

nitrogênio líquido e a taxa de evaporação, a pressão menor que 10^{-5} mmHg, pode ser estimada em 40-60 cm^3/h .

O presente teste foi realizado com $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, cujo espectro não pode ser obtido em emulsão de óleo mineral devido a sua alta reatividade com água.

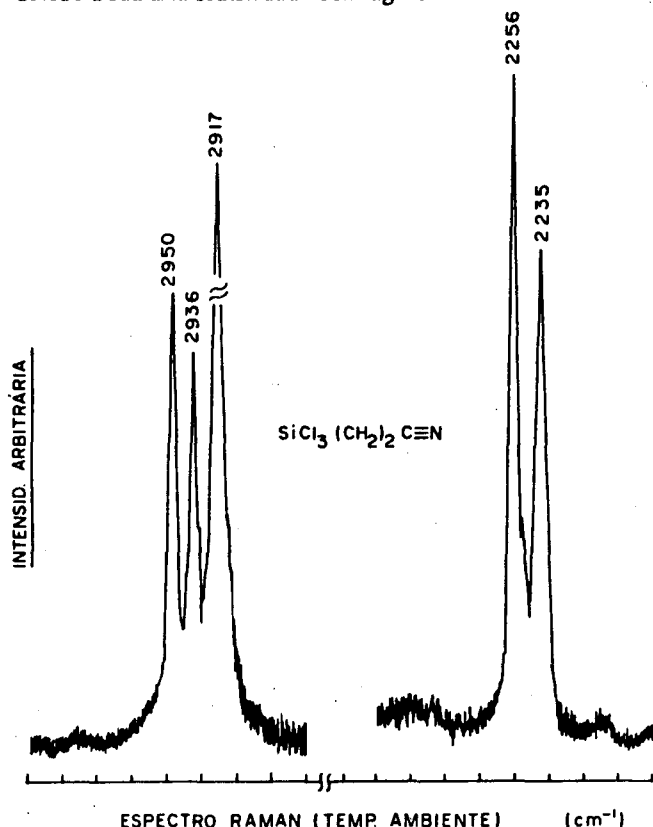


Fig. 6. Espectro do $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ obtido em tubo capilar selado à vácuo.

A fig. 5 mostra o espectro do material recozido e registrado a 77 K. O espectro pode ser comparado com o espectro Raman obtido à temperatura ambiente da amostra selada a vácuo, em tubo capilar (fig. 6).

Como a simetria mais alta possível para esta molécula é C_s , observamos quatro bandas νCH em 2972, 2953, 2928 e em 2917 cm^{-1} ao passo que no Raman, à temperatura ambiente, observamos três bandas em 2950, 2936 e 2917 cm^{-1} . Na fig. 5 observamos ainda que a banda νCN está desdobrada possivelmente devido à Ressonância de Fermi² desde que duas frequências fundamentais são observadas em 1917 cm^{-1} (νCC) e 1331 cm^{-1} (δCH_2). Uma terceira banda em 2275 cm^{-1} é observada no espectro a baixa temperatura e que no entanto não é observada no Raman. Esta terceira banda entretanto, não foi atribuída.

Devido à simplicidade operacional deste criostato, acreditamos que o mesmo seja de alta valia no trabalho de rotina e também, pode ser construído facilmente a baixo custo, por firmas especializadas.

Agradecimentos

Desejamos agradecer a FINEP pelo auxílio financeiro e a Cryometal S.A. (Campinas) pela execução do projeto.

Referências

1. Y. Gushikem e F. Watari, J. Chem. Soc. Dalton, 1266 (1980).
2. B. Swanson e D.F. Shriver, Inorg. Chem., 9 1406 (1970).

NOTA TÉCNICA

DISPOSITIVO PARA METANAÇÃO EM ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

recebido em 10/4/84

Paulo de Oliveira Fernandes
Jorge Reis Fleming

Departamento de Materiais
CEPEL-Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Grupo Eletrobrás)
C. Postal 2754
20001 - Rio de Janeiro (RJ)

1. INTRODUÇÃO

Nas análises por cromatografia em fase gasosa de misturas de gases que contenham CO , CO_2 e hidrocarbonetos, é um grande inconveniente o fato de os primeiros não poderem ser detectados por detectores de ionização por chama. Frequentemente o analista é forçado a fazer duas análises da mesma amostra¹.

Uma das soluções mais úteis para este tipo de problema é o uso de metanadores que convertem o CO e CO_2 a metano, que pode então ser detectado por ionização de chama²⁻⁴. Este tipo de dispositivo é de uso corrente, havendo inclusive disponibilidade dos mesmos no mercado nacional.

Durante os trabalhos para o desenvolvimento de uma nova técnica de análise de gases dissolvidos em óleos mine-

rais isolantes⁵, fez-se necessário o desenvolvimento de um tipo de metanador que fosse capaz de atender às seguintes exigências, em ordem de importância:

- 1ª) apresentar altas taxas de conversão a temperatura não muito altas;
- 2ª) apresentar eficiência tal que não seja necessária grande quantidade de catalisador, o que ocasionaria níveis de perda de carga prejudiciais ao sistema de análise;
- 3ª) facilidade de instalação em qualquer tipo de cromatógrafo de gás;
- 4ª) facilidade de construção e manutenção;
- 5ª) possibilidade de ser montado em unidade robusta de pequenas dimensões.

Este trabalho visa a construção de um dispositivo para metanação que atenda a essas exigências.

2. CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO

Para conveniência do trabalho cromatográfico, é necessário que o catalisador seja acondicionado em um tubo cujas dimensões permitam a sua instalação em uma parte do circuito do cromatógrafo considerada adequada, isto é, entre a saída da coluna cromatográfica e o detector. Assim, decidiu-se por utilizar um tubo de 1/8" de diâmetro externo do tipo normalmente usado para colunas cromatográficas, dotado de conexões em ambas as extremidades compatíveis com o restante do sistema de análise.

2.1 Escolha do catalisador e preparação do reator⁶

Visando a facilidade de construção do dispositivo, procurou-se escolher um tipo de catalisador de fácil obtenção no mercado e de uso consagrado neste tipo de reação⁷. Assim, optou-se por usar catalisador a base de níquel depositado sobre Kieselghur, contendo 60% em peso de níquel (Harshaw Ni-0104).

O catalisador foi moído, peneirado e recolhida a fração entre 60-80 mesh, que foi usada para o enchimento do tubo. O comprimento do tubo foi determinado em função do aumento dos tempos de retenção aparentes do cromatograma provocado pelo metanador. Observou-se que uma coluna de catalisador de aproximadamente 20 cm de comprimento não provocou aumento excessivo desse parâmetro nem alargamento considerável nos picos, proporcionando ainda boa eficiência para conversão.

O catalisador deve ser condicionado conforme a seguir:

- a) o tubo deve ser cheio com o catalisador;
- b) logo após o enchimento do tubo, instalá-lo em corrente do gás de arraste (preferivelmente N₂, Ar ou He);
- c) iniciar lentamente o aquecimento a uma taxa de 1 a 2°C/min até 250°C;
- d) após atingida essa temperatura manter a 250°C em corrente do gás de arraste por 2 horas;
- e) ao final desse tempo, fechar o gás de arraste e manter em corrente de hidrogênio por mais duas horas à mesma temperatura;
- f) em seguida ligar o gás de arraste, manter o hidrogênio, acender o detector, elevar a temperatura até 300-305°C

e manter nessas condições por 24 h, após o que estará pronto para o uso.

O catalisador preparado conforme descrito acima, irá apresentar em condições de operação ideais uma vida útil teórica infinita. Contudo, na prática a ocorrência de alguns fatores, como por exemplo os citados a seguir, pode causar queda de rendimento ou mesmo o colapso do dispositivo:

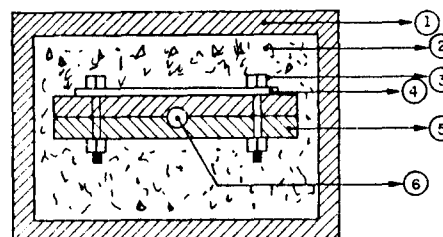
- amostras com contaminantes que possam envenenar o catalisador
- colunas em mau estado
- gás de arraste de pureza inadequada
- superaquecimentos
- choques mecânicos.

É recomendável, portanto, uma verificação periódica das taxas de conversão para certificar-se do perfeito funcionamento do metanador.

2.2 Montagem do metanador

O metanador preparado, conforme descrito acima, foi montado em um pequeno forno especialmente construído para esse fim, constituído de duas chapas de alumínio, entre as quais foi colocada a coluna com catalisador, aqueci-

1.1 ESQUEMA DO DISPOSITIVO



- 1 - ENVÓLCRO METÁLICO EXTERNO
- 2 - ISOLANTE TÉRMICO
- 3 - PARAFUSOS DE FIXAÇÃO
- 4 - RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO
- 5 - CHAPAS DE ALUMÍNIO
- 6 - ORIFÍCIO PARA O TUBO REATOR

1.2 - CHAPAS PARA MONTAGEM DO METANADOR

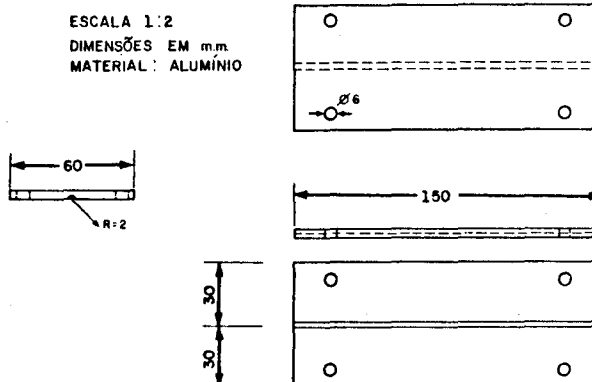


Fig. 1.

das por uma resistência blindada de 210 Watts e isolados termicamente do ambiente por asbesto.

Um esquema do forno é dado na Figura 1, juntamente com o desenho das chapas de alumínio usadas para a montagem do tubo reator.

O sistema completo é mostrado no diagrama da Figura 2.

O controle de temperatura é feito através da alimentação da resistência por uma fonte de tensão variável. A leitura da temperatura pode ser feita através de um termopar.

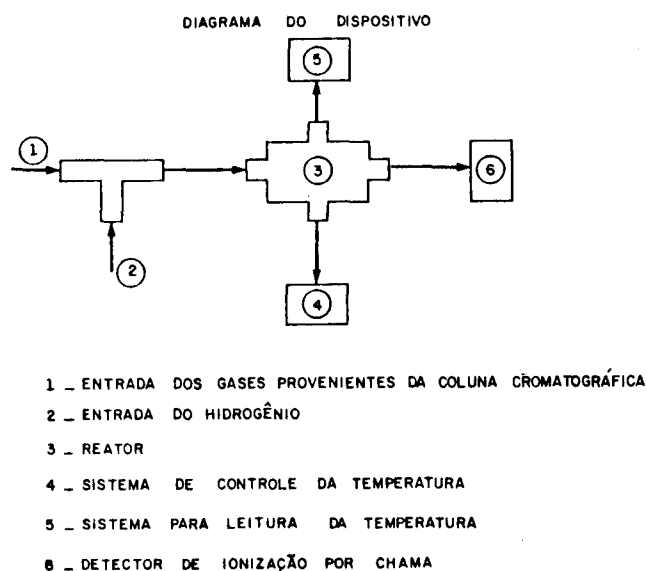


Fig. 2.

3. RESULTADOS OBTIDOS E CONCLUSÕES

3.1 Repetibilidade

A repetibilidade foi determinada calculando-se o desvio percentual padrão obtido para o metano, e comparando-o com os mesmos obtidos para o CO e CO₂ em análises sucessivas de alíquotas de amostra contendo os três gases. O desvio percentual padrão para os três gases para um total de 15 determinações está dado a seguir:

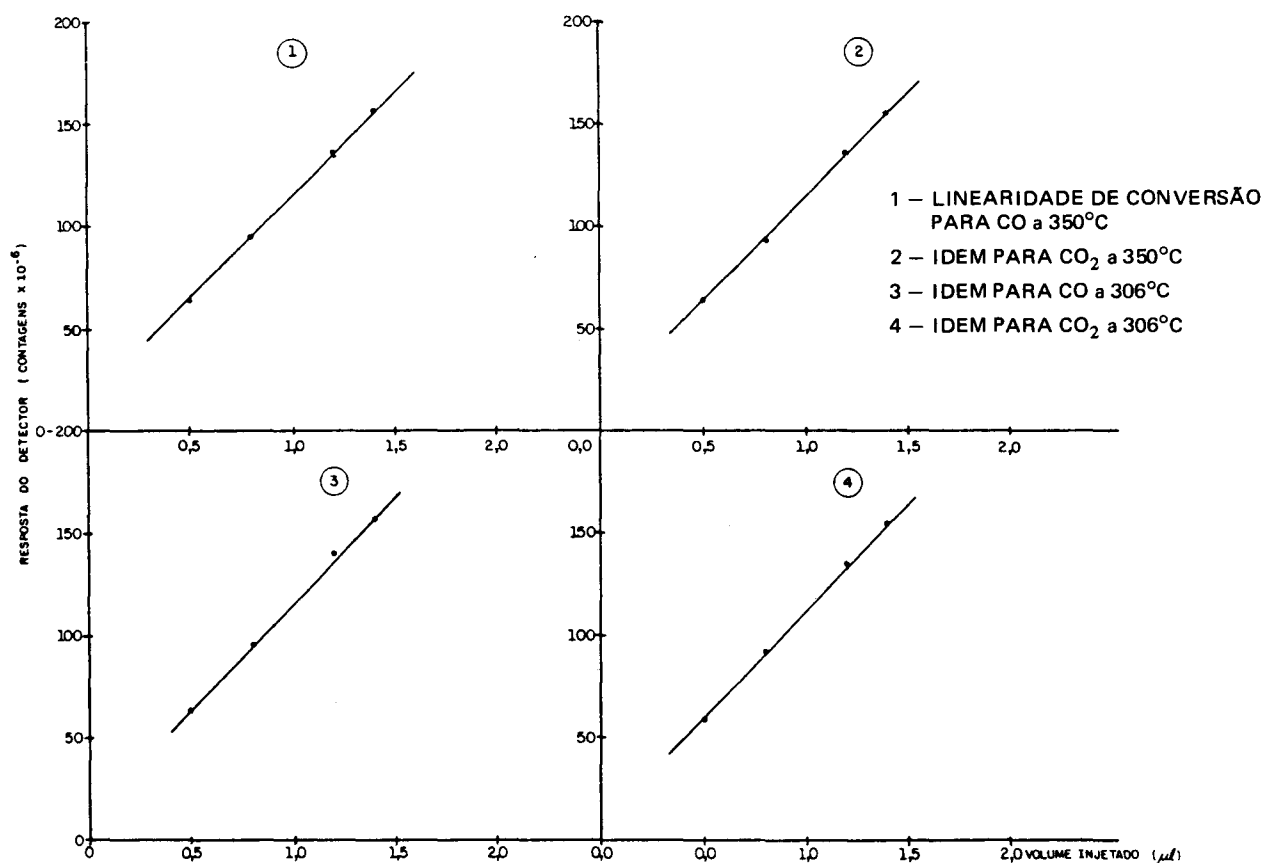
Gás	Desvio percentual padrão
CH ₄	0,68%
CO	0,71%
CO ₂	0,79%

Dos dados acima é possível concluir que a repetibilidade do sistema está de acordo com os padrões aceitos para análises em cromatografia de gás.

Ensaio semelhantes foram conduzidos ao longo de um dia de trabalho de 8 horas, tendo sido obtida repetibilidade de mesma ordem neste intervalo, demonstrando que o sistema é suficientemente estável.

3.2 Linearidade de conversão

A linearidade de conversão foi determinada através da injeção sucessiva de alíquotas de CH₄, CO e CO₂ em ordem crescente de volume. As respostas obtidas foram traça-



Gráficos 1 a 4

das em gráfico contra o volume injetado tendo sido obtidas as retas dos gráficos 1 a 4. Como mostram as figuras, a conversão é linear na faixa de concentração usada para padronização e análise tanto à temperatura de operação (300°C), como à temperaturas mais altas.

A taxa de conversão foi determinada a várias temperaturas através da relação entre a resposta obtida para volumes iguais de CO/CH₄ e CO₂/CH₄, não tendo sido observadas grandes variações dentro da faixa estudada. Os resultados obtidos estão na tabela 1, abaixo.

TEMP. °C	CONVERSÃO (%)	
	CO	CO ₂
306	86	82
325	90	86
338	89	91
350	87	87

3.3 Conclusões

Através dos resultados obtidos com o sistema proposto de metanação observa-se que é possível a sua utilização em sistemas de análise cromatográfica para determinação por detectores de ionização por chama, de CO e CO₂ nos níveis normalmente encontrados em análises de gases dissolvidos em óleos isolantes.

Este sistema tem sido utilizado em centenas de análises

de gases dissolvidos em óleos isolantes, realizadas pelo CEPEL, com resultados plenamente satisfatórios.

4. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Enga. Vera Maria Moura Torres da Costa, do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello, da Petrobrás, sem cuja valiosa colaboração este trabalho não seria possível.

Referências Bibliográficas

- 1 Guia de amostragem e análise de gases livres e dissolvidos em óleos - NBR-7070.
- 2 Portes, K. & Volman, D.H. Flame ionization detection of carbon monoxide for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.* 34: 748 - 1962.
- 3 Williams, F.W.; Woods, F.J. & Unstead, M.E. Determination of carbon dioxide in the ppm range with gas chromatography. *J. Chrom. Sci.* 10(9): 570-1972.
- 4 Villalobos, R.; Rowland, R. & Roggenkamp, R. An air purification and methanator accessory of process gas-chromatographs with hydrogen flame ionization detector. *ISA Transaction*, vol. 15, nº 2, 1976, p. 197-203.
- 5 Fleming, J.R. Desenvolvimento de método e aparelho para análise de gases dissolvidos em óleos isolantes. Tese de Mestrado, I.Q., UFRJ, nov. 1982.
- 6 Storch, H.H.; Golumbic, N.; Anderson, R.B. *The Fischer - Tropsch and related synthesis*. Wiley, New York, 1951.
- 7 Pichler, H.; Hector, A. Kirk - *Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol. IV, p. 446 1964.