três superfícies catalíticas, em função da actividade de carbono na fase gasosa, corrigida por um factor que considera o desvio da energia livre de formação do carbono filamentar relativamente à grafite. A utilização desta correcção permite um melhor controlo do início da deposição e também a verificação da teoria avançada por *Rostrup-Nielsen* (30), segundo a qual aquele desvio é função da dimensão média das cristalites metálicas. De facto, o diâmetro médio das partículas metálicas é 205 Å, o que corresponde um $\Delta G_c = 7 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ (30). A partir deste valor pode-se estabelecer para

diferentes temperaturas e diferentes valores de actividade de carbono na fase gasosa, a_c , a relação entre as concentrações reais de metano e de hidrogénio. Verifica-se que, para a_c corrigida igual a 1, a velocidade de deposição é consistentemente nula, para qualquer temperatura e diluição da superfície metálica, o que é um forte indicativo da aplicabilidade da referida teoria ao sistema real considerado nesta secção.

A relação linear prevista por *Audier* nas proximidades do equilíbrio, não é verificada, sobretudo a temperaturas superiores a 783 K (catalisadores com 100% e 99% de níquel na fase metálica) dado que a velocidade desacelera com o aumento do potencial químico para a deposição do carbono. Neste caso, a hipótese da desactivação do catalisador por carbono encapsulante às velocidades mais elevadas não é tão viável como no caso da decomposição do monóxido de carbono dado que as observações de microscopia electrónica de transmissão mostraram, às mesmas temperaturas, muito menores concentrações deste tipo de carbono. Assim, os catalisadores utilizados na decomposição do metano, mesmo os que foram sujeitos às temperaturas mais elevadas e aos maiores potenciais para a deposição de carbono, revelam elevada concentração de carbono filamentar, com a zona cataliticamente activa (interfase metal-gás) descoberta, **Fotografia 4.3**. O facetamento previsto por *Alstrup* (50) é evidente nas partículas dos catalisadores utilizados na decomposição do metano, observável na **Fotografia 4.4**, dum filamento que perdeu a partícula metálica. Este facetamento é muito menos evidente nas partículas que catalisaram a decomposição do monóxido de carbono, o que poderá ser justificado pela diferente adsorção superficial dos dois gases. Supondo que o modelo descritivo da decomposição do monóxido de carbono, apresentado em 4.5.2.1 é correcto, então a adsorção do monóxido é molecular enquanto a adsorção do metano é dissociativa, como se verá na discussão do modelo de *Grabke*. O hidrogénio atómico adsorvido pode, assim, ser responsável pelo maior facetamento da partícula.

O amortecimento das velocidades de formação dos depósitos atrás mencionado, relativo aos catalisadores de níquel puro e de 99% Ni - 1% Cu/SiO₂, foi justificado na secção 3.5 por restrições difusionais nos poros dos catalisadores, evidentes na **Figura 3.34**.

3507112



Fotografia 4.3 - Partículas metálicas activas na decomposição do metano. Ampliação 105 000x.

22010055

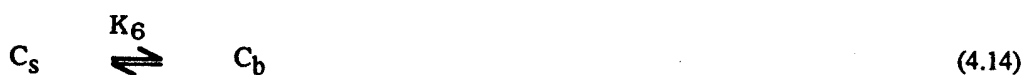
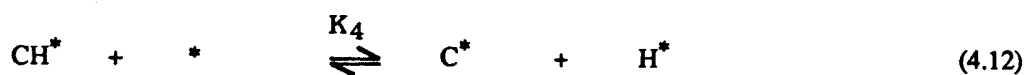
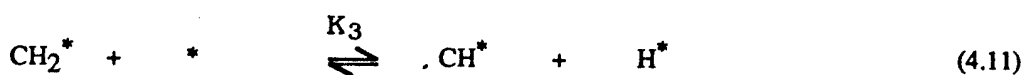
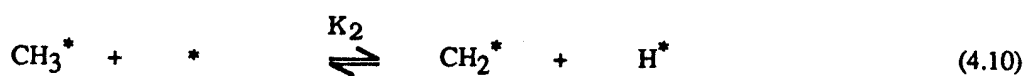
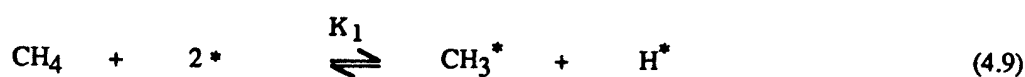


Fotografia 4.4 - Evidência de facetingo das partículas dos catalisadores utilizados na decomposição do motor. Ampliação: 1 650 000x.

Contudo, o catalisador com 10% at. Cu apresenta uma situação distinta, aumentando a velocidade de formação de depósito em relação ao expectável para valores de a_c , corrigida, superiores a 7 e temperaturas entre 723 K e 823 K, Figura 3.33. Eventualmente, tal deve-se a maior dificuldade de nucleação dos depósitos devido à diluição superficial e aos efeitos de ensemble. Uma vez iniciado o processo, a deposição tende a recuperar as características cinéticas típicas do estado estacionário.

O outro modelo considerado no estudo da decomposição do metano é o defendido por *Grabke et al.* (170). O modelo tinha sido deduzido para a decomposição do metano catalisada por ferro- α e ferro- γ e foi aplicado por *Bernardo et al.* (29) à reacção catalisada por Ni e ligas Ni-Cu, para o intervalo de temperaturas entre 798 e 948 K. Estes autores concluíram que o modelo de *Grabke* não podia ser aplicado directamente aos catalisadores de níquel e cobre-níquel, visto a adsorção dissociativa do metano nestes catalisadores ser mais lenta que no ferro, podendo mesmo ser o passo controlador da reacção global.

O modelo de *Grabke* descritivo da decomposição do metano engloba os seguintes passos reacccionais:





Nestas equações * representa um centro activo para a adsorção e as espécies com asterisco são espécies adsorvidas. C_s , C_b e C_w representam o carbono na subcamada superficial da partícula metálica, o carbono difundido no interior da partícula e o carbono precipitado sob a forma de filamento, respectivamente. Supondo que a adsorção dissociativa do metano é o passo limitante e que todos os outros passos reacccionais atingem o equilíbrio:

$$r = k_1^+ \cdot P_{CH_4} \cdot \theta_*^2 - k_1^- \cdot \theta_{CH_3} \theta_H \quad (4.17)$$

$$K_2 = \frac{\theta_{CH_2} \cdot \theta_H}{\theta_{CH_3} \cdot \theta_*} \quad (4.18)$$

$$K_3 = \frac{\theta_{CH} \cdot \theta_H}{\theta_{CH_2} \cdot \theta_*} \quad (4.19)$$

$$K_4 = \frac{\theta_C \cdot \theta_H}{\theta_{CH} \cdot \theta_*} \quad (4.20)$$

$$K_5 = \frac{[C_s]}{\theta_C} \quad (4.21)$$

$$K_6 = \frac{[C_b]}{[C_s]} \quad (4.22)$$

$$K_7 = \frac{k_w}{[C_b]} \quad (4.23)$$

$$K_8 = \frac{\theta_H^2}{P_{H_2} \cdot \theta_*^2} \quad (4.24)$$

Nas expressões anteriores θ representa a cobertura superficial da espécie X, K_w representa a constante de equilíbrio da formação de filamentos e $[C]$ representa a

concentração de carbono na partícula metálica, na subcamada superficial ou no interior da sua massa. Do manuseamento das expressões (4.17) a (4.24) resulta a expressão cinética global:

$$\frac{r}{P_{H_2}^{3/2}} = b \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^{5/2}} + a \quad (4.25)$$

sendo a e b constantes cinéticas complexas. Se considerarmos como passo limitante a desidrogenação da espécie CH_3^* , então a expressão cinética global altera-se para:

$$\frac{r}{P_{H_2}^{3/2}} = b \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + a \quad (4.26)$$

ou altera-se para:

$$\frac{r}{P_{H_2}} = b \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + a \quad (4.27)$$

no caso da velocidade global da reacção ser limitada pela desidrogenação de CH_2^* . Se a dissociação de CH^* for o passo mais lento, a expressão cinética toma a forma:

$$\frac{r}{P_{H_2}^{1/2}} = b \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + a \quad (4.28)$$

A optimização do modelo cinético será, então, função da estabilidade das diferentes espécies adsorvidas na superfície catalítica.

Na Figura 4.13 é apresentado o resultado do ajuste do modelo de *Grabke* aos pontos experimentais obtidos neste trabalho. Apresentam-se os valores experimentais versus os valores teóricos. A linha contínua descreve o ajuste matemático. Este foi realizado com programas de cálculo existentes no sistema informático da firma *Haldor-Topsøe A/S*, Dinamarca. Na Figura 4.13 é considerada como passo limitante a adsorção dissociativa do metano, enquanto que na Figura 4.14 é considerada a desidrogenação do CH_3^* como o passo mais lento. Na Figura 4.15, o mesmo ajuste é

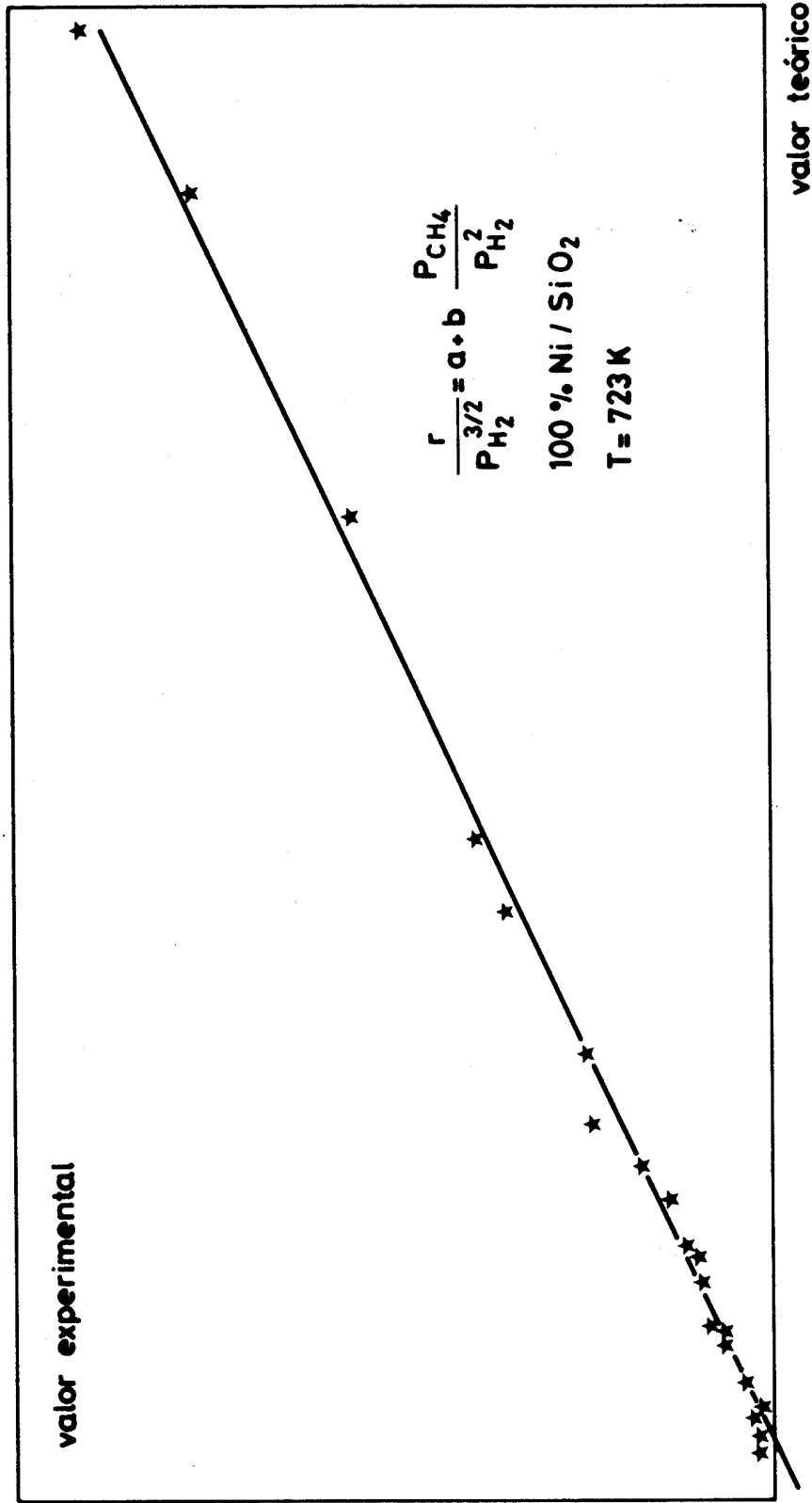


Figura 4.13 - Ajuste do modelo de Grabke aos resultados cinéticos dos ensaios 4001 e 4004. Passo limitante: adsorção dissociativa do CH₄ (193).

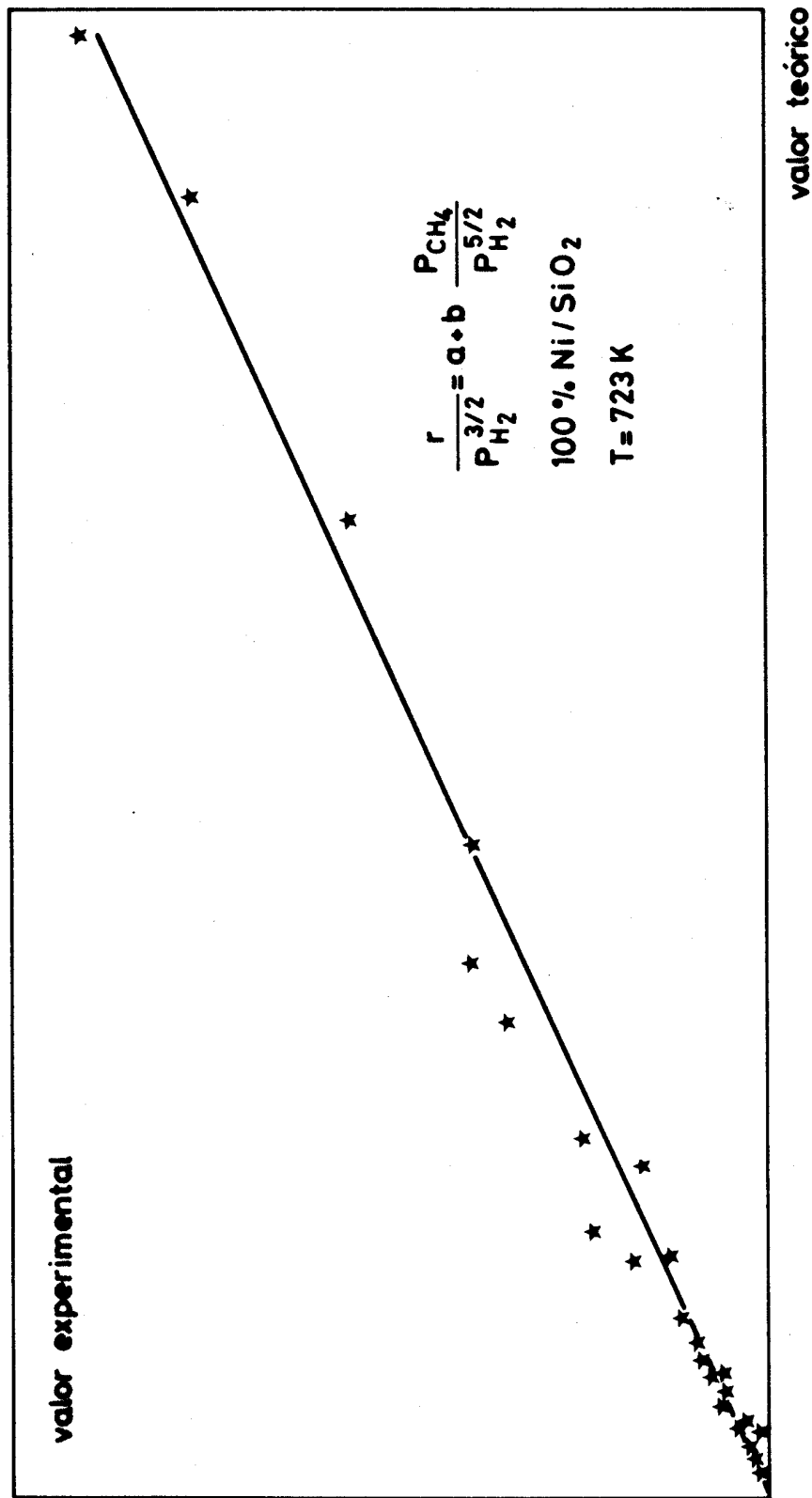


Figura 4.14 - Ajuste do modelo de Grabke aos resultados cinéticos dos ensaios 4001 e 4004. Passo limitante: adsorção dissociativa do CH₃ * (193).

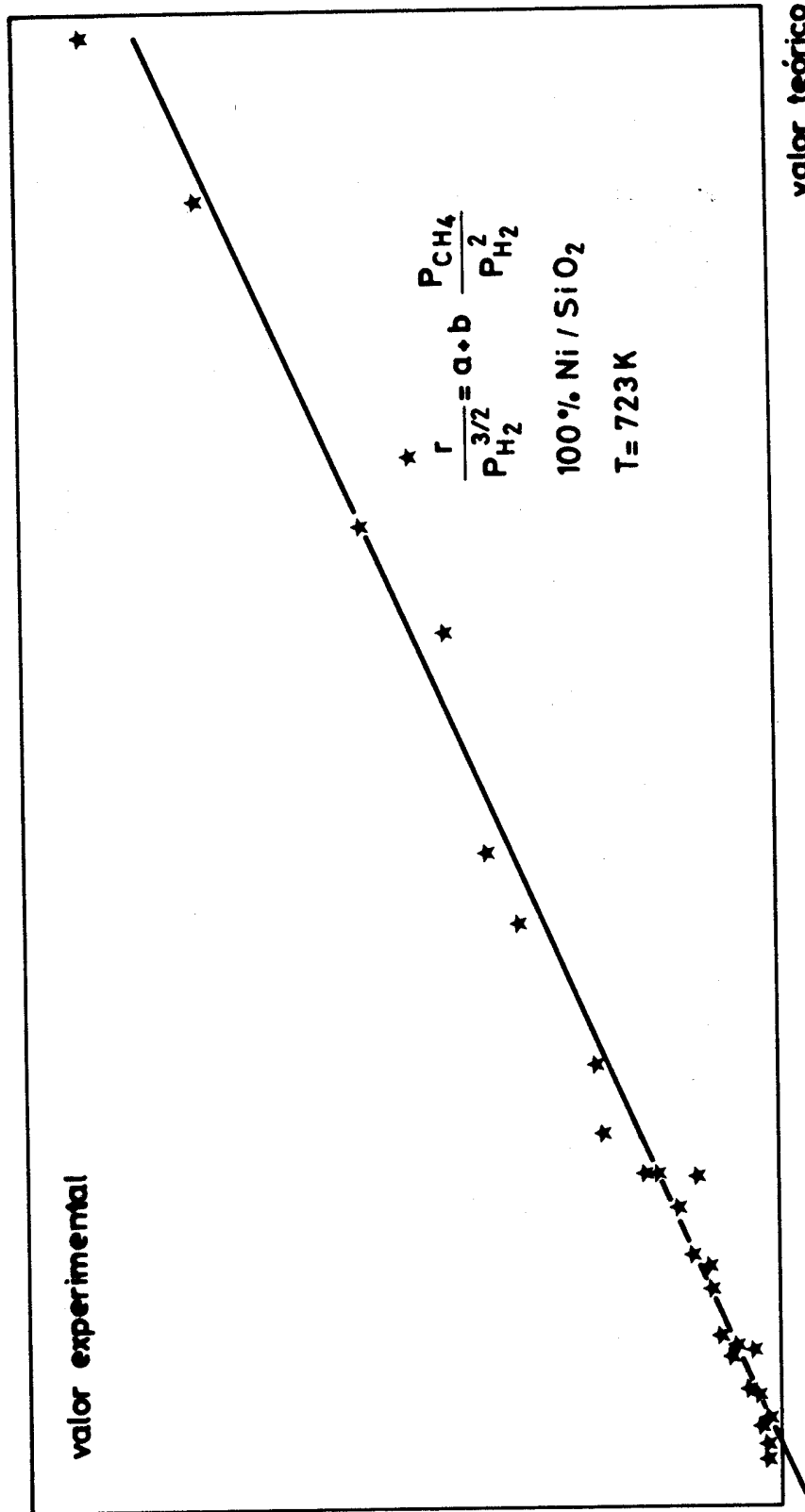


Figura 4.15 - Ajuste do modelo de Grabke aos resultados cinéticos dos ensaios 4001, 4004 e 1003. Passo limitante: adsorção dissociativa do CH₄ (193).

expandido a um maior número de resultados experimentais. Na Figura 4.16 é apresentada a dependência da velocidade em função da actividade de carbono na fase gasosa donde se demonstra a não aplicabilidade do modelo de Audier aos resultados experimentais aqui referidos.

A optimização do ajuste deste modelo implicou a consideração exclusiva das velocidades mais baixas de deposição, pois os valores mais elevados afastam-se do modelo sempre por defeito. Tal, vem confirmar a existência de limitações difusionais e/ou desactivação da superfície catalítica por acumulação de depósitos de carbono. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores das constantes a e b anteriormente definidas para (4.25) e para (4.26) com base nos ensaios 4001 + 4004, 1003 e 4001 + 4004 + 1003.

Tabela 4.1 - Constantes cinéticas do modelo de Grabke, T = 723 K (193).

Equação de ajuste	Resultados experimentais utilizados	a	b	σ^2 (qualidade do ajuste)
(3.38)	4001 + 4004	$- 3.09 \times 10^{-4}$	2.46×10^{-5}	3.93×10^{-5}
(3.38)	1003	$- 8.09 \times 10^{-4}$	1.98×10^{-5}	1.66×10^{-6}
(3.38)	4001 + 4004 + 1003	$- 3.38 \times 10^{-4}$	2.34×10^{-5}	9.22×10^{-5}
(3.39)	4001 + 4004	$- 1.97 \times 10^{-3}$	1.14×10^{-4}	1.13×10^{-5}
(3.39)	4001 + 4004 + 1003	$- 1.99 \times 10^{-3}$	1.09×10^{-4}	5.77×10^{-5}

Os resultados parecem indicar um melhor ajuste considerando a desidrogenação do CH_3^* como passo limitante, equação (4.26). De facto, a espécie adsorvida CH_3 , na superfície de Ni é tida como sendo de grande estabilidade em relação às outras espécies presentes nessa mesma superfície

A curva de Arrhenius ajustada pela equação (3.39), entre 723 K e 863 K aponta para um factor pré-exponencial que varia entre 3.35×10^4 e 7.34×10^3 . A energia de activação varia entre 110 e 130 $\text{KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$, dependendo do número de resultados experimentais utilizados no seu cálculo. Este valor é interessante, se considerarmos que foi determinada para a adsorção dissociativa do metano uma energia de activação perto

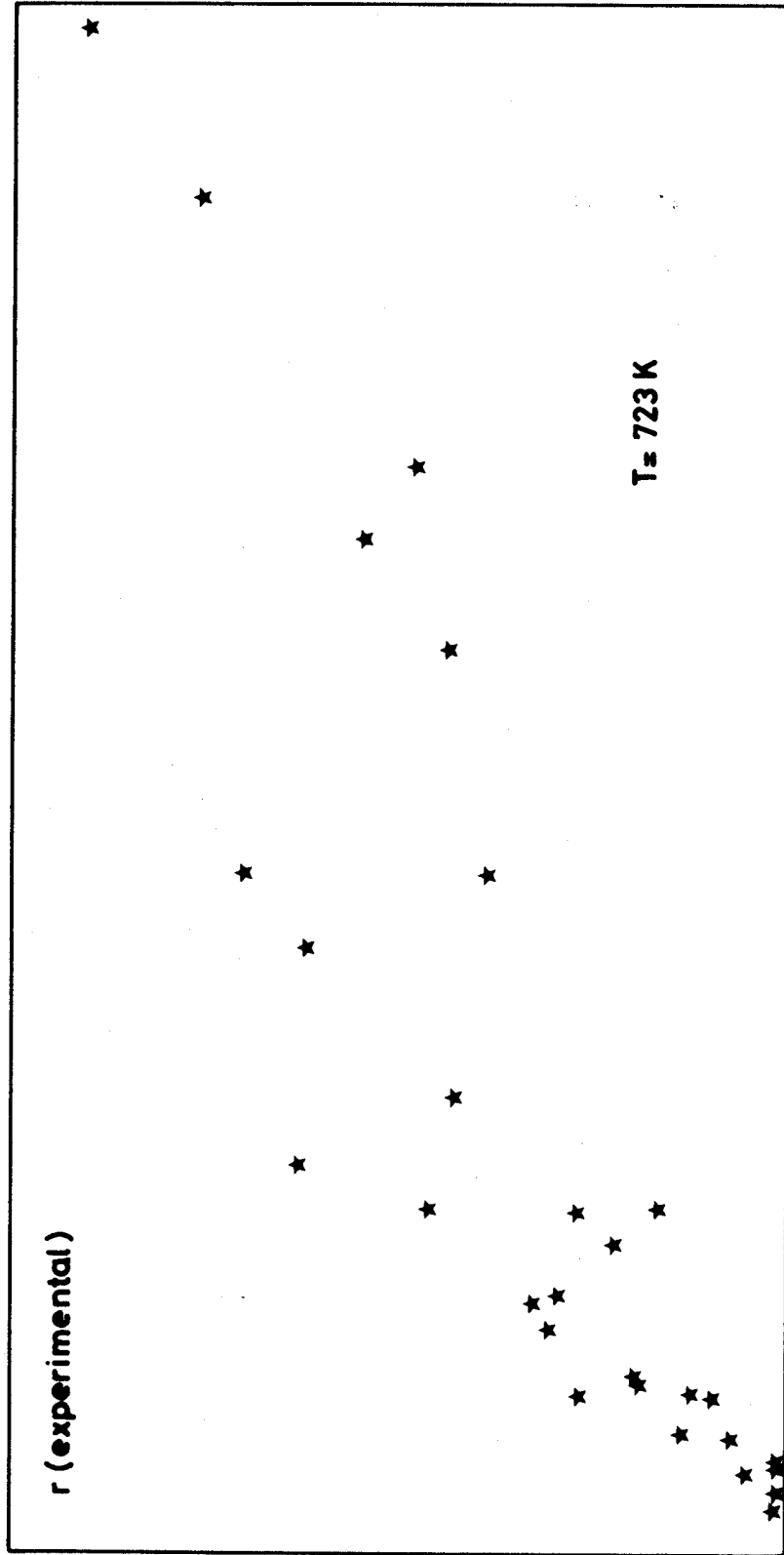


Figura 4.16 - Dependência da velocidade de deposição (ensaios 4001, 4004 e 1003) na actividade de carbono na fase gasosa (193).

dos $50 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ (135) e que a quimisorção dissociativa do hidrogénio tem uma energia de activação de cerca $96 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ (131), que baixa para cerca de $70 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ quando existe carbono na superfície de Ni (131).

CONCLUSÕES

1. Os catalisadores frescos utilizados no presente trabalho têm uma área total, determinada pelo método B.E.T., de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, independentemente de se tratar de níquel puro ou de ligas de níquel-cobre. Contudo, após a deposição, esta área desce para $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e, concomitantemente, o poro médio dos pellets aumenta de 67 para 90 \AA . A distribuição do tamanho de poros, de geometria cilíndrica, é regular apresentando reduzida ou nula microporosidade.
2. As ligas com mais Ni que Cu (percentagens atómicas) apresentam uma só fase, com enriquecimento superficial de Cu em relação á composição nominal. As ligas com mais cobre que níquel apresentam duas fases, uma de Cu e outra de Ni-Cu, em proporções que dependem da composição nominal inicial. Não foram detectados sintomas de crossover.
3. A composição da superfície dos catalisadores de níquel-cobre suportados mantém-se estável durante a reacção de *Boudouard*, numa gama extensa de condições reaccionais, o que indica que não se verifica a inversão da segregação de cobre para a superfície, induzida pela adsorção forte de monóxido de carbono no níquel. Esta estabilidade foi verificada para a reacção de decomposição de metano.
4. O estudo da interacção de misturas gasosas de CO e CO₂ com catalisadores Ni-Cu/SiO₂ em ciclos sucessivos de deposição e gasificação de carbono, permite concluir que o início destes dois processos ocorre sempre sensivelmente para os mesmos valores de actividade de carbono na fase gasosa. Isto significa que estes processos são reversíveis e que, portanto, a fase activa do catalisador é o níquel metálico, dado que o será necessariamente na gasificação.
5. O desvio da energia livre de formação dos filamentos para a situação em que as velocidades de deposição e gasificação se anulam depende da temperatura mas

não da composição da superfície catalítica. Os valores da entropia e da entalpia correspondentes ao equilíbrio são, respectivamente, $\Delta S_c^0 = 43.8 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Delta H_c^0 = 49.6 \text{ KJ mole}^{-1}$.

6. A formação dos filamentos de carbono a partir de CO é controlada inicialmente por partículas de dimensão característica menor que 10 nm, enquanto que a gasificação com dióxido de carbono se inicia pelos filamentos de maior dimensão. Paralelamente à formação dos filamentos observa-se uma estrutura dita encapsulante, espessa e envolvente das partículas e cuja ocorrência depende do gás fornecedor dos átomos de carbono e da temperatura. Esta estrutura, que praticamente não é gasificável, vai-se acumulando ao longo dos sucessivos ciclos de deposição-gasificação necessários à caracterização do equilíbrio termodinâmico da reacção.
7. A cinética da decomposição do monóxido de carbono pode ser adequadamente explicada por um modelo no qual o passo mais lento é a reacção entre duas moléculas de monóxido de carbono adsorvidas.
8. A formação de carbono filamentar em catalisadores monometálicos durante a metanação só se inicia desde que a relação entre as pressões parciais de hidrogénio e monóxido de carbono seja inferior a 0.5 ou a 1, conforme a reacção se dá a temperaturas abaixo ou acima de 673 K. Uma vez iniciado o processo, é possível diminuir o potencial químico da fase gasosa abaixo destes valores sem interrupção do crescimento filamentar. Este efeito não se observa, contudo, no caso dos catalisadores bi-metálicos.
9. A reacção da metanação engloba dois passos reacccionais que são a adsorção dissociativa do monóxido de carbono e a hidrogenação das espécies adsorvidas. A velocidade do primeiro passo cresce quando a pressão parcial de monóxido de

carbono aumenta e a pressão parcial de hidrogénio diminui em contrapartida, o segundo passo é favorecido pelo aumento da concentração de hidrogénio e retardado pelo aumento de concentração do monóxido de carbono. A sensibilidade de formação de CH_4 e da deposição simultânea de carbono à composição da superfície catalítica indica que se tratam de reacções do tipo I e II, respectivamente na classificação de *Ponac*.

10. É possível encontrar uma concentração óptima de cobre para os catalisadores Ni-Cu/SiO₂ que maximiza a produção de metano e minimiza a deposição de carbono. Para os catalisadores estudados no presente trabalho, essa concentração óptima corresponde a 10% (atómico) de cobre.
11. Os resultados experimentais da decomposição de metano em catalisadores Ni-Cu/SiO₂ podem ser adequadamente explicados através de um modelo desenvolvido originalmente por *Grabke* para a mesma reacção em catalisadores de ferro (170). O modelo admite a adsorção dissociativa do metano, a desidrogenação sucessiva das espécies adsorvidas, a desorção associativa do hidrogénio e a dissolução e difusão do carbono adsorvido. O ajuste matemático deste modelo aos resultados experimentais é optimizado quando se considera a desidrogenação de CH₃ (adsorvido) como passo limitante.
12. Na reacção da decomposição do metano catalisada por Ni-Cu/SiO₂ ocorrem, em grande probabilidade, limitações difusionais nos poros, para catalisadores com grandes acumulações de depósito, sendo o regime difusional o definido por *Knudsen*. Não foram detectadas limitações significativas à transferência de calor entre o centro dos grânulos dos catalisadores e os filmes gasosos que os rodeiam, mesmo no caso de reacções de grande exotermicidade, como a decomposição do CO.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Springer-Verlag (1984).
- (2) R.L. Ensell, H.J.F. Stroud, International Gas Research Conference, London (1983).
- (3) K.R. Wild, A. Williams, 100th ATG Conference, Cannes (1983).
- (4) H. S. Davies, J. A. Lacey, B. H. Thompson, 34th Autumn Research Meeting of the Institution of Gas Engineers, London (1968).
- (5) J. A. Lacey, Institution of Gas Engineers (Scottish Section) (1985).
- (6) J. R. Rostrup-Nielsen, P. E. Højlund Nielsen em *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, pg. 259, J. Oudar, H. Wise (Eds.), Dekker (1985).
- (7) J. R. Rostrup-Nielsen em *Fouling Science and Technology*, pg. 351, L. F. Melo, T. R. Bott, C. A. Bernardo (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1988).
- (8) H. Wise, J. McCarty, J. Oudar em *Deactivation and Poisoning of Catalysts*, pg. 1, J. Oudar, H. Wise (Eds.), Dekker (1985).
- (9) J. R. Rostrup-Nielsen, em *Progress in Catalyst Deactivation*, pg. 209, J. L. Figueiredo (Ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- (10) J. L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro em *Catálise Heterogênea*, Fund. Calouste Gulbenkian (1989).
- (11) G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysts - principles and applications*, Clarendon Press, Oxford (1974).
- (12) C. A. Bernardo, Tese de Doutorado, Londres (1977).
- (13) J. J. M. Orfão, Tese de Doutorado, Porto (1987).
- (14) D. L. Trimm em *Carbon and Coal Gasification*, pg. 523, J. L. Figueiredo, J. A. Moulijn (Eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- (15) L. Sousa Lobo em *Fouling Science and Technology*, pg. 333, L. F. Melo, T. R. Bott, C. A. Bernardo (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1988).
- (16) J. R. Rostrup-Nielsen em *Fouling Science and Technology*, pg. 405, L. F. Melo, T. R. Bott, C. A. Bernardo (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1988).
- (17) C. A. Bernardo em *Fouling Science and Technology*, pg. 369, L. F. Melo, T. R. Bott, C. A. Bernardo (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1988).
- (18) J. L. Figueiredo, M.L.G.M. Pinto em *Fouling Science and Technology*, pg. 425, L. F. Melo, T. R. Bott, C. A. Bernardo (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1988).
- (19) J. R. Rostrup-Nielsen em *Catalytic Steam-Reforming*, Springer-Verlag (1984).
- (20) J. R. Rostrup-Nielsen, Methane Conversion Symposium, Univ. of Auckland, New Zealand (1987).
- (21) J. L. Figueiredo, Tese de Doutorado, Londres (1975).

- (22) C. N. Satterfield em *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysts*, MIT Press, Massachusetts (1970).
- (23) C. N. Satterfield em *Heterogeneous Catalysts in Practice*, McGraw-Hill (1980).
- (24) J. M. Thomas, W. J. Thomas em *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysts*, Academic Press, Londres (1967).
- (25) J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **27**, 343 (1972).
- (26) J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **33**, 184 (1974).
- (27) J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **85**, 31 (1984).
- (28) D. C. Gardner, C. H. Bartholomew, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20**, 80 (1981).
- (29) C. A. Bernardo, I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **96**, 517 (1985).
- (30) J. R. Rostrup-Nielsen em *Steam Reforming Catalysts*, Teknisk Forlag A/S, Copenhaga (1975).
- (31) E. R. Gilliland, P. Harriott, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2195 (1954).
- (32) J. G. McCarty, H. Wise, *J. Catal.* **57**, 406 (1979).
- (33) J. G. McCarty, P. Y. Hou, D. Sheridan, H. Wise, *Am. Chem. Soc.- Symp. Ser.* **202**, 253 (1982).
- (34) M. Teresa Tavares, C. A. Bernardo, I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **100**, 545 (1986).
- (35) R. E. Hayes, W. J. Thomas, K. E. Hayes, *J. Catal.* **92**, 312 (1985).
- (36) J. R. Rostrup-Nielsen em *Progress in Catalyst Deactivation*, pg. 127, J. L. Figueiredo (Ed.), Martinus Nijhoff (1982).
- (37) R. T. K. Baker, P. S. Harris em *Chemistry and Physics of Carbon*, pg. 83, Philip L. Walker, Jr., Peter A. Thrower (Eds.), Marcel Dekker (1978).
- (38) L. S. Lobo, D. L. Trimm, J. L. Figueiredo in *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysts, Florida, 1972*, **2**, pg. 1125, J. W. Hightower (Ed.), Amsterdão (1973).
- (39) R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.* **26**, 51 (1972).
- (40) A. Sacco, Jr., P. Thacker, T. N. Chang, A. T. S. Chiang, *J. Catal.* **85**, 224 (1984).
- (41) J. R. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.* **48**, 155 (1977).
- (42) M. P. Manning, R. C. Reid, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **16**, 358 (1977).
- (43) M. P. Manning, J. E. Garmirian, R. C. Reid, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**, 404 (1982).
- (44) P. K. de Bokx, A. J. H. M. Kock, E. Boellaard, W. Klop, J. W. Geus, *J. Catal.* **96**, 454 (1985).

- (45) A. J. H. M. Kock, P. K. de Bokx, E. Boellaard, W. Klop, J. W. Geus, *J. Catal* **96**, 468 (1985).
- (46) E. Boellaard, P. K. de Bokx, A. J. H. M. Kock, J. W. Geus, *J. Catal.* **96**, 481 (1985).
- (47) J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, J. J. Chludzinski, Jr., R. T. K. Baker, *J. Catal.* **110**, 127 (1988).
- (48) J.L. Figueiredo, D. L. Trimm, *J. Catal.* **40**, 154 (1975).
- (49) C.A. Bernardo, M. Teresa Tavares, I. Alstrup, J. R. Rostrup-Nielsen, *Actas do XI Smp. Iberoam. Cat.*, México, 1987, **1**, pg. 195, Publ. Instituto Mexicano del Petróleo, Catálogo Imp. Sic. México (1988).
- (50) I. Alstrup, *J. Catal.* **109**, 241 (1988).
- (51) J. G. Shaw, W. A. Oates, *Metallurgical Transactions* **2**, 2127 (1971).
- (52) M. Escoubes, C. Eyraud, *Mémoires Présentés à la Société Chimique*, 1374 (1966).
- (53) G. G. Tibbetts, *J. Crystal Growth* **66**, 632 (1984).
- (54) G. G. Tibbetts em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 525, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (55) J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 441, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (56) L. Bonnetain, P. Gadelle, M. Audier em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 507, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (57) D. W. Goodman, R. D. Kelley, T. E. Madey, J. M. White, *J. Catal.* **64**, 479 (1980).
- (58) F. C. Schouten, E. Te. Brake, O. L. J. Gijzeman, G. A. Bootsma, *Surface Sci.* **74**, 1 (1978).
- (59) F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman, G. A. Bootsma, *Surface Sci.* **87**, 1 (1979).
- (60) R.T. Yang, J. P. Cheng, *J. Catal.* **115**, 52 (1989).
- (61) R. T. K. Baker em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 405, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (62) A. Sacco, Jr. em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 459, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (63) M. Audier, M. Coulon, *Carbon* **23**, 317 (1985).
- (64) F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* **26**, 425 (1988).
- (65) G. G. Tibbetts em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 73, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).

- (66) P. Gadelle em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 95, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker e K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (67) P. Ehrburger em *Carbon Fibers Filaments and Composites*, pg. 147, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Hüttinger (Eds.), Kluwer Academic Publishers (1990).
- (68) H. Marsh, B. Rand, *Carbon* **9**, 63 (1971).
- (69) P. Bosch, O. Guzmán, J. M. Domínguez, *Actas do XI Simpósio Iberoam. Cat. Guanajuato, México*, pg. 1437, Publ. Instituto Mexicano del Petróleo, Catalogo Imp. Sic. México (1988).
- (70) H. Murayama, T. Maeda, *Letters to Nature* **345**, 791 (1990).
- (71) C.R.F. Lund, R.T. Yang, *Carbon* **27**, 956 (1990).
- (72) S. H. Lee, E. Ruckenstein, *J. Catal.* **107**, 23 (1987).
- (73) A. I. La Cava, C. A. Bernardo, D. L. Trimm, *Carbon* **20**, 219 (1982).
- (74) V. Ponec, *NBS Spec. Publ.* **475**, 71 (1977).
- (75) T. S. Cale, J. T. Richardson, *J. Catal.* **79**, 378 (1983).
- (76) M. Matsuyama, K. Ashida, O. Takayasu, T. Takeuchi, *J. Catal.* **102**, 309 (1986).
- (77) P. E. C. Franken, V. Ponec, *J. Catal.* **42**, 398 (1976).
- (78) W. M. H. Sachtler, R. A. Van Santen, *Applic. of Surf. Sci.* **3**, 121 (1979).
- (79) F. J. Kuffers, V. Ponec, *Surface Sci.* **68**, 294 (1977).
- (80) P. R. Weber, C. E. Rojas, P. J. Dobson, D. Chadwick, *Surface Sci.* **105**, 20 (1981).
- (81) H. H. Brongersma, M. J. Sparnaay, T. M. Buck, *Surface Sci.* **71**, 657 (1978).
- (82) Y. S. Ng, S. B. McLane, Jr., T. T. Tsong, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 154 (1980).
- (83) T. Sakurai, T. Hashizume, A. Jimbo, A. Sakai, S. Hyodo, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 514 (1985).
- (84) T. Sakurai, T. Hashizume, A. Kobayashi, A. Sakai, S. Hyodo, Y. Kuk, H. W. Pickering, *Phys. Rev. B* **34**, 8379 (1986).
- (85) Y. C. Cheng, *Phys. Rev. B* **34**, 7400 (1986).
- (86) L. E. Rehn, H. A. Hoff, N. Q. Lam, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 780 (1986).
- (87) H. H. Brongersma, P. A. J. Ackermans, A. D. van Langeveld, *Phys. Rev. B* **34**, 5974 (1986).
- (88) C. R. Helms, K. Y. Yu, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 276 (1975).
- (89) S. Modak, B. C. Khanra, *Surface Sci.* **199**, 361 (1988).
- (90) S. Modak, B. C. Khanra, *Phys. Rev. B* **34**, 5909 (1986).

- (91) J. A. Dalmon, *J. Catal.* **60**, 325 (1979).
- (92) A. Frennet, G. Lienard, *J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.* **16**, 115 (1968).
- (93) H. Praliaud, G. A. Martin, *J. Catal.* **72**, 394 (1981).
- (94) P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G. A. Martin, J. A. Dalmon, *Appl. Catal.* **19**, 287 (1985).
- (95) F. J. Schepers, J. G. van Senden, E. H. van Broekhoven, V. Ponec, *J. Catal.* **94**, 400 (1985).
- (96) D. H. Selb, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **2**, 1676 (1970).
- (97) D. H. Selb, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **2**, 1694 (1970).
- (98) K. J. Kim, D. W. Lynch, *Phys. Rev. B* **39**, 9882 (1989).
- (99) S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, B. C. Kloet, J. W. Jenkins, *J. Catal.* **37**, 424 (1975).
- (100) E. E. Litvin, A. A. Slinkin, P. P. Arkhipov, M. V. Lyubomilova, V. G. Pimenov, *KNKTA* **28**, 221 (1987).
- (101) F. Chehab, W. Kirstein, F. Thieme, *Surface Sci.* **152/153**, 367 (1985).
- (102) E. M. Silverman, R. J. Madix, D. T. Ling, W. E. Spicer, *Chem. Phys. Letters* **71**, 452 (1980).
- (103) M. V. Mathieu, M. Primet, *Surface Sci.* **58**, 511 (1976).
- (104) J. J. Prinsloo, P. C. Gravelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **78**, 273 (1982).
- (105) J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin, B. Imelik, *Surface Sci.* **50**, 95 (1975).
- (106) Y. Soma-Noto, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **34**, 162 (1974).
- (107) J. A. Dalmon, G. A. Martin, B. Imelik, *Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces, 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, Pt. 2, 261 (1974).
- (108) J. J. Prinsloo, P. C. Gravelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **76**, 2221 (1980).
- (109) K. Y. Yu, D. T. Ling, W. E. Spicer, *J. Catal.* **44**, 373 (1976).
- (110) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60**, 4719 (1974).
- (111) F. P. Netzer, T. E. Madey, *J. Chem. Phys.* **76**, 710 (1982).
- (112) H. Frotzheim, U. Köhler, *Surface Sci.* **188**, 70 (1987).
- (113) J. D. Beckerle, Q. Y. Yang, A. D. Johnson, S. T. Ceyer, *Surface Sci.* **195**, 77 (1988).
- (114) W. Erley, H. Wagner, *Surface Sci.* **74**, 333 (1978).
- (115) A. A. Dost, V. R. Dhanak, S. Buckingham, *J. Catal.* **89**, 159 (1984).
- (116) X. H. Feng, M. R. Yu, S. Yang, G. Meigs, E. Garfunkel, *J. Chem. Phys.* **90**, 7516 (1989).

- (117) W. Hasse, H. L. Günter, M. Henzler, *Surface Sci.* **126**, 479 (1983).
- (118) J. Nakamura, H. Hirano, M. Xie, I. Matsuo, T. Yamada, K. Tanaka, *Surface Sci.* **222**, L 809 (1989).
- (119) M. Shayegan, R. E. Glover III, R. L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 1333 (1986).
- (120) H. H. Madden, J. Küppers, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **58**, 3401 (1973).
- (121) E. G. Keim, F. Labohm, O. L. J. Gijzeman, G. A. Bootsma, J. W. Geus, *Surface Sci.* **112**, 52 (1981).
- (122) C. Astaldi, A. Santoni, F. Della Valle, R. Rosei, *Surface Sci.* **220**, 322 (1989).
- (123) M. P. D'Evelyn, H. P. Steinrück, R. J. Madix, *Surface Sci.* **180**, 47 (1987).
- (124) J. T. Yates, Jr., D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **73**, 5371 (1980).
- (125) J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* **56**, 2736 (1972).
- (126) S. Shen, F. Zaera, D. A. Fischer, J. L. Gland, *J. Chem. Phys.* **89**, 590 (1988).
- (127) J. L. Gland, S. Shen, F. Zaera, D. A. Fischer, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 2426 (1988).
- (128) H. C. Peebles, D. E. Peebles, J. M. White, *Surface Sci.* **125**, L87 (1983).
- (129) K. Klier, A. C. Zettlemoyer, H. Leidheiser, Jr., *J. Chem. Phys.* **52**, 589 (1970).
- (130) T. N. Taylor, P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 26 (1973).
- (131) J. Bauhofer, M. Hock, J. Küppers, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **44**, 55 (1987).
- (132) L. J. Whitman, W. Ho, *J. Chem. Phys.* **83**, 4808 (1985).
- (133) H. Lindner, D. Rupprecht, L. Hammer, K. Müller, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **44**, 141 (1987).
- (134) I. Chorkendorff, I. Alstrup, S. Ullmann, *Surface Sci.* **227**, 291 (1990).
- (135) I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, 2nd Nordic Symposium on Catalysis, Copenhagen (1989).
- (136) K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, *Surface Sci.* **166**, 539 (1986).
- (137) J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.* **90**, 7461 (1989).
- (138) J. K. Nørskov, P. Stoltze, *Surface Sci.* **189/190**, 91 (1987).
- (139) M. Eitzenberg, J. M. Blakely, *J. Chem. Phys.* **71**, 3467 (1979).
- (140) C.A. Bernardo, L.S. Lobo, *J. Catal.* **37**, 267 (1975).
- (141) C.A. Bernardo, D.L. Trimm, *Actas do V Simp. Iberoam. de Catal.*, Lisboa, 1976, **2**, 369 (1976).
- (142) J.L. Figueiredo, D.L. Trimm, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **28**, 611 (1978).

- (143) K.L. Yang, R.T. Yang, *Carbon* **24**, 687 (1986).
- (144) P.B. Tøttrup, *J. Catal.* **42**, 29 (1976).
- (145) N. Sakai, T. Chida, T. Tadaki, J. Shimozaka, *J. Chem. Eng. Japan* **18**, 199 (1985).
- (146) R. Rosel, F. Ciccacci, R. Memeo, C. Mariani, L.S. Caputi, L. Papagno, *J. Catal.* **83**, 19 (1983).
- (147) J.M. Calo, M.T. Perkins, *Carbon* **25**, 395 (1987).
- (148) E.G.M. Kuipers, A.J.H.M. Kock, M.W.C.M.A. Nieuwesteeg, J.W. Geus, *J. Catal.* **95**, 13 (1985).
- (149) D.G. Blackmond, E.I. Ko, *J. Catal.* **94**, 343 (1985).
- (150) M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* **21**, 93 (1983).
- (151) M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* **21**, 99 (1983).
- (152) M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* **21**, 105 (1983).
- (153) J.C.M. Harberts, A.F. Bourgonje, J.J. Stephan, V. Ponec, *J. Catal.* **47**, 92 (1977).
- (154) Y. Nishiyama, Y. Tamai, *J. Catal.* **33**, 98 (1974).
- (155) V. Ponec, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, Suppl. 2, 1 (1977).
- (156) N.T. Andersen, F. Topsøe, I. Alstrup, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **104**, 454 (1987).
- (157) I. Alstrup, N.T. Andersen, *J. Catal.* **104**, 466 (1987).
- (158) G.A. Martin, *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **30**, 519 (1988).
- (159) W.A.A. van Barneveld, V. Ponec, *J. Catal.* **51**, 426 (1978).
- (160) T.S. Cale, J.T. Richardson, *J. Catal.* **94**, 289 (1985).
- (161) H.J. Zeiger, B. Wasserman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Surface Sci.* **124**, 583 (1983).
- (162) B.C. Khanra, S. Modak, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 390 (1988).
- (163) Y. Nishiyama, Y. Tamai, *Carbon* **14**, 13 (1976).
- (164) C.A. Bernardo, D.L. Trimm, *Carbon* **17**, 115 (1979).
- (165) M. Audier, M. Coulon, L. Bonnetain, *Carbon* **17**, 391 (1979).
- (166) M. Teresa Tavares, C.A. Bernardo, J.L. Figueiredo, *FUEL* **65**, 1392 (1986).
- (167) J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, J.J.M. Orfão in *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*, pg. 269, J.L. Figueiredo, J.A. Moulijn (Eds.), Martinus Nijhoff (1986).

- (168) D.L. Trimm em *Carbon and Coal Gasification: science and technology*, pg. 543, J.L.Figueiredo, J.A. Moulijn (Eds.), Martinus Nijhoff (1986).
- (169) P. Münster, H.J. Grabke, *J. Catal.* **72**, 279 (1981).
- (170) H.J. Grabke, E. Martin, *Arch. Eisenhüttenwes* **44**, 837 (1972).
- (171) M. Araki, V. Ponec, *J. Catal.* **44**, 439 (1976).
- (172) W.A. Goddard, III, S.P. Walch, A.K. Rappé, T.H. Upton, C.F. Mellus, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 416 (1977).
- (173) L.J.M. Luyten, M. v. Eck, J.v. Grondelle, J.H.C. v. Hooff, *J. Phys. Chem.* **82**, 2000 (1978).
- (174) D.W. Goodman, R.D. Kelley, T.E. Madey, J.T. Yates, Jr. *J. Catal.* **63**, 226 (1980).
- (175) J.A. Dalmon, G.A. Martin, *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*, Tokyo, 1980, T. Selyyama, K., Tanabe (Eds.), pg. 402, Elsevier, New York (1981).
- (176) D.G. Gardner, C. H. Bartholomew, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**, 229 (1981).
- (177) P.K. Bajpai, N.N. Bakhshi, L. Dan-Chu, J.F., Mathews, *Canad. J. Chem. Eng.* **60**, 613 (1982).
- (178) L.E. McCandlish, *J. Catal.* **83**, 362 (1983).
- (179) J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* **84**, 45 (1983).
- (180) A.D. van Langeveld, V. Ponec, *J. Catal.* **83**, 248 (1983).
- (181) F.J.C.M. Toolenaar, V. Ponec, *J. Catal.* **83**, 251 (1983).
- (182) A. Palazov, Ch. Bonev, G. Kadinov, D. Shopov, *J. Catal.* **83**, 253 (1983).
- (183) C. Mirodatos, J.A. Dalmon, G.A. Martin em *Catalysis on the Energy Scene*, S. Kahaguine, A. Mahay (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., Amesterdão (1984).
- (184) X. Zhang, *J. Catal.* **96**, 299 (1985).
- (185) J.B. Powell, S.H. Langer, *J. Catal.* **94**, 566 (1985).
- (186) J.R. Rostrup-Nielsen em *Heterogeneous Catalysts for Carbon Monoxide Conversion*, Niewport, Belgium (1988), em publicação.
- (187) S.Z. Ozdogan, P.D. Gochis, J.L. Falconer, *J. Catal.* **83**, 257 (1983).
- (188) I.J. Kitchener, N.D. Parkyns, S.B.J. Scott, *Anal. Proceedings* **22**, 237 (1985).
- (189) S.E. Islakpere, I.J. Kitchener, C. Komodromos, C.W. Lam, N.D. Parkyns em *Proceedings of the International Gas Conference 1983*, pg. 482, L.H. Hirsch (Ed.) Gov. Inst. Inc. Rockville, USA (1983).
- (190) M.I. Vass, C.R. Contescu, *Rev. Rom. Chim.* **25**, 55 (1980).
- (191) Z. Maskos, J.H.C. van Hoff, *J. Catal.* **66**, 73 (1980).

- (192) J.A. Dalmon, comunicação particular.
- (193) M.T. Tavares, I. Alstrup, em preparação.
- (194) J. Abrahamson, *Carbon* **11**, 337 (1973).
- (195) M. Teresa Tavares, C.A. Bernardo, *Actas do XII Simpósio Iberoam. Cat.* Rio de Janeiro, Brasil, 1990, **1**, 635, Instituto Brasileiro do Petróleo (Ed.), Rio de Janeiro (1990).
- (196) M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou em *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press (1984).
- (197) R.P.H. Gasser em *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford Science Publications (1985).
- (198) F. Delannay, B. Delmon em *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Francis Delannay (Ed.), Marcel Dekker (1984).
- (199) S. Yang, M. Yu, G. Meigs, X.H. Feng, E. Garfunkel, *Surface Sci.* **205**, L 777 (1988).
- (200) M. Teresa Tavares em *Deposição e Gasificação de Carbono em Catalisadores Bi-Metálicos*, publ. int. Universidade do Minho (1986).
- (201) H.P. Bonzel, H.J. Krebs, *Surface Sci.* **91**, 499 (1980).

A N E X O A

A.1 QUIMISORÇÃO DE HIDROGÉNIO

As Figuras A.1 a A.5 apresentam as curvas de hidrogénio total e hidrogénio fracamente adsorvido para diferentes amostras.

A.2 ADSORÇÃO FÍSICA DE AZOTO

As Figuras A.6 a A.9 apresentam os gráficos B.E.T., $\frac{1}{W [(P_0/P) - 1]}$ versus P/P_0 , para diferentes amostras.

As Figuras A.10 a A.13 apresentam as isotérmicas de adsorção e de desorção para as diferentes amostras; o volume de N_2 é expresso em $cm^3 \cdot g^{-1}$.

As Figuras A.14 a A.23 representam as funções de distribuição da superfície total (D_s) e do volume total (D_v) em função do raio do poro, obtidas da isotérmica de desorção, para diferentes amostras.

As Figuras A.24 a A.27 são referentes ao método *t* de *de Boer* e apresentam o volume de gás adsorvido, V ($cm^3 \cdot g^{-1}$), em função da espessura estatística, t , do filme adsorvido, referentes a quatro amostras distintas.

Na página 261 é apresentada a base de cálculo da função de distribuição dos tamanho de poros.

Adsorption

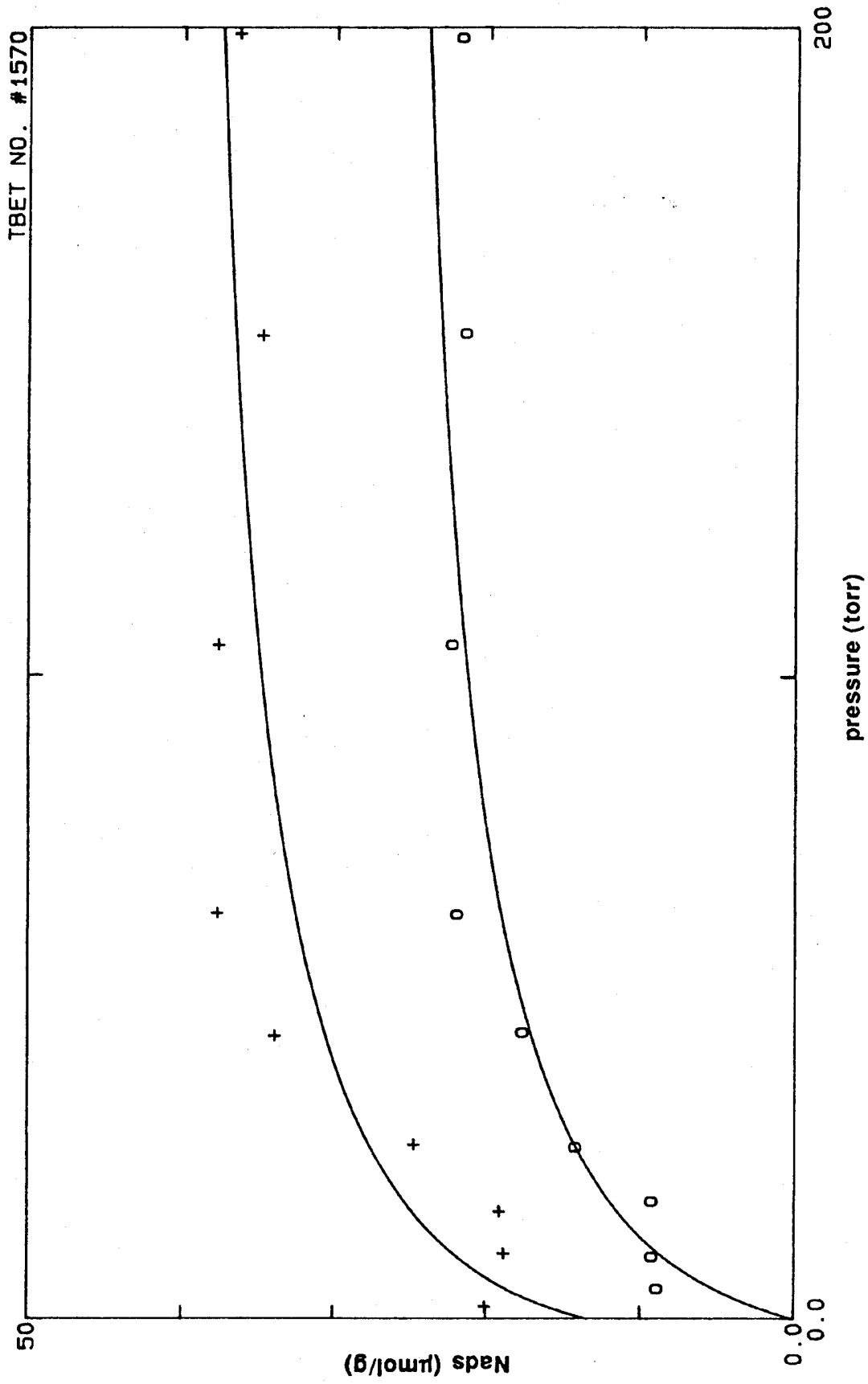


Figura A.1 - Amostra 5:6, 100% Ni, deposição em Boudouard.

Adsorption

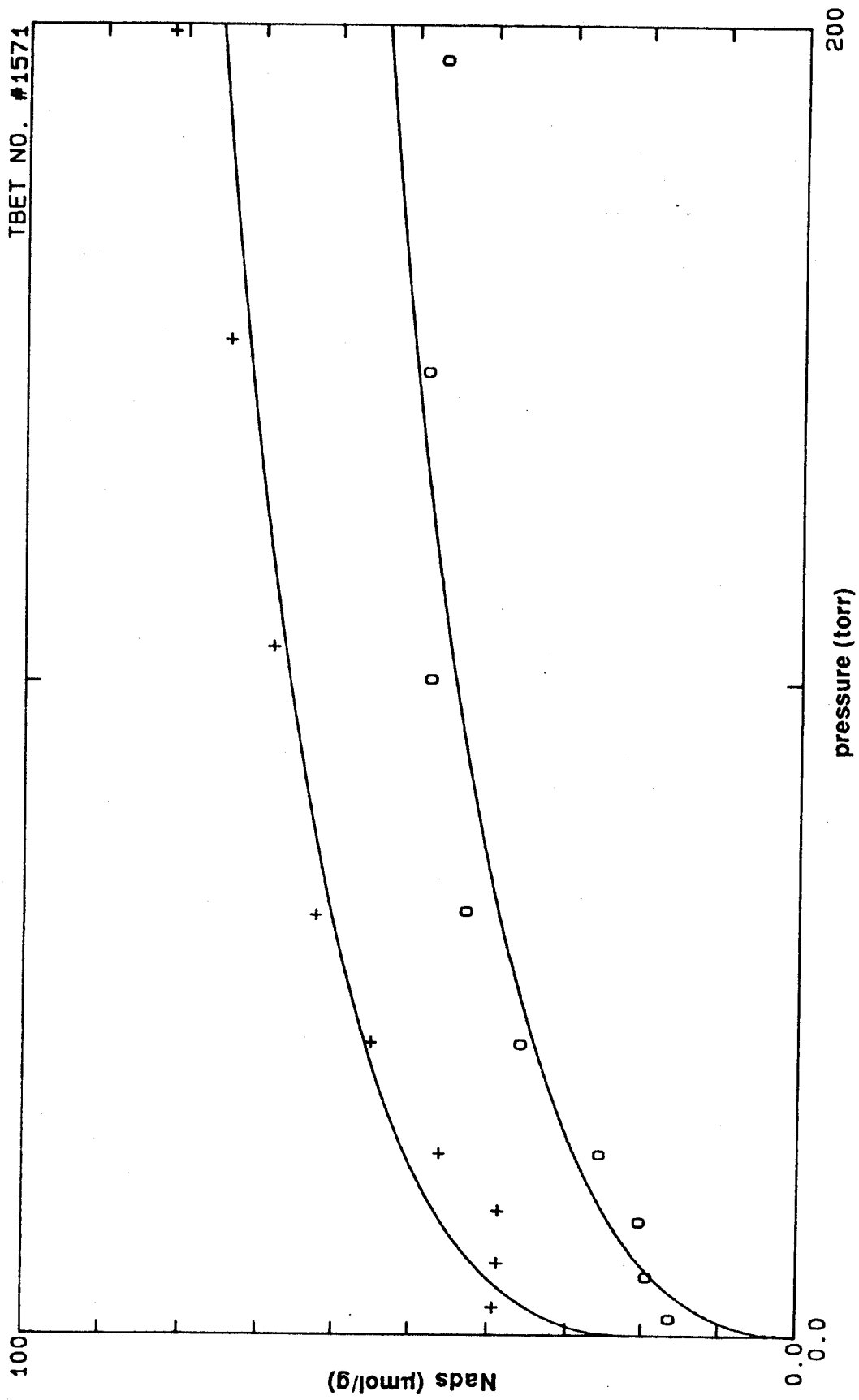


Figura A.2 - Amostra 6:1, 100% Ni, deposição em metanação.

Adsorption

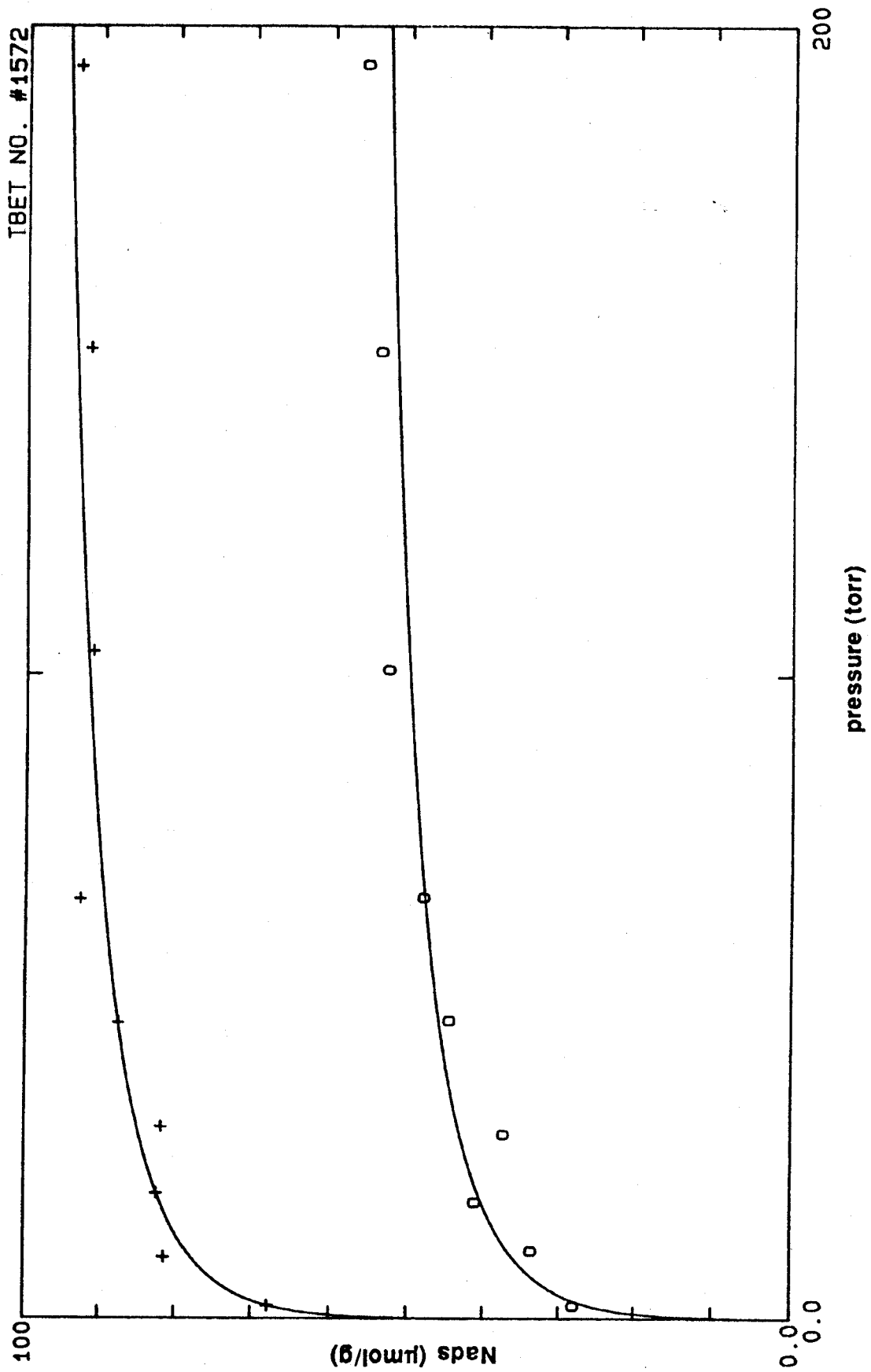


Figura A.3 - Amostra 4:10, 100% Ni, deposição em Boudouard.

Adsorption

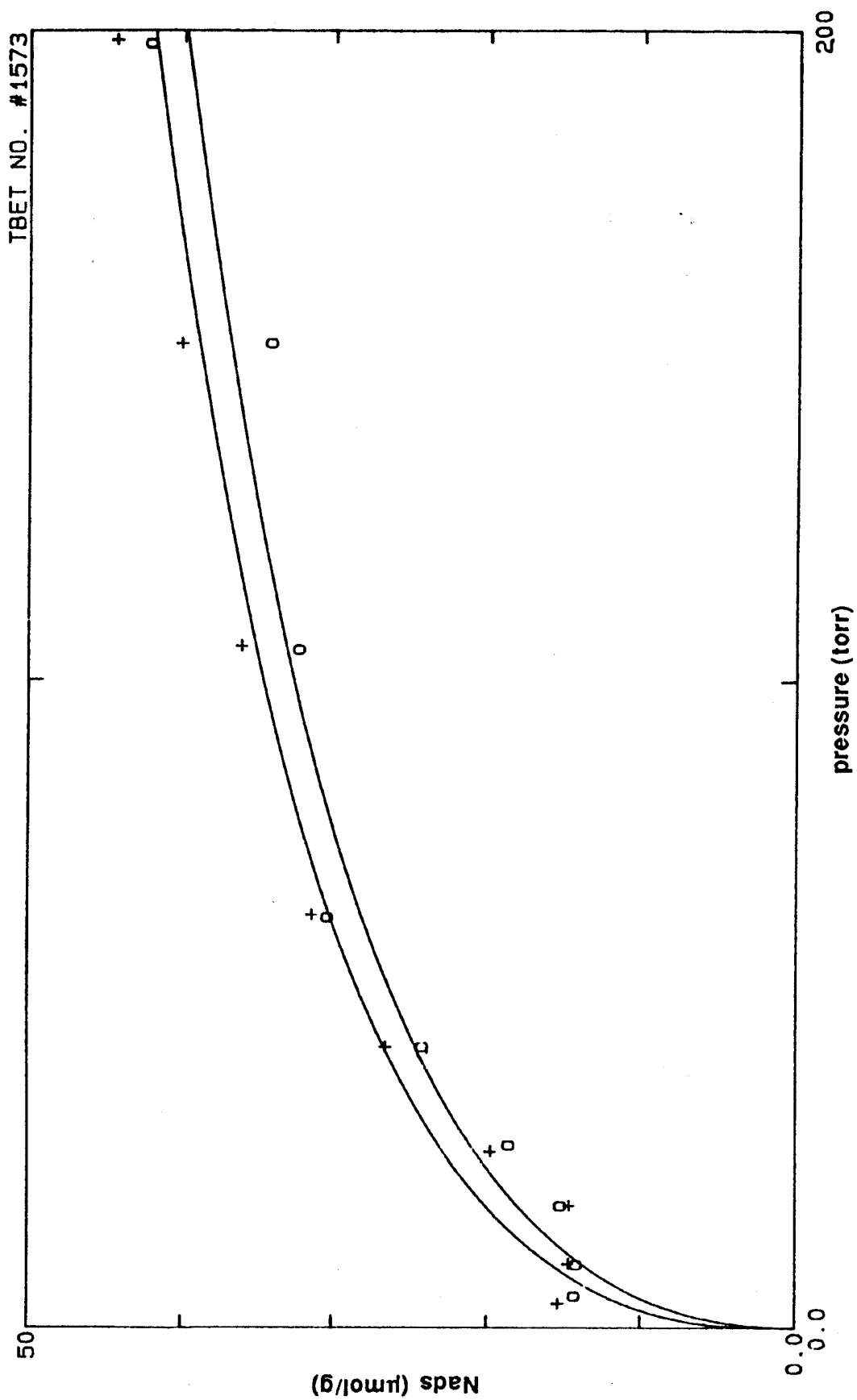


Figura A.4 - Amostra 4:13, 10% Cu - 90% Ni, ciclado em Boudouard.

Adsorption

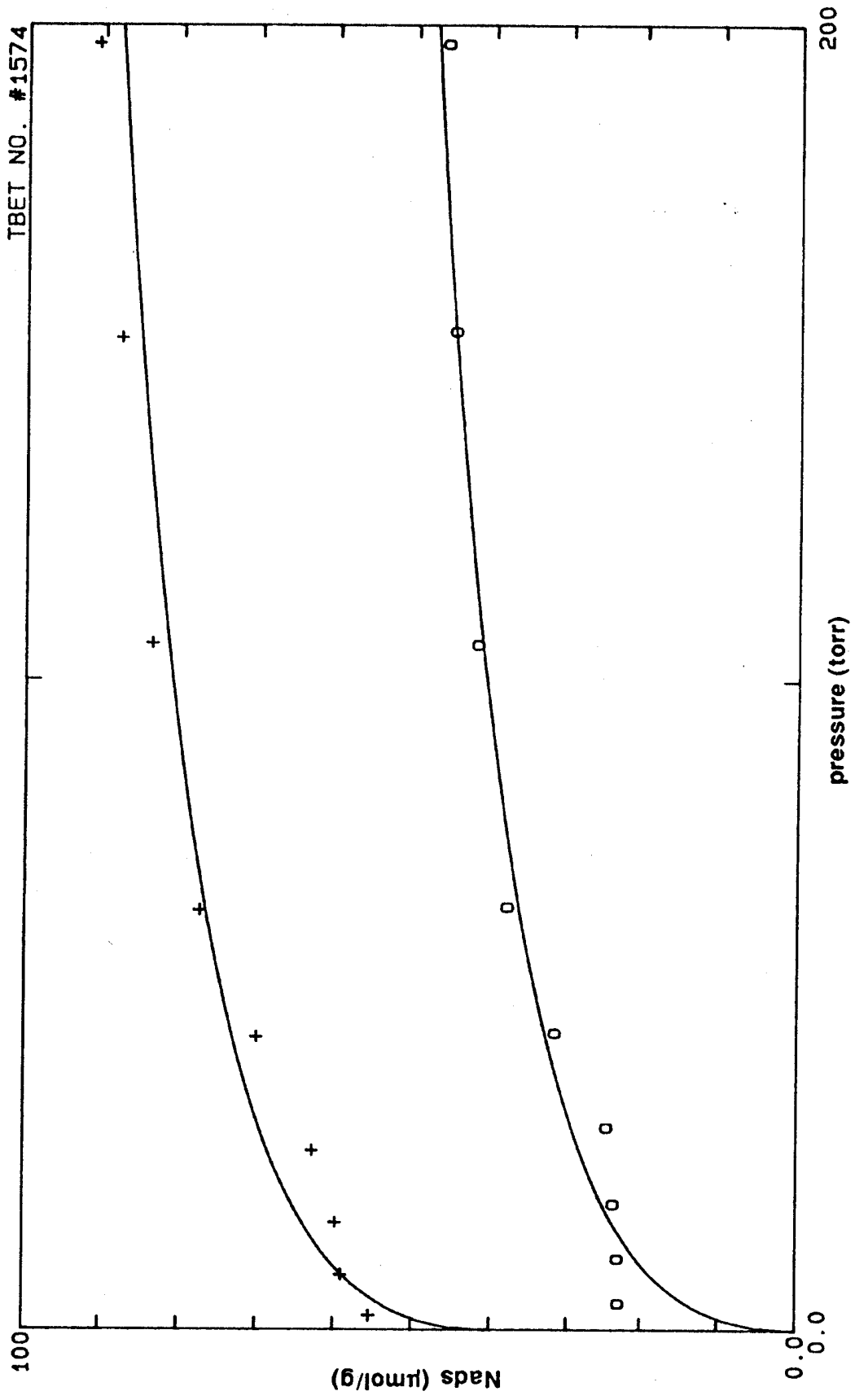


Figura A.5 - Amostra 4:16, 1% Cu - 99% Ni, ciclado em Boudouard.



HALDOOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.7085E+01

BET

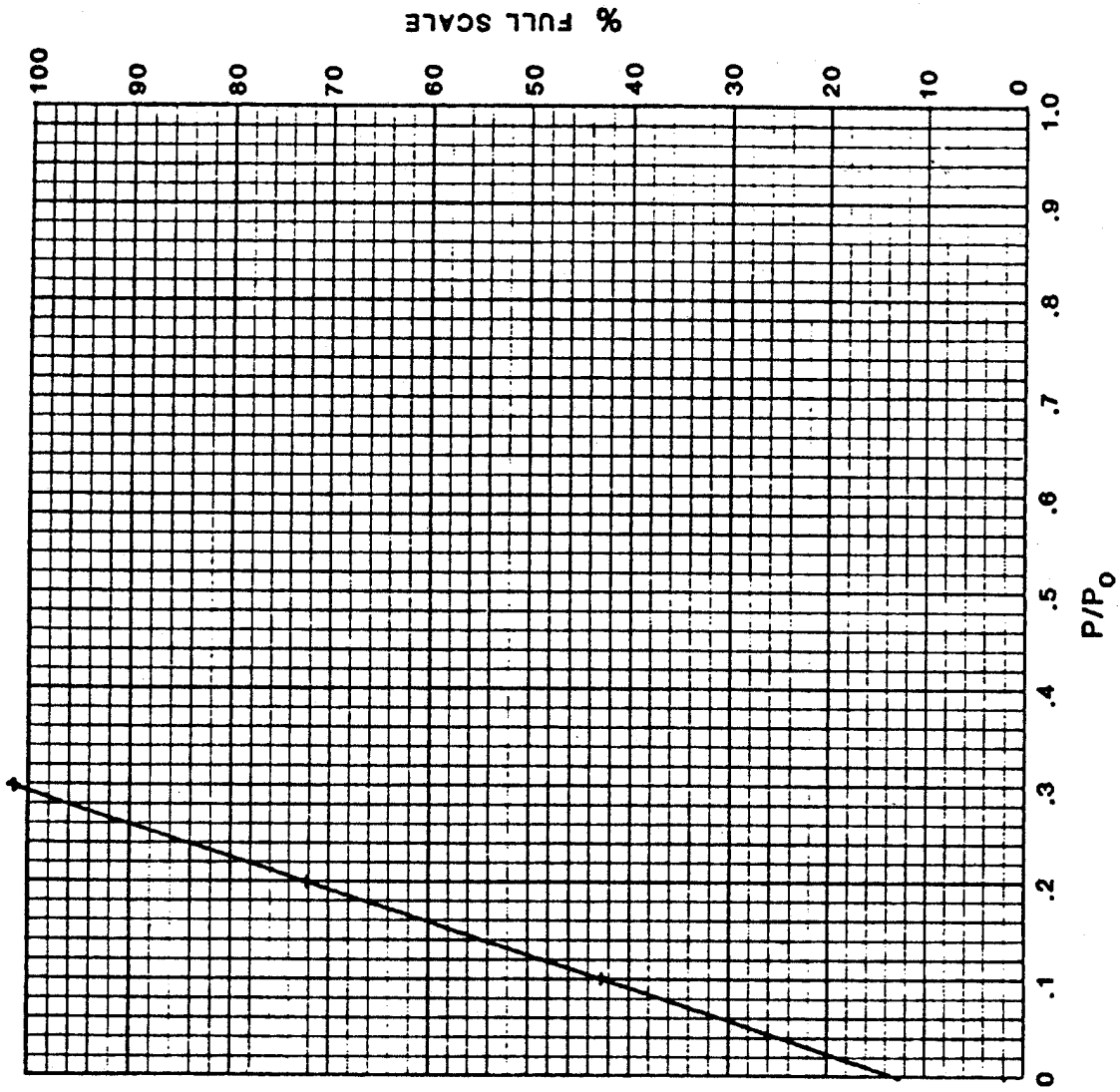
SAMPLE I.D.

5:8.

SAMPLE WEIGHT

.0277 g

COMMENTS



RE-ORDER NO 80015 (A6-100)

Figura A.6 - B.E.T. para amostra 5:6, 100% Ni, depositado em Boudouard.



HALDOOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.7864E+01

BET

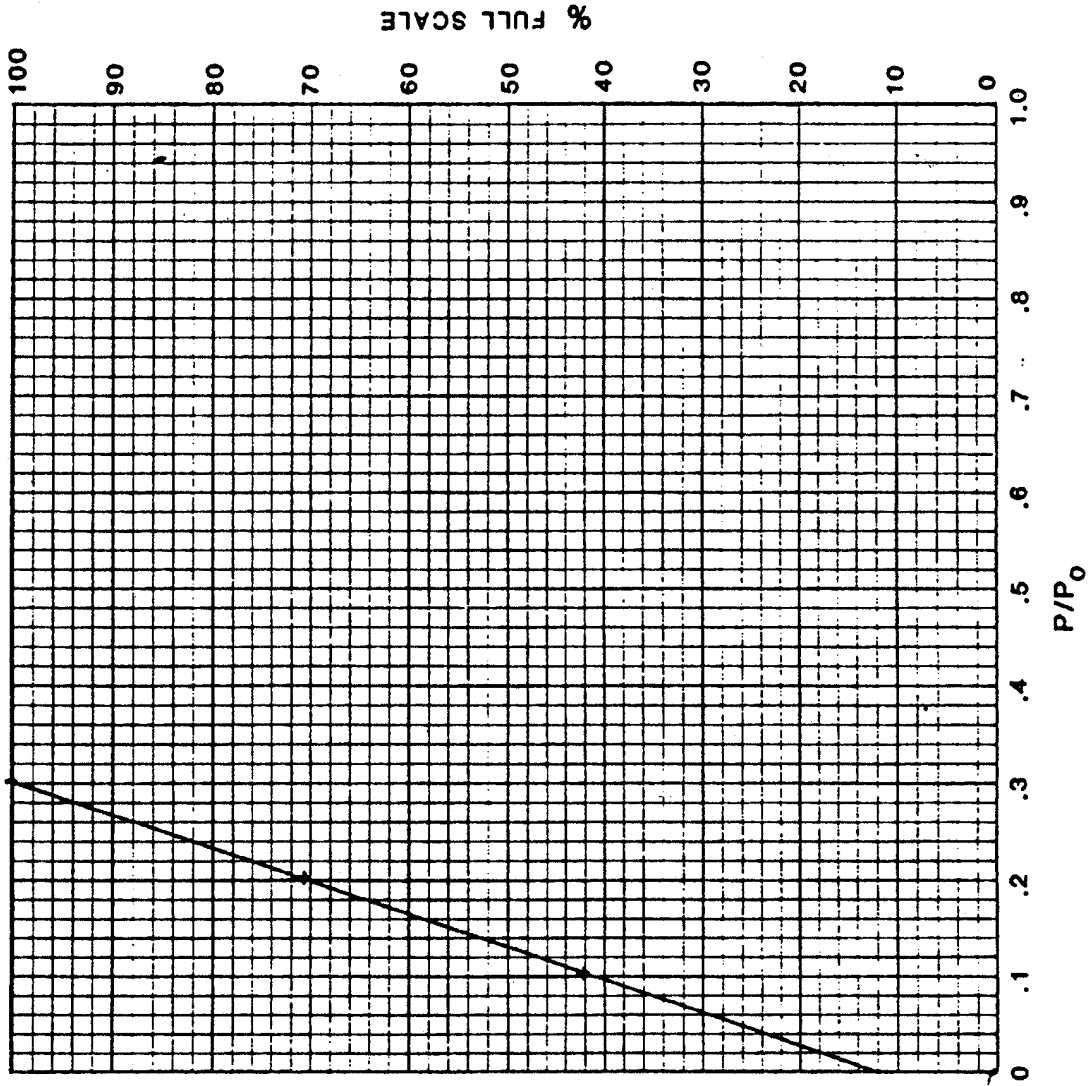
SAMPLE I.D.

5:1.

SAMPLE WEIGHT

.0171 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80015 (AG-100)

Figura A.7 - B.E.T. para amostra 6:1, 100% Ni, depositado em metanação.

.7273E+01

BET

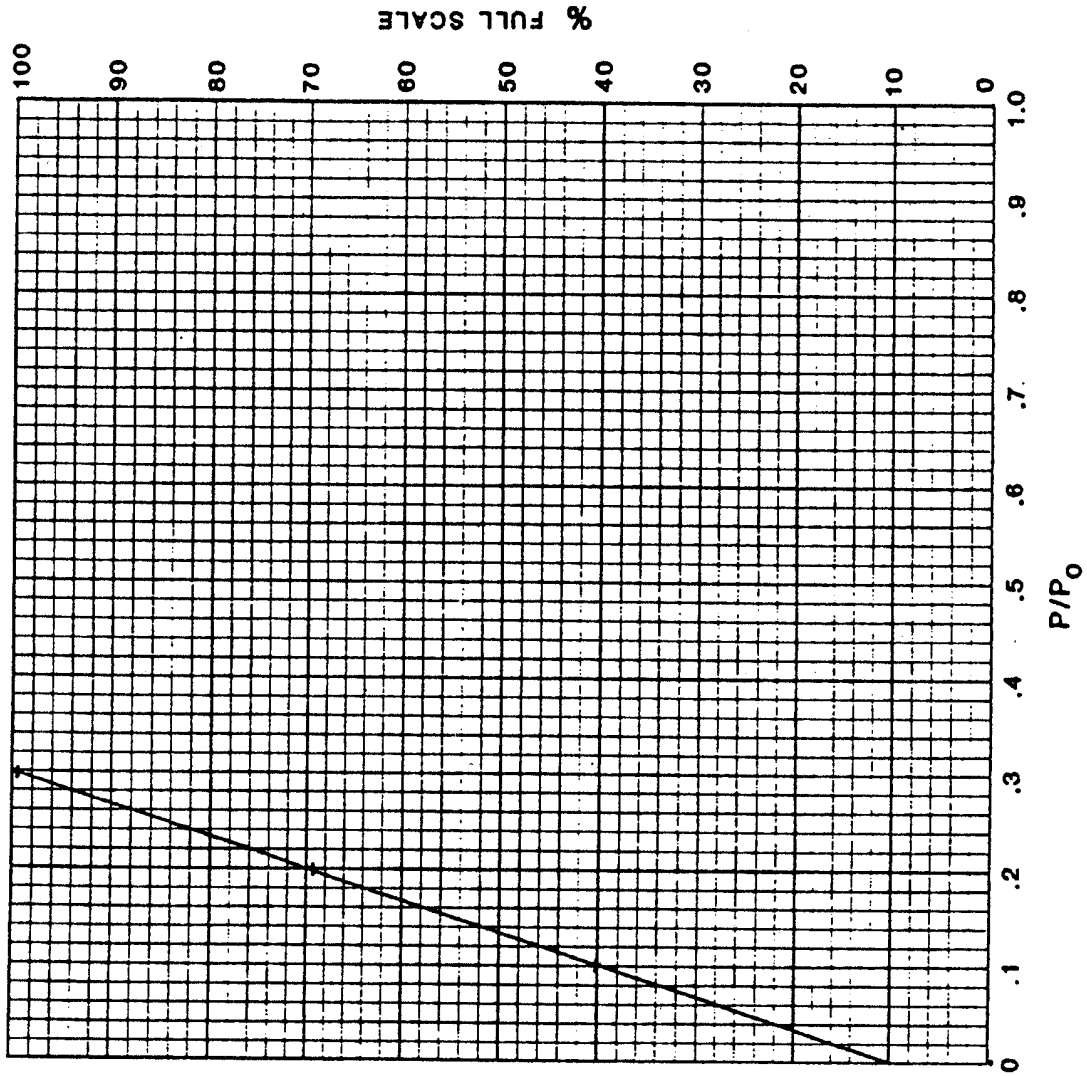
SAMPLE I.D.

4:10.

SAMPLE WEIGHT

.0327 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80015 (A6-100)

Figura A.8 - B.E.T. para amostra 4:10, 100% Ni, ciclado em Boudouard.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.7490E+01

BET

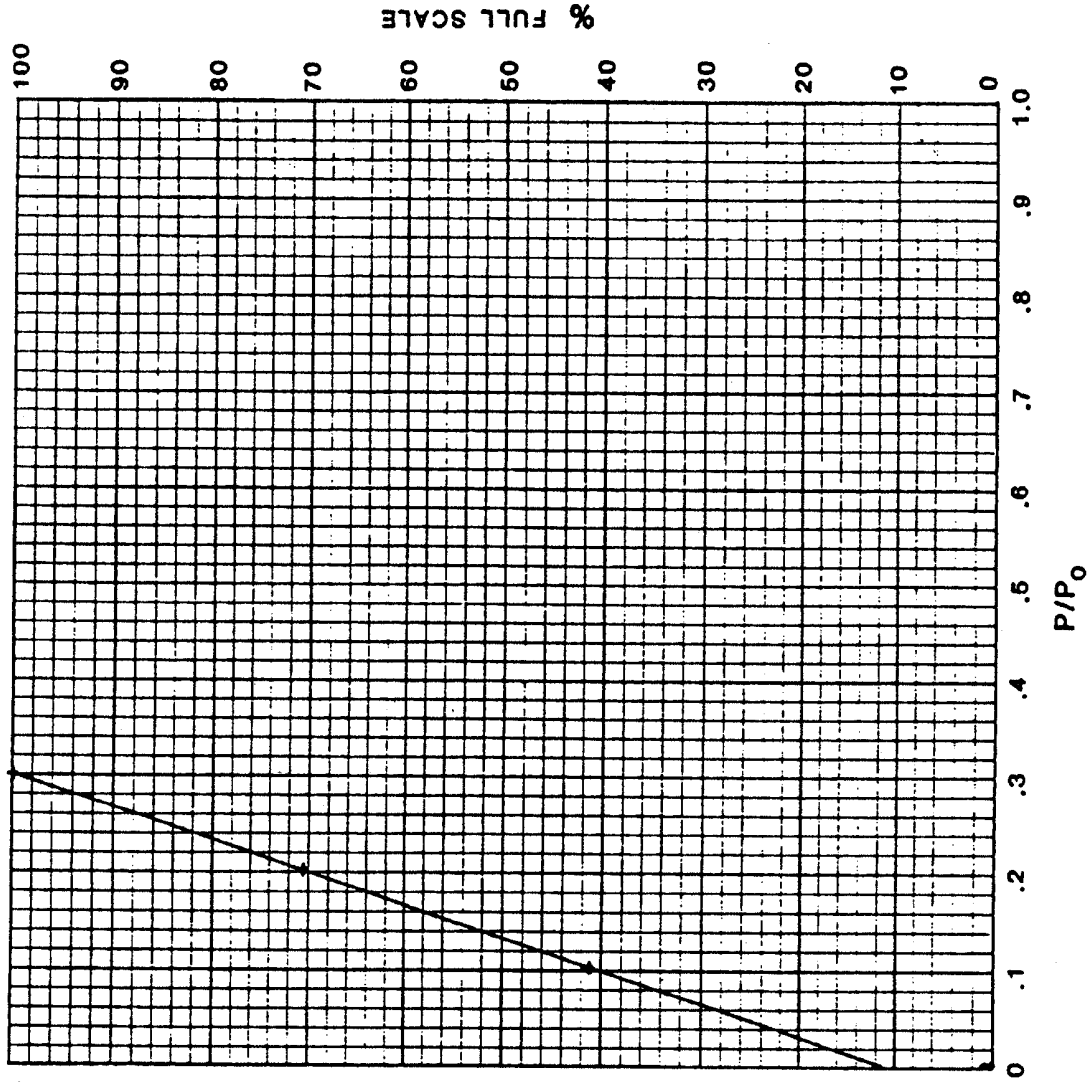
SAMPLE I.D.

4:13.

SAMPLE WEIGHT

.0352 g

COMMENTS



RE-ORDER NO 80015 (A8-100)

Figura A.9 - B.E.T. para amostra 4:13, 10% Cu - 90% Ni, ciclada em Roudouard.

.4938E+03

V vs P/P₀

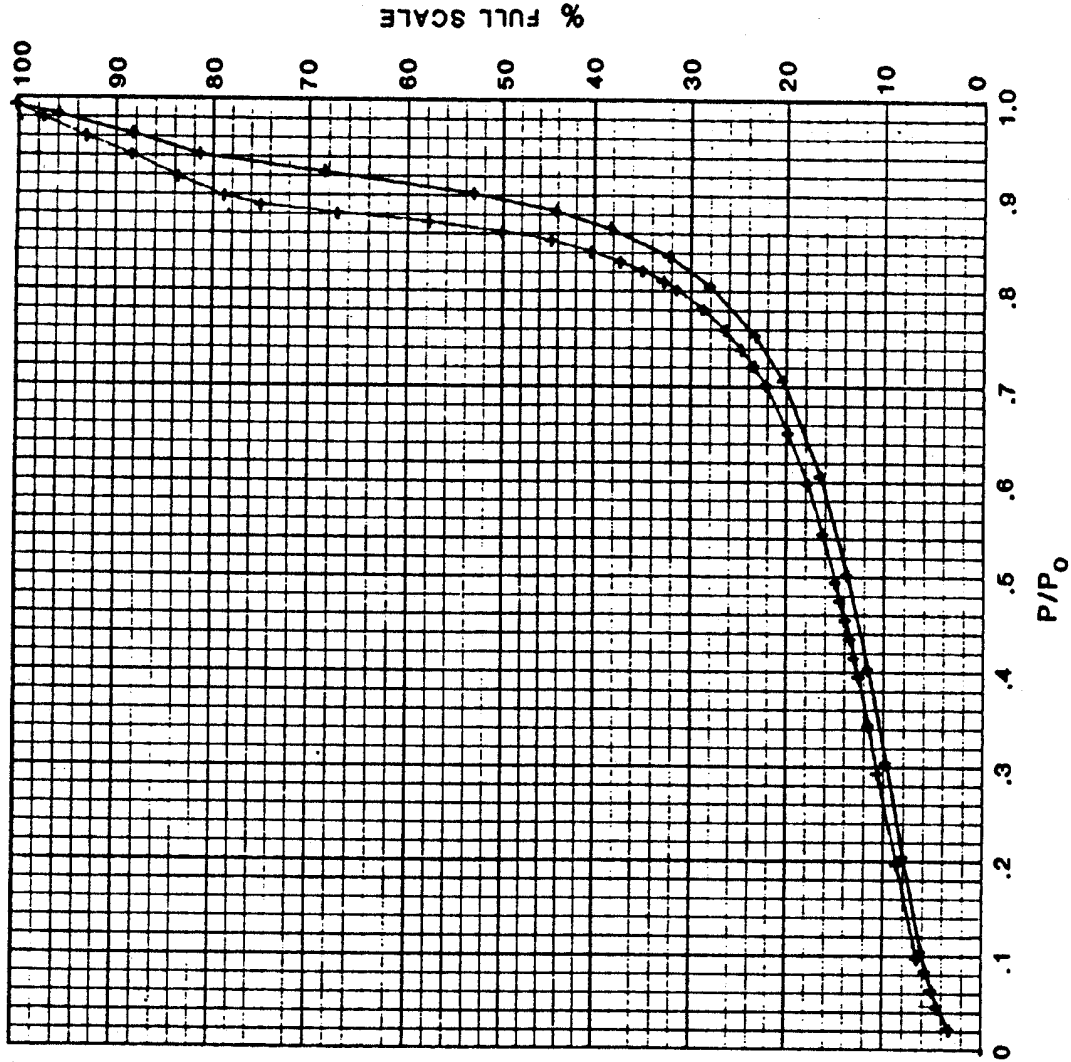
SAMPLE I.D.

5:6.

SAMPLE WEIGHT

.0277 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80015 (A6-100)

Figura A.10 - Isotérmicas de adsorção-desorção, amostra 5:6, 100% Ni, depositado em Roudouard.



MALDOOR TOPSOE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.4988E+03

V vs P/P₀

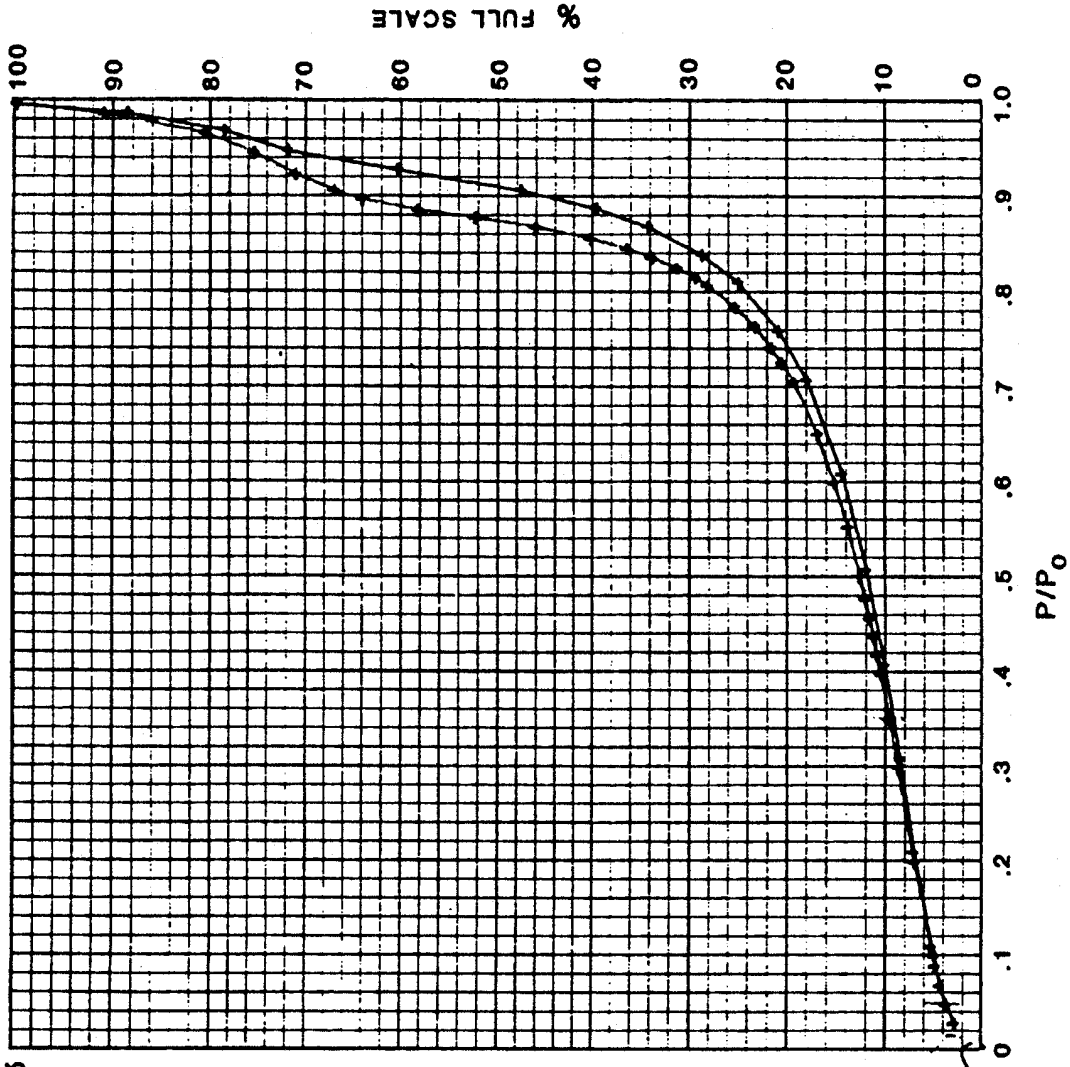
SAMPLE I.D.

6:1.

SAMPLE WEIGHT

.0171 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80015 (A6-100)

Figura A.11 - Isotérmicas de adsorção-desorção, amostra 6:1, 100% Ni, depositado em metanação.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.4335E+03

V vs P/P₀

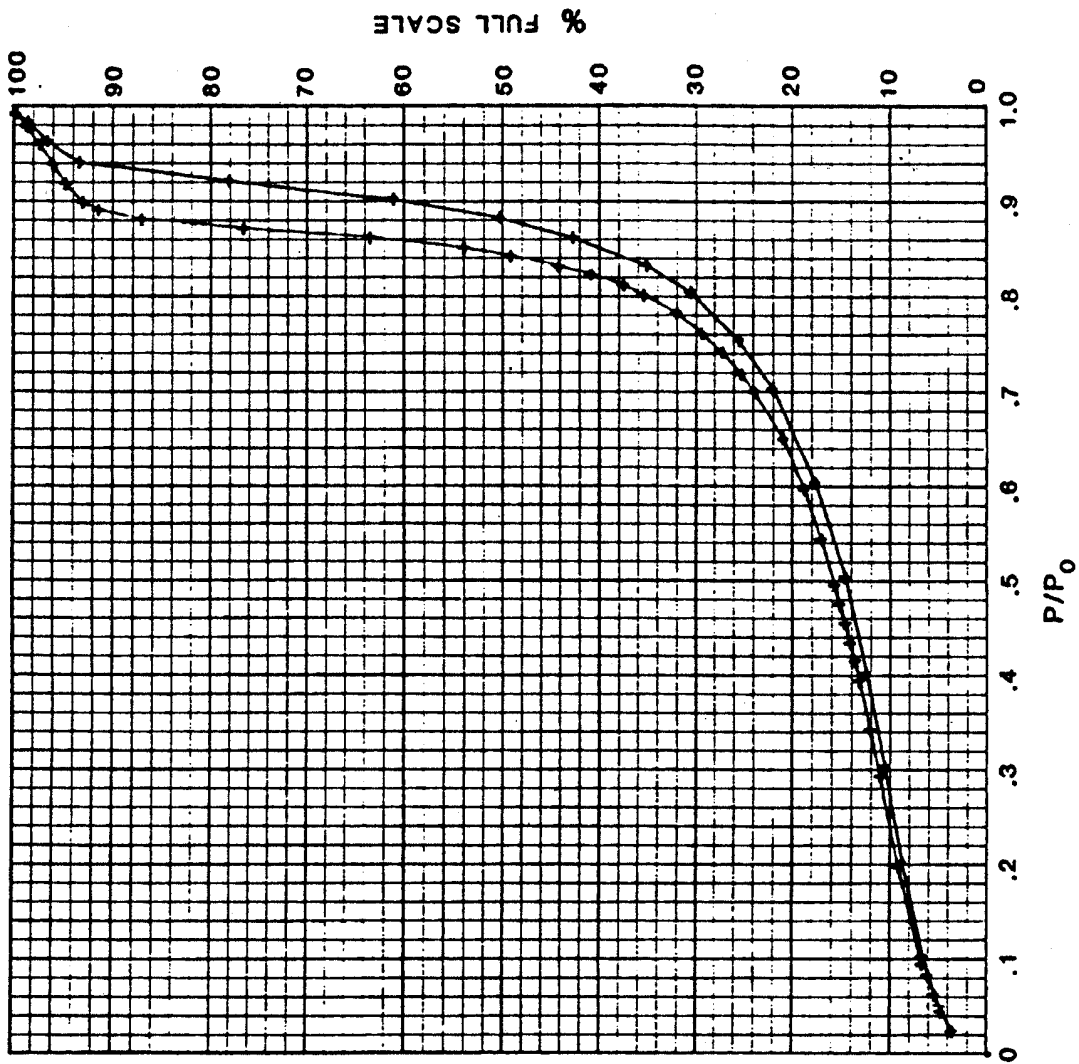
SAMPLE I.D.

4:10.

SAMPLE WEIGHT

.0327 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80015 (AG-100)

Figura A.12 - Isotérmicas de adsorção-desorção, amostra 4:10, 100% Ni, ciclado em Boudouard.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.4074E+03

V vs P/P₀

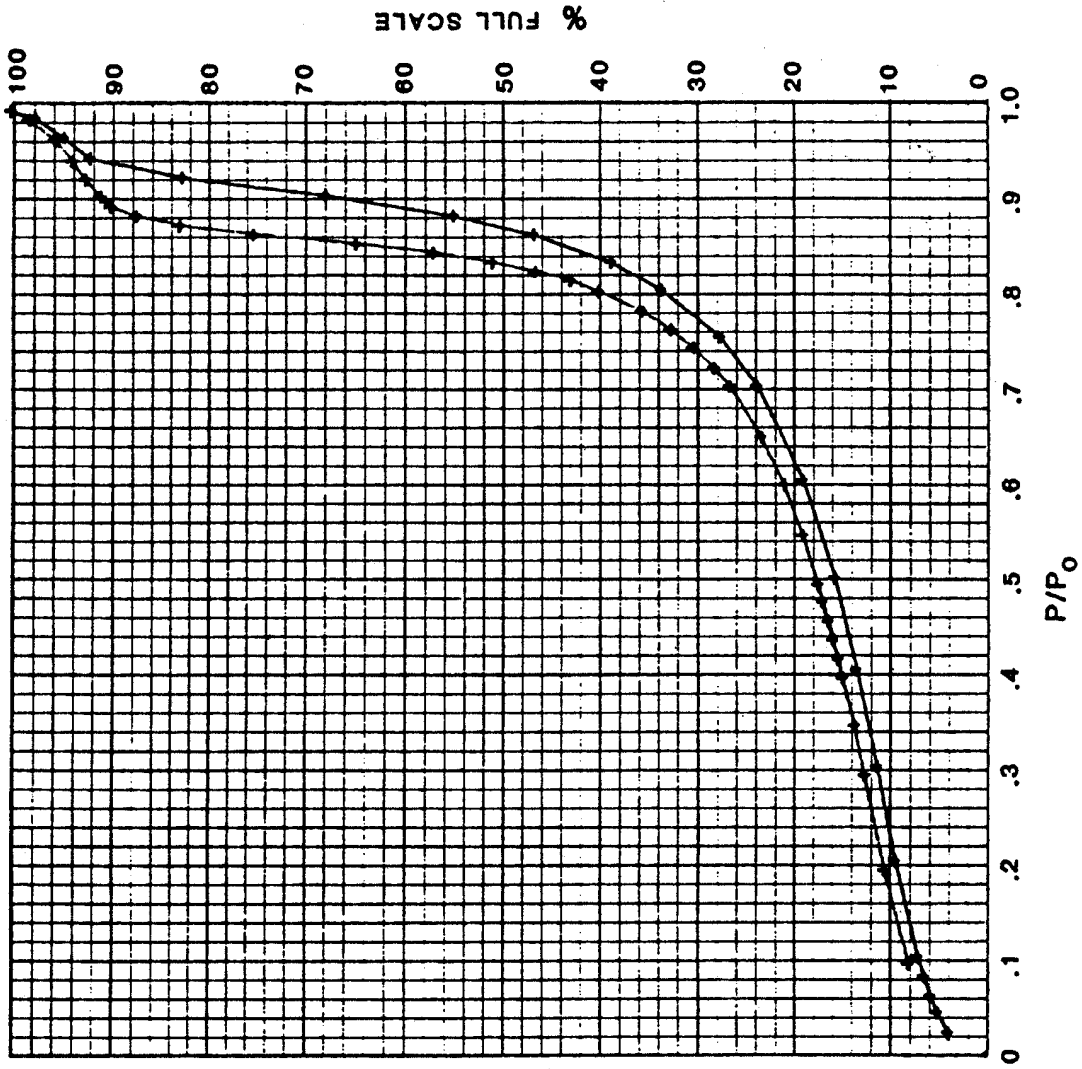
SAMPLE I.D.

4:13.

SAMPLE WEIGHT

.0352 g

COMMENTS



RE-ORDER NO 80015 (A6-100)

Figura A.13 - Isotérmicas de adsorção-desorção, amostra 4:13, 10% Cu - 90% Ni, ciclado em Boudouard.

.8474E+03
 (10.92%)

D_e (LOG τ) - D

SAMPLE I.D.

10% Cu. Red. TERESA.

SAMPLE WEIGHT

.2002 g

COMMENTS

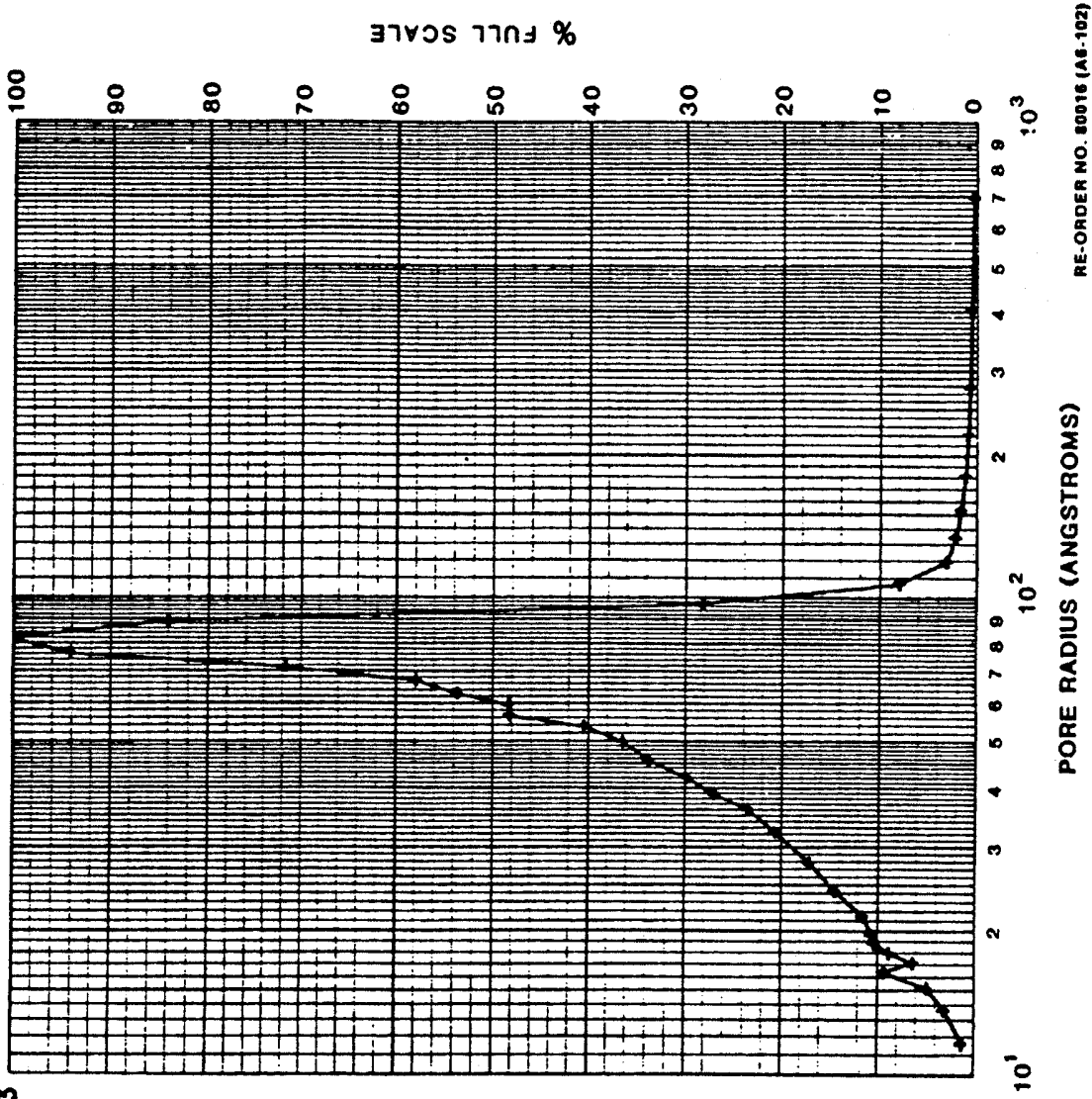


Figura A.14 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 0:1, 10% Cu - 90% Ni, não reagido.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.3571E+01
(14.35%)

Δv (LDG r) - D

SAMPLE I.D.

10% Cu.Red. TERESA.

SAMPLE WEIGHT

.2002 g

COMMENTS

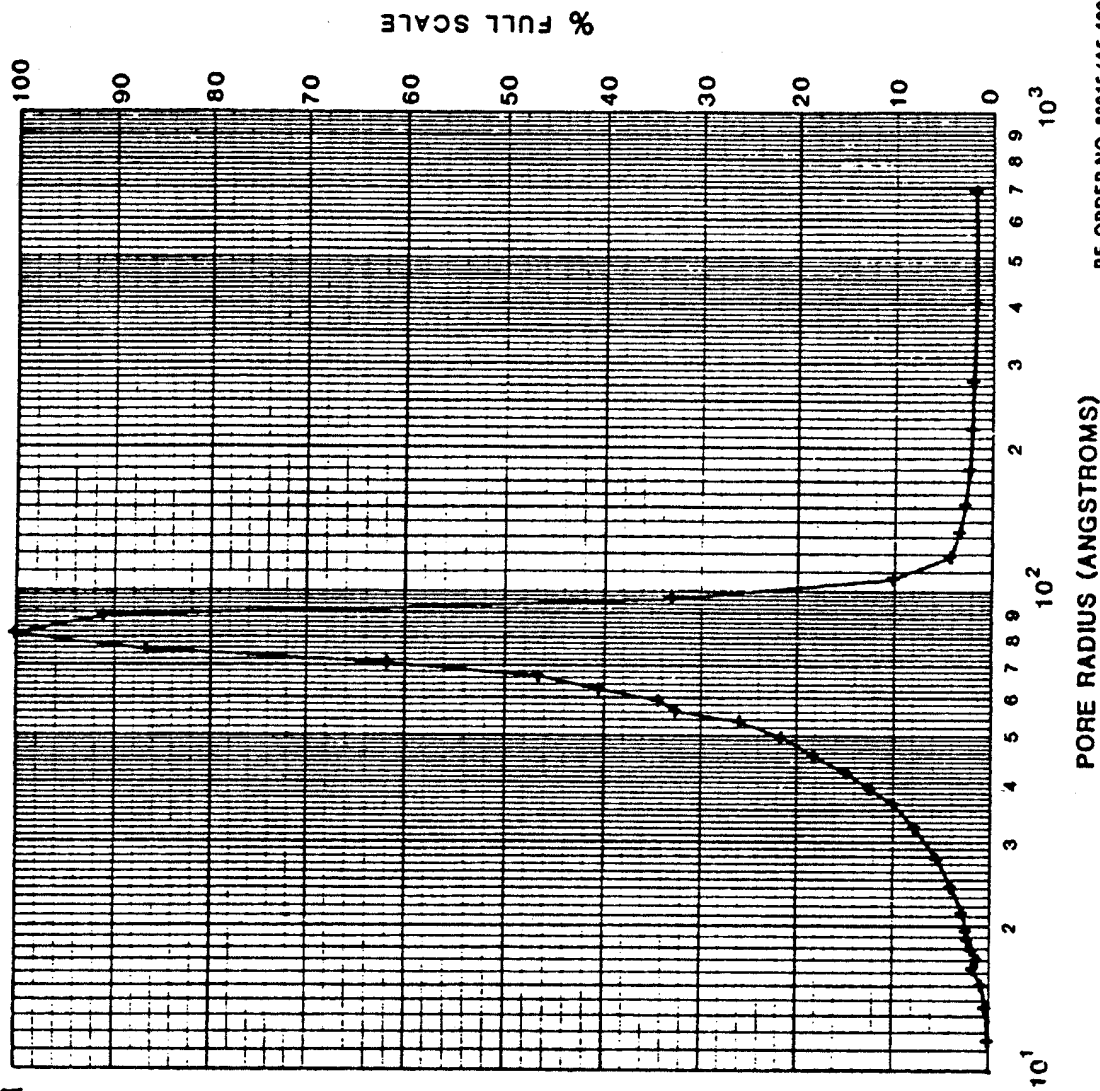


Figura A.15 - Função distribuição do volume total para o catalisador 0:1.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.7251E+03
(11.18%)

D_e (1.06 r) - 0

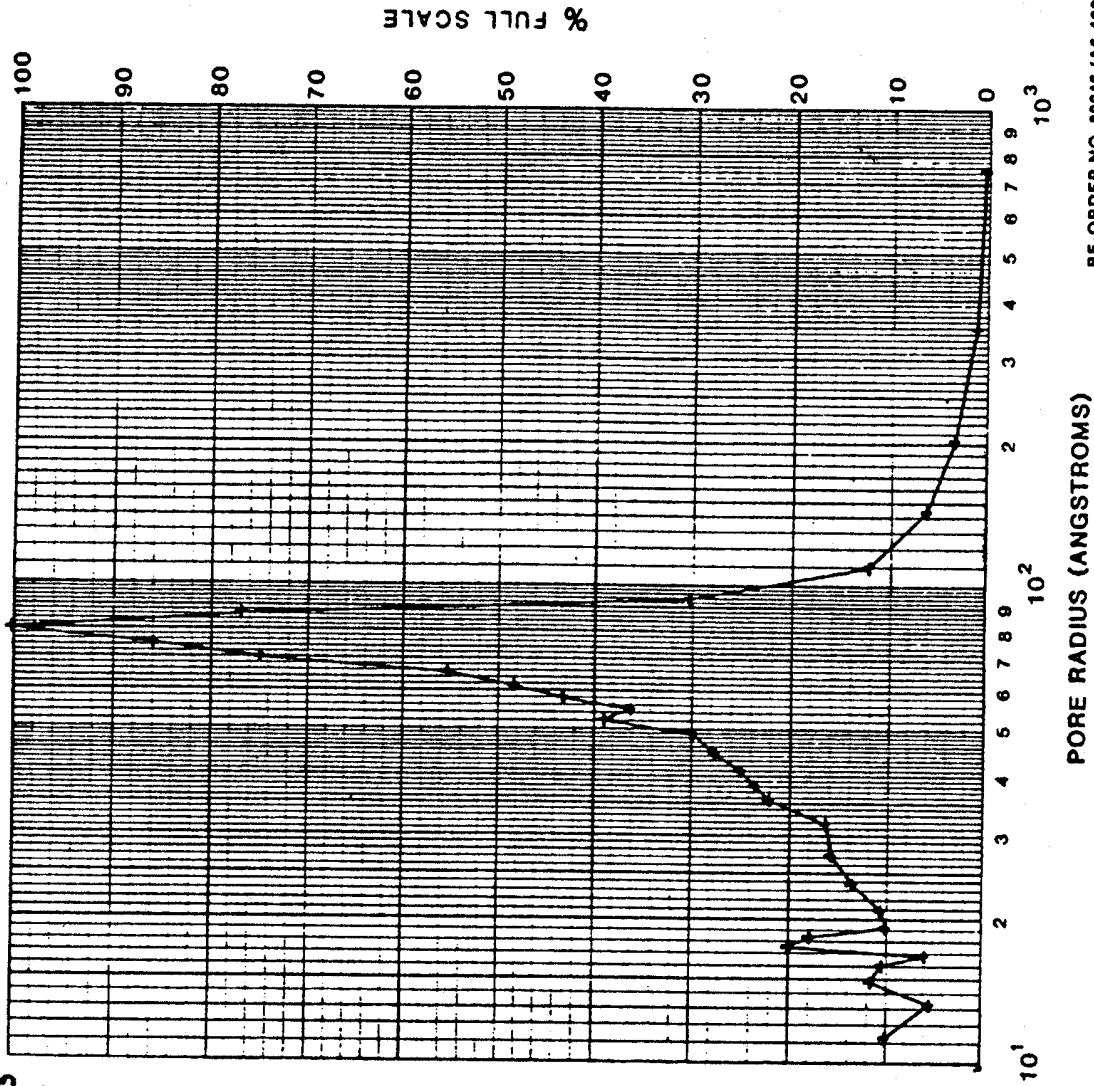
SAMPLE I.D.

5:6.

SAMPLE WEIGHT

.0277 g

COMMENTS



RE-ORDER NO 80018 (A6-102)

Figura A.16 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 5:6, 100% Ni, depositado em Boudouard.



HALDOOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.3047E+01
(14.88%)

Dv (LOG r) - D

SAMPLE I.D.

5:6.

SAMPLE WEIGHT

.0277 g

COMMENTS

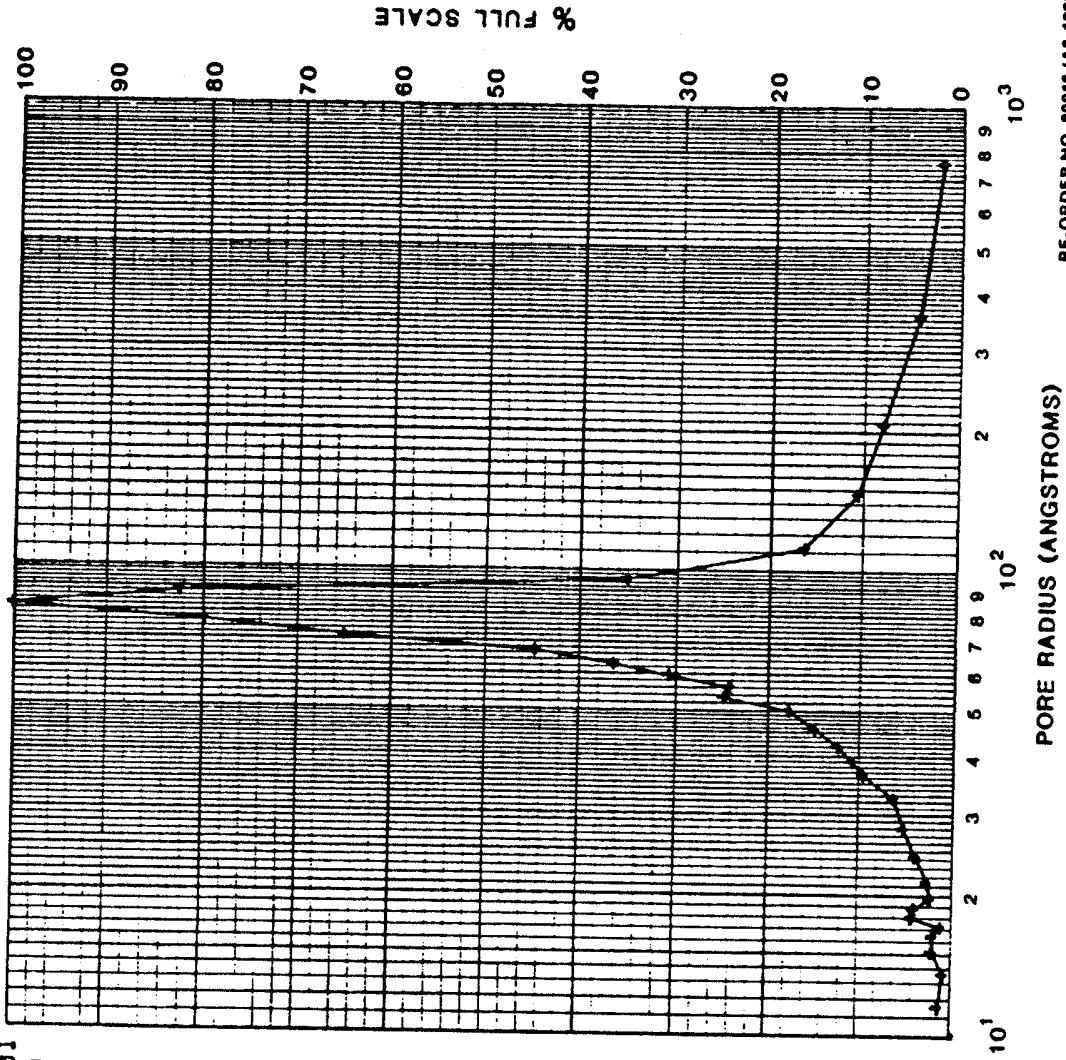


Figura A.17 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 5:6.

.5343E+03
 (9.35%)

D_e (LOG r) - D

SAMPLE I.D.

6:1.

SAMPLE WEIGHT

.0171 g

COMMENTS

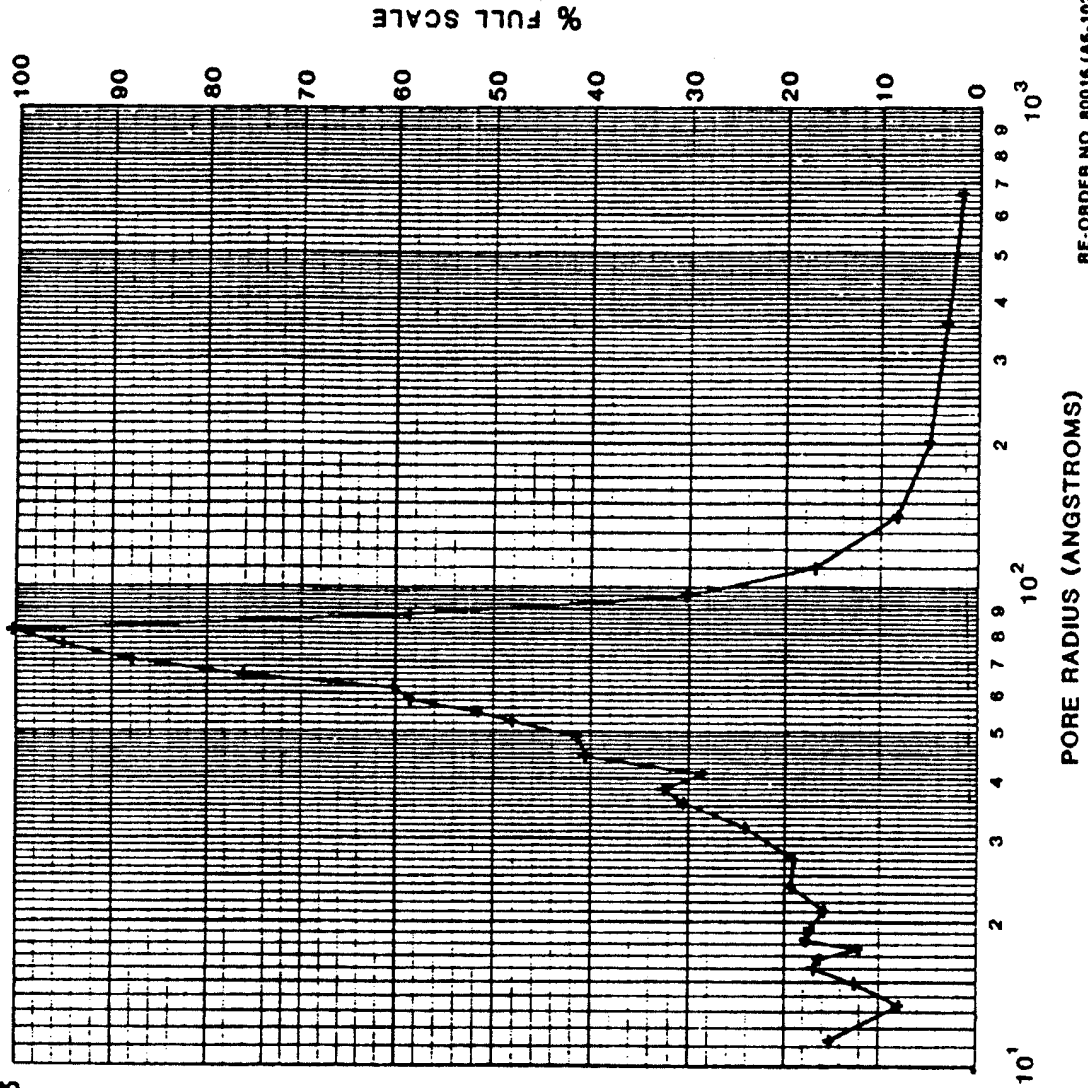


Figura A.18 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 6:1, 100% Ni, depositado em metanação.



HALDOR TOPSØE A/S
COPENHAGEN
DENMARK

.2250E+01
(12.66%)

Dv(L06 r1-D

SAMPLE I.D.

6:1.

SAMPLE WEIGHT

.0171 g

COMMENTS

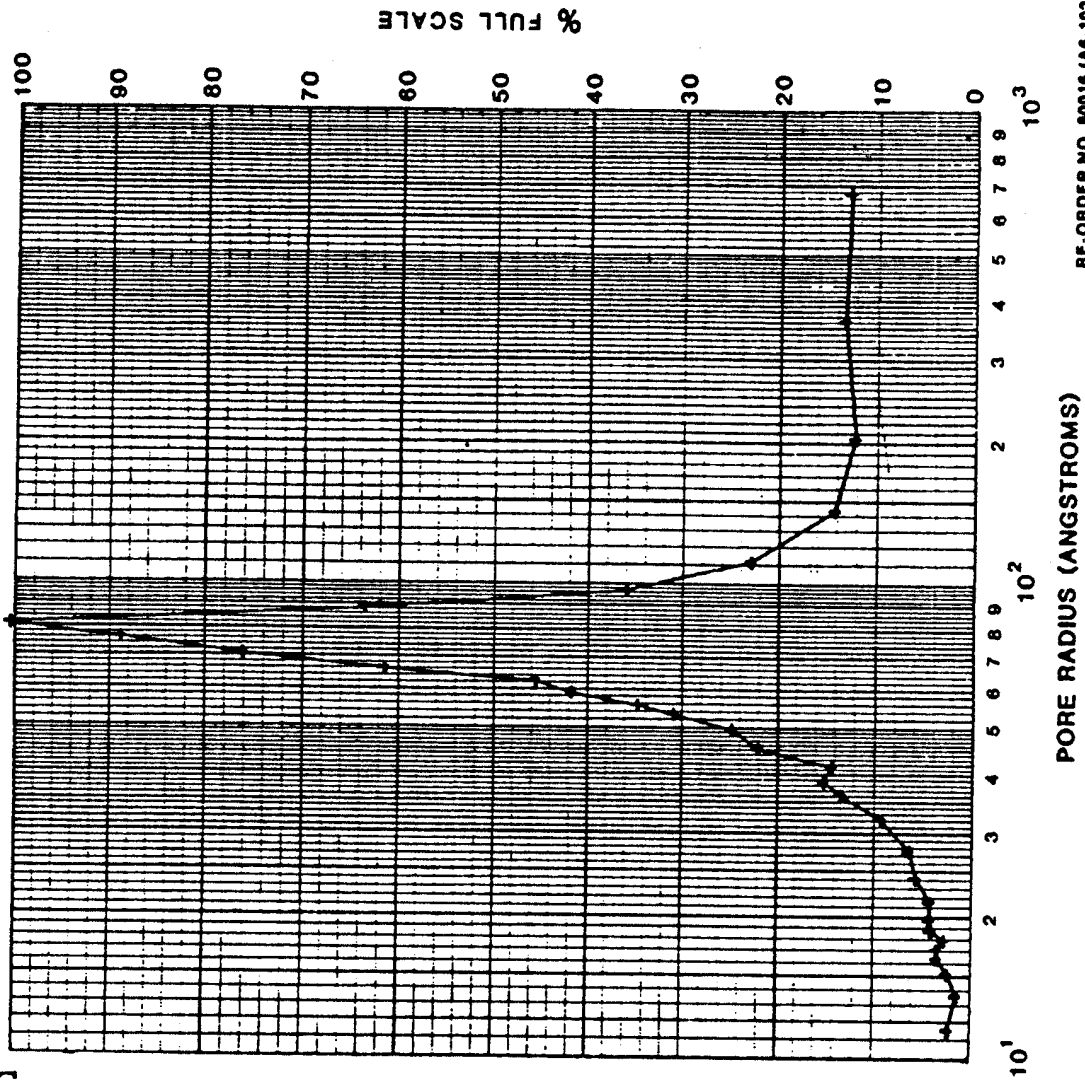


Figura A.19 - Função distribuição do volume total para o catalisador 6:1.

.1078E+04
 (15.98%)

D_s(LOG r)-D

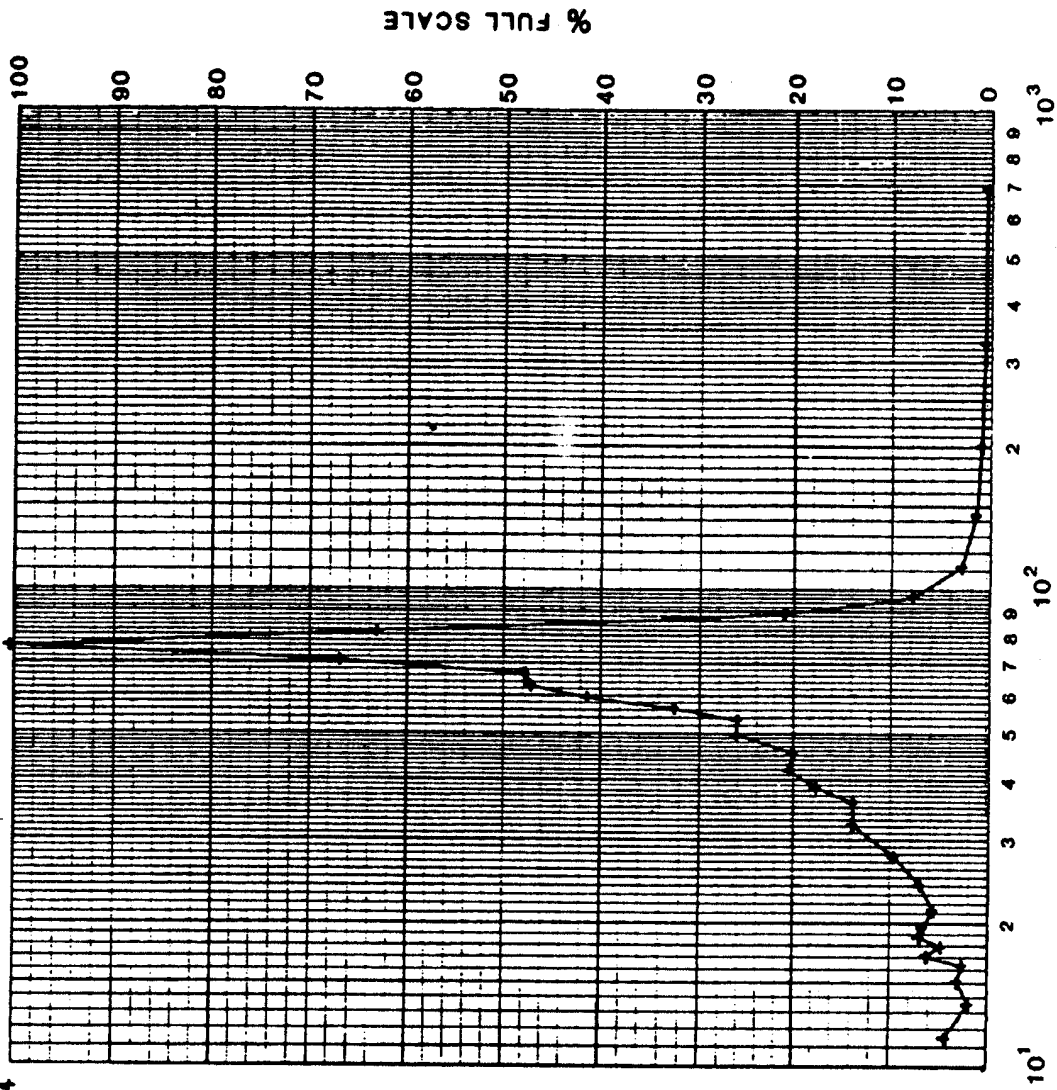
SAMPLE I.D.

4:10.

SAMPLE WEIGHT

.0327 g

COMMENTS



PORE RADIUS (ANGSTROMS)

RE-ORDER NO. 80016 (AS-102)

Figura A.20 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 4:10, 100% Ni, ciclado em Boudouard.

.4225E+01
 (19.92%)

Dv (LOG r) - D

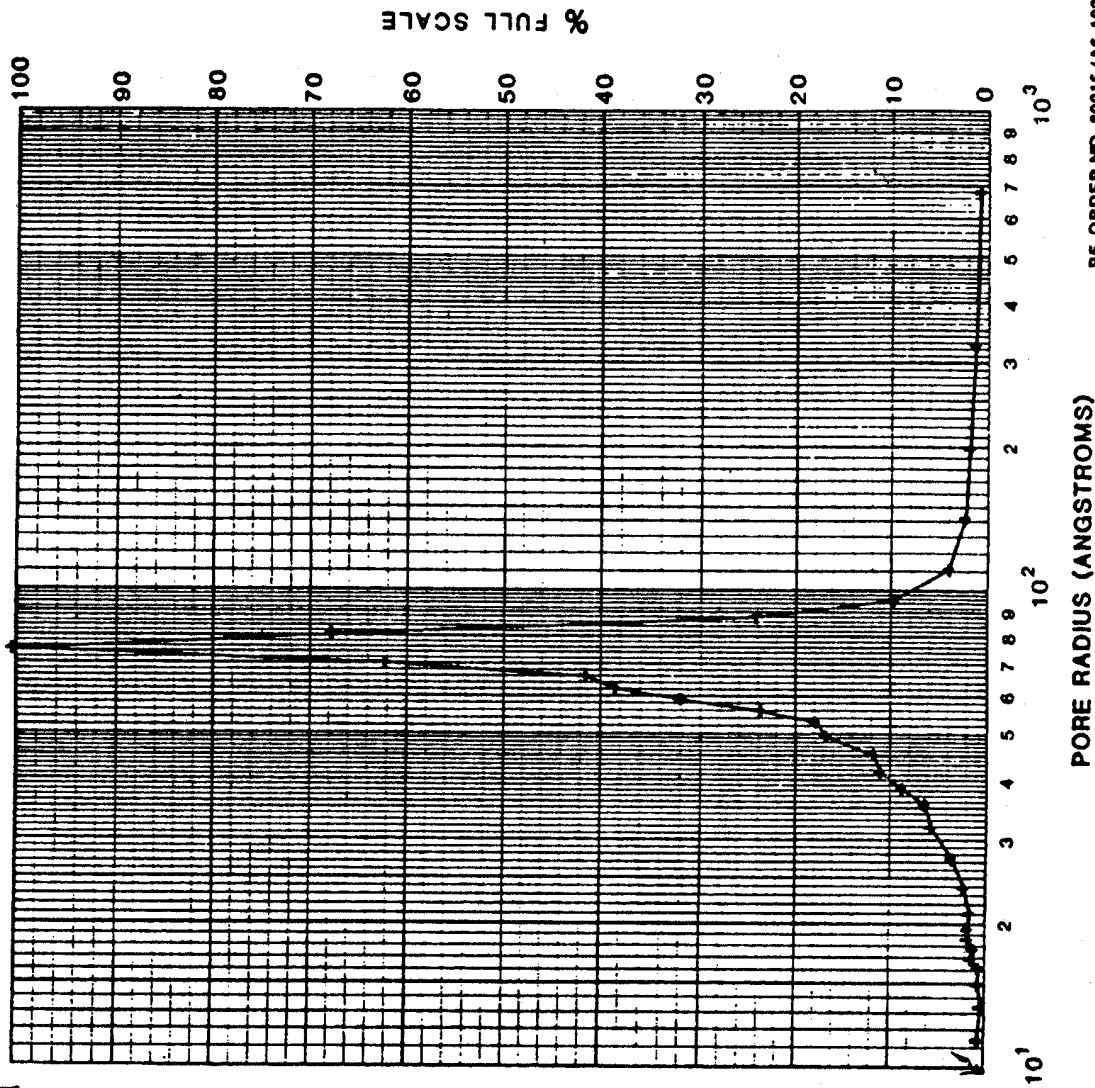
SAMPLE I.D.

4:10.

SAMPLE WEIGHT

.0327 g

COMMENTS



PORE RADIUS (ANGSTROMS)

RE-ORDER NO. 80016 (AS-102)

Figura A.21 - Função distribuição do volume total para o catalisador 4:10.

.8053E+03
(11.98%)

$D_s(\text{LOG } r) - D$

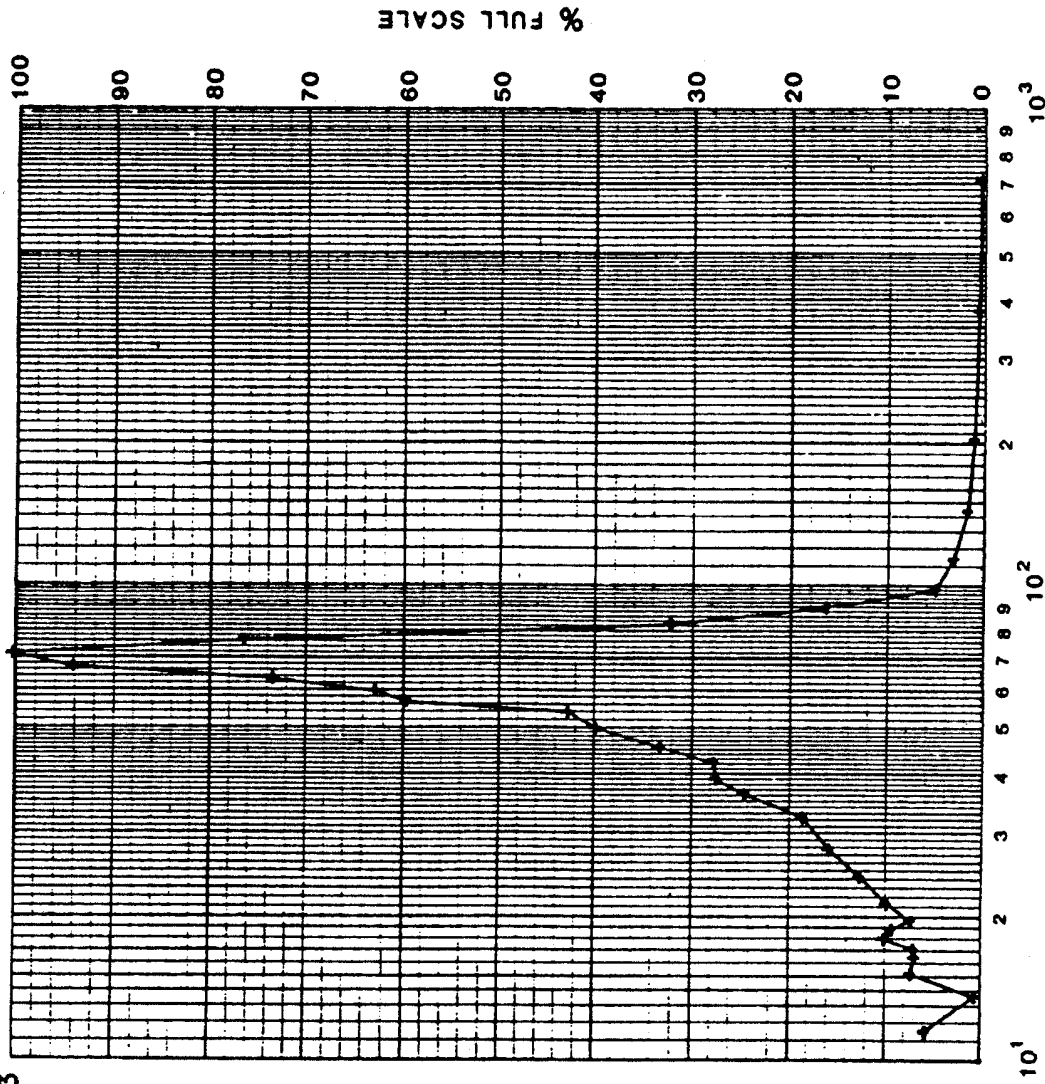
SAMPLE I.D.

4:13.

SAMPLE WEIGHT

.0352 g

COMMENTS



PORE RADIUS (ANGSTROMS)

RE-ORDER NO. 80016 (A8-102)

Figura A.22 - Função distribuição da superfície total para o catalisador 4:13, 10% Cu - 90% Ni, ciclado em *Roudouard*.

.2956E+01
 (14.94%)

D_v(LOG r)-D

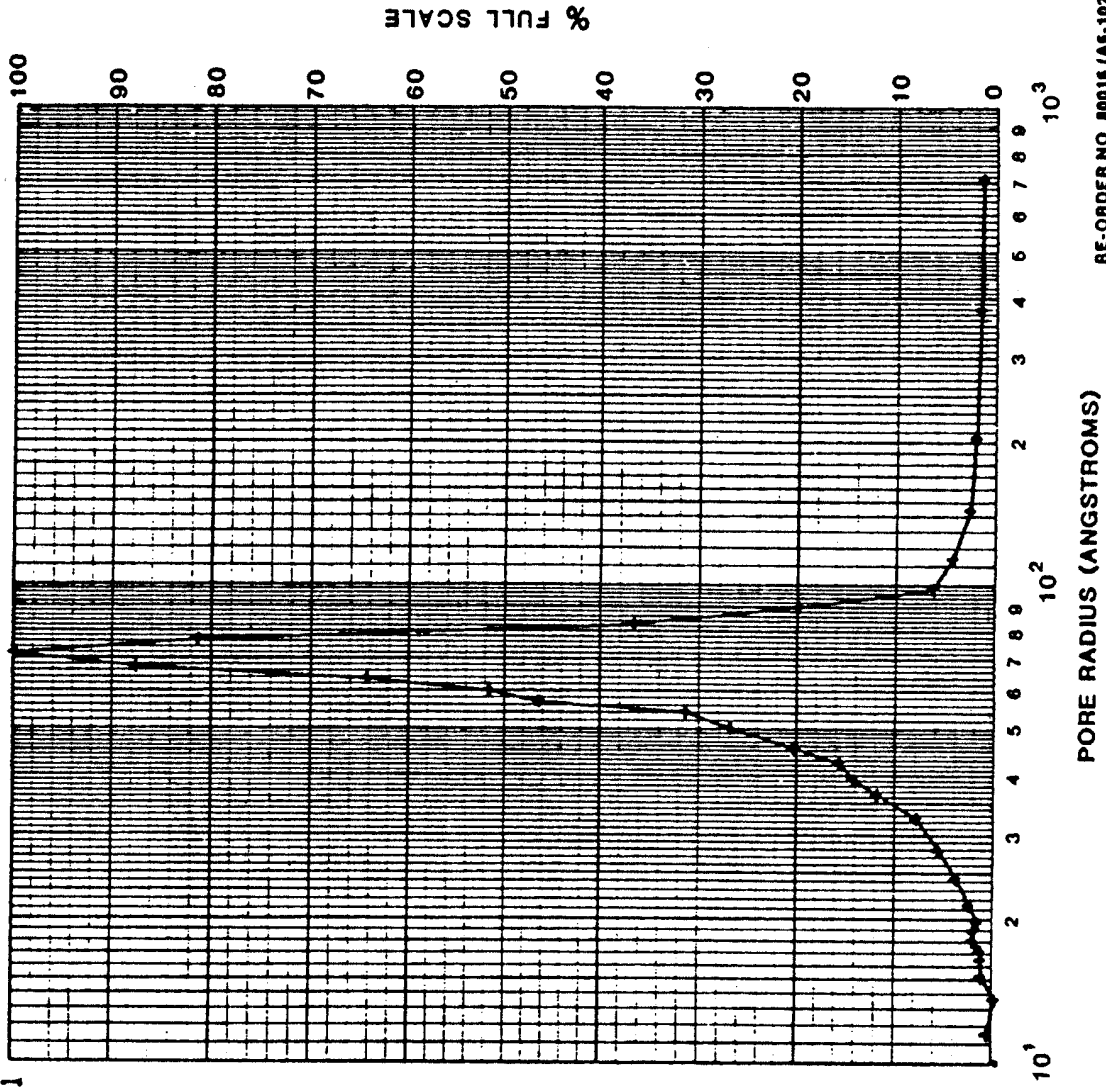
SAMPLE I.D.

4:13.

SAMPLE WEIGHT

.0352 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. 80016 (AS-102)

Figura A.23 - Função distribuição do volume total para o catalisador 4:13.



AUTOSORB-6

.1164E+03

V vs t

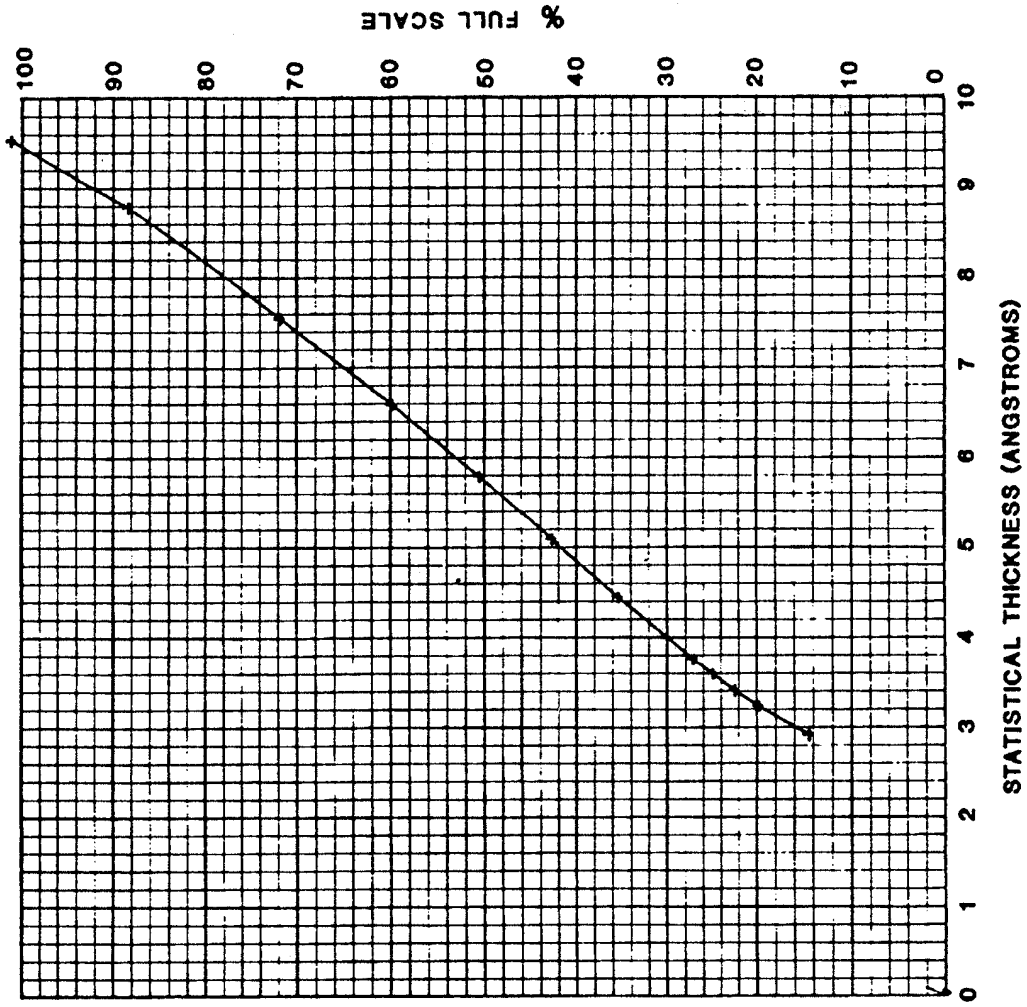
SAMPLE I.D.

S:6.

SAMPLE WEIGHT

.0277 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. A6-101

Figura A.24 - Método t de de Boer aplicado à amostra S:6, 100% Ni, depositada em Roudouard.



AUTOSORB-6

.1069E+03

V v e t

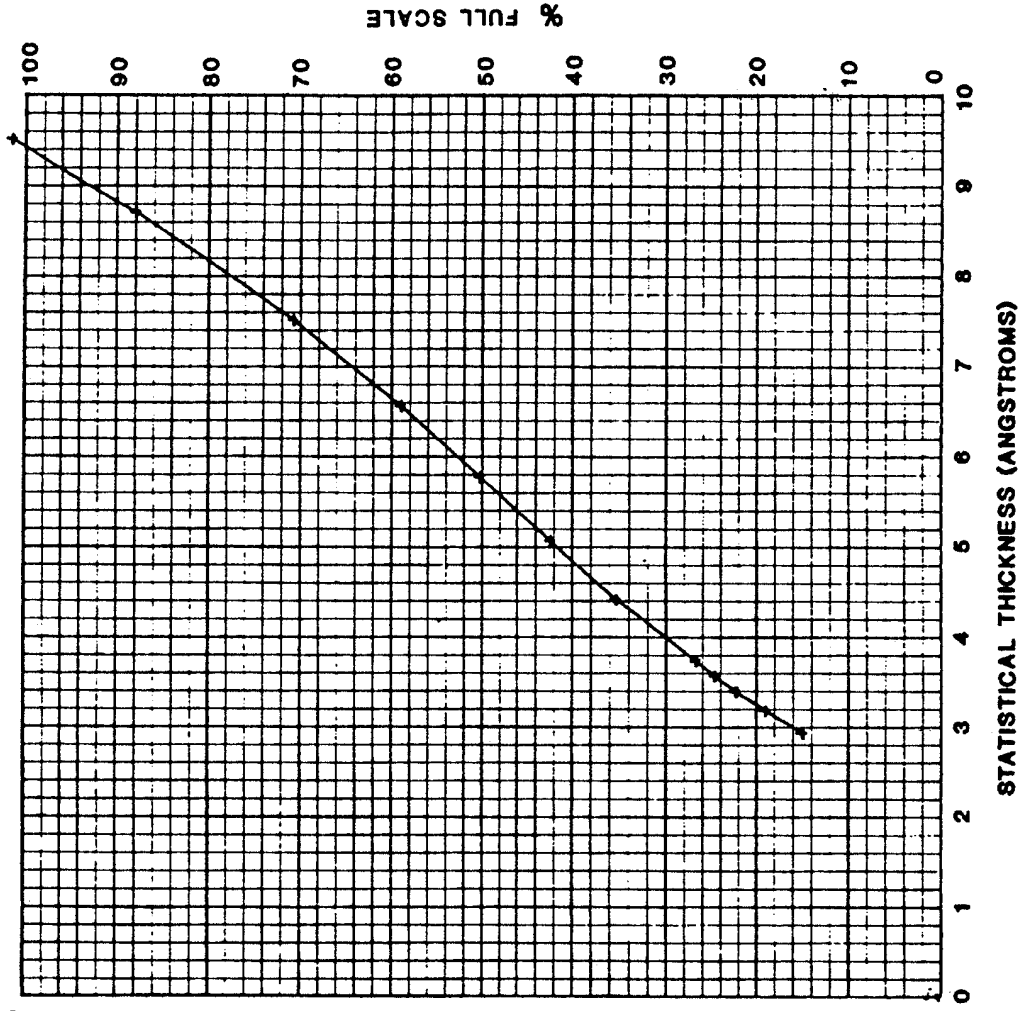
SAMPLE I.D.

6:1.

SAMPLE WEIGHT

.0171 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. A6-101

Figura A.25 - Método t de de Boer aplicado à amostra 6:1, 100% Ni, depositada em metanação.



AUTOSORB-6

.1130E+03

V v e t

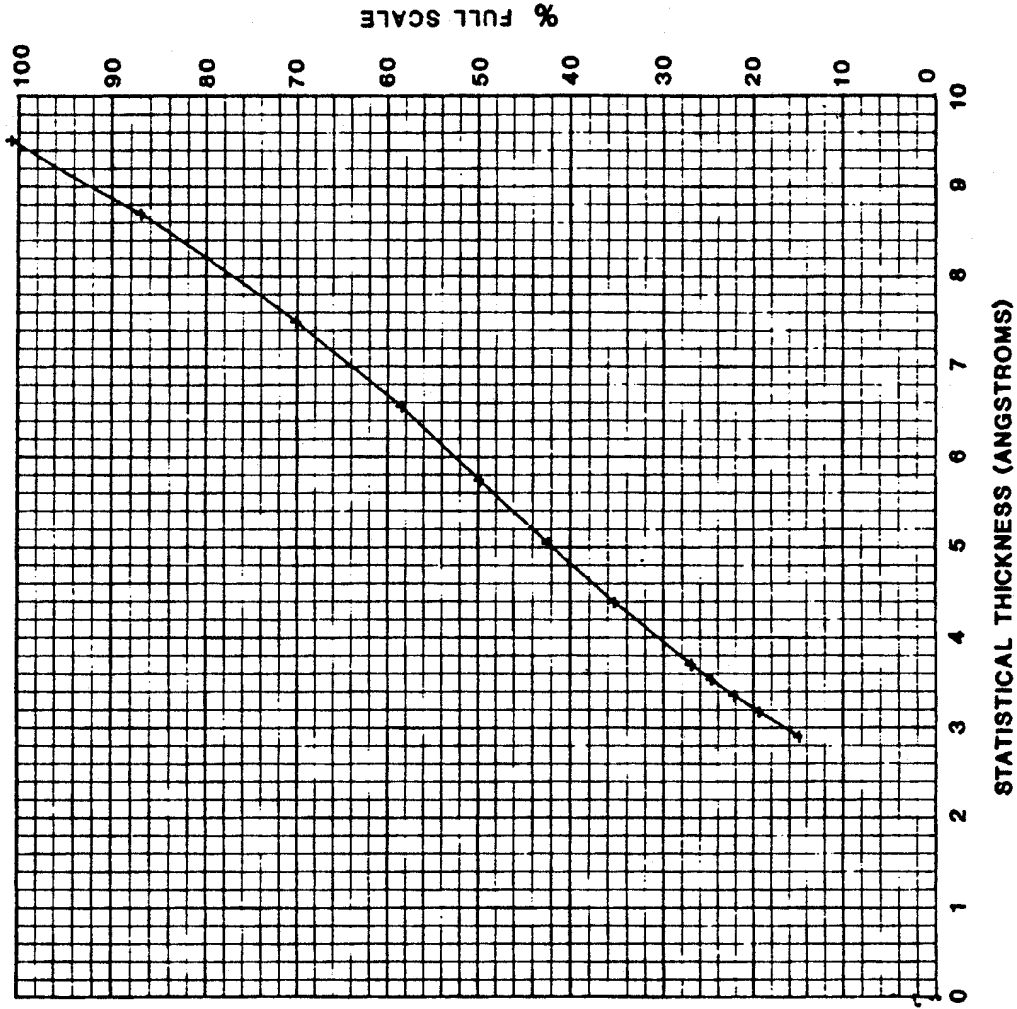
SAMPLE I.D.

4:10.

SAMPLE WEIGHT

.0527 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. A6-101

Figura A.26 - Método f de de Boer aplicado à amostra 4:10, 100% Ni, ciclado em Boudouard.



AUTOSORB-6

.1133E+03

V vs t

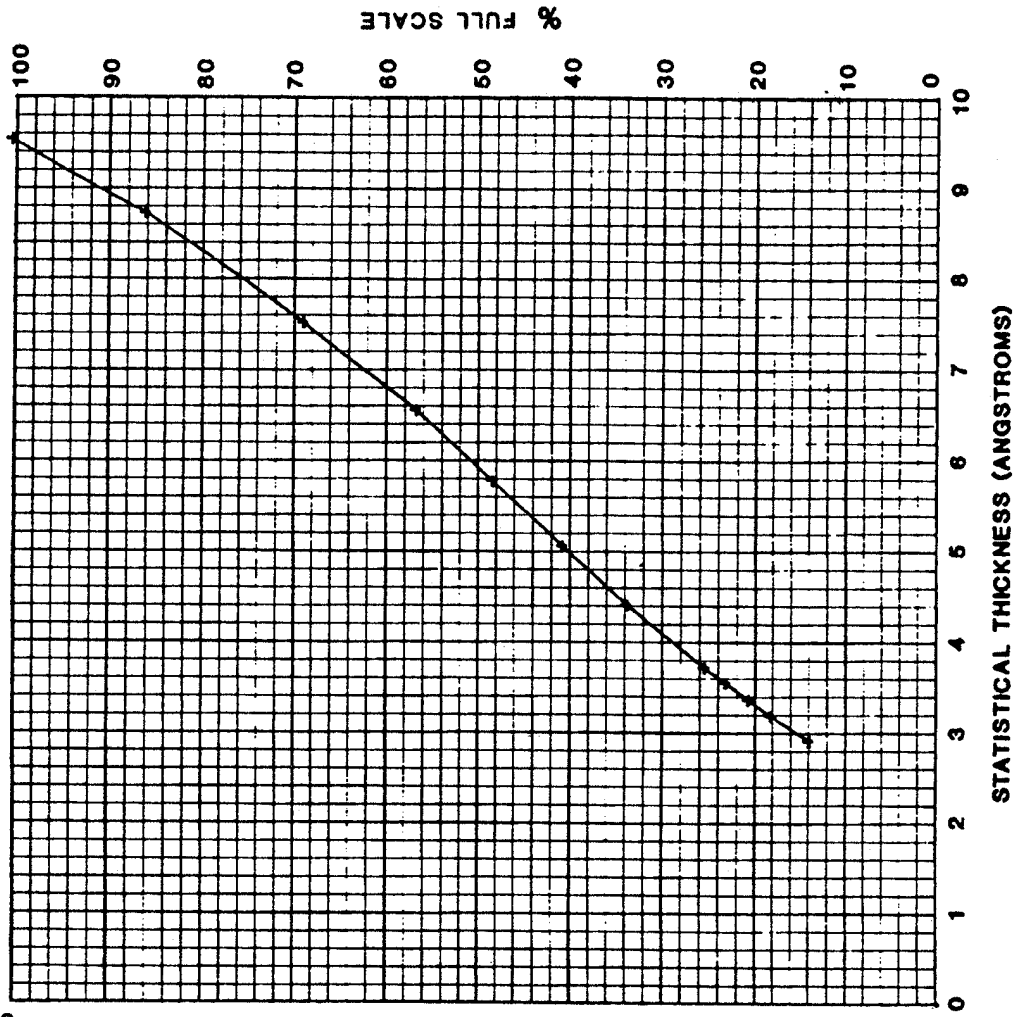
SAMPLE I.D.

4:13.

SAMPLE WEIGHT

.0352 g

COMMENTS



RE-ORDER NO. A6-101

Figura A.27 - Método t de de Boer aplicado à amostra 4:13, 10% Cu - 90% Ni, ciclado em Boudouard.

A.3 FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

É utilizado o método de *Barrett, Joyner e Halenda* (BJH) na determinação da distribuição do tamanho de poros. Supõe-se que, quando a pressão relativa, $(P/P_0)_1$, está perto da unidade, todos os poros estão cheios de azoto líquido. O poro maior, de raio r_{p_1} , tem adsorvido um filme de moléculas de azoto, de espessura t_1 , que define um capilar no interior do poro, de raio r_{c_1} . A relação entre o volume do poro e o volume do capilar é dada por:

$$V_{p_1} = V_{c_1} \frac{r_{p_1}^2}{r_{c_1}^2} \quad (\text{A.1})$$

Baixando a pressão relativa para $(P/P_0)_2$, um volume V_1 é desorvido da superfície e este volume envolve o esvaziamento de condensado do poro mais largo e a redução da espessura do filme adsorvido, representada por Δt_1 . Durante a redução de pressão a variação média da espessura do filme é $\Delta t_1/2$. O volume do poro maior é, agora, dado por:

$$V_{p_1} = V_1 \left(\frac{r_{p_1}}{r_{c_1} + \Delta t_1/2} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Reduzindo novamente a pressão relativa para $(P/P_0)_3$, o volume de líquido desorvido engloba a redução de condensado dos poros seguintes como também a redução da espessura do filme residual, ainda existente nos poros maiores. Assim, o volume V_{p_2} desorvido dos poros de menor dimensão é dado por:

$$V_{p_2} = (V_2 - V_{\Delta t_2}) \left(\frac{r_{p_2}}{r_{c_2} + \Delta t_2/2} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

onde

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 \cdot A_{c_1} \quad (A.4)$$

sendo A_{c_1} a área exposta pela desorção do gás nos poros previamente esvaziados. Generalizando, passo a passo, a desorção:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (A.5)$$

O somatório representa a soma das áreas médias dos poros que foram ficando até à desorção n , sem incluir esta última. Pode-se generalizar a equação (A.3) de forma a obter uma expressão exacta para o cálculo do volume de poros a diferentes pressões relativas:

$$V_{P_n} = \left[\left(\frac{r_{p_n}}{r_{c_n} + \Delta t_n/2} \right)^2 V_n \right] \cdot \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (A.6)$$

Como a área A_c , referente à superfície descoberta dos poros de determinada dimensão, não é constante mas varia com cada redução da pressão relativa P/P_0 , é necessário determinar a expressão que a define. A área de cada poro, A_p , é constante e é obtida, considerando geometria cilíndrica, por:

$$A_p = 2 \frac{V_p}{r_p} \quad (A.7)$$

As áreas dos poros podem ser acumuladas e A_p é conhecida para um dado passo no processo de desorção. Tal permite calcular $\sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j}$. Para uma dada redução de pressão relativa é possível calcular os valores limites dos raios dos poros esvaziados do seu condensado a partir da equação de Kelvin:

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln \frac{P}{P_0}} \quad (A.8)$$

onde γ é a tensão superficial do azoto no seu ponto de ebulição, V_m é o volume molar do azoto líquido, R é a constante dos gases perfeitos e T é o ponto de ebulição do azoto. A

média dos valores limites, \bar{r}_p , é utilizada na determinação do raio médio do capilar definido no interior dos poros:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - \bar{t}_r \tag{A.9}$$

onde \bar{t}_r é a espessura do filme de adsorbato no poro de raio médio \bar{r}_p , e é obtido pela equação (3.6). Assim, o termo c de (A.5) é obtido por:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - \bar{t}_r}{\bar{r}_p} \tag{A.10}$$

A expressão (A.6) é então uma equação exacta a utilizar no cálculo das distribuições do tamanho de poros.

ERRATA

Capítulo	Página	Linha	Onde se lê	Deve-se ler	
Indice	1	25	H ₂ /Ni, H ₂ /Ni (110)	H ₂ /Ni (110)	
	iii	13	catalisado	catalisada	
	iv	4	equação	reacção	
	1	5	1	pequenos	pequenas
		7	5	MoO ₃	MoO ₃
		15	12	com cerca	cerca
		17	17	praticamente	praticamente
		22	14	Martins	Martin
		23	24	e H ₂	de H ₂
		24	21	θa cobertura	θ a cobertura parcial da monocamada
		25	2	adsorbato	adsorbato
			11	adsorbato-adsorbato	forças laterais entre adsorbato-adsorbato
			18	10 ² a 10 ⁶	10 ² a 10 ⁶
	33	22	carobono	carbono	
	37	15	interfaces	interfases	
45	19	processo	papel		
46	5	NICH	NICH		
4	173	1	abtida	obtida	
	176	9	forma	foram	
	179	11	decomposição	decomposição	
	183	19	dectectando-se	detectando-se	
	190	2	substrativo	subtractivo	
	194	19	superficial	superficial	
	208	15	gáz	gás	
	209	6	relacção	relação	
			14	temperatuars	temperaturas
			16	gáz	gás
213	Eq. 4.23	kw	Kw		
Conclusões	222	9	gáz	gás	
	223	1	diminui em	diminui. Em	