



Metanação de Dióxido de Carbono com Rutênio em Suporte de Alumina

Priscila Richa Ribeiro Ferreira

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, *D. Sc.*

Março de 2011

METANAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO COM RUTÊNIO EM SUPORTE DE ALUMINA

Priscila Richa Ribeiro Ferreira

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Caetano Moraes, Ph. D.

Matheus Soares, Engenheiro Químico

Vítor Lopes Pereira, Engenheiro Químico

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2011

Ferreira, Priscila Richa Ribeiro.

Metanação de Dióxido de Carbono com Rutênio em Suporte de Alumina/ Priscila Richa Ribeiro Ferreira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2011. x, 39.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Metanação. 2. Rutênio. 3. Alumina. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Metanação de Dióxido de Carbono com Rutênio em Suporte de Alumina.

Dedico este trabalho aos meus pais, Nilton e Mônica,
ao meu avô, Sebastião, e à minha irmã, Gisela, pela
confiança, incentivo e amor incondicional.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável (...) para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer"

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, pelos conselhos úteis com que orientou este trabalho.

Ao meu avô, que sempre apoiou e incentivou os meus estudos e minhas conquistas.

À minha irmã, com quem sempre pude contar.

Às minhas amigas, pelos momentos de otimismo e descontração nos momentos em que sempre precisei.

Aos meus amigos da faculdade, pela cumplicidade e companheirismo.

Agradeço, especialmente, aos meus pais, por todo amor, incentivo e orientação que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

METANAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO COM RUTÊNIO EM SUPORTE DE ALUMINA

Priscila Richa Ribeiro Ferreira

Março, 2011

Orientador: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, *D. Sc.*

Fontes renováveis de energia vêm despertando cada vez mais interesse ao longo do setor energético. Dentre elas, a produção de energia a partir de biomassa vem se destacando pela grande oferta de matéria-prima e pelas vantagens ambientais apresentadas. Do ponto de vista industrial é vista como alternativa e já vem sendo aplicada em alguns países.

Neste trabalho foi realizado um plano experimental com a condução de reações de metanação, usadas para produção de gás natural sintético (GNS) nas plantas de biomassa. Nove reações foram realizadas à pressão atmosférica, em duplicata, com catalisador de rutênio em suporte de alumina, entre as temperaturas de 200 e 280°C.

Através dos dados experimentais, foi possível montar os gráficos de perfil de temperatura, porcentagem de hidrogênio na saída do reator e conversão da reação em termos de hidrogênio para cada temperatura. O aumento da temperatura implicou no aumento da conversão, aumentando aproximadamente de 6% à 200°C para 70% à 280°C.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	3
2. Revisão bibliográfica	4
2.1. Termodinâmica	4
2.2. Catalisador	5
2.3. Reator	7
3. Material e método	8
3.1. Preparação do Catalisador	8
3.2. Reator	10
3.3. Operação	12
4. Resultados	14
4.1. Reação à 200°C	14
4.2. Reação à 210°C	16
4.3. Reação à 220°C	17
4.4. Reação à 230°C	19
4.5. Reação à 240°C	21
4.6. Reação à 250°C	23
4.7. Reação à 260°C	25
4.8. Reação à 270°C	27
4.9. Reação à 280°C	29
5. Discussões	32
5.1. Conclusões e sugestões	35
6. Bibliografia	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Equilíbrio termodinâmico dos produtos de metanação a diferentes temperaturas para várias razões molares $H_2:CO_2$	5
Figura 2: Extrusados de alumina (Sasol).	9
Figura 3: Reator e acessórios.....	10
Figura 4: Reator tubular em detalhes.	12
Figura 5: Controles da reação.....	13
Figura 6: Primeiro Perfil de Temperatura à 200°C.....	14
Figura 7: Segundo Perfil de Temperatura à 200°C.	15
Figura 8: Porcentagem de H_2 ao longo do tempo a 200°C.....	15
Figura 9: Primeiro Perfil de Temperatura à 210°C.....	16
Figura 10: Segundo Perfil de Temperatura à 210°C.	17
Figura 11: Porcentagem de H_2 ao longo do tempo a 210°C.....	17
Figura 12: Primeiro Perfil de Temperatura à 220°C.....	18
Figura 13: Segundo Perfil de Temperatura à 220°C.	19
Figura 14: Porcentagem de H_2 ao longo do tempo a 220°C.....	19
Figura 15: Primeiro Perfil de Temperatura à 230°C.....	20
Figura 16: Segundo Perfil de Temperatura à 230°C.	21
Figura 17: Porcentagem de H_2 ao longo do tempo a 230°C.....	21
Figura 18: Primeiro Perfil de Temperatura à 240°C.....	22
Figura 19: Segundo Perfil de Temperatura à 240°C.	23
Figura 20: Porcentagem de H_2 ao longo do tempo a 240°C.....	23
Figura 21: Primeiro Perfil de Temperatura à 250°C.....	24
Figura 22: Segundo Perfil de Temperatura à 250°C.	24

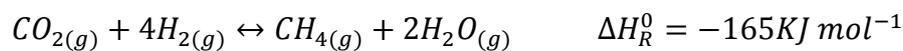
Figura 23: Porcentagem de H ₂ ao longo do tempo a 250°C.....	25
Figura 24: Primeiro Perfil de Temperatura à 260°C.....	26
Figura 25: Segundo Perfil de Temperatura à 260°C.	26
Figura 26: Porcentagem de H ₂ ao longo do tempo a 260°C.....	27
Figura 27: Primeiro Perfil de Temperatura à 270°C.....	28
Figura 28: Segundo Perfil de Temperatura à 270°C.	28
Figura 29: Porcentagem de H ₂ ao longo do tempo a 270°C.....	29
Figura 30: Primeiro Perfil de Temperatura à 280°C.....	30
Figura 31: Segundo Perfil de Temperatura à 280°C.	30
Figura 32: Porcentagem de H ₂ ao longo do tempo a 280°C.....	31
Figura 33: Perfis de Temperatura.	33
Figura 34: Porcentagem de H ₂ ao longo do tempo.....	34
Figura 35: Conversão da reação em termos do hidrogênio.....	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Especificações técnicas dos extrusados de alumina (Sasol).	9
Tabela 2: Especificações técnicas da solução de rutênio (III) nitrato de nitrosilo.	10
Tabela 3: Identificação dos equipamentos da Figura 3.	11

1. Introdução

A hidrogenação catalítica de dióxido de carbono em metano, chamada metanação ou reação de Sabatier, vem sendo largamente estudada em termos da sua termodinâmica, dos seus mecanismos cinéticos e de desativação desde que Sabatier e Senderens descobriram em 1902 que níquel e outros metais (Ru, Rh, Pt, Fe, and Co) catalisam a reação (Jan Kopyscinski, 2010).



A reação é reversível, altamente exotérmica, e fornece altos rendimentos quando um catalisador é utilizado (Sabatier P, 1902). Ela é de interesse comercial principalmente na recuperação de oxigênio em ambientes fechados, nas plantas de manufatura de amônia e de produção de gás natural sintético (GNS). Por outro lado, a reação reversa é um método comercial para manufatura de hidrogênio.

Nas plantas de produção de amônia, a reação pode ser usada em combinação com a metanação de monóxido de carbono, purificando o gás de síntese através da redução das concentrações de monóxido e de dióxido de carbono, que são venenos nesse processo (Pearce, et al., 1989).

Enquanto a reação de metanação é somente uma etapa de limpeza do gás de síntese nas plantas de produção de amônia, ela passa a ser o processo principal na produção de oxigênio em sistemas de suporte à vida e em plantas de produção de GNS. A metanação de dióxido de carbono é muito utilizada em missões espaciais de longa duração, fornecendo o oxigênio necessário para respiração dos astronautas dentro das cabines. Para isso, dióxido de carbono da atmosfera da cabine é combinado com hidrogênio, produzindo metano e vapor d'água; o vapor é eletrolisado para fornecer não só oxigênio para a cabine, mas também metade do hidrogênio necessário na reação de Sabatier. O restante de hidrogênio é obtido pela eletrólise de água armazenada na aeronave, produzindo mais oxigênio e reduzindo a demanda por metanação (Tan, 1993).

Cabe ressaltar que o foco maior desse trabalho é o estudo da metanação para aplicação na produção de GNS, tendo toda sua parte experimental desenvolvida na *Avdelningen för*

Energiprocesser (Divisão de Processos Energéticos) do *Institutionen för Kemiteknik* (Departamento de Engenharia Química) da *Skolan för Kemivetenskap* (Escola de Ciências Químicas) na Universidade *Kungliga Tekniska högskolan*, em Estocolmo, na Suécia. O país já usa a biomassa como principal fonte de geração de energia desde 2009, e planeja ser o primeiro país a depender somente de fontes de energia renováveis.

Fontes renováveis de energia vêm despertando cada vez mais interesse ao longo do setor energético, pois elas proporcionam segurança quanto ao abastecimento de energia, além de autossuficiência energética que muitos países não possuem; as fontes renováveis ainda reduzem a emissão de gases do efeito estufa, e são praticamente inesgotáveis (Jan Kopyscinski, 2010).

Além do desafio energético que enfrentamos atualmente, o enorme crescimento populacional e o avanço mundial da indústria vêm gerando um aumento de lixo produzido na nossa sociedade. Assim, tem-se uma necessidade cada vez maior de se implementar políticas de gestão de resíduos economicamente e ecologicamente vantajosas. A produção de energia por biomassa reduz a necessidade de aterros sanitários e ainda os impactos ambientais gerados pelos aterros existentes, uma vez que a quantidade de gás metano emitido é menor. Portanto, a biomassa merece destaque dentre as fontes de energia renováveis existentes, por tratar juntamente do desafio energético e do desafio de tratamento de resíduos.

A produção de GNS vem sendo largamente estudada pela alta eficiência de conversão do gás sintético, além da sua facilidade de distribuição e comercialização. Por se tratar de um gás, sua distribuição pode ser feita pelos sistemas de tubulações já existentes, e pode também ser usado sem problemas em carros, aquecedores e estações de energia (Jan Kopyscinski, 2010).

O processo de manufatura de GNS engloba o processo de gaseificação, limpeza do gás, síntese do combustível e seu aprimoramento. Primeiramente, uma mistura de gases contendo H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , outros hidrocarbonetos e impurezas é produzida a partir de biomassa na gaseificação. Em seguida, impurezas como enxofre e cloro são removidas e a síntese do combustível pode ser efetuada, assim óxidos de carbono são hidrogenados formando metano em um processo de catálise heterogênea. Por último,

substâncias como água, dióxido de carbono e hidrogênio são removidas, obtendo-se um produto final de acordo com as especificações de qualidade necessárias (Jan Kopyscinski, 2010).

De forma a se obter mais informações sobre a principal etapa de produção de GNS, o presente trabalho apresenta resultados experimentais para reações de Sabatier. Elas foram realizadas com catalisador de rutênio em suporte de alumina, entre as temperaturas de 200 e 280 °C à pressão atmosférica.

1.1. Objetivos

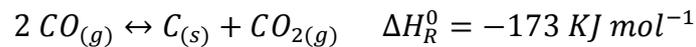
Em vista dos desafios apresentados em relação à produção de energia a partir de biomassa, torna-se necessário recorrer a uma análise da reação de metanação. Sendo assim, os objetivos do presente estudo foram obter os perfis de temperatura ao longo do reator, a porcentagem de hidrogênio na saída do reator e a conversão da reação para diferentes temperaturas, de forma a se realizar uma avaliação mais detalhada da reação.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Termodinâmica

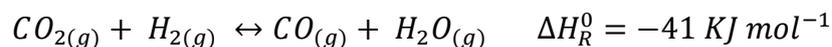
As composições de equilíbrio para misturas de hidrogênio e dióxido de carbono à 1 atm são mostradas na Figura 1, usando as energias livres de Wagman et al. para prever todas as reações possíveis (Wagman, et al., 1945). Carbono, monóxido de carbono e dióxido de carbono são produtos possíveis, assim como metano e vapor d'água. $C_{(s)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$, $H_2O_{(g)}$.

Para taxas de alimentação molares ($H_2:CO_2$) crescentes, carbono se torna termodinamicamente estável somente em menores temperaturas. Para taxa 2:1, a deposição de carbono é possível abaixo de 1100°F, enquanto para a taxa de 3:1 ele só é estável abaixo de 500°F, e finalmente para 3.5:1 e 4:1, carbono não é estável entre 400 e 1100°F (Lunde, et al., 1974).

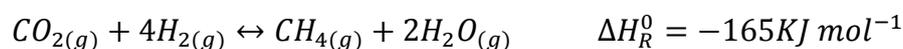


Essa reação é significativa, pois carbono leva à desativação do catalisador pela formação de depósitos poliméricos de carbono ou encapsulamento de cristalitos de metal (Trimm, 1977; Gardner, et al., 1981; Bartholomew, 1982).

A formação de monóxido de carbono é termodinamicamente possível acima de 700°F, porém isso não limita a temperatura máxima de operação porque todo monóxido formado é convertido rapidamente em metano e água, desde que a reação seja operada com taxa de alimentação maior que 3:1 e na faixa de temperatura entre 400 e 700°F, exigida para um rendimento satisfatório (Lunde, et al., 1974).



A reação procede como mostrado abaixo para taxas de alimentação maiores que 3.5:1 entre as temperaturas de 400 e 700°F, sendo que baixas temperaturas favorecem altas conversões. Por exemplo, para taxa de 3.5:1, a conversão de H_2 à 400°F é de aproximadamente 99% e à 700°F, é de somente 90%.



Portanto, baseando-se nos dados termodinâmicos apresentados acima, foi possível estabelecer a taxa de alimentação molar ($H_2:CO_2$) de 4:1 para os experimentos realizados. As reações foram ainda realizadas à pressão atmosférica, e na faixa de temperatura entre 392 e 536°F, ou seja, 200 e 280 °C; maiores temperaturas não puderam ser alcançadas porque o aquecimento do reator via banho de óleo não alcançava valores mais altos que os obtidos.

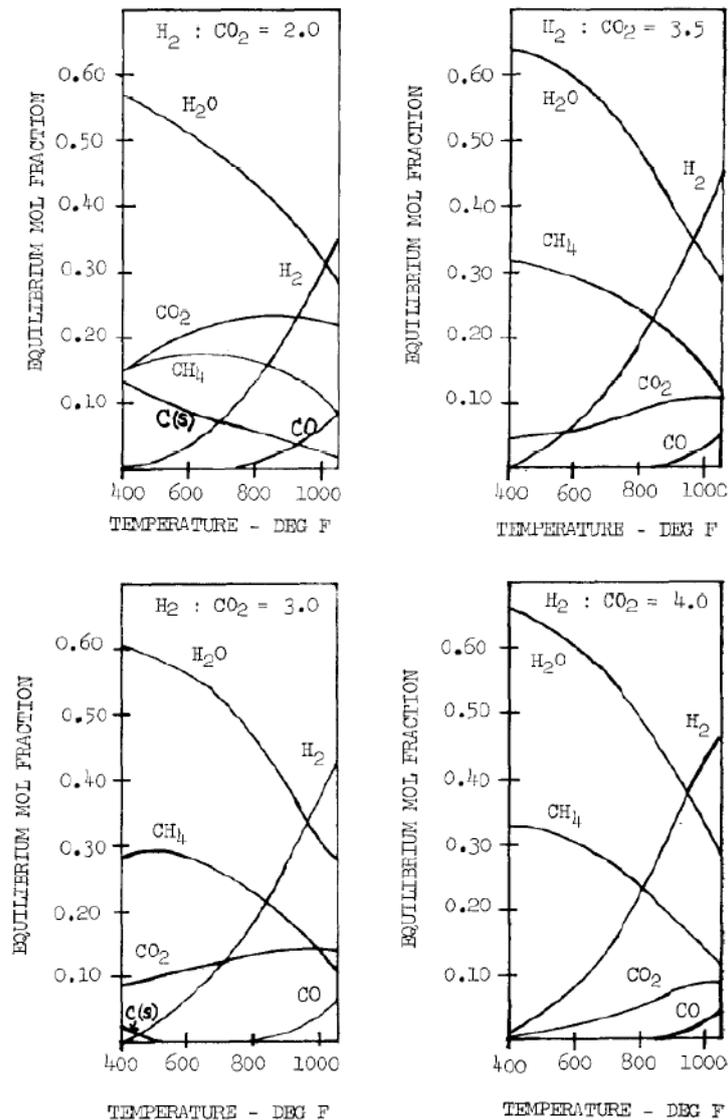


Figura 1: Equilíbrio termodinâmico dos produtos de metanação a diferentes temperaturas para várias razões molares $H_2:CO_2$ (10).

2.2. Catalisador

Muitos esforços foram lançados ao longo dos anos no desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e estabilidade para conduzir a reação de metanação. O desafio

concentra-se no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos e estáveis entre 300 e 400 °C. Catalisadores à base de vários metais do grupo VIII mostraram um bom desempenho catalisando a reação e aumentando sua seletividade (Wang, et al., 1996).

O catalisador tradicional da reação de metanação é níquel em óxido de alumínio (Sabatier P, 1902; Vannice, 1977; D.P. McArthur). Porém, vários trabalhos mostram que catalisadores à base de níquel são mais sensíveis à formação indesejada de carbono quando comparados aos à base de metais nobres, porém eles vêm sendo mais aplicados industrialmente devido ao seu menor custo e à sua maior disponibilidade (Akin, et al., 2002; Parthasarathy, et al.; Gratzel, et al.; Finch, et al.; B. Botti, 2007; Nawdali, et al., 2002). Rutênio é o catalisador mais ativo usado em reações de metanação, atingindo atividade máxima em temperaturas relativamente baixas, as quais são favoráveis para o equilíbrio de conversão dessa reação fortemente exotérmica (Thampi, et al., 1987; Mills, et al., 1973).

Em conjunto com os catalisadores metálicos, diversos suportes catalíticos vêm sendo investigados: TiO₂, MgO, Al₂O₃, SiO₂ e misturas dessas substâncias entre elas mesmas e delas com outros componente (Lunde, 1974; Lunde, et al., 1973; Henderson, et al., 1985; Mori, 1996; Nakayama, 1997; Haruhiko, 1997; Li, 1998; Prairie, 1991). Por exemplo, Weatherbee and Bartholomew (Weatherbee, et al., 1984) estudou a atividade de vários metais catalíticos impregnados em SiO₂ na faixa de temperatura entre 450-550K e de pressão de 140-1030 kPa, concluindo que a atividade dos catalisadores seguia a ordem decrescente de Co > Ru > Ni > Fe, mas a seletividade do CH₄ seguia a ordem Ru > Co > Ni > Fe. Murakami et. al. (Murakami, 1979) investigou o comportamento de vários suportes impregnados com Ni e constatou que a atividade do catalisador depende fortemente do tipo de suporte utilizado na seguinte ordem MgO ≈ γ-Al₂O₃ ≈ SiO₂ > α-Al₂O₃ > TiO₂ ≈ SiO₂•Al₂O₃ (Mori, 1996).

Através desses e de outros trabalhos, pode-se perceber que combinações diferentes entre metais e suportes afeta a atividade resultante. Mas, infelizmente, até os dias atuais não foi possível se concluir qual combinação catalisador-suporte é a mais eficiente nas reações de metanação. Apesar de muitos trabalhos já terem sido realizados a esse

respeito, as conclusões são conflitantes mesmo para o mesmo conjunto catalisador-suporte, o que pode ser atribuído às distintas condições de operação.

Na ausência de conclusões concordantes, optou-se pelo conjunto catalítico Ru/Al₂O₃ na realização dos experimentos do presente trabalho. Esse é um dos catalisadores mais estudados até os dias de hoje, desde que Lunde et al. desenvolveu uma expressão empírica para taxa da reação de Sabatier em 1974. A base para o trabalho de Lunde et al. foi a avaliação experimental de Ni, Ru, Rh e Co em alumina, realizada por Thompson (Thompson, 1964-1967) pela força aérea americana. Rutênio e níquel foram os catalisadores mais eficientes promovendo a reação de Sabatier. Porém, níquel apresentou os seguintes problemas: pequena deterioração durante os testes, devido à contaminação com enxofre; necessidade de redução do níquel com hidrogênio antes de se iniciar a reação para garantir que ele estivesse na sua forma mais ativa; deposição de carbono verificada entre 650 e 700°F. Por outro lado, rutênio não apresentou nenhum desses problemas, e ainda mostrou ser mais ativo que o níquel como catalisador (Lunde, et al., 1974).

Cabe ainda incluir que a quantidade de catalisador metálico impregnado no suporte catalítico também afeta a atividade total obtida. Em geral, baixas cargas dos metais nobres são suficientes pela sua alta eficiência, mas maiores cargas são requeridas para catalisadores de Ni e Co (Wang, et al., 1996). Em geral, baixas quantidades de catalisador permitem uma dispersão maior do metal e a obtenção de partículas menores, além do uso de um suporte com baixa densidade. Em contraste, altas quantidades de catalisador dificultam a dispersão do metal, as partículas se tornam maiores afetando a atividade da reação, e o suporte usado pode ter maior densidade. A preparação do conjunto catalisador-suporte é comumente preparada em soluções e quantidades típicas de Ru variam entre 1-6% em peso (Kriston, 2007).

2.3. Reator

Desde 1950 até atualmente, reatores de leito fixo vêm sendo aplicados com sucesso na condução de reações de Sabatier. Os principais objetivos no desenvolvimento de reatores catalíticos de metanação são não só se atingir remoção eficiente de calor para minimizar a desativação do catalisador, mas também evitar-se a limitação do rendimento da reação

pelo alcance do equilíbrio químico. É evidente que a seletividade em termos dos produtos desejados, H₂O e CH₄, é favorável a baixas temperaturas, mas como a cinética da reação é lenta a baixas temperaturas, o reator deve ser aquecido para que a reação se inicie. Por isso, o reator deve ser projetado de forma que calor suficiente seja fornecido para se iniciar a reação e que, após iniciada, calor seja removido do reator para que a eficiência e seletividade da reação não sejam comprometidos (Kriston, 2007). Trabalhos importantes foram desenvolvidos em reatores com reciclo de gás (Sughrue, et al., 1982; Klose, et al., 1984; Chen, et al., 1994; Jens Sehested, 2005) e sem reciclo de gás (Herwijnen, et al., 1973; Saletore, et al., 1977) para se determinar parâmetros cinéticos e térmicos da reação ao longo dos anos.

Alguns trabalhos mais recentes estudaram a implementação da reação de metanação em reatores com microcanais, mostrando alta transferência de calor e de massa entre o gás reagente e as paredes dos canais (Holladay, 2002; Brooks, 2005). Portanto, controle preciso de temperatura foi obtido experimentalmente, iniciando a reação em altas temperaturas e, em seguida, reduzindo a temperatura eficientemente ao longo da reação. Dessa forma, a desativação do catalisador pôde ser eficientemente evitada (Kriston, 2007).

Apesar das pesquisas envolvendo reatores com microcanais envolverem bons resultados, os reatores com leito fixo são utilizados em aplicações industriais pelo seu menor custo e facilidade de manutenção. Por isso, optou-se pela realização dos experimentos em um reator tubular com leito fixo como o desenvolvido no trabalho de Lunde et al., 1974 (Lunde, 1974).

3. Material e método

3.1. Preparação do Catalisador

Primeiramente, extrusados cilíndricos de óxido de alumínio da *Sasol* com as especificações mostradas abaixo foram selecionados como suporte. O suporte foi selecionado de forma que a sua área superficial não fosse muito grande perturbando o

fluxo de gás através dele, e nem muito pequena permitindo impregnação de quantidade suficiente de catalisador.

Al₂O₃	Min. 95 %
Outer Diameter	1.5 mm
Length	2 – 7 mm
Crush Strength	Min. 70 N
Loose Bulk Density	500 – 800 g/L
Surface Area	140 – 170 m ² /g
Pore Volume	Min. 0.4 mL/g

Tabela 1: Especificações técnicas dos extrusados de alumina (Sasol).

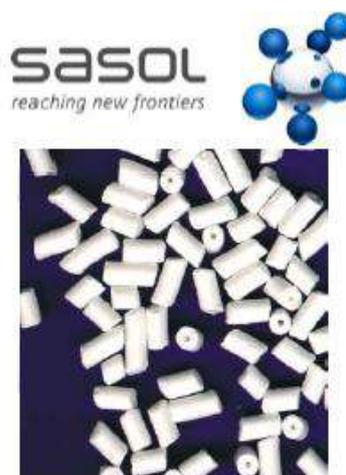


Figura 2: Extrusados de alumina (Sasol).

A metodologia de preparação do catalisador heterogêneo foi baseada em Brooks et al., 2007 (Kriston, 2007). Assim, utilizou-se uma solução de rutênio (III) nitrato de nitrosilo em água com 1,5% peso/volume de metal da *Alfa Aesar* (2011). Os pellets foram colocados em um bécher juntamente com a solução para se obter uma concentração de 3% em peso de Ru, a qual garante máxima conversão de CO₂ segundo Hu et al., 2007 (Hu, 2007). Em seguida, a amostra foi secada à 110°C durante a noite, e depois calcinada à 450°C por três horas usando uma taxa de 2°C/min.

Fórmula	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Peso molecular	317.09
Conformação	Líquido

CAS	34513-98-9
UN#	UN3218

Tabela 2: Especificações técnicas da solução de rutênio (III) nitrato de nitrosilo.

3.2. Reator

O projeto do reator foi baseado no trabalho de Lunde, 1974 (Lunde, 1974). A Figura 3 e a Tabela 3 mostram o reator e os aparatos necessários para seu funcionamento.

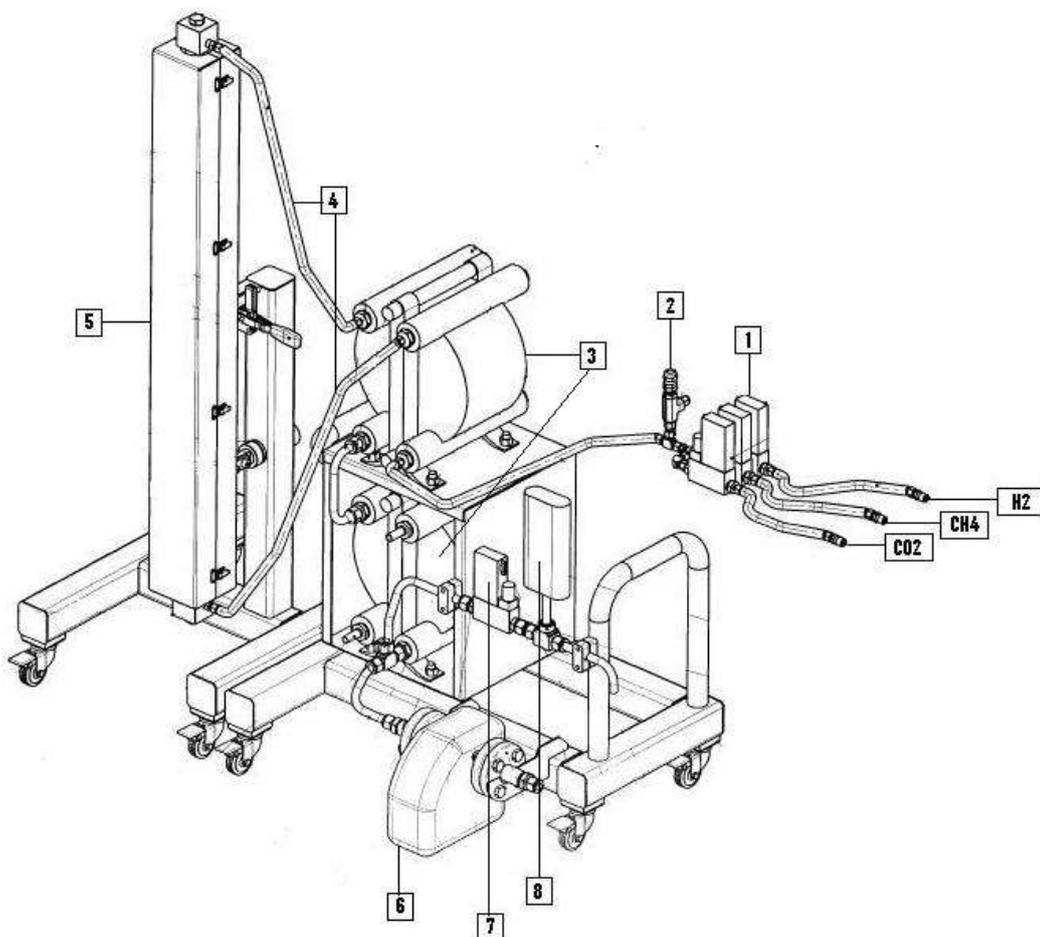


Figura 3: Reator e acessórios.

1	Controladores de fluxo
2	Válvula de segurança
3	Trocador de calor
4	Mangueiras de gás

5	Reator
6	Separador de água
7	Regulador de pressão
8	Sensor de hidrogênio

Tabela 3: Identificação dos equipamentos da Figura 3.

Gáses hidrogênio, metano e dióxido de carbono eram continuamente alimentados ao reator, com vazões monitoradas por controladores de fluxo ligados ao computador. A válvula de segurança foi estrategicamente posicionada de forma que um aumento de pressão excessivo não ocasionasse nenhum acidente. Em seguida, os gases eram misturados em uma única mangueira e, então, aquecidos em um trocador de calor antes de entrar no reator, para que a reação pudesse ser iniciada. Os produtos passavam mais uma vez pelo trocador de calor se dividindo em duas correntes, uma com vapor d'água que era condensado e descartado separadamente, e outra com os demais produtos que tinha sua concentração medida por um sensor de hidrogênio.

Trata-se de um reator tubular de leito fixo com passe único, totalmente envolto com isolante (Figura 4). Gases passam pela seção interna onde o suporte catalítico foi colocado, reagindo devido ao aquecimento provido pelo banho de óleo. O reator foi instrumentado com quatro termopares: Termopar 1 a 60 cm da base do reator, Termopar 2 a 50 cm, Termopar 3 a 40 cm e Termopar 4 a 30 cm. O catalisador foi colocado 24 cm acima da base do reator até 54 cm, totalizando 30 cm de suporte catalítico.

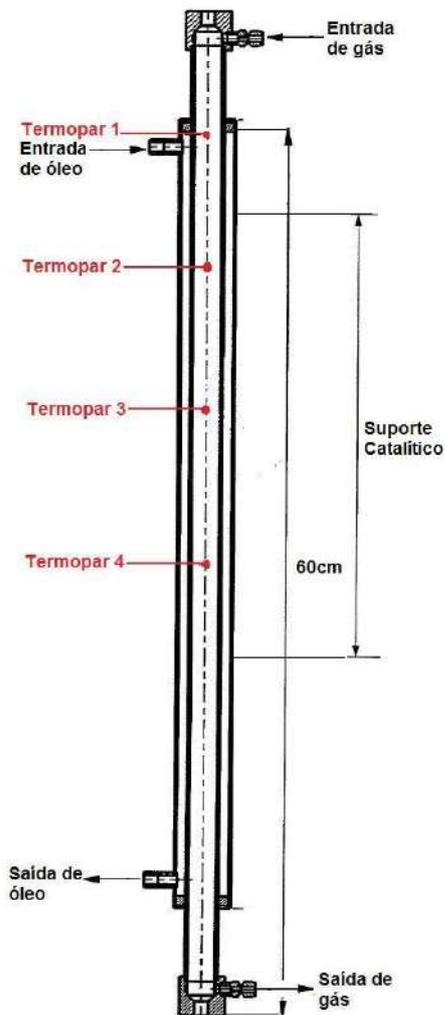


Figura 4: Reator tubular em detalhes.

3.3. Operação

As reações foram todas conduzidas à pressão atmosférica e com vazões de alimentação constantes: 0,4L/min de H_2 , 0,1L/min de CO_2 , e 0,15L/min de CH_4 . Dessa forma, a razão estequiométrica 4:1 de $H_2:CO_2$ exigida pela reação foi respeitada, e o metano foi adicionado para se estudar sua influência na reação, visto que ele está sempre presente nos processos de metanação em plantas de biomassa.

Além disso, as reações foram iniciadas em nove temperaturas diferentes medidas no suporte catalítico: 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C, 270°C e 280°C. Apesar de a reação ocorrer entre aproximadamente 205°C e 371°C (Lunde, et al., 1974), maiores temperaturas não puderam ser alcançadas porque o banho de óleo responsável

pelo aquecimento do catalisador só chegava a 340°C, que fornecia uma temperatura de 280°C no suporte.

Todo controle dos experimentos foi feito pelo computador, como mostrado na Figura 5. Os controladores de fluxo instalados antes do reator eram programados com a entrada das vazões desejadas no programa *Flow View* (topo à esquerda), que podiam então ser monitorados no *Flow Plot* (fundo à esquerda), que fornecia as respectivas vazões no tempo instantaneamente. Assim, o *H2 Scan* (topo à direita) provia os dados de concentração de H₂ na saída do reator ao longo do tempo, usados na construção dos gráficos de porcentagem de H₂. Já o programa *Easy View* (fundo à direita) ministrava os dados de temperatura dos quatro termopares, utilizados para se traçar os gráficos de perfis de Temperatura. Todas as reações foram efetuadas em duplicata a fim de se obter maior segurança nos dados experimentais.

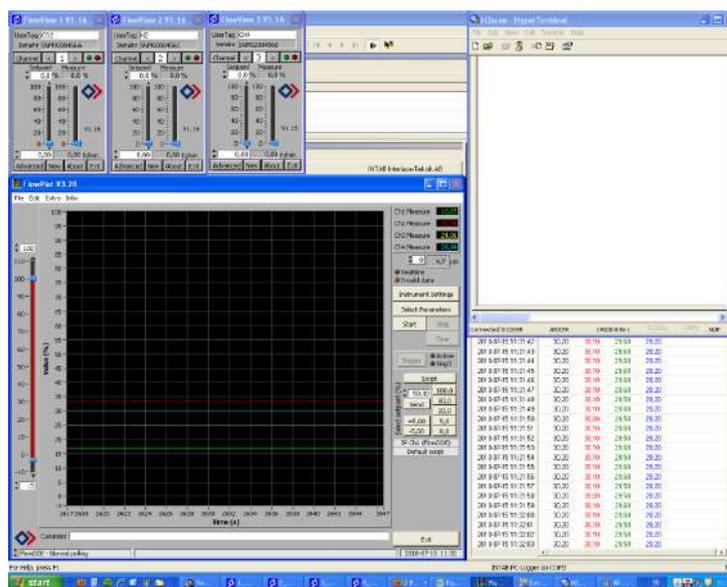


Figura 5: Controles da reação.

Cabe incluir, por último, a necessidade de redução do catalisador para sua ativação antes de se iniciar a reação. A redução usando H₂ 10% por doze horas antes da reação é a mais recomendada, porém optou-se pela redução realizada com H₂ 100% por duas horas pelo menor tempo demandado (Hu, et al., 2007).

4. Resultados

4.1. Reação à 200°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 200°C é mostrado na Figura 6. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total. Já o termopar 2 atingiu seu pico em 201,5°C, permanecendo constante ao atingir 200,9°C; e o termopar 3 mostrou seu máximo em 201,9°C, que caiu até se estabilizar em 201,4°C. Por último, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 4, 202,1°C, estabilizando na mesma temperatura que o termopar 3.

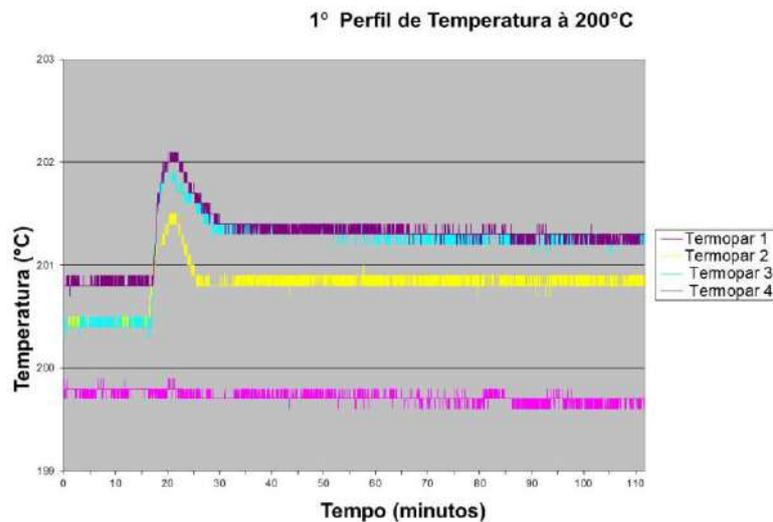


Figura 6: Primeiro Perfil de Temperatura à 200°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 7), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 mostrou seu máximo em 201,4°C, estabilizando em 200,9°C; já o termopar 3, alcançou seu pico em 202,1°C e estabilizou em 201,3°C. Por último, o termopar 4 também indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, só que agora de 202,2°C, que foi reduzida até chegar em 201,4°C.

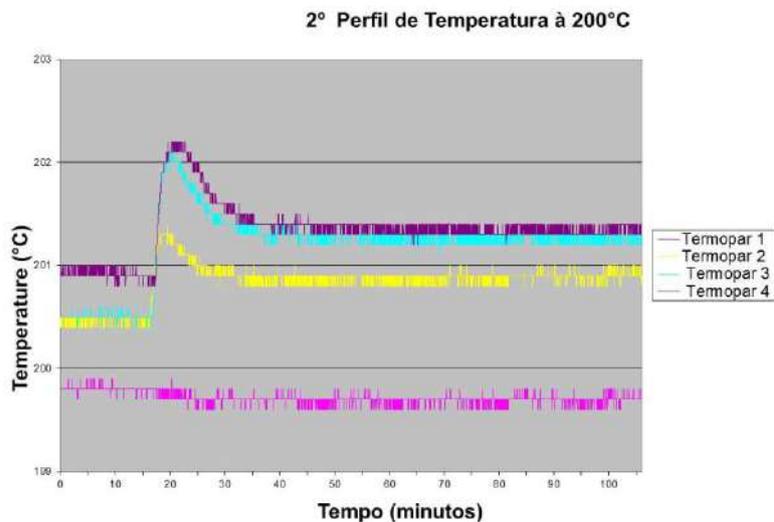


Figura 7: Segundo Perfil de Temperatura à 200°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 8, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Inicialmente, a porcentagem é igual a 100% porque se tem somente hidrogênio alimentando o reator; em seguida, ela cai rapidamente com a alimentação de CO₂ e CH₄, pois a reação é iniciada. A legenda “Experimento 1” e “Experimento 2” se referem, respectivamente, à primeira e à segunda reação realizadas no reator; já a legenda “Média” mostra o gráfico dos valores médios dos dois experimentos, ponto a ponto. Para a reação conduzida à 200°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 57,8% no final da reação.

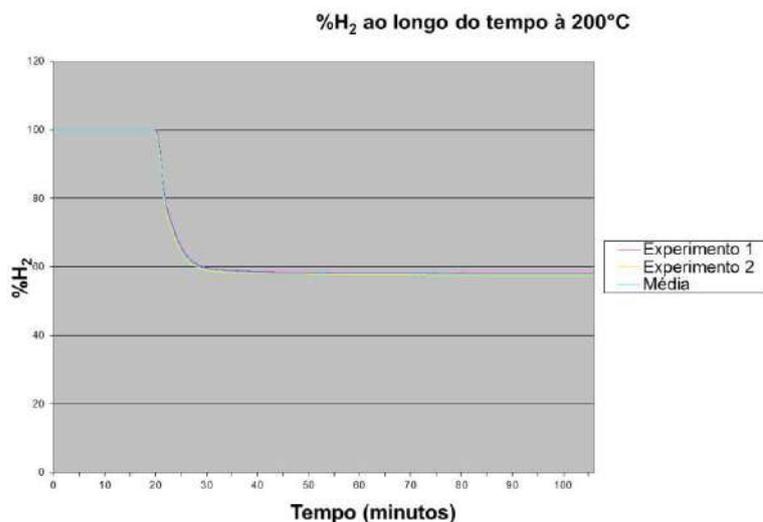


Figura 8: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 200°C.

4.2. Reação à 210°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 210°C é mostrado na Figura 9. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total. Já o termopar 2 atingiu seu pico em 211,6°C, permanecendo constante ao atingir 211,1°C; e o termopar 3 mostrou seu máximo em 212,4°C, que caiu até se estabilizar em 211,6°C. Por último, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 4, 212,5°C, estabilizando na mesma temperatura que o termopar 3.

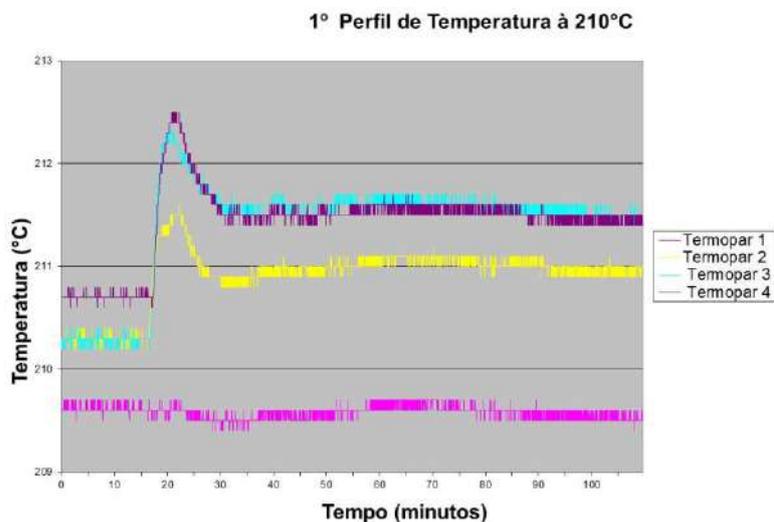


Figura 9: Primeiro Perfil de Temperatura à 210°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 10), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 mostrou seu máximo em 211,6°C, estabilizando em 211,0°C; já o termopar 3, alcançou seu pico em 212,2°C e estabilizou em 211,6°C. Por último, o termopar 4 também indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, só que agora de 212,4°C, que foi reduzida até chegar em 211,6°C.

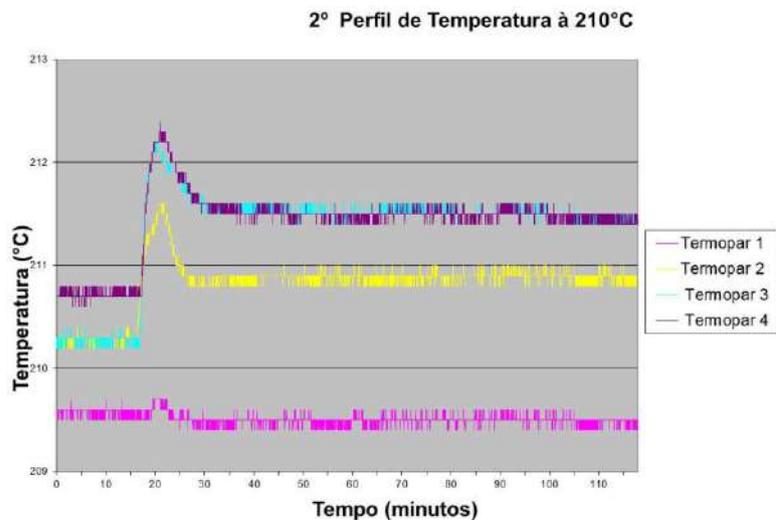


Figura 10: Segundo Perfil de Temperatura à 210°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 11, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 210°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 56,6% no final da reação.

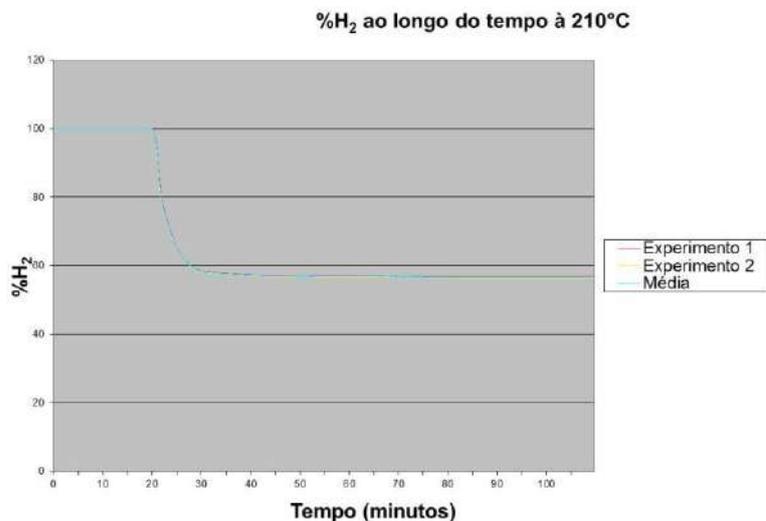


Figura 11: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 210°C.

4.3. Reação à 220°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 220°C é mostrado na Figura 12. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total. Já o termopar 2

atingiu seu pico em 221,7°C, permanecendo constante ao atingir 221,4°C; e o termopar 3 mostrou seu máximo em 222,8°C, estabilizando em 222,1°C. Por último, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 4, 222,9°C, que caiu até se estabilizar em 221,8°C.

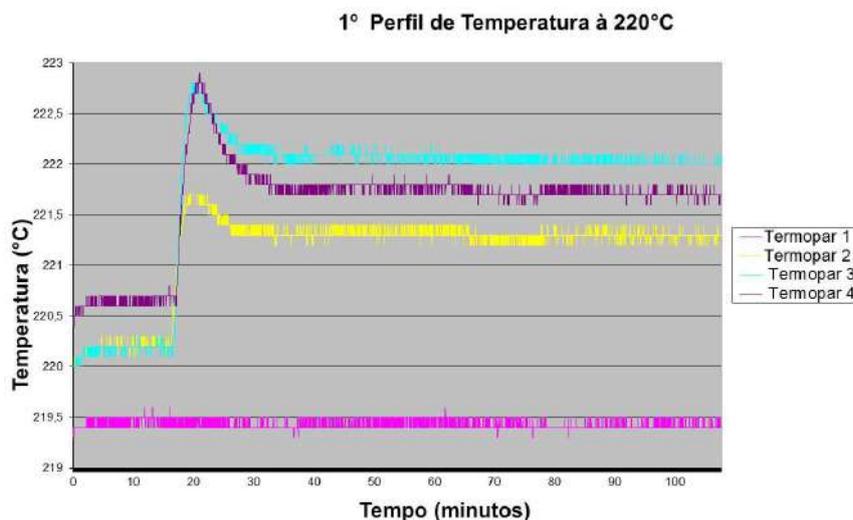


Figura 12: Primeiro Perfil de Temperatura à 220°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 13), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 221,8°C e estabilizou em 221,3°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 223,2°C, que foi reduzida até chegar em 222,1°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 223,1°C, estabilizando em 221,8°C.

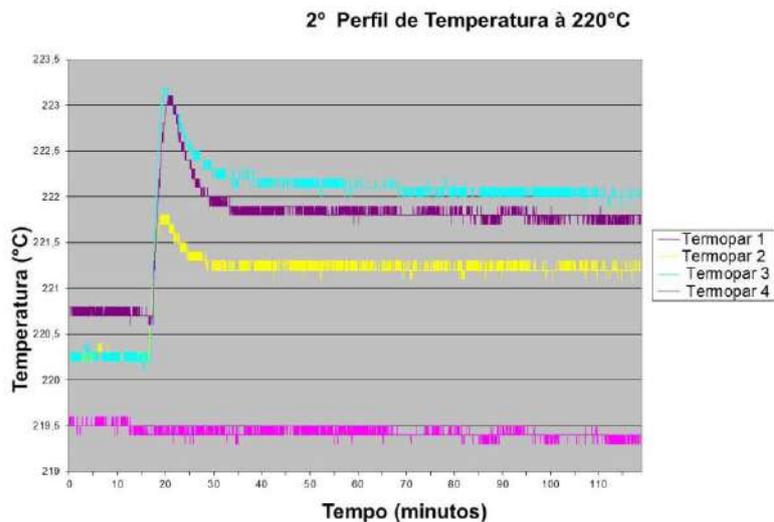


Figura 13: Segundo Perfil de Temperatura à 220°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 14, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 220°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 54,7% no final da reação.

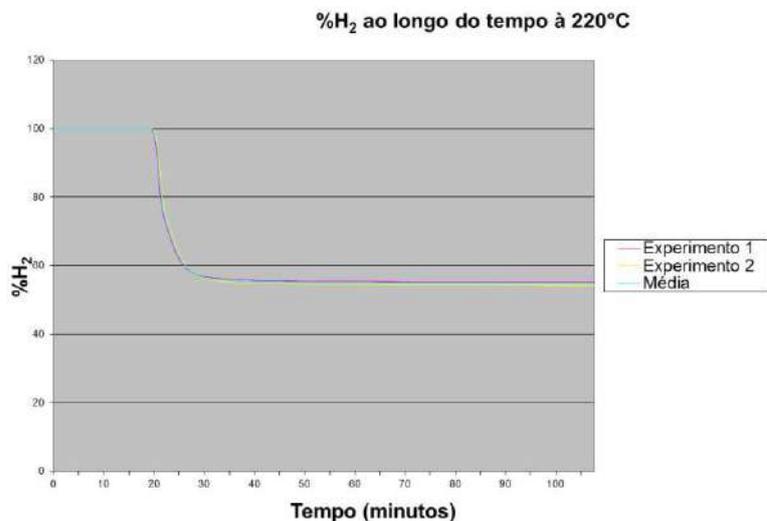


Figura 14: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 220°C.

4.4. Reação à 230°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 230°C é mostrado na Figura 15. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total; já o termopar 2

atingiu seu pico em 233,1°C, permanecendo constante ao atingir 232,9°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 234°C, estabilizando em 233,7°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 233,6°C, que caiu até se estabilizar em 233,3°C.

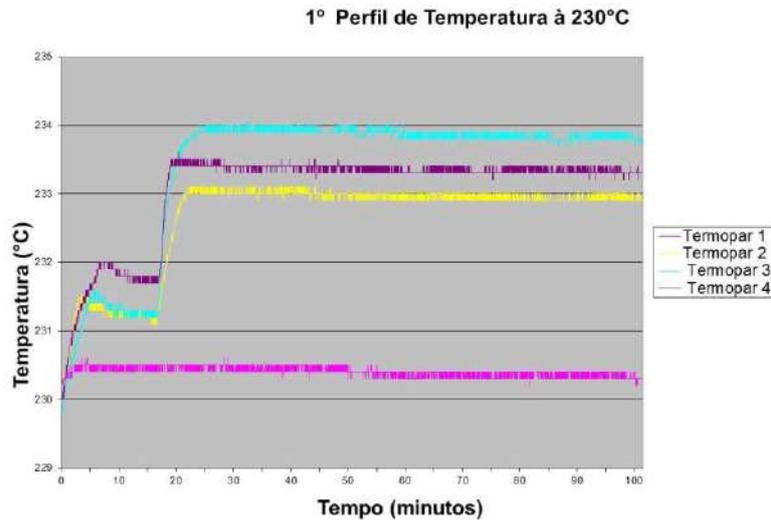


Figura 15: Primeiro Perfil de Temperatura à 230°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 16), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 234,3°C e estabilizou em 232,3°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 236,1°C, que foi reduzida até chegar em 233,8°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 235,9°C, estabilizando em 233,0°C.

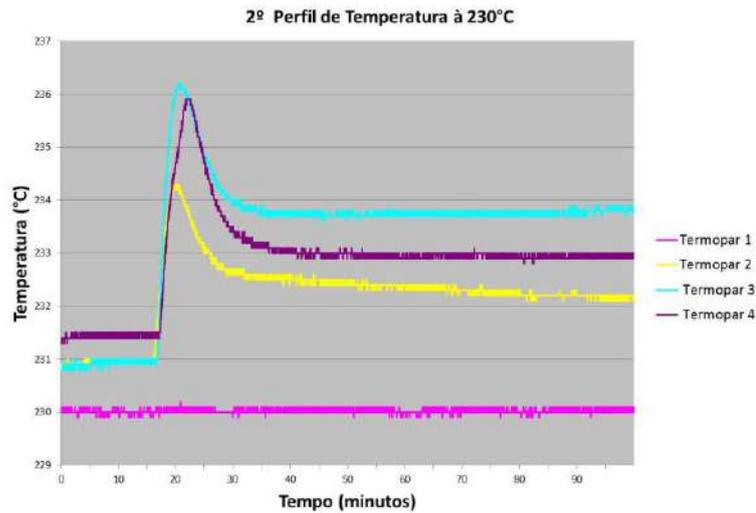


Figura 16: Segundo Perfil de Temperatura à 230°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 17, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 230°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 51,9% no final da reação.

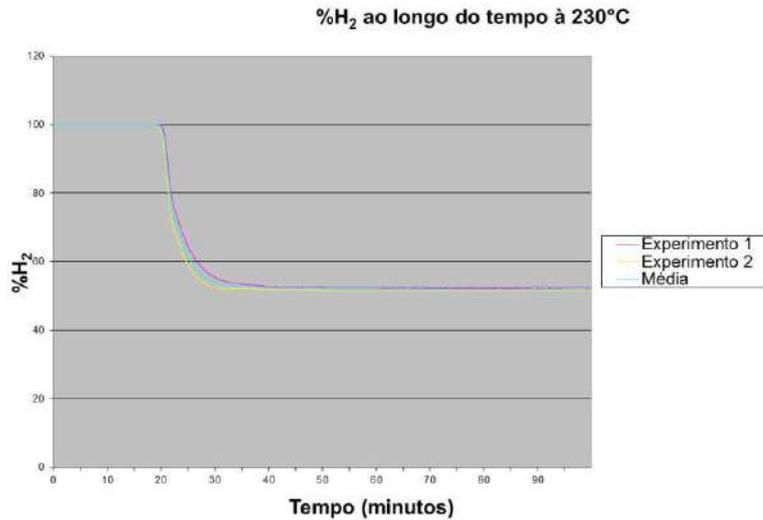


Figura 17: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 230°C.

4.5. Reação à 240°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 240°C é mostrado na Figura 18. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total; já o termopar 2

atingiu seu pico em 241,7°C, permanecendo constante ao atingir 241,1°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 243,5°C, estabilizando em 242,8°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 243,0°C, que caiu até se estabilizar em 241,8°C.

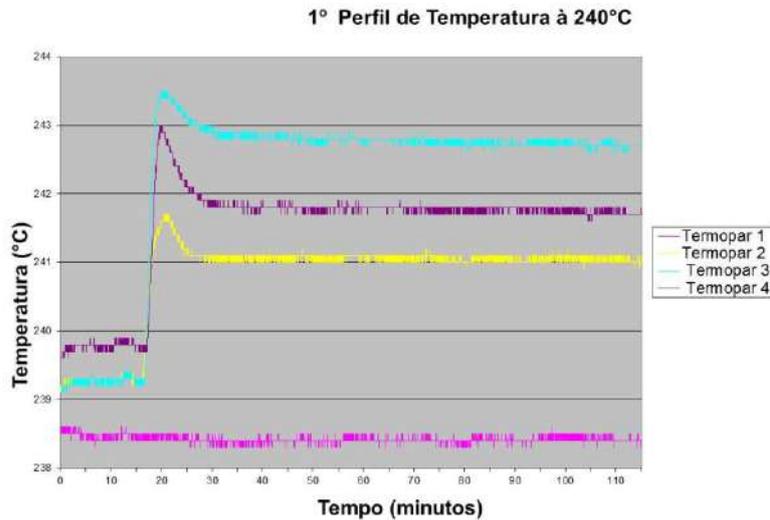


Figura 18: Primeiro Perfil de Temperatura à 240°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 19), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 242,2°C e estabilizou em 241,9°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 243,5°C, que foi reduzida até chegar em 242,9°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 243,3°C, estabilizando em 242,1°C.

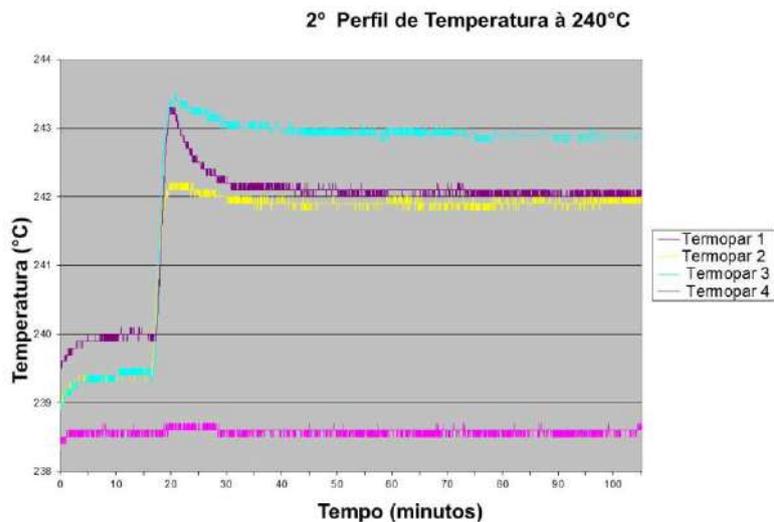


Figura 19: Segundo Perfil de Temperatura à 240°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 20, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 240°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 49,5% no final da reação.

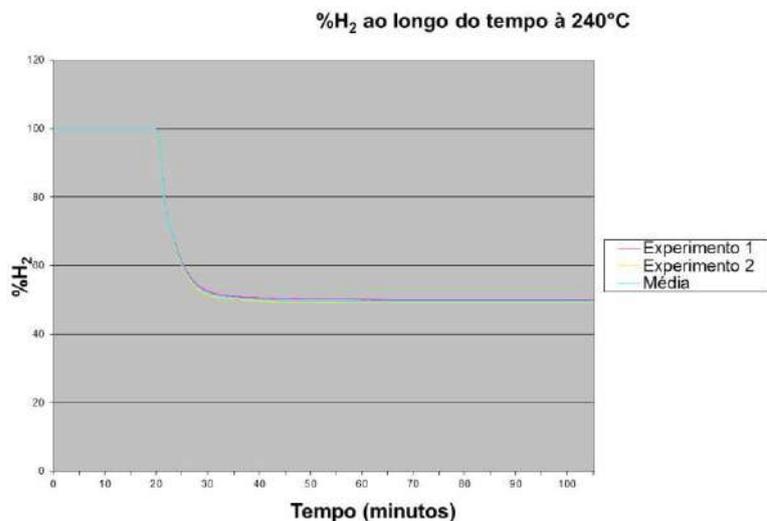


Figura 20: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 240°C.

4.6. Reação à 250°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 250°C é mostrado na Figura 21. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,2°C no total; já o termopar 2

atingiu seu pico em 253,6°C, permanecendo constante ao atingir 253,3°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 256,4°C, estabilizando em 255,7°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 255,4°C, que caiu até se estabilizar em 253,9°C.

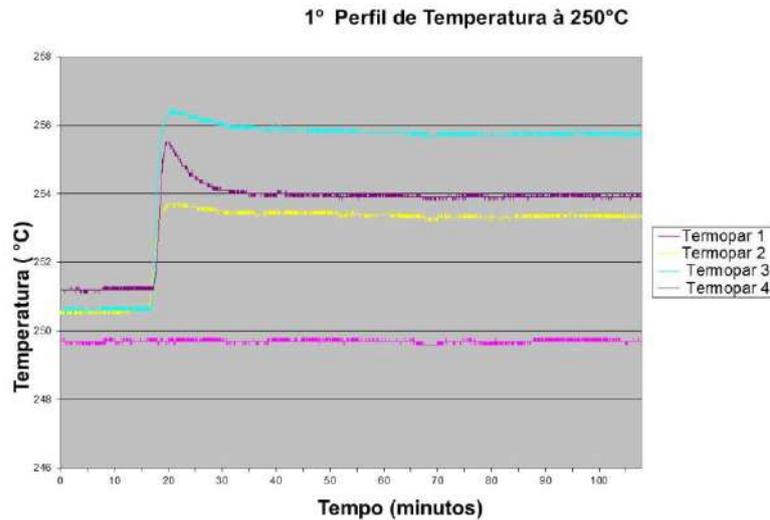


Figura 21: Primeiro Perfil de Temperatura à 250°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 22), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 254,6°C e estabilizou em 253,2°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 257,1°C, que foi reduzida até chegar em 255,6°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 256,2°C, estabilizando em 253,8°C.

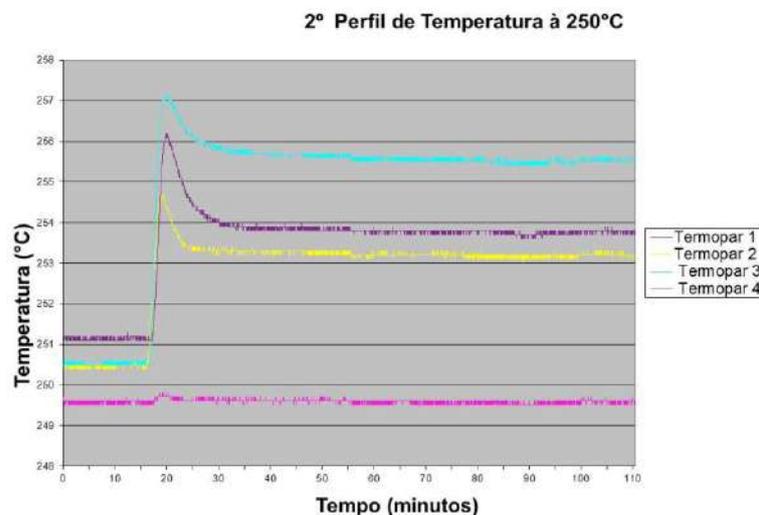


Figura 22: Segundo Perfil de Temperatura à 250°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 23, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 250°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 43,7% no final da reação.

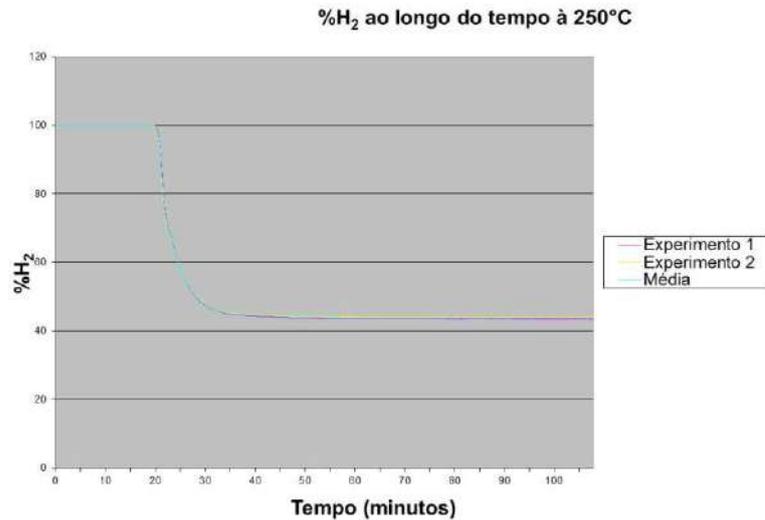


Figura 23: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 250°C.

4.7. Reação à 260°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 260°C é mostrado na Figura 24. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,2°C no total; já o termopar 2 atingiu seu pico em 264,2°C, permanecendo constante ao atingir 263,3°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 267,3°C, estabilizando em 266,5°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 265,8°C, que caiu até se estabilizar em 263,6°C.

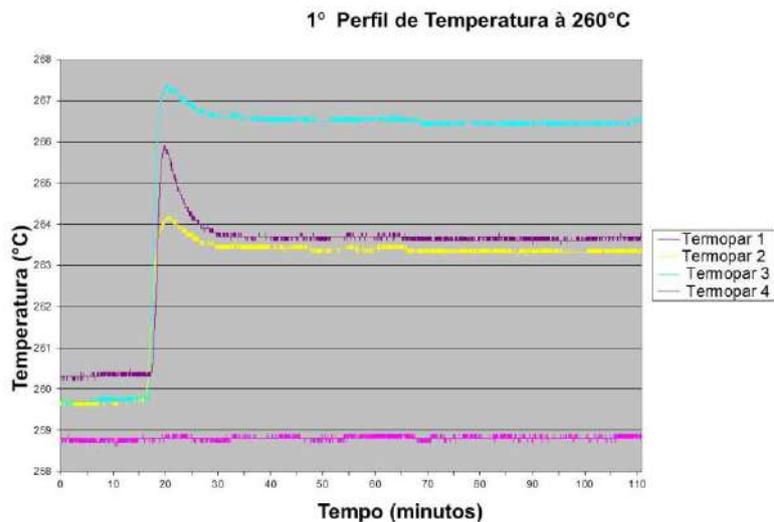


Figura 24: Primeiro Perfil de Temperatura à 260°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 25), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 263,8°C e estabilizou em 263,5°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 266,6°C, que foi reduzida até chegar em 266,3°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 264,9°C, estabilizando em 263,3°C.

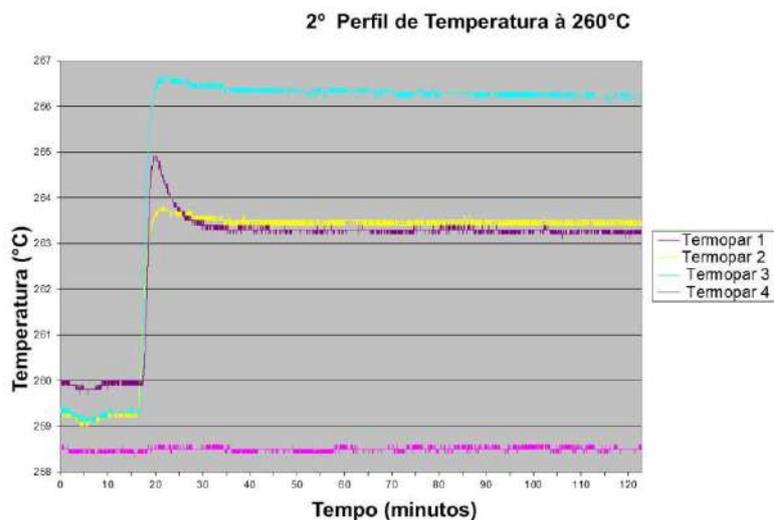


Figura 25: Segundo Perfil de Temperatura à 260°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 26, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 260°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 35,9% no final da reação.

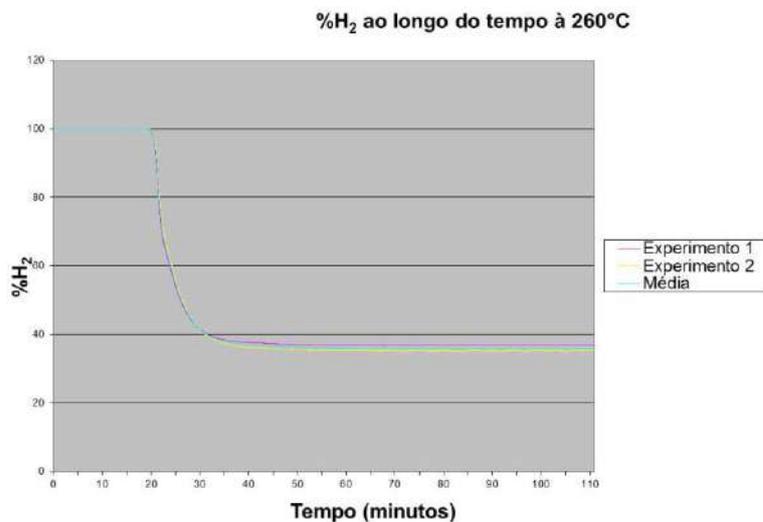


Figura 26: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 260°C.

4.8. Reação à 270°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 270°C é mostrado na Figura 27. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,3°C no total; já o termopar 2 atingiu seu pico em 276,2°C, permanecendo constante ao atingir 275,6°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 280,2°C, estabilizando em 279,4°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 278,1°C, que caiu até se estabilizar em 274,6°C.

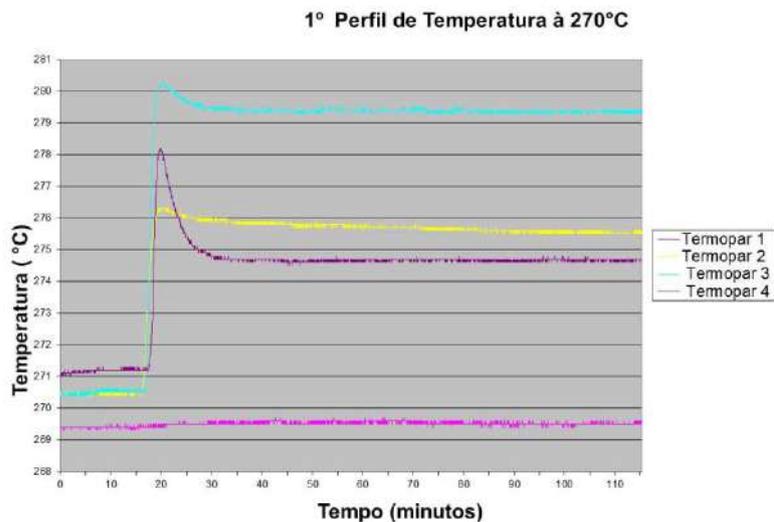


Figura 27: Primeiro Perfil de Temperatura à 270°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 28), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 276,2°C e estabilizou em 275,5°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 279,7°C, que foi reduzida até chegar em 279,3°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 277,1°C, estabilizando em 274,6°C.

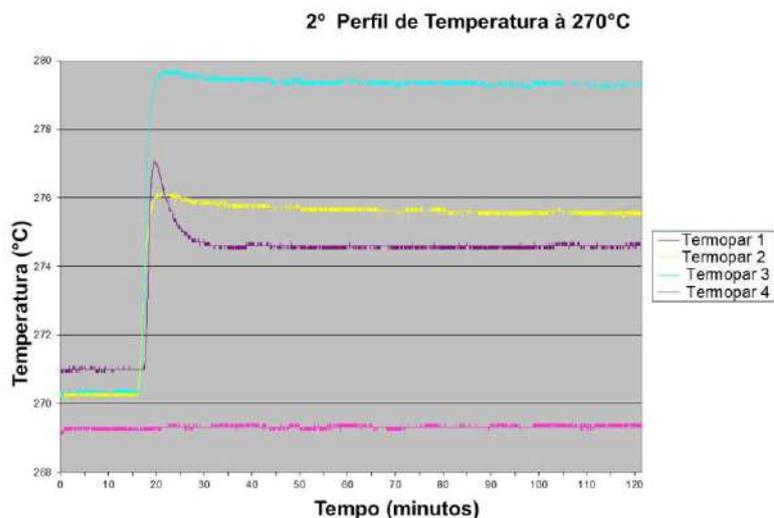


Figura 28: Segundo Perfil de Temperatura à 270°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 29, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 270°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 25,7% no final da reação.

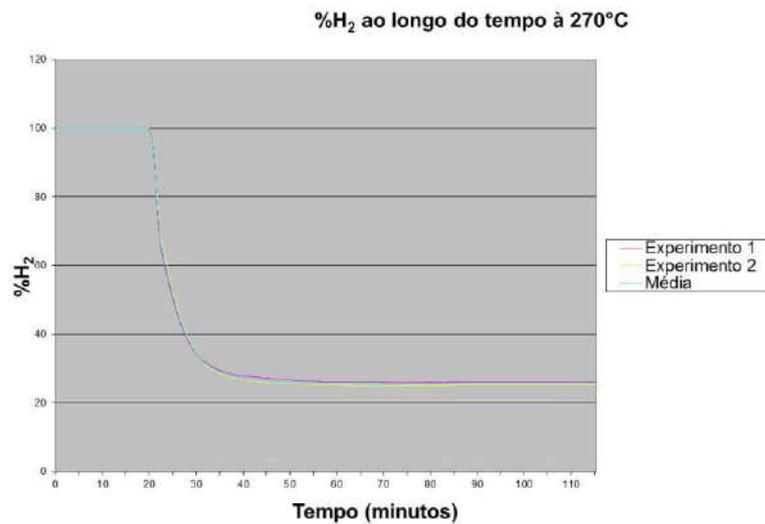


Figura 29: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 270°C.

4.9. Reação à 280°C

Perfis de Temperatura

O perfil de temperatura ao longo do tempo pro primeiro experimento realizado à 280°C é mostrado na Figura 30. Ele mostra que o termopar 1 não apresentou mudança significativa na temperatura marcada, oscilando apenas 0,4°C no total; já o termopar 2 atingiu seu pico em 288,0°C, permanecendo constante ao atingir 287,6°C. Além disso, a temperatura máxima da reação foi marcada pelo termopar 3, 290,0°C, estabilizando em 289,6°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 286,6°C, que caiu até se estabilizar em 283,1°C.

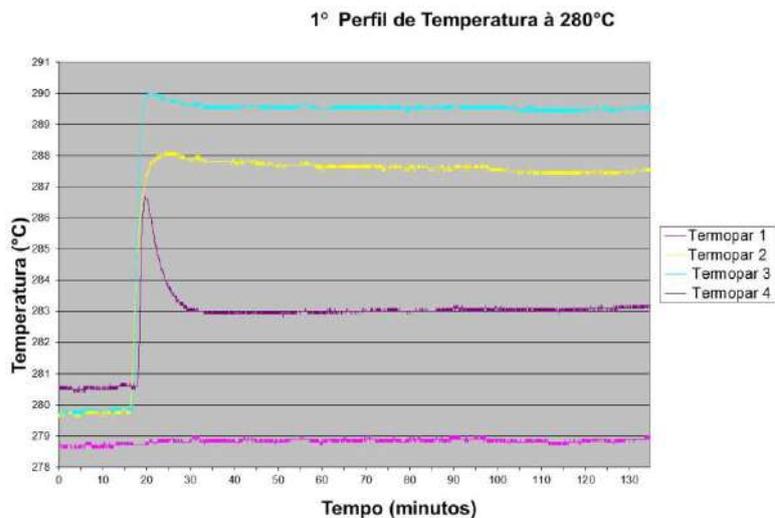


Figura 30: Primeiro Perfil de Temperatura à 280°C.

Um segundo perfil de temperatura foi obtido no experimento 2 (Figura 31), operado às mesmas condições que o experimento 1 anterior. O termopar 1 praticamente não apresentou alterações; além disso, o termopar 2 alcançou seu pico em 288,0°C e estabilizou em 287,6°C. Já o termopar 3 indicou a temperatura máxima atingida no decorrer da reação, 290,5°C, que foi reduzida até chegar em 290,1°C. Por último, o termopar 4 mostrou seu máximo em 287,1°C, estabilizando em 283,5°C.

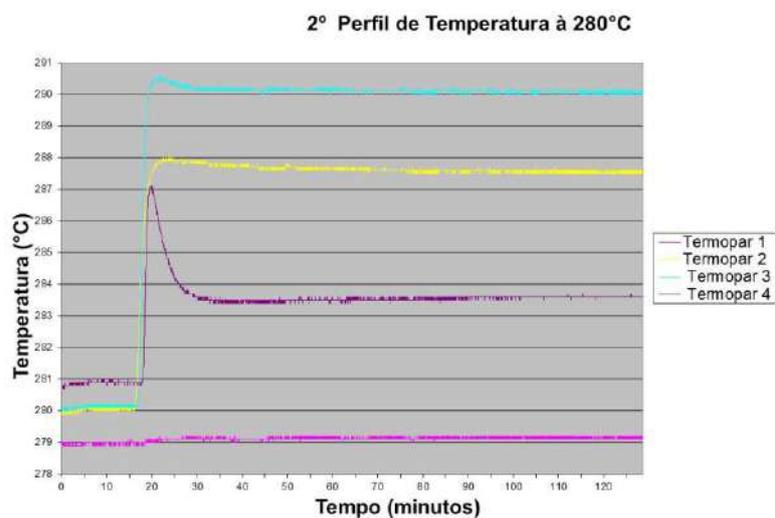


Figura 31: Segundo Perfil de Temperatura à 280°C.

Porcentagem de H₂

O gráfico abaixo, Figura 32, mostra a porcentagem de hidrogênio na saída do reator ao longo do tempo. Para a reação conduzida à 280°C, a porcentagem de H₂ na saída do reator alcança 18,2% no final da reação.

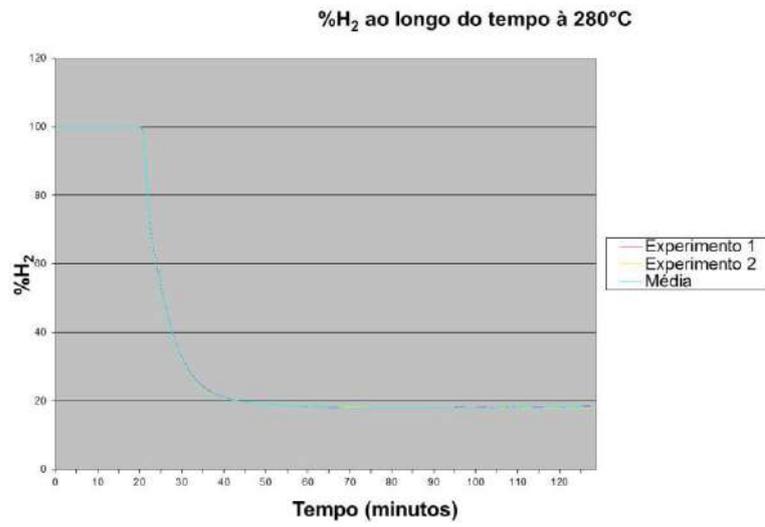


Figura 32: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo a 280°C.

5. Discussões

Perfis de Temperatura

Todos os perfis de temperatura obtidos para as reações de metanação mostraram que as temperaturas medidas pelo termopar 1 não sofreram alterações significativas. Como ele estava localizado na entrada do reator, 60 cm acima da sua base, onde não havia catalisador, pode-se comprovar que a reação só foi iniciada mais adiante, na presença de catalisador.

Além disso, os gráficos mostraram comportamentos similares no decorrer das reações, com exceção do segundo perfil de temperatura à 230°C. Apresentando um rápido aumento de temperatura, seguido do atingimento de um pico em torno de 20 minutos, do qual a temperatura reduzia até um valor praticamente constante até o final da reação.

Os perfis de temperatura mostraram máximos de 202,2°C para reação iniciada à 200°C, 212,5°C à 210°C, 223,2°C à 220°C, 236,1°C à 230°C, 243,5 à 240°C, 257,1°C à 250°C, 267,3°C à 260°C, 280,2°C à 270°C e 290,5°C à 280°C. Mostrando, assim, que o delta máximo de temperatura foi se tornando maior conforme as temperaturas de operação foram aumentadas (com exceção do delta à 230°C), indo de apenas 2,2°C à 200°C para 10,5°C à 280°C. Além do mais, é importante notar que o controle da temperatura em um máximo de 290°C garantiu a seletividade da reação, obtendo-se exclusivamente metano como produto. Segundo Lunde et al. (1974), apesar de outras reações ocorrerem paralelamente nesse intervalo de temperatura, os subprodutos reagem rapidamente formando metano.

Cabe ainda incluir também que nos gráficos à 200 e 210°C, as maiores temperaturas foram mostradas pelo termopar 4, já no gráfico à 220°C os termopares 3 e 4 marcaram aproximadamente a mesma temperatura. Por outro lado, as temperaturas máximas dos gráficos à 230 até 280 °C foram indicadas pelo termopar 3. Isso se deve, provavelmente, a algum acúmulo de catalisador em torno do termopar 3; uma vez que o esperado seria se encontrar maiores temperaturas no termopar 4, pela sua posição mais embaixo no reator.

Mais um gráfico foi montado abaixo (Figura 33), com as temperaturas médias medidas pelos termopares 2, 3 e 4 ao longo do tempo. Todas as curvas apresentam um rápido crescimento em torno de 20 minutos, decaindo e estabilizando em uma temperatura um pouco mais baixa. As curvas mostram temperatura média de 201,2°C à 200°C, 211,3°C à 210 °C, 221,7°C à 220°C, 233,2°C à 230°C, 242,1°C à 240°C, 254,3°C à 250°C, 264,4°C à 260°C, 276,6°C à 280°C e 287°C à 280°C.

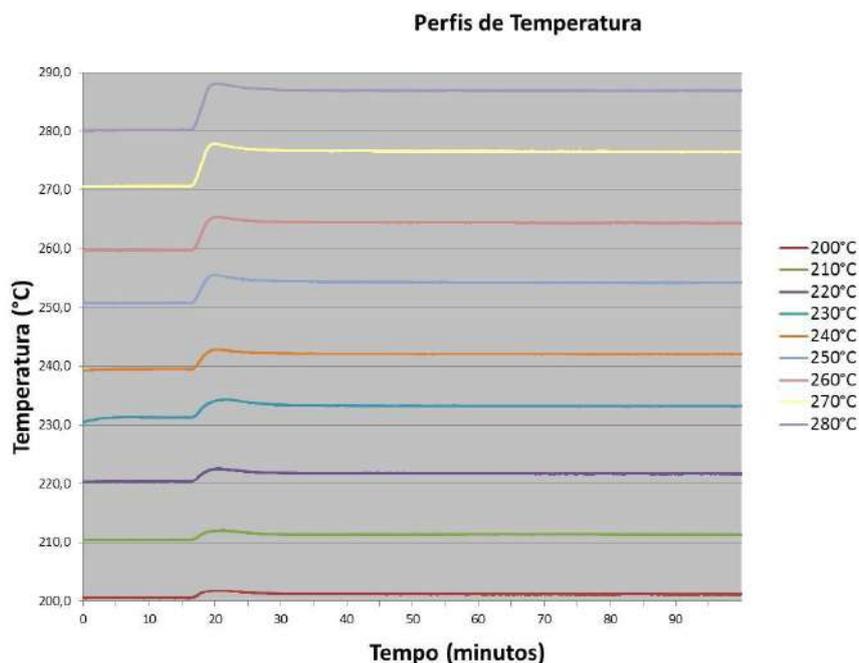


Figura 33: Perfis de Temperatura.

Porcentagem de H₂

Os gráficos obtidos para porcentagem de hidrogênio na saída do reator apresentaram valores muitíssimo próximos para os experimentos 1 e 2. Os valores médios foram usados para montar o gráfico abaixo (Figura 34), mostrando 100% de hidrogênio inicialmente, durante parte da redução do catalisador. Em seguida, tem-se um rápido decaimento na sua concentração com a adição de dióxido de carbono e metano no reator, possibilitando assim o início da reação de metanação ao se alcançar 61,5% de H₂.

A porcentagem de H₂ diminui ao se aumentar a temperatura, apresentando valores de 57,8%, 56,6%, 54,7%, 51,9%, 49,5%, 43,7%, 35,9%, 25,7% e 18,2% respectivamente da menor para a maior temperatura.

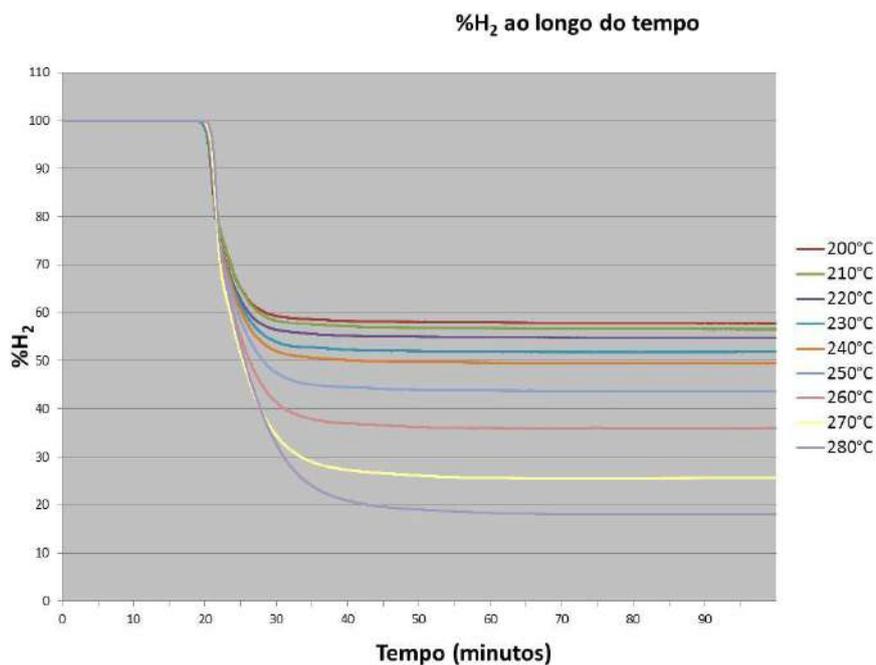


Figura 34: Porcentagem de H₂ ao longo do tempo.

Conversão da reação

Como já se era esperado, maiores temperaturas iniciais implicaram em maiores conversões da reação: 6% à 200°C, 8% à 210°C, 11% à 220°C, 16% à 230°C, 20% à 240°C, à 29% 250°C, 42% à 260°C, 58% à 270°C e 71% à 280°C. Cabe observar que todas as curvas cresceram rapidamente e atingiram um valor aproximadamente constante até o final da reação.

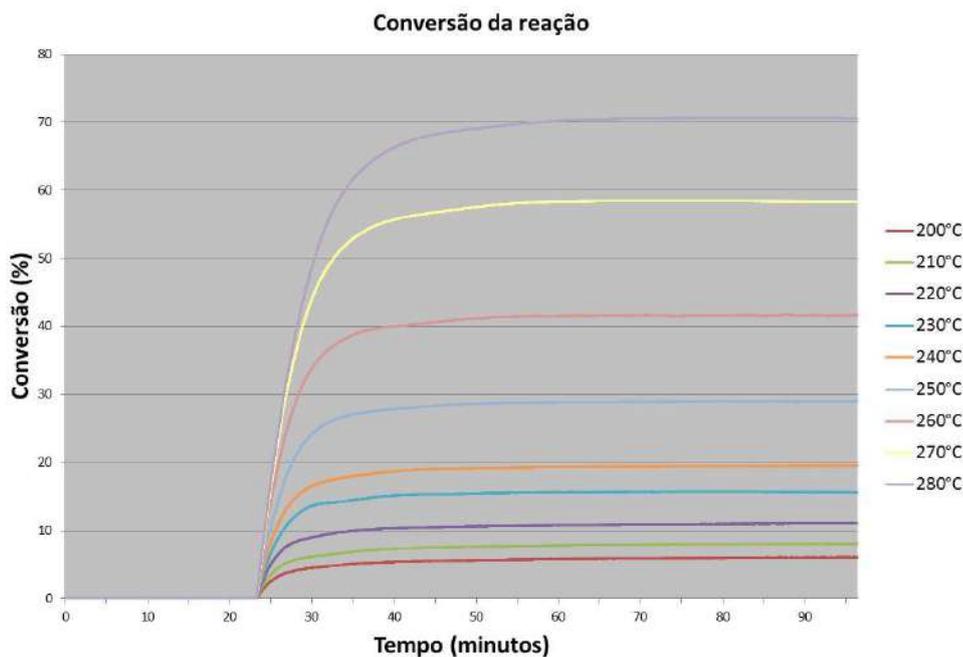


Figura 35: Conversão da reação em termos do hidrogênio

6. Conclusões e sugestões

Como complemento ao trabalho experimental realizado, poder-se-ia realizar a modelagem cinética da reação e a modelagem do reator, permitindo assim a comparação com os valores experimentais. Além disso, a substituição do banho de óleo por um aquecedor mais eficiente possibilitaria a realização da reação em temperaturas mais elevadas, já que se têm indícios que a reação apresenta uma conversão maior acima dos valores alcançados.

Do mesmo modo, seria interessante conduzir as reações em outras pressões além da atmosférica como modo de comparação. Por último, outra boa sugestão é a alteração do suporte catalítico, tanto na escolha de outro catalisador metálico e/ou outro suporte catalítico, quanto no seu modo de preparação.

7. Bibliografia

[Online] // Alfa Aesar. - Fevereiro 2011. - <http://www.alfa.com/en/gh100w.pgm>.

Akin A. Nilgün, Ataman Mustafa and Aksoylu A. Erhan Reaction Kinetics and Catalysis Letters [Book]. - 2002. - Vol. 76 : 2.

B. Botti D. Cauzzi, P. Moggi, G. Predieri and R. Zanonie Ru, Co and RuCo/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel methods [Article] // Studies in Surface Science and Catalysis. - 2007. - Vol. 130. - pp. 1091-1096.

Bartholomew C.H. Catal Rev Sci Eng 24 [Book]. - 1982. - pp. 67–117 .

Brooks et al. Fuel reformation: microchannel reactor design [Article] // Microreactor Technology and Process Intensification. - 2005. - Vol. 914. - pp. 238–257.

Chen Hong and Adesina Adesoji A. Kinetic modelling of methanation reaction over a Co-Mo/SiO₂ catalyst [Article] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. - 1994. - Vol. 60. - pp. 103–113.

D.P. McArthur Y. Linda [Patent]. - US Patent 4,191,664 (1980), to Union Oil Company.

Finch J.N. and Ripley D.L. [Patent]. - US Patent 3,988,334 (1976), to Phillips Petroleum Company.

Gardner D.C. and Bartholomew C.H. Ind Eng Chem Prod Res Dev 20 [Book]. - 1981. - pp. 80–87 / 229–234.

Gratzel M. and J. Kiwi K.R. Thampi [Patent]. - Chicago. - US Patent 4,847,231 (1989), to Gas Research Institute.

Haruhiko et al. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis [Article] // Journal of Membrane Science. - 1997. - Vol. 131. - pp. 237-247.

Henderson M. A. and Worley S. D. An infrared study of the hydrogenation of carbon dioxide on supported rhodium catalysts [Article] // J. Phys. Chem.. - 1985. - Vol. 89. - pp. 1417–1423.

Herwijnen T. Van, Doesburg H. Van and Jong W. A. De Kinetics of the methanation of CO and CO₂ on a nickel catalyst [Article] // Journal of Catalysis. - 1973. - Vol. 28. - pp. 391-402.

Holladay et al. Microfuel processor for use in a miniature power supply [Article] // Journal of Power Sources. - 2002. - Vol. 108. - pp. 21-27.

Hu et al. Catalyst development for microchannel reactors in Mars exploration [Article] // Catalysis Today. - 2007.

Hu Jianli [et al.] Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production [Article] // Catalysis Today. - 2007. - Vol. 125. - pp. 103–110.

Jan Kopyscinski Tilman J. Schildhauer *, Serge M.A. Biollaz Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009 [Article] // Fuel. - 2010. - 89. - pp. 1763–1783.

Jens Sehested * Søren Dahl, Joachim Jacobsen, and Jens R. Rostrup-Nielsen Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios [Article] // The Journal of Physical Chemistry. - 2005. - Vol. 109. - pp. 2432–2438.

Klose J. and Baerns M. Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst [Article] // Journal of Catalysis. - 1984. - Vol. 85. - pp. 105-116.

Kopyscinski Jan, Tilman J. Schildhauer and Biollaz Serge M. A. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I — Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition [Article] // Chemical Engineering Science. - 2011. - Vol. 66. - pp. 1612–1621.

Kriston et al. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors [Article] // Chemical Engineering Science. - 2007. - Vol. 62. - pp. 1161–1170.

Li et al. Catalytic properties of sprayed Ru/Al₂O₃ and promoter effects of alkali metals in CO₂ hydrogenation [Article] // Applied Catalysis A: General. - 1998. - Vol. 172. - pp. 351–358.

Lunde Peter J. and Kester Frank L. Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium [Article] // Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.. - 1974. - 1. - Vol. 13.

Lunde Peter J. and Kester Frank L. Rates of Methane Formation from Carbon Dioxide and Hydrogen Over a Ruthenium Catalyst [Article] // Journal of Catalysis 30. - 1973. - pp. 423-429.

Lunde Peter J. Modeling, Simulation, and Operation of a Sabatier Reactor [Article] // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.. - 1974. - Vol. 13. - pp. 226–233.

Mills G.A. and Steffgen F.W. Catal. Rev. 8 [Article]. - 1973. - p. 159.

Mori et al. Mechanochemical activation of catalysts for CO₂ [Article] // Applied Catalysis A: General. - 1996. - Vol. 137. - pp. 255-268.

Murakami et al. J. Chem. Soc. [Article]. - 1979. - Vol. 11. - p. 1443.

Nakayama et al. Ni/Mgo catalyst prepared using citric acid for hydrogenation of carbon dioxide [Article] // Applied Catalysis A: General. - 1997. - Vol. 158. - pp. 185-199.

Nawdali Mostafa and Bianchi Daniel The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al₂O₃: amount and reactivity of the adsorbed species [Article] // Applied Catalysis A: General. - 2002. - Vol. 231. - pp. 45-54 .

Parthasarathy R. and Spring S. [Patent]. - US Patent 3,933,883 (1976), to W.R. Grace & Co.

Pearce B. B., Twigg M. V. and Woodward C. Catalyst Handbook [Book]. - Londres : Wolfe Publishing Ltd, 1989. - 2 : pp. 340-383.

Prairie et al. A Fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium [Article] // Journal of Catalysis. - 1991. - Vol. 129. - pp. 130–144.

Sabatier P Senderens JB Acad Sci 134 [Book]. - Paris : [s.n.], 1902.

Saletore Dilip A. and Thomson William J. Methanation Reaction Rates for Recycle Reactor Compositions [Article] // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.. - 1977. - Vol. 16. - pp. 70–75.

Sasol [Online] // Sasol. - <http://www.sasolgermany.de/home>.

Sughrue E.L. and Bartholomew C.H. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts [Article] // Applied Catalysis. - 1982. - Vol. 2. - pp. 239-256.

Tan G. B. T. Preparing for the Future [Article] // ESA's Technology Programme Quarterly 3. - 1993. - 2. - pp. 4-5.

Thampi K. R., Kiwi J. and Grätzel M. Nature 327 [Article]. - 1987. - pp. 506-508.

Thompson Edward B. Jr. [Article] // Technical Documentary Report No. FDL-TDR-64-22. - 1964-1967.

Trimm D.L. Catal Rev Sci Eng 16 [Book]. - 1977. - pp. 155–189.

Vannice M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the Group VIII metals : V. The catalytic behavior of silica-supported metals [Article] // Journal of Catalysis. - 1977. - Vol. 50. - pp. 228-236.

Wagman D. D., Kilpatrick J. E. and Taylor W. J. T. J Res. Nat. Bur. Stad., RP 1634, 34, 143 [Book]. - 1945.

Wang Shaobin and Lu G. Q. (Max) Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art [Article] // Energy & Fuels. - 1996. - Vol. 10. - pp. 896-904.

Weatherbee Gordon D. and Bartholomew Calvin H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals : IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru [Article] // Journal of Catalysis. - 1984. - Vol. 87. - pp. 352-362 .