



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102021007484-1 A2



(22) Data do Depósito: 19/04/2021

(43) Data da Publicação Nacional: 25/10/2022

(54) **Título:** CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA

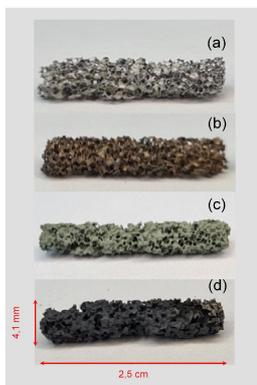
(51) **Int. Cl.:** B01J 23/755; B01J 37/02; C01B 3/40; C01B 3/48.

(52) **CPC:** B01J 23/755; B01J 37/0225; C01B 3/40; C01B 3/48.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** LUCIANO COSTA ALMEIDA; FELIPE GIOVANNI GALVÃO NASCIMENTO DAS CHAGAS.

(57) **Resumo:** CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA. A presente invenção propõe o desenvolvimento catalisador estruturado para uso em metanadores dos cromatógrafos gasosos (GCs). Mais especificamente, o catalisador estruturado está constituído basicamente de um catalisador em pó e uma estrutura metálica. Um catalisador em pó sintetizado foi o Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando o método de coprecipitação, desde que seja capaz de converter todo os óxidos de carbono seletivamente a metano sem alterar as condições usualmente empregadas no metanadores dos GCs. O substrato utilizado foi uma estrutura do tipo espuma metálica, de geometrias compatíveis com dimensões do metanador, sem a necessidade de quaisquer alterações de natureza física, eletrônica ou outras. Para depositar o catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, foi preparado uma suspensão estável. A patente fornece uma metodologia de deposito do catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, constituída de quatro etapas: preparo da suspensão, deposito do catalisador sobre a espuma, eliminação do excesso e calcinação. A invenção também fornece o preparo de uma suspensão contém o catalisador, aditivos, tais como álcool polivinílico, alumina coloidal e ácido nítrico. Todos os componentes presentes na suspensão têm suas quantidades otimizadas para obtenção de uma suspensão estável, fácil (...).



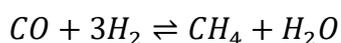
## CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA

### Campo da invenção

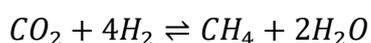
[001] A presente invenção se insere no processo de construção de um catalisador estruturado para aplicação a um metanador de cromatografia gasosa (GC). Mais especificamente, à produção de um catalisador estruturado recoberto com suspensão catalítica, constituído por estruturas metálicas do tipo espumas, ativo e seletivo, e aplicados ao sistema de metanação acoplados em cromatógrafos gasosos com o objetivo de detectar diferentes concentrações de óxidos de carbono através do detector de ionização de chamas.

### Fundamentos da invenção

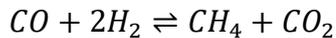
[002] Sabatier e Senderens apresentaram os primeiros resultados experimentais da hidrogenação catalítica de óxidos de carbono, visando a síntese de metano ou, simplesmente, metanação. Um reator que já continha óxido de níquel, reduzido previamente a 300 °C, foi alimentado com uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), numa proporção volumétrica de 1:3. Os testes demonstraram que a produção de metano ocorria a partir de 190°C (reação exotérmica), sendo estável a 250 °C. Com base nos resultados, propuseram o mecanismo da equação abaixo:



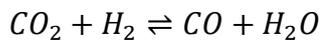
[003] Em condições experimentais análogas, a mistura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), numa proporção volumétrica de 1:4, foi introduzida no reator. Os resultados demonstraram que o catalisador de níquel também favorecia a produção de metano, a partir de 230 °C. Uma produção mais efetiva se iniciava a temperaturas superiores a 300 °C. O mecanismo desta reação, também considerada exotérmica, pode ser visto na seguinte reação:



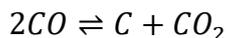
[004] Os estudos posteriores indicaram que existem reações competitivas, entre elas se destaca a hidrogenação de CO usando uma baixa relação  $H_2/CO$ , para a produção de metano e dióxido de carbono, conforme reação a seguir:



[005] Outra reação indesejada, conforme apresentado abaixo, é a reação de water gas shift inversa, consumindo uma quantidade indesejada de dióxido de carbono, produzindo monóxido de carbono e água



[006] Para justificar a perda de atividade e tempo de vida do catalisador, a reação de produção de coque pode estar presente, conforme pode ser visto na reação abaixo:



[007] Após a descoberta das reações de metanação e o desenvolvimento dos primeiros catalisadores, partiu-se para avaliar em quais aplicações industriais e cotidianas essas reações poderiam ser usadas e quais benefícios exclusivos estariam associados. Dentre elas, se destacam as unidades industriais para abatimento de CO e  $CO_2$  em correntes gasosas, destacando-se as seguintes vantagens: evitam que esses compostos envenenem os catalisadores seletivos do processo; auxilia na diminuição das emissões dos gases de efeito estufa; possibilita a reutilização do metano em outro processo, como por exemplo, a geração de energia ou a produção de gás de síntese.

[008] Inovações tecnológicas mais recentes estudam a miniaturização dos metanadores, com dimensões chegando em escalas micrométricas. Algumas células a combustível intercalam as reações de metanação e reforma para potencializar o seu ganho energético e diminuir o impacto ambiental da célula. Outra aplicação são os mini-metanadores acoplados às estações espaciais, com o objetivo de aproveitar o  $CO_2$  da respiração dos astronautas e manter a própria

estação. Além deles e com igual importância, existem os metanadores comerciais usados em cromatografia gasosa.

[009] Devido à posição de instalação no GC, ele é considerado como reatores pós-coluna, pois, a mistura efluente da coluna cromatográfica passa por ele e segue para o detector. Sua instalação no GC visa melhorar os níveis de sensibilidade do instrumento para a quantificação de CO e CO<sub>2</sub>, majoritariamente, quando suas concentrações estão abaixo de 100 partes por milhão (ppm) molar. A junção do metanador e o detector de ionização de chama (FID) proporciona um ganho de sensibilidade devido à excelente detecção do metano no FID, tal sensibilidade depende da configuração do GC, podendo chegar em limites de detecção bem abaixo de 1 ppm molar.

[0010] Cada fabricante de GC desenvolveu seu próprio metanador e as condições de operação são distintas, contudo, a maioria dos metanadores de GC são cilíndricos, utilizando tubos de inox ou cobre em sua construção, com dimensões de até 1/4" de diâmetro e 10 cm de comprimento. Nesses sistemas, o leito catalítico é construído com o catalisador em pó e fixado com lã de vidro. O objetivo da lã de vidro é manter o pó na região de aquecimento e não deixar o pó fluidizar, evitando entupimentos, principalmente, no detector. A faixa de temperatura que o reator é mantido varia de 375°C a 450°C, podendo ser um grande problema para os instrumentos que têm limitação de temperatura. Quanto ao fluxo de hidrogênio, pode ser suplantado um fluxo adicional de 20 a 55 mL/min, não sendo um grande problema, pois, as reações requerem excesso do gás.

[0011] Os metanadores cilíndricos criados com tubos comerciais, simplificam bastante a montagem, pois não requerem muito tempo de usinagem, usam itens amplamente encontrados no mercado, além dos materiais para o preenchimento dos leitos catalíticos. No entanto, mesmo com essas facilidades, o procedimento de montagem é lento, não automatizável, de difícil padronização e altamente dependente das habilidades dos usuários para sua montagem. Um outro ponto muito importante, são as temperaturas elevadas para a operação dos reatores, haja visto a série de conexões, dispositivos de aquecimento e outros itens que

desgastam com o passar do tempo, dificultando, principalmente, a abertura e fechamento estanque do reator.

[0012] Uma excelente alternativa às dificuldades de montagem e às elevadas temperaturas de operação seria a substituição deste metanador convencional pelos sistemas catalíticos estruturados, principalmente, por conta da resistência física da estrutura e sua manipulação, sem contar que facilitam a transferência de calor e massa no meio reacional, geralmente, melhorando a perda de carga do meio catalítico.

[0013] Essas estruturas podem ser construídas usando vários materiais, onde os mais comuns são as cerâmicas e as ligas metálicas. Tais materiais são preferíveis por serem compatíveis com as altas temperaturas da metanação, pela facilidade de construção das estruturas, resistência mecânica e facilidade de criação de rugosidade na superfície, para facilitar a aderência do catalisador na estrutura. Um outro aspecto importante é que esses itens podem ser moldados em diversas formas geométricas e de tamanhos variados.

[0014] Existem diversas estruturas que podem ser usadas para a construção de um catalisador estruturado. Entre elas, as espumas com poros interconectados vêm se destacando pela versatilidade, pois, são leves, podem ser criadas por diversas rotas, usando vários materiais, com múltiplas geometrias, dimensões de poros e altas áreas superficiais. Inclusive, elas não necessitam usar ferramentas de altíssima precisão ou moldes complexos e caros para sua construção.

[0015] Uma das aplicações da metanação foi detalhada na patente US4002658, que relatava um processo de acoplamento da metanação ao processo de gaseificação do carvão. Esse processo continha um catalisador de níquel suportado em zircônia, num percentual mássico variando de 0,5% a 60%, preferencialmente, de 20% a 50%. Para uma boa eficiência do catalisador, o processo inclui a redução da concentração dos compostos sulfurados na faixa de 10 a 100 ppm de enxofre, indicando que ele é mais tolerante ao envenenamento. Foi utilizado o método de impregnação úmida, secagem à 100 °C, redução 450 °C com atmosfera de hidrogênio, resfriamento lento e passivação com nitrogênio,

seguida de oxidação com oxigênio a baixas temperaturas. Antes de usar na reação, era necessário reduzir novamente o catalisador, em temperatura entre 300 °C e 450°C. A forma física do catalisador era variada, podia ser usado em pallets de várias dimensões ou até em suportes monolíticos. Quanto ao teor de H<sub>2</sub>S, variando até 1000 ppm, o catalisador de Ni/ZrO<sub>2</sub> apresentou melhor estabilidade nas concentrações estudadas, em comparação com o de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0016] A patente BR112018075267 detalha a criação de um modelo de reator, com dimensões micrométricas ou superiores, voltado à produção de metano, com resfriamento do meio reacional e reaproveitamento energético para produção de vapor de processo, que por sua vez, será aplicado à eletrólise de alta temperatura. Tal construção foi montada com um reator com o invólucro, câmara de reação e outra de resfriamento, além das linhas de alimentação para os fluidos reacionais e de resfriamento. O meio reacional foi preparado para suportar pressões de 5 a 100 bar, sendo a faixa preferencial de operação de 10 a 50 Bar, indicando que a alimentação do meio reacional trabalha com altas pressões. O recheio do reator pode ser composto de, pelo menos, uma estrutura de canal e/ou coluna sinterizada, metais sinterizados, fibras, cilindros e/ou círculos, construídos com metais ou cerâmicas condutoras de calor. O catalisador adicionado ao meio pode ter sido construído com elementos ativos Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd e Ag e suportes simples ou mistos de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ ou SiO<sub>2</sub>. Inclusive, a construção do reator pode ser sequencial, de modo a otimizar a conversão de CO e CO<sub>2</sub> em leitos de catalisadores otimizados para cada um dos óxidos de carbono. Para a construção da câmara de reação, a altura pode variar entre 1mm e 10mm, largura de 1 a 60 mm, comprimento de 1 a 40 cm e seção transversal variando de 2 a 40 mm. A aplicação desse reator está mais focada nas indústrias de petróleo e gás natural, de biogás, cimentos e aquelas emissoras de CO<sub>2</sub>.

[0017] O processo de criação de um microreator usando técnicas de recobrimento das peças e da câmara interna com o catalisador ativo foi detalhado na patente US 7,220,699. Nesse caso, o recobrimento pode acontecer através de vários tipos de recobrimentos, como impregnação úmida, recobrimento por spray, deposição

química, usando preferencialmente a técnica de washcoating. Tal patente não comenta sobre a deposição em estruturas feitas de espumas.

[0018] O documento US 8,710,106 detalha o processo de metanação de CO<sub>2</sub> usando reatores sequenciais, onde o primeiro reator tem o objetivo de realizar um abatimento considerável do CO<sub>2</sub> em metano e água. A temperatura utilizada nesse primeiro reator pode ser maior que 240 °C, já o segundo reator tem o objetivo de manter a conversão total do sistema acima de 80%, usando uma temperatura máxima de 400°C. Ambos os reatores utilizam uma técnica de construção de canais usando as malhas de Microlith R, onde era depositado o catalisador preparado com Ródio suportado em alumina. Eles usaram a técnica de washcoating para a deposição do catalisador na estrutura das malhas.

[0019] A patente US 9,005,552 trata da metanação seletiva de CO em baixas temperaturas usando catalisadores estruturados do tipo colmeia. Essas estruturas fazem parte de um reator de produção de hidrogênio, onde as colmeias são montadas em múltiplos estágios, respeitando um espaçamento entre elas. O objetivo dessa invenção era manter a saída do reator com uma concentração de CO abaixo de 10 ppm. A síntese do catalisador usava um óxido misto de Ni e Al, com várias concentrações de Ni, podendo ser dopado com metais como Ru, Pt, Pd, Rh, Ir e Os, impregnados em concentrações variando de 0,5 a 3%. As técnicas de síntese do óxido precursor poderiam ser por gotejamento em plasma atmosférico ou de baixa pressão, para um tratamento com aquecimento rápido do precursor, Sol-Gel, hidrotérmica ou deposição por vapor. Essas técnicas foram usadas para melhorar a dispersão metálica do Ni no óxido precursor e facilitar a redutibilidade do metal.

[0020] Com base nas informações coletadas, observa-se que não existe anterioridade na construção ou uso sistema catalíticos estruturados para metanadores de cromatógrafos gasosos. Portanto, a presente invenção propõe um método de preparo de catalisadores estruturados para metanadores. Esse dispositivo, será constituído de uma estrutura recoberta com catalisador, ativo e seletivo a reação de metanação, de forma homogênea e quantidade desejada de fase ativa. Para isso, será necessário o desenvolvimento de um sistema

estruturado compatível com os espaços dos metanadores dos cromatógrafos gasosos e a preparação de uma suspensão catalítica estável.

### **Breve descrição dos desenhos**

A Figura 1 mostra o catalisador estruturado produzido de acordo com a invenção, nas diversas etapas de produção e recobrimento. (a) Estrutura Original, (b) Estrutura Calcinada, (c) Estrutura recoberto com o Catalisador e (d) catalisador estruturado Reduzido

A Figura 2 Esquema ilustrativo do reator de metanação e seu catalisador estruturado

A Figura 3 demonstra a performance do catalisador em pó na reação de metanação de CO

A Figura 4 apresenta a performance do catalisador em pó na reação de metanação de CO<sub>2</sub>

A Figura 5 mostra a performance do catalisador estruturado da invenção na reação de metanação de CO

A Figura 6 apresenta a performance do catalisador estruturado da invenção na reação de metanação de CO<sub>2</sub>

### **Descrição da invenção**

[0021] A presente invenção está relacionada com a um método de preparo de sistemas catalíticos estruturados envolvendo o recobrimento de microestruturas metálicas com uma suspensão catalítica, sendo tais sistemas adequados para um cromatógrafo gasoso para reações de metanação de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Tais sistemas deverão ser compatíveis com os metanadores atuais usados nos cromatógrafos gasosos (CG) nos seguintes aspectos: espaço, compatibilidade no desenho do CG, conversão, seletividade, condições operacionais como temperatura, pressão e vazão.

[0022] Os sistemas catalíticos estruturados serão construídos por microestruturas podendo ser de materiais cerâmicas ou metálicas, entre as quais podem ser escolhidas: aços, ligas de níquel, de cobre ou de alumínio, preferencialmente, as ligas férricas com alto teor de alumínio (como FeCralloy, FeCralloy JA13, Aluchrom, Aluchrom YHf, Kant al AF e APM, Ugine Saoie12178 e 12179, dentre outras).

[0023] As ligas férricas, tais como o FeCralloy, ao serem submetidas a tratamento a altas temperaturas sofrem um processo de migração de parte do alumínio até a superfície, onde é formada uma rugosidade devido a formação de agulhas de  $Al_2O_3$ . Tal característica permite a utilização destas ligas em processos que empregam temperaturas muito altas devido à passivação da superfície. Assim, a superfície desta liga apresenta uma morfologia singular de agulhas, caracterizada por uma elevada rugosidade e aderência, permitindo uma excelente ancoragem do catalisador.

[0024] Quanto à forma ou geometria, as microestruturas podem se apresentar de diversas formas, como monólitos metálicos de baixa densidade de célula (monólitos), monólitos metálicos de alta densidade de célula (micro monólitos), malhas e espumas, preferencialmente, espumas metálicas. Em geral, as estruturas podem ser construídas de ligas metálicas. Preferencialmente, as estruturas devem ser construídas de ligas metálicas de FeCralloy com dimensões variando entre 1 mm e 10 cm. As estruturas (tipo monólito) podem apresentar vários formatos geométricos dos canais na forma de triângulos, retângulos, hexágonos ou círculos. Já as espumas devem ter porosidades entre 1 % e 99%, preferencialmente entre 50% e 98%, e densidades superficiais de poro variando entre 5 e 100 poros por polegada (PPI), preferencialmente variando entre 40 e 60 poros por polegada (PPI).

[0025] Outro ponto a destacar na presente invenção visa o preparo de sistemas catalíticos estruturados a serem empregados na metanação de monóxido de carbono e dióxido de carbono, onde a suspensão catalítica deve conter um catalisador compreendendo uma fase ativa e promotores, podendo conter

combinações metálicas com elementos como Ni, Ru, Co, Re, Pd, Pt, Zr, Ti, Cr, Zn, Al, Mg, Mn, Cu ou Ag, entre outros.

[0026] A deposição dos catalisadores sobre as microestruturas representa uma das fases cruciais do método de preparo dos sistemas catalíticos estruturados da presente invenção. Normalmente, o que se busca é a distribuição homogênea do material catalítico na microestrutura, além de elevada aderência, que irá depender fortemente da suspensão catalítica e da estrutura, neste caso a superfície das espumas metálicas de FeCralloy.

[0027] Para permitir o recobrimento adequado da superfície das microestruturas metálicas, esta deve ser pré-tratada de forma que o alumínio presente na liga migre para a superfície onde é oxidado, formando uma capa de poucas micras de espessura de alumina ( $Al_2O_3$ ) fortemente aderida e rugosa, favorecendo o processo de recobrimento e potencializando a aderência da película de catalisador presente na suspensão catalítica depois de seco e calcinado.

[0028] Na presente invenção utiliza-se o processo de "washcoating" ou "deepcoating" para a deposição do catalisador sobre as microestruturas, sendo todos os precursores catalíticos adicionados a microestrutura sob a forma de uma suspensão catalítica, promovendo a preparação do catalisador e simultaneamente o recobrimento da microestrutura.

[0029] O recobrimento catalítico é realizado imergindo as microestruturas metálicas em uma suspensão catalítica. Tal método exige normalmente o controle de três parâmetros fundamentais: velocidade de imersão, método de eliminação do excesso de suspensão e secagem/calцинаção do sólido.

[0030] Tais suspensões são preparadas dispersando o catalisador, previamente sintetizado, em um solvente que pode ser água, etanol, acetona ou uma mistura destes.

[0031] A suspensão resultante é submetida à ultrassom durante um tempo de aproximadamente 10 minutos. A seguir, a suspensão passa pelo processo de agitação, e acrescenta-se lentamente uma certa quantidade de suspensão

coloidal (aditivo), preferencialmente, solução de alumina coloidal a 20% w/v. Esse tipo de aditivo ajuda a estabilizar a suspensão e a aumentar a aderência da película de catalisador sobre a superfície da estrutura após sua seca e calcinada. A suspensão é mantida sob agitação durante 24 horas antes da etapa de recobrimento.

[0032] As microestruturas podem ser recobertas por catalisadores de interesse por técnicas como crescimento in situ do catalisador sobre o substrato, técnicas de sol-gel e a técnica de recobrimento por imersão, também conhecida por washcoating ou deepcoating. Nesta última, o substrato (microestrutura) é introduzido na suspensão estável a uma velocidade constante, mantendo-se nesta suspensão durante 1 minuto. Posteriormente, são retirados da suspensão nesta mesma velocidade. No entanto, a estrutura pode ser submergida na suspensão a uma velocidade que pode variar entre 1 cm/mim. e 6 cm/mim. ficando pelo menos 1 minuto submersa na suspensão e sendo retirada da suspensão também na mesma faixa de variação da velocidade de entrada.

[0033] Na etapa de eliminação do excesso de suspensão pode ser realizada por centrifugação, sucção e preferencialmente o sopro de gás. Para tanto, o gás usado para soprar o excesso de catalisador pode ser nitrogênio, argônio, hélio ou principalmente o ar comprimido. A vazão do gás foi mantida à uma vazão de até 10 L/min por um tempo variando de 30 a 60 segundos.

[0034] Na etapa de secagem, as estruturas podem ser mantidas na temperatura entre 30°C e 250°C, preferencialmente entre 80°C e 120°C, por pelo menos 10 minutos. Posteriormente, as estruturas passam pelo processo resfriamento até temperatura ambiente, cerca de 30 °C, logo em seguida são pesadas, e observa-se a massa de suspensão depositada sobre a estrutura. Caso necessário, o procedimento de recobrimento é repetido, ou seja, se a massa nominal desejada não for alcançada. Ao final, as estruturas recobertas por catalisador são calcinadas à temperatura entre 250 e 500 °C, preferencialmente 400 °C.

[0035] A qualidade do recobrimento catalítico está relacionada com uma série de variáveis, dentre elas: percentual de sólidos na suspensão; tamanho de partícula

do catalisador; ponto isoelétrico do catalisador, tipo de aditivo; número de recobrimentos; tipo de recobrimento; eliminação excesso, entre outros.

[0036] O percentual de sólidos na suspensão - de maneira geral, seu aumento proporciona uma maior viscosidade e conseqüentemente uma maior quantidade de catalisador depositado por recobrimento, e, portanto, são necessários menos recobrimentos. A relação entre o percentual de sólidos na suspensão e viscosidade depende de muitos fatores, como: o tamanho da partícula, a natureza do solvente ou a presença de aditivos. Dependendo do sistema, o conteúdo em sólidos máximo deve estar entre 5% e 40%, preferencialmente, entre 10% e 20%.

[0037] O tamanho da partícula tem um papel duplo. Por um lado, tem que ser suficientemente pequeno para que a suspensão seja estável e não se sedimente. No entanto, esta sedimentação está vinculada também à viscosidade do solvente, presença de aditivos e ao percentual de sólidos. Por outro lado, um tamanho de partícula muito pequeno aumenta muito a viscosidade da suspensão o que restringe um maior percentual de sólidos na suspensão, devido a obtenção de uma viscosidade muito elevada, o que prejudicaria o processo de recobrimento, como uma má homogeneidade da capa catalítica e difícil controle da massa depositada. Por isso, o tamanho de partícula recomendável costuma ficar entre 1 micra e 100 micra para o caso dos catalisadores de metanação, preferencialmente entre 1 micrômetro e 20 micrômetros.

[0038] Já o ponto isoelétrico marca o valor de pH no qual a carga superficial dos óxidos é nula. Para este valor, não existem repulsões entre as partículas pelas quais se produz a atração e conseqüentemente a aglomeração das partículas e, portanto, a desestabilização da suspensão. Por isso, é recomendável trabalhar com valores de pH suficientemente distantes do ponto isoelétrico como também trabalhar com elevado potencial zeta. Quanto maior o potencial zeta em óxidos, maior a repulsão entre partículas, assim potenciam a estabilização da suspensão. No entanto, tem-se que levar em conta que em pH extremos, os óxidos se dissolvem e por isso é recomendável buscar valores de compromisso do pH. Habitualmente, valores de 3 a 6 unidades de pH acima ou abaixo do ponto isoelétrico costumam ser adequados, preferencialmente valores de 2 a 5 unidades

de pH. O ajuste do pH da solução é feito com pelo menos um ácido que pode ser ácido nítrico, acético ou sulfúrico, preferencialmente, ácido nítrico.

[0039] Os aditivos empregados nas suspensões costumam ser de dois tipos: coloides inorgânicos ou compostos orgânicos solúveis de alto peso molecular. Os coloides inorgânicos, uma vez calcinados, ficam no recobrimento como óxidos. Seu papel é incrementar a viscosidade da suspensão, o que ajuda na estabilidade, além de potencializar a aderência da camada de catalisador depois da calcinação. Isto permite uma maior coesão da película de catalisador (a camada não se desmorona) e por uma maior aderência desta camada com o substrato (a camada não descasca). A alumina coloidal é o coloide de referência já que o substrato metálico pré-tratado está recoberto de alumina (compatibilidade química), mas dependendo da natureza do suporte usa-se também sílica coloidal, titânia, bohemita, cério, óxido de zinco, entre outros.

[0040] O papel dos aditivos orgânicos (surfactantes) é mais complexo e como são eliminados durante a calcinação, tem papel importante somente na estabilização da suspensão, do recobrimento ou da secagem. Seu primeiro papel é a estabilização da suspensão pelo aumento da viscosidade. No entanto, às vezes diz-se que são moduladores da viscosidade porque podem também diminuí-la no caso de ser muito alta para um tamanho de partícula muito pequeno. Também reduzem a tensão superficial o que melhora a umidade do substrato facilitando o recobrimento homogêneo, e o mais importante, reduzindo as forças capilares durante a secagem evitando o aparecimento de fissuras na película do catalisador.

[0041] O álcool polivinílico, a polivinilpirrolidona, o polimetacrilato de sódio ou a metilcelulose são aditivos orgânicos típicos para a formulação de suspensões de catalisador. Os conteúdos de aditivos são muito variáveis, mas vão desde valores muito baixos até quantidades próximas às de catalisador. Isto é, variam de 0,01% a 50% em peso com relação à massa de catalisador. Preferencialmente, entre 1% a 25% em peso com relação à massa de catalisador.

[0042] O número de recobrimentos depende da carga desejada e da quantidade depositada em cada recobrimento. Em geral, prefere-se fazer recobrimentos finos,

com pouca quantidade, que produzem resultados muito homogêneos e com melhor aderência. Esse processo deve ser repetido até que a deposição da quantidade do catalisador seja atingida na estrutura. Para melhorar ainda mais a fixação e estabilizar a capa catalítica, uma calcinação adicional pode ser incluída no procedimento.

[0043] Outro aspecto da invenção é a utilização do catalisador estruturado em cromatógrafos gasosos para converter o monóxido de carbono e dióxido de carbono em metano, para uma futura quantificação no detector de ionização de chama. A estrutura melhora significativamente a sensibilidade do método, permitindo que os óxidos de carbono tenham limites de detecção mais baixos. Para montar a estrutura, o reator pode ter diversos formatos e dimensões, especialmente o formato cilíndrico, com diâmetro variando de 1 mm a 10 mm e comprimento variando de 1 cm a 10 cm.

[0044] O metanador, normalmente, é construído usando-se um tubo catalítico, onde o catalisador em pó é mantido no meio do tubo e fixado com lã de vidro em ambos os lados para evitar a fluidização do pó. Para o aquecimento do leito, o tubo pode ser instalado em um bloco metálico ou em um forno auxiliar para o correto aquecimento do metanador. A entrada do tubo recebe o efluente da coluna misturado ao hidrogênio excedente para realizar a análise de metanação. Na saída do reator, as conexões e tubulações seguem diretamente para a entrada do FID, onde o CO e CO<sub>2</sub>, já convertidos em metano, será quantificado por esse detector.

[0045] A estrutura é inserida no reator pela extremidade do tubo usado como leito catalítico, e deve ser posicionada na região aquecida, sendo mantida em temperaturas variando de 250 °C a 500 °C, preferencialmente entre 325 °C e 400 °C. Para essa fixação, um ou mais espaçadores podem ser utilizados com o objetivo de facilitar o posicionamento da estrutura catalítica dentro da zona aquecida.

### **Exemplos de concretizações da invenção**

Exemplo 1: Preparação dos catalisadores de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método de co-precipitação

[0046] Para a síntese do catalisador foram usados os sais precursores nitrato de cobalto e nitrato de níquel. As soluções individuais destes sais foram preparadas numa concentração de 0,2M. O volume de cada um dos sais metálicos, com base no teor de metal desejado no catalisador, foi adicionado a um recipiente e mantidos em agitação contínua durante o gotejamento lento da solução de 0,2M de KOH, até a solução atingir um pH 10,0. Em seguida, essa solução foi mantida por duas horas, com ajustes contínuos do pH utilizando KOH ou HNO<sub>3</sub>, ambos diluídos a 0,5M. Após esse período, a agitação foi desligada e a solução foi mantida por 16 horas em repouso.

[0047] O sobrenadante foi removido da solução e o precipitado passou por uma primeira centrifugação, para remover o excesso de solução. Em seguida, foram realizados cinco ciclos consecutivos de lavagem com água destilada e centrifugação. A partir deste ponto, dois procedimentos distintos de lavagens foram adotados para criar dois catalisadores: o primeiro foi utilizado apenas água como líquido de lavagem; já o segundo catalisador, uma solução de hidróxido de amônio a pH 10,0 foi utilizado para lavagem do precipitado. Ambos os precipitados foram secos a uma temperatura de 120 °C por duas horas. Após a secagem, eles foram moídos manualmente, com auxílio de almofariz e pistilo, até se tornar um pó extremamente fino e homogêneo. Em seguida, o material foi calcinado a 550°C por até 6 horas. As fases metálicas ativas dos catalisadores calcinados devem conter entre 5 e 30% em peso de Ni, preferencialmente entre 14 e 16% de Ni. Por sua vez, o cobalto, deve ter de 0,5 a 10% de peso de Co, preferencialmente entre 4 a 7% deste metal.

Exemplo 2: Preparação dos suportes estruturados

[0048] As estruturas ou substratos usados para a construção de um dispositivo catalítico do metanador do GC podem ser metálicos, cerâmicos ou qualquer outro tipo de material condutor de calor, preferencialmente, de metal de uma liga contendo alumínio, ferro, zinco, cobre, cromo, ítrio, ou misturas destes. Sua

geometria pode ter uma configuração tipo monolítica, podendo ser de canais paralelos feitos a partir de placas ou malhas lisas e onduladas ou, preferencialmente, de espumas. As espumas comerciais de FeCrAlloy (Goodfellow) vêm em forma de grandes blocos ou chapas de 40 mm de espessura. Estruturas em formato cilíndrico são preparados utilizando-se de uma micro retífica ou um perfurador com broca oca especial com fio de diamante para obter os cilindros. As espumas obtidas apresentam densidades superficiais de poro variando entre 1 poros/cm e 30 poros/cm, mais especificamente entre 15 poros/cm e 24 poros/cm, e porosidade variando entre 1% e 99%, mais especificamente entre 50% e 98%.

[0049] As estruturas ou substratos podem ser passíveis de um tratamento térmico para melhorar suas propriedades superficiais, e promover uma melhor adesão do catalisador sobre elas. A seguir são detalhadas as etapas de preparação das estruturas ou substratos:

- a) Dimensionamento cilíndrico da estrutura, com comprimento variando até 10 cm, preferencialmente com 2,5 cm. O diâmetro do reator pode ter até 15 mm de diâmetro, preferencialmente entre 3 e 5 mm.
- b) Limpeza com detergente neutro e água destilada, para retirar resíduos de óleo
- c) Limpeza com acetona em ultrassom por 30 minutos
- d) Secagem natural em papel toalha
- e) Pesagem inicial das estruturas
- f) Calcinação das placas em mufla, com a seguinte programação de temperatura
- g) Temperatura de calcinação: 900 °C
- h) Tempo de Calcinação: 22 h
- i) Taxa de Aquecimento: 10 °C/min

## j) Pesagem das estruturas após a calcinação

[0050] Posteriormente, as estruturas foram submetidas a etapa de recobrimento por imersão utilizando uma suspensão contendo o catalisador preparado no exemplo 1). A suspensão deve conter um percentual em sólido de até 20%, preferencialmente, ajustada para 10%. A massa de álcool polivinílico (PVA) foi calculada para que ele seja 15% da massa do catalisador. Para solubilizar o PVA, 50% da massa de água usada na solução foi aquecida a 70°C, e o PVA foi adicionado lentamente, em seguida, a solução foi mantida nesta temperatura até a solubilização total do PVA, e posteriormente, resfriada até temperatura de 25°C. Desta forma, o aditivo diminui a tensão superficial da suspensão final. Em seguida, a massa do catalisador calcinado foi adicionada lentamente à mistura PVA e água. Para melhorar a dispersão do catalisador na solução, a cada 25% de catalisador adicionado da massa total, a suspensão foi submetida ao ultrassom por 5 min. Buscando melhorar a aderência do catalisador sobre o substrato, uma solução de alumina coloidal (NYACOL® AL20 -Nyacol Nano Technologies Inc.) foi adicionada a suspensão uma proporção de até 20% em massa, preferencialmente, uma proporção de 10% em massa. Após a adição de todos componentes que constitui a suspensão, a ela foi levada novamente ao ultrassom por mais 5 min, e voltou a ser agitada por, pelo menos, 24 horas para sua completa estabilidade, o pH da suspensão foi monitorado e ajustado entre 3 e 5 utilizando uma solução 0,1M de HNO<sub>3</sub>. Com as soluções preparadas, o recobrimento foi realizado em etapas consecutivas de imersão, retirada de excesso da solução com um fluxo de ar comprimido (isento de óleo), secagem (por 10 min a 120 °C) e pesagem. Tal procedimento foi repetido até que a massa de catalisador desejada estivesse aderida à estrutura. A estrutura com a massa de catalisador pode ser chamada de cartucho de metanação e sua utilização não requer uma calcinação prévia, contudo, caso necessite de calcinação, o cartucho poderá ser mantido por duas horas a uma temperatura de até 600 °C, preferencialmente em 400 °C. A Figura 1 apresenta as diversas modificações que as estruturas do tipo espumas sofreram na presente Patente, detalhando (a) estrutura original; (b) estrutura calcinada; (c) estrutura recoberta com catalisador; (d) estrutura recoberta com catalisador reduzido.

[0051] Para avaliar a eficiência do recobrimento, foram realizados testes de aderência com o intuito de determinar a perda de massa quando as estruturas são expostas ao ultrassom. Para o teste de aderência, as estruturas foram imersas em acetona e colocadas no ultrassom por 30 minutos. Após a imersão, foram secas por 30 minutos à 120 °C e pesadas novamente. A perda de massa foi determinada pela diferença entre as massas antes e depois do teste de ultrassom. A massa final recoberta deve ser maior que 40% da massa inicial, preferencialmente deve ser maior que 90% da massa inicial.

Exemplo 3: Caracterização dos catalisadores.

[0052] No processo de síntese do catalisador, fica evidente que é necessário manter as técnicas de preparação e controlar as características físico-químicas do catalisador, que entre as variáveis, pode-se incluir a área de BET do catalisador, teor mássico de Níquel e Cobalto, entre outros.

[0053] Para a área superficial do catalisador, que ela maior que 100 m<sup>2</sup>/g, mais especificamente, entre 200 e 300 m<sup>2</sup>/g. As fases metálicas ativas dos catalisadores calcinados contém entre 5 e 30% em peso de Ni, preferencialmente entre 14 e 16% de Ni. Já o cobalto, deve ter de 0,5 a 10% de peso de Co, preferencialmente entre 4 a 7% de Co. Abaixo seguem os valores obtidos na caracterização dos catalisadores preparados na presente invenção.

Tabela — Estimativa das propriedades texturais.

<b>BET</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Tamanho dos Poros (nm)</b>
<b>CAT-H<sub>2</sub>O</b>	270	0,313	1,624
<b>CAT-NH<sub>4</sub>OH</b>	220	0,464	1,783

Tabela — Estimativa da composição dos metais.

<b>Metal</b>	<b>Concentração Desejada (%)</b>	<b>Concentração Real CAT-H<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>Concentração Real CAT-NH<sub>4</sub>OH (%)</b>
<b>Co</b>	5,0	3,8	5,8
<b>Ni</b>	15,0	13,6	14,0

#### Exemplo 4: Ensaios dos catalisadores em pó e estruturados

[0054] Após a etapa de preparação e síntese dos catalisadores, eles foram testados em condições operacionais com configurações semelhantes ao metanador cromatográfico comercial (Figura 2). As dimensões do tubo reacional eram 1/4" diâmetro externo, de 3 a 5 mm de diâmetro interno, mais especificamente 4.1 mm de diâmetro interno, e comprimento variando de 4 a 7 cm. O tubo reacional era mantido dentro de um bloco de alumínio, para melhorar o aquecimento do tubo. Para o aquecimento e controle de temperatura, foi usada uma resistência e sensor, ambos de formato cilíndrico e fixados ao bloco de aquecimento.

[0055] Os testes catalíticos avaliaram tanto os catalisadores em pó, como os fixados em estruturas, preferencialmente em espumas. Observando os metanadores comerciais, o processo para montar o leito com o catalisador em pó é bem mais complexo. O tubo é parcialmente preenchido com lã de vidro para fixar o leito catalítico, que deve ter cerca de 2,4 cm de altura. A massa estimada de catalisador em pó para ocupar esse espaço varia entre 100 mg a 250 mg. Tal montagem se torna mais demorada e precisa de pessoas para montar o leito com mais habilidade.

[0056] Pensando nessas dificuldades, a presente invenção utiliza o catalisador a base de Ni e Co aderido às estruturas, com massa de catalisador variando 10 mg até 150 mg, preferencialmente com 100 mg. As espumas foram inseridas, facilmente, dentro do sistema reacional. Para manter sempre o nível (altura) da estrutura catalítica na região de aquecimento podem ser utilizados espaçadores na parte inferior e superior do tubo reacional. Os espaçadores podem ser construídos de metal e cerâmicas porosas, preferencialmente de aço inox.

[0057] Uma vez o sistema montado, tanto o pó como a estrutura, passaram por um processo de redução com hidrogênio por até 6 horas, preferencialmente 4 horas. Os testes catalíticos foram realizados em temperaturas variando de 300 °C a 400 °C, em intervalos de 25 °C. Para avaliar a performance individual dos catalisadores, a concentração do CO e CO<sub>2</sub> para os testes catalíticos variam,

respectivamente, de 60.000 ppm até 100.000ppm, preferencialmente até 65.000 ppm. Primeiramente, os dois pós sintetizados foram lavados com água (CAT-H<sub>2</sub>O) e amônia (CAT-NH<sub>4</sub>OH), e foram comparados com um catalisador comercial, para tanto, 150 mg de cada um desses pós foram avaliados, individualmente. Os resultados encontrados podem ser visualizados nas Figuras 3 e 4.

[0058] Os resultados dos catalisadores em pó sintetizados na presente patente apresentaram uma performance muito superior quando comparado ao catalisador comercial de metanação. Foi verificada uma conversão total do monóxido de carbono em temperaturas acima de 300 °C. Já na reação de CO<sub>2</sub>, a conversão mínima fica sempre acima de 50%, com uma melhoria na faixa de 350 °C a 400 °C, ficando acima de 85%. Por outro lado, observando o catalisador comercial, conversões acima de 85% de CO só foram obtidas nas temperaturas de 375°C e 400 °C. Já para o CO<sub>2</sub>, apenas na temperatura de 400 °C. Em ambas as reações, usando temperaturas abaixo de 375 °C, nota-se uma queda acentuada da conversão com valores abaixo de 50%. Com base nesses dados, os resultados dos catalisadores sintetizados também indicam que eles podem ser aplicados em temperaturas mais baixas. As Figura 5 e 6 mostram as conversões tanto do pó como da estrutura do catalisador sintetizado.

[0059] Outro aspecto importante, além da performance dos catalisadores estruturados em termos de atividade e seletividade, é o tempo de substituição do leito catalítico dos metanadores cromatográficos. Os designs deles sistemas podem variar dependendo do fabricante, contudo, o processo de desmontagem, novo empacotamento e remontagem são similares. Para acessar o leito, é necessário tirar todas as tampas e isolamentos, desmontar todas as conexões de gases, tirar o reator do GC, abrir o leito catalítico e esvaziar todo o seu conteúdo (catalisador e lã de vidro), com ajuda de uma pinça ou varetas para empurrar o leito para fora. Após a retirada do recheio, é necessário lavá-lo e montá-lo novamente, usando as dimensões informadas nos manuais de operação do sistema. Normalmente, o catalisador em pó é prensado no centro deste sistema entre duas camadas de lã, que por sua vez, é usada para manter o leito catalítico dentro da zona de aquecimento, desta forma, evitando que o leito seja arrastado

pelo fluxo do gás que passa através dele. Todo esse processo é penoso e requer uma excelente habilidade do operador para manter as mesmas características do leito anterior. Muito facilmente, as montagens sucessivas mostram performances diferentes do leito, não tendo uma padronização bem definida e aumentando o risco de ter uma queda da resposta dos óxidos de carbono no FID.

[0060] Para manter a padronização desses catalisadores e os problemas de reempacotamento, a presente invenção pretende simplificar bastante a etapa de substituição do leito, sem que haja uma perda de resposta dos óxidos de carbono. Para comprovar tal simplificação, uma simulação foi realizada para comparar o tempo total de troca do catalisador em pó (comercial usado atualmente) e do catalisador estruturado (proposta desta patente) pelas mãos do mesmo operador. Cada procedimento de desmontagem e montagem do leito foi repetido 3 vezes para cada sistema: comercial (catalisador em pó) e catalisador desta patente (catalisador estruturado). Resulta que, ao final da comparação, foi observado um tempo médio de troca de  $20 \pm 2$  minutos para o catalisador em pó comercial, enquanto que o tempo de troca para o catalisador estruturado foi de  $5 \pm 1$  minutos. Desta forma, o catalisador estruturado traz uma vantagem importante, versatilidade, simplicidade e praticidade em seu manuseio.

## REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) prover uma estrutura metálica para o método capazes de suportar temperaturas variando de 200°C a 700°C;
- b) preparar a superfície da estrutura metálica para o depósito de catalisadores;
- c) preparar uma suspensão catalítica estável contendo o catalisador a base de Ni;
- d) promover o contato íntimo e coeso entre a estrutura metálica e a suspensão catalítica
- e) remover o excesso de suspensão catalítica sobre a estrutura cerâmica ou metálica
- f) remover parcialmente o solvente da suspensão catalítica sobre a estrutura
- g) repetir os itens d) e f) até que a massa de catalisador recoberta na estrutura cerâmica ou metálica seja atingida;
- h) prover a adesão final entre catalisador e superfície da estrutura cerâmica ou metálica.
- i) prover fácil substituição do catalisador do metanador do CG.

2. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da liga metálica ser escolhida dentre: uma liga de alumínio, de níquel, de cobre, de latão, de FeCralloy.

3. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** fato das estruturas cerâmicas ou metálicas serem escolhidas

dentre: monólitos de baixa densidade de célula (monólitos), monólitos de alta densidade de célula (micro monólitos), malhas e espumas.

4. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato dos monólitos serem preparados a partir de espumas metálicas de FeCralloy.

5. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato das espumas serem preparados a partir blocos de espumas retangulares de FeCralloy com espessura variando entre 0,1 por 15 cm.

6. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato das espumas serem cortadas em blocos ou chapas de Fecralloy.

7. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato das espumas apresentarem porosidades variando entre 1 % e 99% e densidades superficiais de poro variando entre 5 e 100 poros por polegada (PPI).

8. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** fato das espumas apresentarem porosidades variando entre 50% e 98% e densidades superficiais de poro variando entre 40 e 80 poros por polegada (PPI).

9. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a suspensão catalítica ser preparada catalisador pré-formado, solvente, ajuste de pH e adição de aditivos.

10. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** a suspensão catalítica apresentar:

- a) - Um teor de sólidos de 5% a 40% em peso; e
- b) - Uma quantidade de 0,1 % a 50% em peso de aditivos em relação à massa total de catalisador.

11. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do solvente ser água, etanol, acetona ou uma mistura destes.

12. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, **caracterizado por** os ditos aditivos serem colóides inorgânicos ou compostos orgânicos solúveis de alto peso molecular (surfactantes).

13. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pelo** fato dos colóides inorgânicos serem alumina coloidal, sílica coloidal, titânia, bohemita, óxido de cério, óxido de zinco ou uma mistura destes.

14. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pelo** fato dos surfactantes serem escolhidos dentre: álcool polivinílico, polivinilpirolidona, polimetacrilato de sódio, celulose, metilcelulose ou ureia.

15. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato do pH da dita suspensão ser ajustado com ao menos um ácido ou uma base.

16. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pelo** fato dos ditos ácidos serem escolhidos dentre: ácidos nítrico, acético ou sulfúrico. As ditas bases serem escolhidas dentre: hidróxido de potássio, hidróxido de amônia ou hidróxido de sódio.

17. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o precursor da fase ativa serem escolhidas dentre sais de Ni, Ru, Co, Re, Pd, Pt, Zr, Ti, Cr, Zn, Al, Mg, Mn, Cu ou Ag, entre outros.

18. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com as reivindicações 1 e 23, **caracterizado por** o promotor ser um metal escolhido dentre: Ru, Re, Pd, Pt, Zr, Ti, Cr, Zn, Al, Mg, Mn, Cu ou Ag, entre outros.

19. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o precursor da fase ativa serem escolhidas dentre sais de Co, Ru, ou óxidos de elementos de transição.

20. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do excesso de suspensão ser eliminado mediante técnicas de centrifugação, sucção ou sopro via ar comprimido.

21. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da secagem ser realizada na temperatura entre 50°C e 200°C, durante ao menos 3 min.

22. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRÁFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1,

**caracterizado pelo** fato da etapa de calcinação ser realizada na temperatura entre 150°C a 500°C, durante ao menos 2 horas.

23. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOLOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da etapa de calcinação ser realizada na temperatura entre 250°C a 400°C, durante ao menos 4 horas.

24. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOLOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da etapa de troca do leito catalítico ser realizado num tempo menor que 10 minutos.

25. MÉTODO DE PREPARO DE UM CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOLOGRAFIA GASOSA, de acordo com a reivindicação 1 e 23, **caracterizado pelo** fato da etapa de troca do leito catalítico ser realizado entre 5 e 10 minutos.

DESENHOS



Figura 1

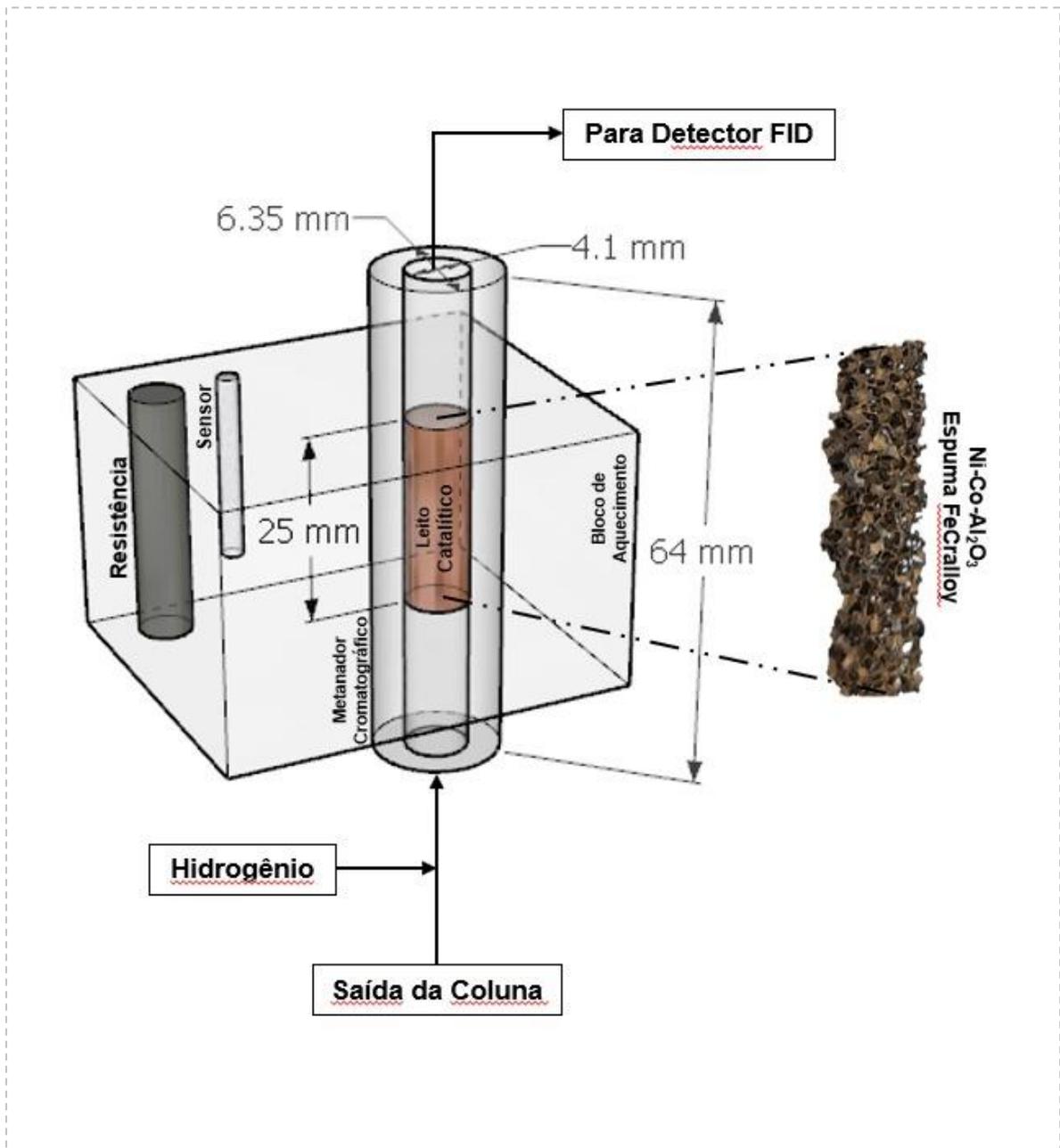


Figura 2

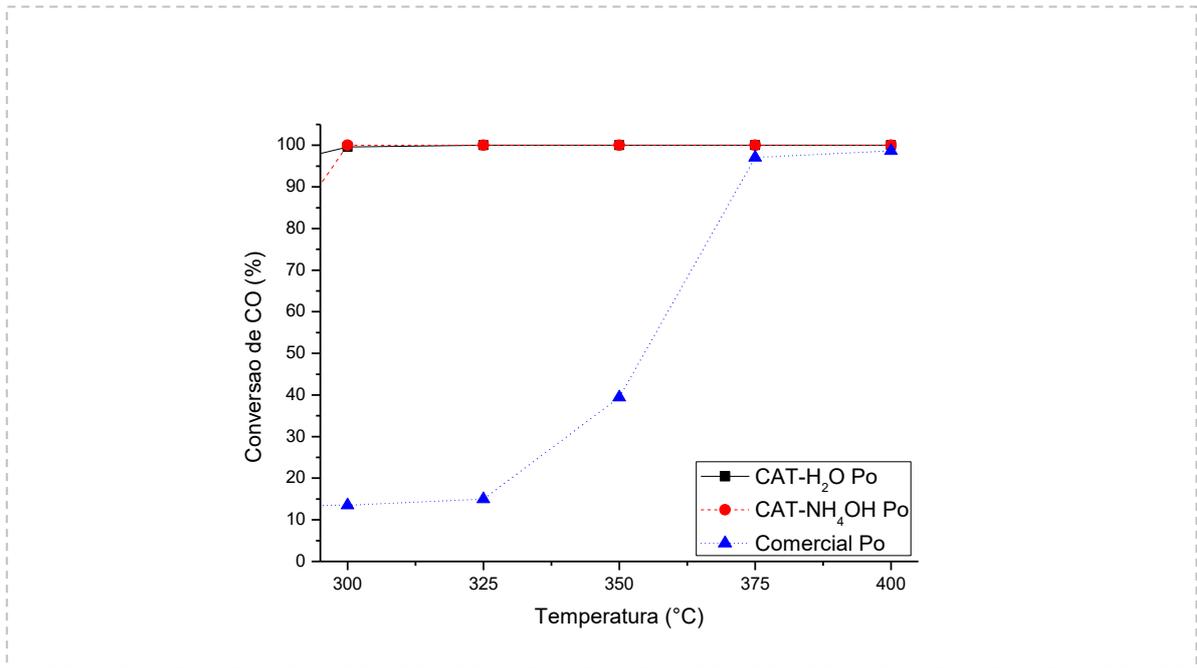


Figura 3

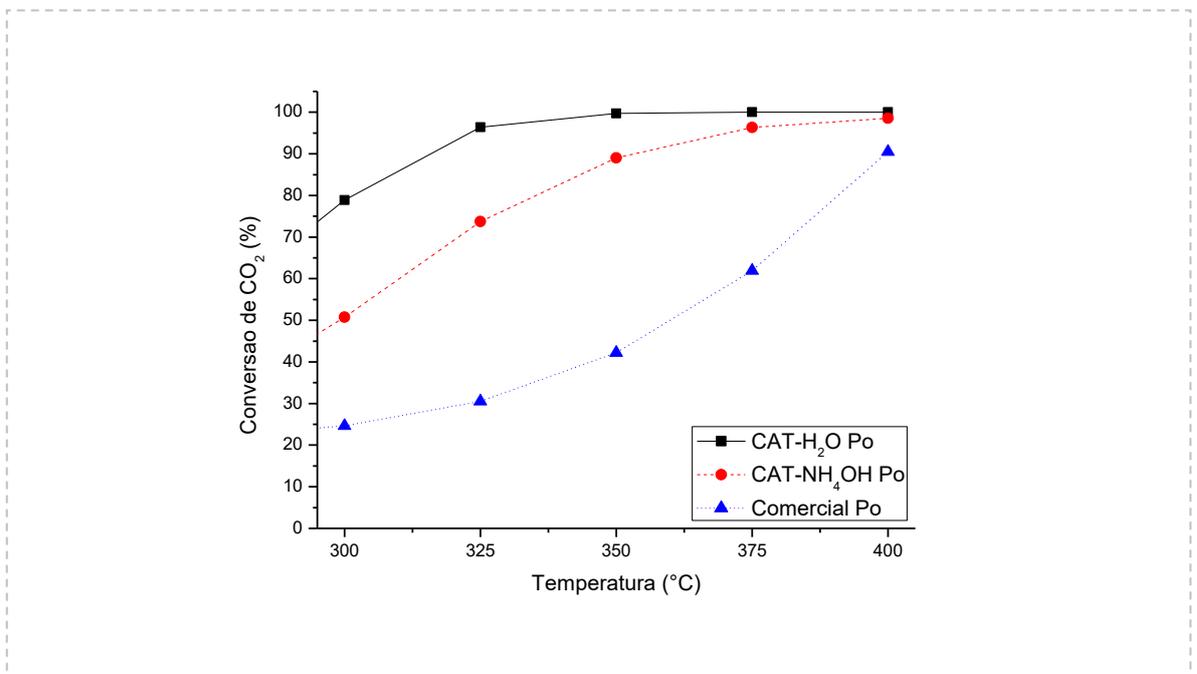


Figura 4

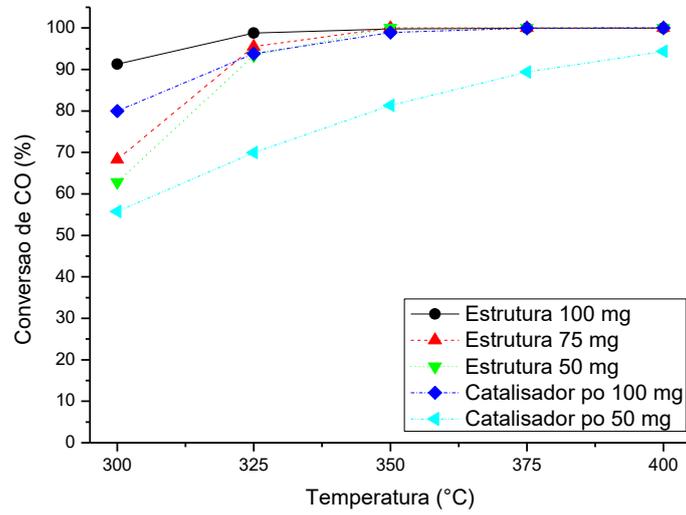


Figura 5

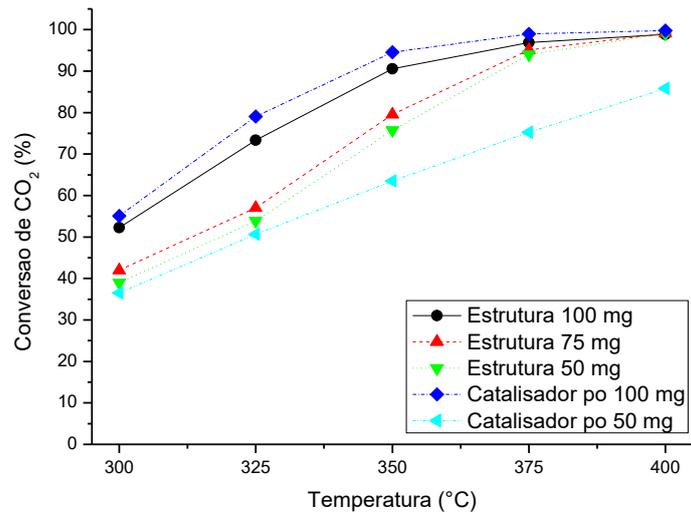


Figura 6

**RESUMO****CATALISADOR ESTRUTURADO PARA METANADOR DE CROMATOGRAFIA GASOSA**

A presente invenção propõe o desenvolvimento catalisador estruturado para uso em metanadores dos cromatógrafos gasosos (GCs). Mais especificamente, o catalisador estruturado está constituído basicamente de um catalisador em pó e uma estrutura metálica. Um catalisador em pó sintetizado foi o Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando o método de co-precipitação, desde que seja capaz de converter todo os óxidos de carbono seletivamente a metano sem alterar as condições usualmente empregadas no metanadores dos GCs. O substrato utilizado foi uma estrutura do tipo espuma metálica, de geometrias compatíveis com dimensões do metanador, sem a necessidade de quaisquer alterações de natureza física, eletrônica ou outras. Para depositar o catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, foi preparado uma suspensão estável. A patente fornece uma metodologia de deposito do catalisador de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a espuma, constituída de quatro etapas: preparo da suspensão, deposito do catalisador sobre a espuma, eliminação do excesso e calcinação. A invenção também fornece o preparo de uma suspensão contém o catalisador, aditivos, tais como álcool polivinílico, alumina coloidal e ácido nítrico. Todos os componentes presentes na suspensão têm suas quantidades otimizadas para obtenção de uma suspensão estável, fácil de depositar e aderente. Três tipos de catalisadores foram testados no metanador do GC: um catalisador comercial (usado atualmente), e os catalisadores preparados nesta invenção, Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado sobre a espuma metálica. O Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou mais ativo e seletivo na reação de metanação do que o catalisador comercial sob diferentes condições reacionais. O catalisador estruturado, Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre espuma metálica, apresentou resultados semelhantes ao catalisador em pó de Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de metanação de óxidos de carbono. Além disso, o uso de um catalisador estruturado nos metanadores dos GCs facilita a usabilidade do insumo, catalisador usado no metanador.