



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RUAN SILVEIRA GOMES

**ESTUDO DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL NA REAÇÃO DE
REFORMA SECA DO METANO E A INFLUÊNCIA DO BÁRIO NAS
PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

Salvador

2017

RUAN SILVEIRA GOMES

**ESTUDO DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL NA REAÇÃO DE
REFORMA SECA DO METANO E A INFLUÊNCIA DO BÁRIO NAS
PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dra. Soraia Teixeira Brandão

Salvador

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Silveira Gomes, Ruan
Estudo de catalisadores a base de níquel na reação de reforma
seca do metano e a influência do bário nas propriedades
catalíticas / Ruan Silveira Gomes. -- Salvador, 2017.
103 f. : il

Orientadora: Soraia Teixeira Brandão.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Química, 2017.

1. Reforma seca do metano. 2. Catalisadores de níquel. 3.
Carbonato de bário. I. Teixeira Brandão, Soraia. II. Título.

RUAN SILVEIRA GOMES

**ESTUDO DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL NA REAÇÃO DE
REFORMA SECA DO METANO E A INFLUÊNCIA DO BÁRIO NAS
PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 22 de Setembro de 2017

Banca Examinadora

Soraia Teixeira Brandão - Orientadora - _____

Doutora em Engenharia Química, Università degli Studi di Milano, Politecnico di Milano,
Itália

Universidade Federal da Bahia

Lílian Maria Tosta Simplício Rodrigues - _____

Doutora em Química, Universidade Federal da Bahia, Brasil

Universidade Federal da Bahia

Roger Thomas François Frety - _____

Doutor em Cinética e Catálise, Université Claude Bernard Lyon1, França

Universidade Federal da Bahia/Professor Visitante

***A meus pais Alex e Claudia.
A Rafael, Rodrigo e Luísa.***

AGRADECIMENTOS

Mais uma fase se completa em minha vida. Deus me conduziu com saúde, fé, esperança e ânimo para chegar até aqui e dizer: valeu à pena esperar, confiar e não desistir. Agradeço aos meus pais que me deram as condições necessárias para que eu jamais pensasse em desistir. O amor, a dedicação e o exemplo nunca faltaram. Vocês marcaram minha vida e minha juventude de modo que sempre me espelharei em vocês. Obrigado aos meus irmãos que, apesar de serem tão novos, já são referências para mim. Espero que minha vida também seja uma referência para vocês. Obrigado à Luísa por ser uma companheira incrível, pela sua paciência, amor e pelo fato de fazer parte desta etapa. À professora Soraia, tenho de ser muito grato pela confiança e apoio que me deu desde o primeiro contato. Obrigado por ter me acolhido e ser minha orientadora desde a graduação. À Débora, Isleide e Roberto, pessoas que me acolheram e ensinaram os primeiros passos dentro do laboratório. Sem vocês não teria consolidado o conhecimento prático. Aos meus eternos amigos Denilson e Igor, agradeço por terem feito parte da minha vida. Vocês realmente fizeram diferença na busca pelo conhecimento e jamais me esquecerei das nossas discussões sobre ciência e sociedade. Agradeço aos colegas do GCP pelo companheirismo, discussões e brincadeiras. Agradeço à comunidade do Instituto de Química, em especial, dona Nice, Valter, Vilberto, Cláudio e aos professores que participaram direta e indiretamente desde a produção dos resultados até o trabalho final. A todos que de alguma maneira fizeram diferença em minha vida eu expresso meus agradecimentos!

RESUMO

Neste trabalho uma série de catalisadores Ni/La₂O₃ foram sintetizados com a finalidade de avaliar a influência do método de síntese bem como a influência do bário nas propriedades catalíticas. Inicialmente, os precursores catalíticos La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) e NiO/La₂O₃ foram preparados pelos métodos citrato e impregnação por via úmida, respectivamente. Os precursores foram caracterizados através das técnicas TG, DRX, DRX-H₂, DRX-CH₄/CO₂ e TPR-H₂. Além disso, foram feitas avaliações catalíticas seguidas de ensaios de TPO para avaliar a deposição de carbono. As análises de DRX indicaram que os métodos de síntese utilizados foram eficientes na obtenção das fases desejadas. No entanto, a presença de bário levou à segregação de BaCO₃. Os resultados de difração in situ sob atmosfera redutora indicaram que o mecanismo de redução dos precursores perovskitas ocorre em duas etapas principais. Além disso, após processo de redução, BaCO₃ é uma fase presente nos catalisadores constituídos por bário. Sob atmosfera reacional, os resultados de difração indicaram que os catalisadores são sujeitos à oxidação Ni/NiO, porém a presença de bário torna os catalisadores mais resistentes à oxidação. Os resultados de TPR indicaram que a inserção de bário não altera o processo de redução, no entanto a maior temperatura de redução para esses precursores sugere uma interação metal-suporte mais intensa. As análises de TPSR e a avaliação catalítica apontaram que os catalisadores são ativos e seletivos a gás de síntese, sendo que os catalisadores provenientes da estrutura perovskita apresentaram melhor desempenho quando comparados ao catalisador obtido por via úmida. A presença de BaCO₃ nos catalisadores constituídos por bário, embora tenha promovido a diminuição da atividade do catalisador, sugeriu uma maior capacidade oxidante das espécies de carbono. Tal proposta foi confirmada através dos ensaios de TPO, sendo os catalisadores que apresentaram desempenho semelhante, La_{0,9}Ba_{0,1}NiO₃ e La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃, o de maior teor de bário apresentou maior resistência à deposição de carbono.

Palavras-chave: Reforma seca do metano. Catalisadores de níquel. Carbonato de bário.

ABSTRACT

In this work a series of Ni/La₂O₃ catalysts were synthesized in order to assess the influence of synthesis method as well as the influence of barium on the catalytic properties. Initially, the catalytic precursors La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0.0; 0.05; 0.1 and 0.2) and NiO/La₂O₃ were prepared by the citrate and wet impregnation methods, respectively. The precursors were characterized by the techniques TGA, XRD, XRD-H₂, XRD-CH₄/CO₂ and TPR-H₂. Moreover, catalytic evaluation was realized followed by TPO analysis to evaluate carbon deposition. The XRD analysis indicated that the synthesis methods were able to obtain the desirable phases. Nonetheless, the barium presence led to BaCO₃ segregation. The in situ diffraction results under reducing atmosphere indicated that the perovskite reduction mechanism occurs in two main steps. Furthermore, after reduction process, BaCO₃ is a present phase in barium-based catalysts. Under reaction atmosphere, the diffraction results indicated that the catalysts are susceptible to oxidation Ni/NiO, however the barium presence makes it more resistant. The TPR results showed that barium insertion does not change the reduction process, nonetheless the higher reduction temperature for these precursors suggest a more intense metal-support interaction. The TPSR analysis and catalytic evaluation pointed out that the catalysts were active and selective to synthesis gas, being that the catalysts coming from the perovskite structure showed a better performance when compared to the catalyst synthesized by wet impregnation. The BaCO₃ presence on the barium-content catalysts, although led to decreased activity of the catalysts, it suggested a higher carbon species oxidizing capacity. Such proposal was confirmed by TPO analysis, being the catalysts that presented similar performance, La_{0.9}Ba_{0.1}NiO₃ and La_{0.8}Ba_{0.2}NiO₃, the last one showed the highest resistance to carbon deposition.

Key-words: Dry reforming of methane. Nickel catalysts. Barium carbonate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1. Hidrogênio: Processos Industriais de Obtenção	24
2.2. Mecanismo de Reação da Reforma Seca do Metano	31
2.3. Catalisadores Aplicados à Reação de Reforma Seca do Metano	34
2.4. Sítios Ativos	36
2.5. Perovskitas	38
2.6. Suportes	41
2.7. Promotores	43
2.8. Influência do Método de Síntese na Atividade e Estabilidade	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Reagentes Utilizados	48
3.2. Preparação dos Precursores Catalítico Tipo Perovskita e Suportados	49
3.2.1. Método Citrato	49
3.2.2. Impregnação por via úmida	50
3.3. Caracterização e Equipamentos	51
3.3.1. Termogravimetria (TG)	51
3.3.2. Difração de Raios X (XRD)	52
3.3.3. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	53
3.3.4. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)	53
3.3.5. Avaliação catalítica	54

3.3.5.1. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	54
3.3.5.2. Testes catalíticos	54
3.3.6. Método da Minimização da Energia Livre de Gibbs	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. Caracterização dos Precursores	59
4.1.1. Termogravimetria (TG)	59
4.1.2. Difração de Raios X (DRX)	61
4.1.3. Difração de Raios X em atmosfera redutora (DRX-H ₂)	64
4.1.4. Difração de Raios X em atmosfera redutora (DRX-CH ₄ /CO ₂)	67
4.1.5. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR-H ₂)	69
4.2. Efeito da Temperatura no Equilíbrio de Conversão dos Reagentes e Formação dos Produtos	72
4.3. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	74
4.3.1. Influência de Reações em Fase Homogênea	74
4.3.2. Atividade Catalítica	75
4.4. Avaliação Catalítica de Longa Duração	78
4.5. Oxidação a Temperatura Programada.....	83
5. CONCLUSÕES	87
6. APÊNDICE I	90
7. APÊNDICE II	93
REFERÊNCIAS	95

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Rotas diretas e indiretas para a produção de produtos químicos de maior valor agregado.....	18
Figura 1.2 – Conversão do metano x tempo (horas) para catalisadores de Pt (1%) suportados na reação de reforma seca do metano, 800 °C, CO ₂ /CH ₄ = 2.....	20
Figura 2.1 – Conversão termodinâmica calculada do metano em função da temperatura para diferentes razões CO ₂ /CH ₄	29
Figura 2.2 – Efeito da razão CO ₂ /CH ₄ na temperatura limite de deposição de carbono.....	29
Figura 2.3 – Composição do equilíbrio para uma razão CO ₂ /CH ₄ (1:1) a 1 atm.....	30
Figura 2.4 – Número de patentes depositadas relacionadas a catalisadores envolvidos no processo de reforma do CH ₄ em presença de CO ₂	35
Figura 2.5 – Estrutura cúbica ideal da perovskita.....	39
Figura 2.6 – Efeito do teor de bário na conversão do metano. Condições de Reação: T = 1023 K, CH ₄ :CO ₂ :O ₂ = 1:0,4:0,3, GHSV = 9000 h ⁻¹	43
Figura 3.1 – Fluxograma da rota de síntese dos precursores perovskitas sintetizados pelo método citrato.....	50
Figura 3.2 – Fluxograma da rota de síntese do NiO/La ₂ O ₃	51
Figura 4.1 – Resultado de análise termogravimétrica dos precursores preparados pelo método citrato.....	59
Figura 4.2 – Resultado de análise termogravimétrica do precursor preparado por via úmida.....	60
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X dos precursores sintetizados via citrato (p = LaNiO ₃ , ♦ NiO, ● La ₂ O ₃ e ♠ BaCO ₃).....	62
Figura 4.4 – Difratoograma de raios X dos catalisadores La _{1-x} Ba _x NiO ₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) e NiO/La ₂ O ₃ . (● La ₂ O ₃ , □ Ni e ♠ BaCO ₃)	63

Figura 4.5 – Difratoograma de raios X dos precursores sob atmosfera redutora. a) LaNiO ₃ , b) La _{0,8} Ba _{0,2} NiO ₃ e c) NiO/La ₂ O ₃	65
Figura 4.6 – Difratoograma de raios X dos precursores sob atmosfera reacional. a) LaNiO ₃ , b) La _{0,8} Ba _{0,2} NiO ₃ e c) NiO/La ₂ O ₃	68
Figura 4.7 – Perfis de redução dos precursores La _{1-x} Ba _x NiO ₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) e NiO/La ₂ O ₃	70
Figura 4.8 – Efeito do catalisador na conversão dos reagentes e formação dos produtos. Resultados experimentais em linhas sólidas e linhas tracejadas representando o equilíbrio. Composição: CH ₄ = 25%, CO ₂ = 25%, GHSV = 100.000 Kg L ⁻¹ s ⁻¹	73
Figura 4.9 – Efeito do tempo de contato M (massa)/ F(fluxo) na conversão de CH ₄ durante a reação de reforma seca do metano para o catalisador LaNiO ₃ . Massa de catalisador = 30 mg.....	79
Figura 4.10 – Conversão dos reagentes, seletividade aos produtos H ₂ e CO e razão H ₂ /CO para os catalisadores La _{1-x} Ba _x NiO ₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) e NiO/La ₂ O ₃ . Composição: CH ₄ = 25%, CO ₂ = 25%, Temperatura = 700 °C, GHSV = 100.000 Kg L ⁻¹ s ⁻¹	83
Figura 4.11 – Oxidação à temperatura programada sob fluxo de ar sintético das amostras pós-teste catalítico	85
Figura 7.1 – Adsorção e dissociação do metano no sítio metálico de níquel.	94
Figura 7.2 – Adsorção do dióxido de carbono no suporte	94
Figura 7.3 – Proposta de mecanismo para explicar a formação de CO, H ₂ O e atraso na formação de H ₂	94
Figura 7.4 – Proposta de mecanismo para geração de gás de síntese através da oxidação das espécies de carbono por vapor de água ou água adsorvida na superfície	95
Figura 7.5 – Proposta para cobertura do suporte e dos sítios ativos de níquel pela espécie BaCO ₃	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Conversão dos reagentes e quantidade de carbono formado após 6 (horas) de reação a 800 °C.....	20
Tabela 2.1 – Atividade de diferentes catalisadores para a reação de reforma seca	36
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados, procedência e pureza	48
Tabela 4.1 – Razão das áreas relativas ao primeiro e segundo picos de redução.....	71
Tabela 4.2 – Redutibilidade dos precursores.....	71
Tabela 4.3 – Quantidade de carbono determinada através de TPO para os materiais pós-teste.....	86

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b	Largura a meia altura
K	Constante de proporcionalidade
LHWM	Modelo de Langmuir Hinshelwood – Hougen Watson
RWGS	Reação Reversa de Deslocamento Gás-Água
TG	Termogravimetria
TPO	Oxidação a Temperatura Programada
TPR-H ₂	Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada
TPSR	Reação Superficial a Temperatura Programada
XRD	Difração de Raios X
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda da radiação X
τ	Tamanho médio de cristalito

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a matriz energética mundial é baseada na utilização de combustíveis fósseis. A utilização global das reservas desses combustíveis tem apresentado ainda um crescimento constante, sem nenhuma ameaça à vista do esgotamento imediato, apesar dos combustíveis fósseis serem um recurso finito. Além disso, há a questão da intensificação dos processos ambientais que são prejudiciais aos seres vivos, como por exemplo o efeito estufa (KHAN, KALAIR e ABAS, 2015; AHMED, ISLAM e KARIM, 2014). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a emissão de gases estufa tem sido crescente ao longo dos anos, e as principais fontes de emissão global se devem à queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, calor e transporte. Gases tais como CO₂, CH₄, N₂O e gases fluorados são oriundos desses processos e são os principais intensificadores do aquecimento global devido à capacidade que os mesmos têm em reter calor (EPA, 2015).

Apesar do mundo ainda suportar os desafios da alta demanda por energia, bem como os preços crescentes dos combustíveis por causa do grande crescimento populacional e industrial, há a necessidade de lidar com a questão da poluição. Devido a isso, mais atenção e desenvolvimento têm sido implementados com relação à sustentabilidade, eficiência e os custos dos métodos para a produção de energia (ARYA e SHARMA, 2017). Para isso, há uma grande corrida mundial para o desenvolvimento de fontes de energia mais limpas, menos nocivas e que ao mesmo tempo tenham condições de suprir a demanda energética. Fontes de energia como o gás natural e renováveis a exemplo do hidrogênio, biomassa, energia solar, hidráulica, eólica etc., são algumas das alternativas para minimizar a dependência da sociedade com relação aos combustíveis fósseis (JHA et al, 2017; HOTZA e COSTA, 2008).

Embora seja um combustível fóssil, o gás natural é vislumbrado como um dos combustíveis do futuro devido principalmente às grandes reservas, alta razão H/C pelo fato de ser constituído em sua maioria de metano e produzir menor

quantidade de CO₂ emitida por unidade de energia (VALDERRAMA, KIENNEMANN e GOLDWASSER, 2008; VALDERRAMA, NAVARRO e GOLDWASSER, 2013). Já o hidrogênio é uma fonte de energia viável e tem sido considerado como o combustível do futuro, de tal modo que uma economia baseada no combustível hidrogênio seja menos poluente do que uma economia baseada nos combustíveis fósseis. As principais características que conferem o hidrogênio a designação de ser um combustível eficiente se devem principalmente ao fato do mesmo ser inesgotável, não poluente e de custo atrativo em um futuro próximo (ELBESHISHY et al, 2017; LUBITZ e TUMAS, 2007).

Ainda que no futuro a infraestrutura energética exija fontes de energia mais limpas, a exemplo do hidrogênio proveniente de fontes renováveis, é improvável a diminuição dos custos de produção advindos desses processos renováveis em poucos anos. Sendo assim a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis será amplamente utilizada nas próximas décadas (LUBITZ e TUMAS, 2007). César e colaboradores (2017) confirmam essa tendência onde a produção de hidrogênio atualmente é baseada em: reforma a vapor do metano (48%), reforma da nafta (30%), gaseificação do carvão (18%) e apenas 4% através de processos alternativos. Neste panorama destacam-se a utilização do gás natural como combustível e os processos de conversão catalítica a produtos de maior valor agregado.

O gás natural é definido como um combustível gasoso proveniente da decomposição final da matéria orgânica, que se encontra em rochas porosas da crosta terrestre e que pode estar ou não associado ao petróleo. Sua composição varia entre 70-98% de metano com um balanço de hidrocarbonetos mais pesados, CO₂, N₂, entre outros (ROSS et al, 1996; ANEEL, 2015).

Atualmente as principais utilizações do gás natural se devem à obtenção de calor que é aplicado nos processos industriais e à produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor. Na Figura 1.1 é apresentado um resumo das rotas de conversão e dos produtos que podem ser obtidos através do gás natural.

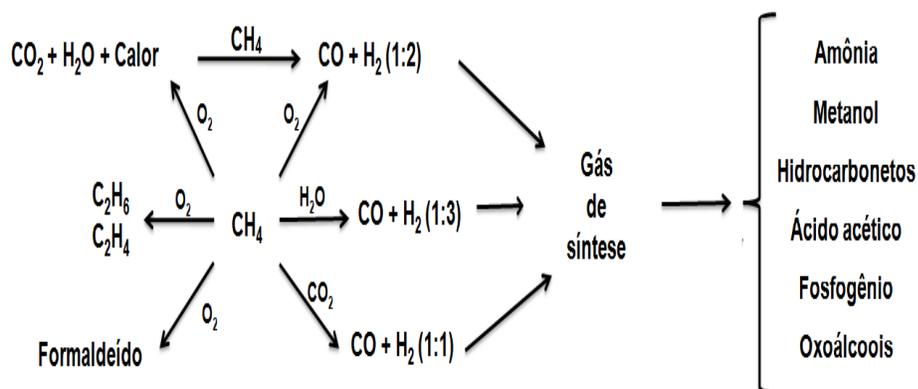


Figura 1.1 – Rotas diretas e indiretas para a produção de químicos de maior valor agregado (Adaptado de ROSS, KEULEM e SESHAN, 1996).

As rotas indiretas para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado consistem em dois processos. O primeiro, através do qual o gás natural é convertido em gás de síntese através de processos de reforma e, um segundo, através do qual o gás de síntese é convertido nos produtos de maior interesse industrial.

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono que pode ser obtido através de várias fontes, a exemplo do gás natural, carvão, biomassa. Sua composição (razão H₂/CO) varia a depender do modo de obtenção, sendo que os processos de reforma de hidrocarbonetos são os que se destacam industrialmente (WOOLCOCK e BROWN, 2013). Através do tratamento da mistura H₂/CO produtos tais como gasolina, diesel, olefinas, ácidos carboxílicos, entre outros, podem ser obtidos. Os processos de conversão do gás de síntese a combustíveis e químicos em geral, sejam eles diretos ou indiretos são amplamente empregados industrialmente. Deste modo, o desenvolvimento tanto dos catalisadores quanto da otimização dos processos tem sido um desafio constante em busca da melhor eficiência industrial (ZHONG et al, 2017; GUYEN e BLUM, 2015).

Diversos estudos têm sido propostos para aperfeiçoar os processos de reforma. A reforma do metano em presença de dióxido de carbono (reforma seca

do metano) é um desses processos e tem recebido, desde 1920, interesse de pesquisadores pelo fato de produzir gás de síntese em uma razão adequada para a produção, por exemplo, de ácido acético e formaldeído e combustíveis líquidos através da reação de Fischer-Tropsch. No entanto, apesar de ser interessante industrialmente, a principal dificuldade na aplicação desta reação é o favorecimento termodinâmico da deposição de carbono (100-900 °C) na superfície dos catalisadores, promovendo a desativação dos mesmos (SPIVEY e PAKHARE, 2014; NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007).

Os processos industriais que envolvem a transformação do metano em hidrogênio apresentam alguns desafios marcantes. Tais desafios se devem ao fato do metano ser uma molécula bastante estável e, como consequência, a ativação dessa molécula pelos catalisadores metálicos é um processo complexo. Entretanto, catalisadores constituídos por metais de transição, em sua maioria do grupo 8, atuam na ativação da ligação C-H e por isso são amplamente utilizados como sítios ativos para as moléculas de metano (NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007). Um segundo desafio é relacionar a eficiência dos catalisadores com as condições do sistema. Uma das principais “barreiras” das reações de reforma é a termodinâmica, ou seja, altas temperaturas são necessárias para manter altas conversões e rendimentos de gás de síntese. Porém, as altas temperaturas promovem, por exemplo, a degradação (sinterização), reações irreversíveis com o suporte formando espécie não ativas à reforma e deposição de carbono na superfície dos catalisadores, levando-os à desativação (SPIVEY e PAKHARE, 2014).

Estudos têm sido realizados durante os anos com o interesse em se obter materiais que apresentam alta atividade catalítica como também alta estabilidade e seletividade a gás de síntese. Deste modo, a reação de reforma seca do metano tem sido investigada sobre catalisadores de metais nobres (Rh, Ru, Pt e Pd) e não-nobres (Ni, Co e Fe) (YANG, Y et al, 2009). Os catalisadores de metais nobres suportados, Figura 1.2 e Tabela 1.1, aplicados à reforma seca do metano, apresentam características interessantes sob o ponto de vista da resistência à deposição de carbono, alta estabilidade e atividade. Deste modo, demonstram-se eficientes na reação sem apresentar problemas intensos que são encontrados nos

catalisadores de níquel suportados (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015; NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007; ROSS et al,1996).

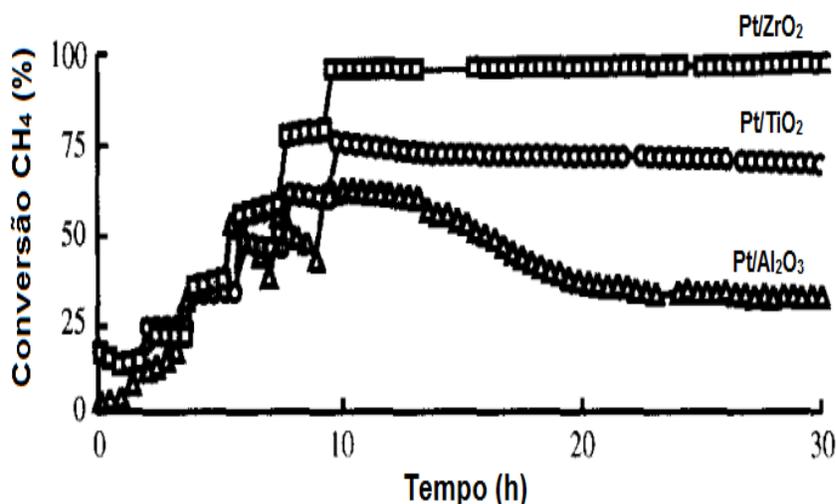


Figura 1.2 – Conversão do metano x tempo (horas) para catalisadores de Pt (1%) suportados na reação de reforma seca do metano, 800 °C, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$ (Adaptado de ROSS, KEULEM e SESHAN, 1996).

Tabela 1.1 – Conversão dos reagentes e quantidade de carbono formado após 6 (horas) de reação a 800 °C. Teor metálico 2% (Adaptado de TSYGANOK et al, 2003).

Catalisador	Conversão CH_4 (%)	Conversão CO_2 (%)	Quantidade de C (wt%)
Ru/MgAlO _x	95	98	1,3
Rh/MgAlO _x	95	98	1,9
Ir/MgAlO _x	95	97	4,9
Pt/MgAlO _x	76	84	5,5

Apesar desses catalisadores apresentarem elevado desempenho catalítico, a utilização dos mesmos em escala industrial se torna limitada, devido aos altos custos de obtenção dos metais nobres. Sendo assim, torna-se interessante o desenvolvimento de materiais que apresentem desempenho e estabilidade semelhantes aos constituídos de metais nobres (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015).

Devido a esse interesse, catalisadores com fases ativas de características semelhantes aos dos metais nobres têm sido estudados e, dentre eles, se destacam o níquel, cobalto e ferro dispersos em suportes (VALDERRAMA, NAVARRO e GOLDWASSER, 2013). Dentre esses, o níquel metálico tem sido a espécie mais utilizada como fase ativa nos catalisadores devido à alta atividade catalítica.

No entanto, o principal obstáculo em se utilizar catalisadores constituídos de níquel na reação de reforma seca é a deposição de carbono na superfície dos catalisadores. Deste modo, inúmeros estudos têm sido realizados com o intuito de minimizar os efeitos que levam à desativação dos catalisadores de níquel. Sendo assim, diversas propriedades dos catalisadores e os parâmetros reacionais são objetos de estudo em busca de melhores desempenhos catalíticos, dentre eles: influência do suporte, adição de promotores, métodos de preparação, entre outros (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015).

Neste contexto onde os catalisadores de níquel passam por intenso processo de desativação, a obtenção dos sítios ativos de níquel através de estruturas bem definidas, pode ser uma solução para aumentar a resistência desses catalisadores. Essas estruturas, após processo de redução, levam a catalisadores com alta dispersão da fase ativa, propriedade esta que auxilia no desempenho dos materiais obtidos. Além disso, a obtenção de catalisadores a partir de estruturas bem definidas pode auxiliar no aumento da interação metal-suporte e na estabilidade térmica, quando comparado aos catalisadores obtidos via métodos de impregnação convencionais (NAIR e KALIAGUINE, 2016).

Uma das alternativas é a possibilidade de introduzir partículas de níquel em estruturas perovskitas do tipo ABO_3 . Tal estrutura pode ser utilizada como precursor catalítico onde, após processo de redução, obtém-se partículas na ordem de nanômetros e altamente dispersas. Essas propriedades levam à diminuição da sinterização e deposição de carbono, como também à maior estabilidade e atividade dos catalisadores. Um dos principais interesses nesses tipos de óxidos é a possibilidade de substituição parcial dos sítios “A” e “B”, que pode promover modificação do estado de oxidação da espécie ativa, defeitos estruturais e

mobilidade de oxigênio, fatores esses que influenciam diretamente no desempenho dos catalisadores aplicados à reforma seca do metano (BHAVANI, KIM e LEE, 2013; JAHANGIRI, AGHAZABOZORG e PAHLAVANZADEH, 2013).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral avaliar, na reforma seca do metano, os catalisadores obtidos a partir de precursores perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e, também, através do precursor suportado $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$. Desta maneira é possível investigar a influência do método de síntese, bem como a influência do bário no desempenho dos catalisadores.

Capítulo 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Hidrogênio: Processos Industriais de Obtenção

A produção e utilização do hidrogênio em todo o mundo, principalmente quando se trata de indústrias, tem sido crescente devido o mesmo ser utilizado tanto como matéria-prima para obtenção de produtos químicos e alimentos, como também no refino de petróleo. De toda produção industrial do hidrogênio, a síntese de amônia consome cerca de 40%, sendo, portanto, um dos principais produtos manufaturados quando se considera o hidrogênio como matéria-prima (LEMUS e DUART, 2010; ARMOR, 1999).

O hidrogênio pode ser obtido através de diversos processos. Os processos termoquímicos utilizam-se do calor e das reações químicas para gerar hidrogênio através de materiais orgânicos tais como combustíveis fósseis e biomassa (ex: gaseificação). O hidrogênio pode também ser obtido tanto via eletrólise da água como também a partir de processos biológicos através de microrganismos. Industrialmente se destacam os processos a partir da reforma de combustíveis fósseis, especificamente 48% a partir de gás natural, 30% através de óleos e nafta e 18% a partir de carvão (POULLIKKAS e NIKOLAIDIS, 2017).

Por definição a reforma de hidrocarbonetos é um processo em que o hidrocarboneto é convertido em uma mistura (gás de síntese) na presença de um outro reagente, que pode ser vapor de água (reforma a vapor), dióxido de carbono (reforma seca) ou até mesmo através da mistura de metano, oxigênio e vapor de água (reforma autotérmica) em uma proporção definida. Os custos para a produção de gás de síntese através desses processos, em especial com relação à conversão de gás de síntese à combustíveis líquidos, representa entre 60-70% dos custos totais. A principal parte desses custos se devem ao excesso de vapor d'água e oxigênio aos processos, de modo a prevenir a formação de carbono nos catalisadores e mantê-los ativos e seletivos por um longo período. Deste modo, a redução de 25% dos custos de obtenção de hidrogênio e gás de síntese, permitiria

a geração de produtos químicos ser mais competitiva com relação ao processo de refino de petróleo (POULLIKKAS e NIKOLAIDIS, 2017; KALAMARAS e EFSTATHIOU, 2013; SHAMSI, 2004). Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores e dos processos em direção a um melhor desempenho e maior produção tem exercido e exercerá grande influência na obtenção de gás de síntese e hidrogênio.

A reforma a vapor do metano é o processo que tem sido há décadas o mais utilizado para a produção de hidrogênio, sendo o responsável por 50% da produção total de hidrogênio em todo o mundo (BRAGA et al, 2017). Através desse processo gás de síntese é produzido em uma razão $H_2/CO \sim 3:1$ (Equação 2.1), razão esta adequada para a síntese de amônia e metanol.



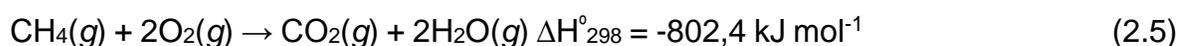
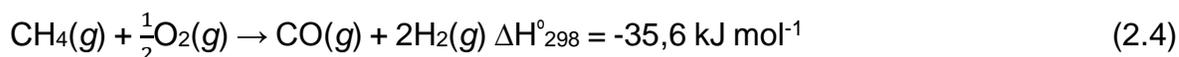
No entanto, as elevadas temperaturas requeridas para a reação, 800 a 1000 °C e altas pressões (20-40 bar) são necessárias durante o processo industrial para que altas conversões sejam obtidas (ARMOR, 1999; RISS et al, 2006). Os catalisadores utilizados na reforma a vapor são em sua maioria constituídos de níquel e metais do grupo VIII (tipicamente ródio e platina) suportados em alumina, contendo uma variedade de promotores (MBODJI et al, 2012; KALAMARAS e EFSTATHIOU, 2013).

Apesar de ser o processo mais utilizado industrialmente, a reforma a vapor requer grande quantidade de energia para que a reação ocorra. Além disso, é necessária uma razão H_2O/HC (1,8-4) mais alta que a razão estequiométrica. O aumento dessa razão leva ao aumento do teor de oxidante, de modo que o carbono pode ser oxidado com maior eficiência e o catalisador tem seu desempenho aumentado. A deposição de carbono na superfície dos catalisadores ocorre principalmente através da reação de Boudouard (Equação 2.2) e da reação de decomposição do metano, (Equação 2.3) (MBODJI et al; NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007).



Outra rota conhecida para a produção de hidrogênio é a oxidação parcial do metano. Este processo se torna vantajoso em relação à reforma a vapor pelo fato de não necessitar de grande quantidade de energia que é necessária para manter o vapor de água superaquecido (NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007; RISS et al, 2006). A reação apresenta como principais vantagens a razão H₂/CO (2:1), adequada para a síntese de Fischer-Tropsch, além de ser levemente exotérmica, o que minimiza os custos energéticos.

Dois mecanismos simplificados são propostos para a oxidação parcial do metano. O primeiro (Equação 2.4), oxidação direta do metano e seletiva a CO e H₂, e um segundo que consiste em duas etapas: a oxidação total (combustão), produzindo CO₂ e H₂O (Equação 2.5) seguida da reação do metano remanescente com CO₂ (Equação 2.6) e/ou H₂O (Equação 2.7) gerando gás de síntese.



Uma clara desvantagem deste processo, que torna a aplicação industrial ainda limitada, é a necessidade de O₂ puro na corrente gasosa. Isso torna o processo mais perigoso e também oneroso, sendo necessária a redução dos custos de obtenção de O₂ para que o mesmo seja aplicado industrialmente (RISS et al, 2006).

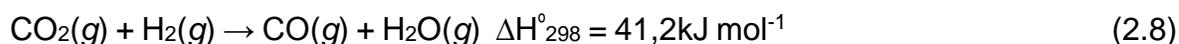
O processo de desativação dos catalisadores para essa reação ocorre basicamente através de três processos: a deposição de carbono através da reação

de Boudouard e de decomposição catalítica do metano (Equações 2.2 e 2.3), sinterização e oxidação dos metais (fase ativa) pelo oxigênio ou vapor de água gerado durante a reação (NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007; RISS et al, 2006). Esses processos de desativação não podem ser evitados com o aumento da razão estequiométrica O_2/CH_4 ou com aumento da temperatura sem que haja aumento de riscos de explosões ou aumento dos custos de planta (GREEN, TSANG e CLARIDGE, 1995).

Os catalisadores ativos para a oxidação parcial do metano são similares aos aplicados na reforma a vapor. Dentre eles destacam-se catalisadores suportados de níquel, cobalto, metais nobres e óxidos perovskitas (AL-SAYARI, 2013).

Outro processo para obtenção de gás de síntese, que tem despertado interesse principalmente pelo fato de apresentar um mecanismo semelhante à reforma a vapor, é conhecido como “reforma seca do metano” ou “reforma do metano em presença de CO_2 ” (Equação 2.6). Essa reação produz gás de síntese de baixa razão ($H_2/CO = 1$), que é adequada para a obtenção de produtos oxigenados e hidrocarbonetos a partir da reação de Fischer-Tropsch (SPIVEY e PAKHARE, 2014).

A produção de gás de síntese a partir desse processo é influenciada por outra reação conhecida como “reação reversa de deslocamento “gás-água” (RWGS) (Equação 2.8), resultando em uma mistura com razão H_2/CO menor que a estequiométrica (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015).



Apesar de ter um grande atrativo do ponto de vista científico e ambiental, esta reação é propensa à deposição de carbono principalmente devido às reações de Boudouard e decomposição do metano, Equações 2.2 e 2.3, respectivamente. Ao avaliar a estequiometria da reação de reforma do metano em presença de CO_2 ,

observa-se uma razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, onde a razão $\text{H}/\text{C} = 2$ e $\text{O}/\text{C} = 1$, razão esta muito menor do que a reforma a vapor ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$), $\text{H}/\text{C} = 6$ e $\text{O}/\text{C} = 1$. Considerando as razões apresentadas acima, fica claro que a deposição de carbono na reação de reforma seca é muito maior se comparada com a reação de reforma a vapor e a oxidação parcial (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015; DALIN, NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011).

Estudos de conversão termodinâmica calculada em várias razões CO_2/CH_4 realizados por Ross (2005) indicaram que a conversão dos reagentes é uma função da temperatura, Figura 2.1. Em outro estudo, Gadalla e Bower (1988), Figura 2.2, concluíram que quanto maior a razão CO_2/CH_4 menor é a temperatura limite de deposição de carbono considerando a pressão do sistema igual à atmosférica. Este estudo concorda com os estudos de Ross (2005). Pode-se então supor que o aumento da razão em estudo promove a diminuição da temperatura de deposição de carbono, o que possibilita empregar temperaturas mais altas, levando conseqüentemente à uma maior conversão dos reagentes. Sendo assim, as condições do sistema tais como razão CO_2/CH_4 , concentração dos reagentes, velocidade espacial, temperatura de reação, pressão, catalisadores adequados entre outros fatores devem ser avaliados e selecionados através de estudos prévios.

Estudos termodinâmicos indicam que a reação é termodinamicamente favorável a temperaturas acima de 640 °C. No entanto, reações paralelas (Boudouard e RWGS) são favoráveis na faixa de temperatura de 633-700 °C. Sendo assim, para que sejam alcançados altos níveis de conversão e razão H_2/CO mais próxima da termodinâmica, são aplicadas temperaturas acima de 700 °C (NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007; GREEN, TSANG e CLARIDGE, 1995).

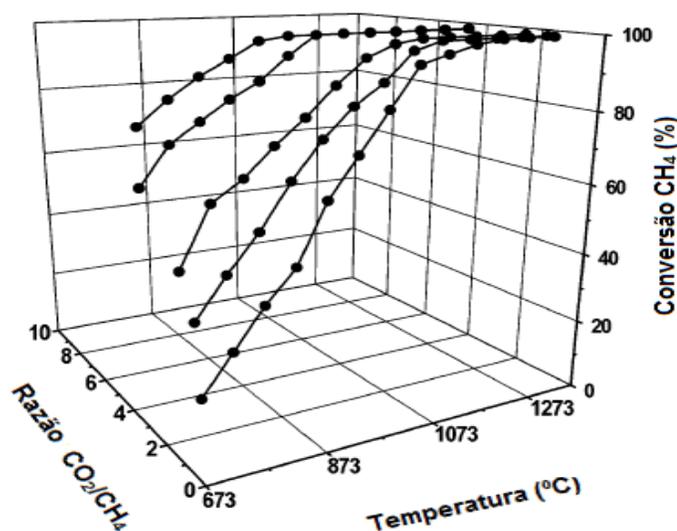


Figura 2.1 – Conversão termodinâmica calculada do metano em função da temperatura para diferentes razões CO_2/CH_4 . (Adaptado de NAVARRO, PEÑA e FIERRO, 2007).

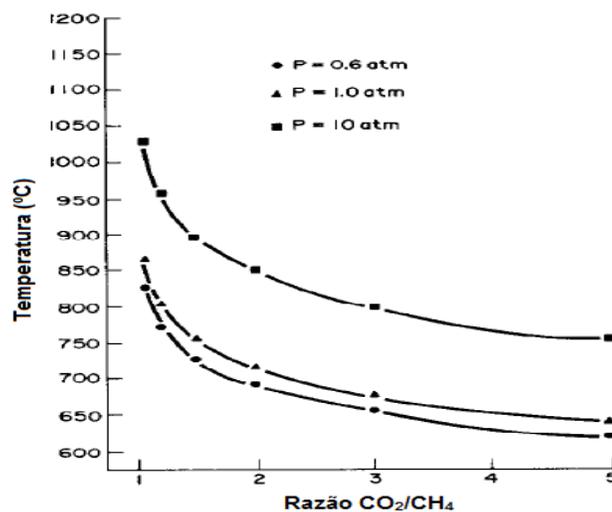


Figura 2.2 – Efeito da razão CO_2/CH_4 na temperatura limite de deposição de carbono. (Adaptado de GADALLA e BOWER, 1988).

A razão H_2/CO em condições ideais pode chegar a ser igual a uma unidade. No entanto, em condições reais, a reforma seca é fortemente influenciada pela reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) (Equação 2.8) levando a

baixos rendimentos de H_2 comparado ao de CO . Isso ocorre pelo fato do H_2 ser muito mais reativo do que o CH_4 , fato esse justificado pelo baixo valor de ΔH° dessa reação, se comparada ao da reforma seca. Para minimizar a contribuição da RWGS, altas temperaturas ou altas razões CH_4/CO_2 podem ser aplicadas, contudo uma razão CH_4/CO_2 elevada promove o aumento da deposição de carbono, através da decomposição catalítica do metano (DJINOVIC et al, 2012). A influência da temperatura na reação pode ser observada na Figura 2.3, onde a produção de água é pronunciada a temperaturas abaixo de $800\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a temperaturas maiores se torna menos pronunciada levando a uma razão $H_2/CO \sim 1$ (SPIVEY e PAKHARE, 2014).

Portanto a análise termodinâmica é útil para determinar as limitações que governam a reação e também fornecer dados para que as condições de operação sejam determinadas.

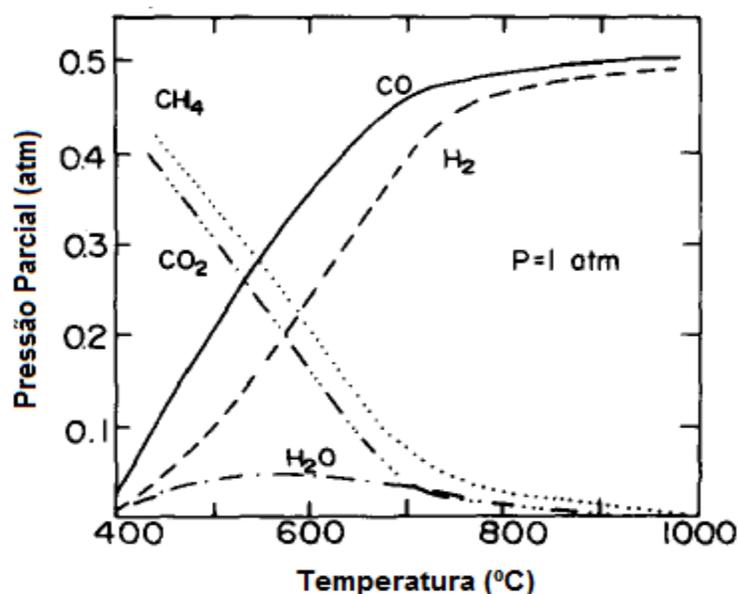


Figura 2.3 – Composição do equilíbrio para uma razão CO_2/CH_4 (1:1) a 1 atm. (adaptado de FRAENKEL, LEVITAN e LEVY, 1986).

2.2. Mecanismo de Reação da Reforma Seca do Metano

Muitos esforços têm sido realizados com o intuito de se estudar os mecanismos envolvidos nas reações químicas. O conhecimento de tais mecanismos pode ser base para desenvolvimento de um catalisador que seja seletivo, ativo e estável para uma reação específica.

Os estudos executados durante todo o curso da ciência catalítica indicam que um processo catalítico é, em sua essência, uma sequência de etapas elementares. Devido a isso, identificar quais dessas etapas bem como os intermediários de reação, pode ser uma tarefa complexa, pois exige a aplicação de métodos tais como espectroscópicos e aproximações computacionais (CHORKENDOFF 2003). Independentemente de qual técnica ou aproximação seja utilizada, é possível, através da interpretação das propriedades do sistema, formular/propor um mecanismo de reação que seja coerente com os resultados experimentais.

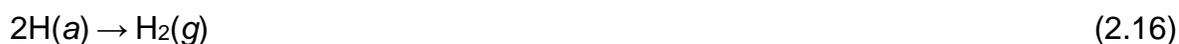
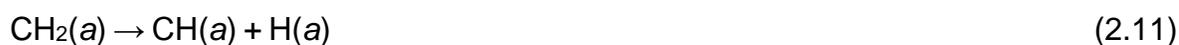
A reação de reforma seca do metano (Equação 2.6) pode ser representada pela Equação 2.3 e pela reação reversa de Boudouard (Equação 2.2).



Na literatura há um consenso em que se considera o mecanismo da reforma seca do metano como bifuncional. Neste caso propõe-se que metano é dissociado preferencialmente sobre os sítios metálicos e CO_2 ativado pelo suporte de característica ácida ou básica, onde a adsorção de CH_4 é a etapa mais importante na ausência de limitações difusionais (SPIVEY e PAKHARE, 2014). Quando se trata da dissociação do metano sobre a superfície metálica dois mecanismos podem ser considerados: 1) dissociação direta, que ocorre geralmente em altas temperaturas de reação, e 2) dissociação indireta através da formação de CH_x ou

CHO⁻, onde oxigênio pode ser proveniente do suporte ou do CO₂. Deste modo, diversos estudos têm reportado que as espécies de oxigênio, sejam elas do suporte óxido ou provenientes da interação de CO₂ com o suporte, auxiliam na ativação do metano. Nestes casos óxidos perovskitas, espécies de oxigênio superficial provenientes de grupos hidroxila (suportes ácidos) e carbonatos gerados a partir da adsorção de CO₂ (suportes básicos) podem ser espécies presentes na superfície catalítica (SPIVEY, 2013; GUERRERO-RUIZ, 2000; VERYKIOS et al, 1996).

O mecanismo proposto por Alstrup e Tavares (1992) considera a ativação (decomposição) do metano produzindo espécies CH_x de tempo de vida curto através das Equações 2.9-2.12. Ao mesmo tempo, a ativação (dissociação) do CO₂ (Equação 2.13) produz CO adsorvido e oxigênio adsorvido, sendo que este auxilia o processo de dissociação do metano. Lu e Wang (1996) propuseram um mecanismo semelhante confirmando que a formação de H₂ e CO, Equações 2.14-2.16, provém da interação entre as espécies adsorvidas:



No entanto, estudos têm demonstrado que a aplicação de suportes básicos pode promover mais um caminho de adsorção e redução de CO₂ a CO. Tal proposta ocorre via formação de carbonatos e não pela dissociação a CO e oxigênio adsorvido, como proposto por Alstrup e Tavares (1992) e Lu e Wang (1996).

Verykios e colaboradores (1996) avaliaram diversos catalisadores aplicados na reforma seca do metano e seus resultados demonstraram que CO_2 interage preferencialmente com o suporte La_2O_3 e, neste caso, tal interação leva à formação $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. A altas temperaturas, a espécie $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pode se tornar móvel na superfície de tal modo a interagir com as espécies de carbono depositada sobre os sítios de níquel, produzindo CO e regenerando o catalisador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. Deste modo, La_2O_3 atua na formação do intermediário $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ promovendo a reação entre carbono e CO_2 (Verykios et al, 1996).

Além das reações seletivas aos produtos H_2 e CO , reações que levam a produção de água, produto indesejável, devem também ser consideradas. Tais reações são representadas pelas Equações 2.17-2.20:



Muitos dos mecanismos de reação propostos para a reforma seca do metano são baseados no modelo Langmuir Hinshelwood - Hougen Watson (LHHW). No modelo LHHW é considerado, na ausência de limitações difusionais externas e internas, que a etapa de adsorção ou ativação do metano é a etapa lenta do processo e determina a velocidade da reação, enquanto as outras estão em equilíbrio termodinâmico (SIBUDJING et al., 2015). Para isso, é necessário que metais tais como Rh, Pd, Pt, Ni, Co entre outros, sejam utilizados para promover a dissociação do CH_4 .

No processo de dissociação do CH_4 , o suporte também exerce grande influência. Zhang e colaboradores (2000) propuseram um estudo avaliando a influência dos suportes na performance dos catalisadores. Seus estudos relataram que, inicialmente, a conversão de CH_4 para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi maior se

comparada ao catalisador Ni/La₂O₃, concluindo-se que Al₂O₃ auxilia o processo de ativação do CH₄. No entanto, foi observada uma diminuição considerável da atividade do catalisador Ni/Al₂O₃ sugerindo que o mesmo era mais propenso à formação de carbono. Para o catalisador Ni/La₂O₃ foi observado um comportamento diferente. Nas primeiras 5 horas foi observado um comportamento crescente da conversão de CH₄, alcançando o estado estacionário e permanecendo cerca de 100 h sem variação considerável da conversão. Foi sugerido então que uma nova superfície, mais ativa e mais estável, seria formada quando o catalisador era submetido à atmosfera reacional, configurando um melhor desempenho catalítico. Desta forma, a presença de sítios básicos presentes em La₂O₃ auxiliavam na adsorção de CO₂ e, conseqüentemente, na oxidação das espécies de carbono, aumentando a resistência do catalisador Ni/La₂O₃ (Zhang e Verykios, 1996).

Desta maneira verifica-se que as características químicas dos catalisadores exercem grande influência no mecanismo de reação e também no mecanismo de manutenção da superfície ao longo da reação.

2.3. Catalisadores Aplicados à Reação Reforma Seca do Metano

Na década de 1980, período no qual o processo de reforma seca do metano passou a receber mais atenção, Figura 3.1, esforços foram direcionados para o desenvolvimento de catalisadores que fossem ativos, seletivos a gás de síntese e resistentes à deposição de carbono. Esse processo tem sido estudado com o emprego de dois grupos de catalisadores: os constituídos de metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e os constituídos de metais não-nobres (Ni, Co e Fe).

Os catalisadores constituídos de metais nobres despertam maior atenção, pois apresentam-se mais resistentes à formação de coque, alta estabilidade e principalmente pelas altas temperaturas de aplicação da reação. Dentre eles se destacam os catalisadores de Rh, Ru, Pd e Pt suportados em Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂. Apesar de apresentarem essas propriedades os mesmos não são muito aplicados em escala industrial devido aos altos custos de obtenção. Dessa maneira, a

utilização de catalisadores de metais não-nobres (Ni, Co e Fe) ou a utilização de catalisadores bimetálicos é uma das alternativas para uma aplicação industrial (USMAN, WAN DAUD e ABBAS, 2015). Os catalisadores constituídos de metais não-nobres apresentam atividade na reação de reforma seca, no entanto estão propensos à oxidação e à desativação devido à formação de coque.

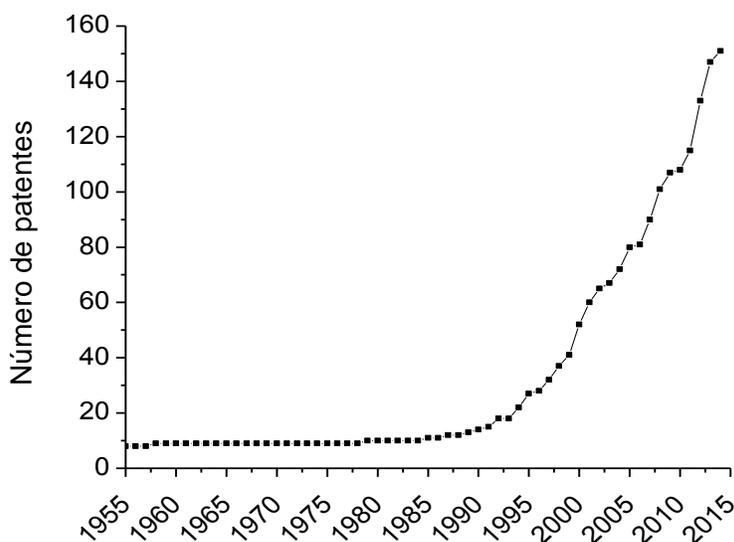


Figura 2.4 – Número de patentes depositadas relacionadas a catalisadores envolvidos no processo de reforma do CH₄ em presença de CO₂. (Autoria própria, 2016).

Algumas variáveis, além do sítio ativo, tais como suportes de característica básica, promotores, métodos de preparo, entre outras propriedades, podem levar ao aumento da atividade catalítica e à resistência na deposição de carbono.

Deste modo, o desenvolvimento de catalisadores aplicados na reação de reforma seca do metano tende a ser crescente ao longo dos anos, visto que a busca por processos alternativos para obtenção de químicos tem sido o objetivo e uma busca constante da comunidade científica.

2.4. Sítos ativos

Os sítos ativos dos catalisadores constituem as espécies responsáveis pela ativação das reações químicas catalíticas.

À medida que os mecanismos das reações vão sendo mais profundamente investigados, os métodos para a seleção dessas espécies se tornam mais eficientes, mesmo que sejam requeridas ferramentas experimentais e teóricas mais sofisticadas.

Hou e colaboradores (2006) realizaram estudos comparando a atividade de catalisadores na reação de reforma seca, Tabela 3.1. Catalisadores de Ni e Co (10%) suportados em α -Al₂O₃ apresentaram altas conversões para CH₄ e CO₂, no entanto a deposição de coque ocorreu intensamente. Apesar dos catalisadores constituídos de Ru, Rh, Pt e Pd (5%) suportados em α -Al₂O₃ apresentarem menor conversão, a resistência dos mesmos foi verificada pela ausência de coque depositado.

Tabela 2.1 - Atividade de diferentes catalisadores para a reação de reforma seca do metano. (Adaptado de Houet al, 2006).

Catalisadores	Conv. Inicial (%)		Conv. Final (%)		Deposição de Carbono (mg coque/g cat h)
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	
Ni(10%)/ α -Al ₂ O ₃	71,5	77,1	67,4	73,7	24,0
Co(10%)/ α -Al ₂ O ₃	56,0	66,0	36,9	50,3	49,4
Ru(5%)/ α -Al ₂ O ₃	39,2	51,9	36,9	63,8	0,0
Rh(5%)/ α -Al ₂ O ₃	57,2	64,4	56,9	63,8	0,0
Pt(5%)/ α -Al ₂ O ₃	25,6	31,1	11,0	17,0	0,0
Ir(5%)/ α -Al ₂ O ₃	38,8	41,2	12,7	15,8	4,9
Pd(5%)/ α -Al ₂ O ₃	25,6	38,1	26,6	39,3	0,0

Condições de reação: 800 °C, CH₄: 25 mL min⁻¹, CO₂: 25 mL min⁻¹, 50 mg de catalisador, GHSV: 60.000 mL/g h.

No mesmo trabalho, Hou e colaboradores (2006) avaliaram a utilização de Rh como dopante (0-5 %) em um catalisador de Ni suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foi verificado que o aumento do teor de ródio promovia o aumento da conversão de CH_4 e CO_2 e a velocidade de formação de coque diminuiu continuamente. Isso foi explicado pelo efeito sinérgico em que as propriedades do Ni e Rh com relação à atividade e estabilidade, eram inter-relacionadas, levando a um aumento na atividade e resistência à deposição de coque.

Diversos estudos sobre as propriedades de quimissorção apontam que tais propriedades são extremamente diferentes quando se compara a adsorção de espécies reagentes sobre um catalisador monometálico e um bimetálico (YU, POROSOFF e CHEN, 2012; KITCHIN et al., 2004). Há dois mecanismos principais/primários que explicam a modificação das propriedades químicas dessas superfícies. O primeiro considera que o tamanho médio das ligações entre os átomos metálicos em superfícies monometálicas é diferente se comparado às superfícies bimetálicas, devido principalmente às tensões. Essas tensões nas ligações podem levar a uma mudança na estrutura eletrônica do metal através de mudanças na sobreposição dos orbitais. O segundo considera que o efeito da interação entre os átomos metálicos, chamado de efeito ligante, pode resultar em modificações na estrutura eletrônica. Apesar de poder ocorrer esses dois tipos de mecanismos que levam a obtenção de propriedades específicas dos catalisadores, é ainda complexo definir a priori qual efeito é responsável pela maior ou menor preponderância de determinada propriedade (KITCHIN et al., 2004).

Numerosos estudos já foram realizados com o intuito de aplicar metais nobres na reação de reforma seca do metano. No entanto, estes materiais apresentam elevados custos de obtenção sendo difícil aplicá-los industrialmente. Neste sentido, catalisadores de metais de transição tais como o níquel, estão sendo ainda amplamente estudados e aplicados na reforma seca do metano. Sendo assim, a investigação relacionada à natureza dos suportes, a adição de promotores e os métodos de preparação de catalisadores ainda são bastante explorados de modo a contornar, dentre muitas, a principal dificuldade da reforma seca do metano que é a desativação por deposição de carbono (NAIR e KALIAGUINE, 2016).

Sendo assim, a escolha criteriosa de um sítio ativo é de extrema importância para a eficiência de um catalisador durante a reação e essa escolha deve ser baseada principalmente na química que envolve as espécies ativas selecionadas.

2.5. Perovskitas

Um dos métodos para tornar os catalisadores mais resistentes à deposição de coque é utilizar partículas de metais de transição (ex. Ni e Co) inseridas em estruturas definidas. Durante o processo de redução dessas estruturas, que são chamados de precursores óxidos (ex. perovskitas e espinélios), as espécies ativas que se encontram homoganeamente dispersas no bulk migram para a superfície. Tal processo de redução pode levar ao surgimento de espécies que apresentam-se mais resistentes à deposição de carbono, podem levar à alteração da interação metal-suporte e tornar os materiais mais resistentes termicamente.

A grande maioria dos catalisadores utilizados atualmente é baseada em óxidos metálicos mistos. Dentre esses, os óxidos do tipo perovskita têm sido amplamente estudados em diversos processos tais como obtenção de gás de síntese. Embora os óxidos perovskitas ainda não tenham aplicação industrial, o fato dos mesmos poderem ser desenvolvidos para um determinado tipo de reação faz desses óxidos um modelo para a estrutura de catalisadores. (LABHASETWAR et al, 2015; FIERRO e PEÑA, 2001).

Os óxidos perovskitas apresentam fórmula geral ABO_3 , sendo A o cátion maior, constituído geralmente por um elemento terra rara, alcalino ou alcalino terroso e B o cátion menor, constituído por metais de transição. Nesta estrutura, Figura 3.2, o cátion B é coordenado por seis íons oxigênio enquanto o cátion A é coordenado por doze íons de oxigênio. A ampla diversidade de aplicação que esses óxidos apresentam é devido ao fato de que grande parte dos elementos metálicos da tabela periódica estabiliza a estrutura perovskita. Sendo assim, ainda que ocorra um desvio da estrutura cúbica (ideal), devido aos diferentes raios iônicos, as propriedades podem ser mantidas (FIERRO e PEÑA, 2001).

A estrutura ideal desses óxidos segue uma definição na qual a distância B-O é igual a $a/2$, enquanto que a distância A-O é igual a $a/\sqrt{2}$. Sendo que “a” é a unidade unitária. A relação entre esses raios pode ser representada pela Equação 21:

$$r_A + r_o = \sqrt{2} (r_B + r_o) \quad (21)$$

Uma das grandes vantagens em se utilizar esse tipo de óxido é a possibilidade de substituição parcial de cada cátion (sítio) com carga e raio diferentes. Essa substituição leva à fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$, onde δ representa o excesso ou a deficiência em oxigênio. Quando é inserido um cátion A' ou B' de raio menor que A ou B, respectivamente, vacâncias de oxigênio são criadas na estrutura de modo a permitir a mobilidade de íons oxigênio do interior da estrutura para a superfície. Essas características permitem esses óxidos serem amplamente aplicados.

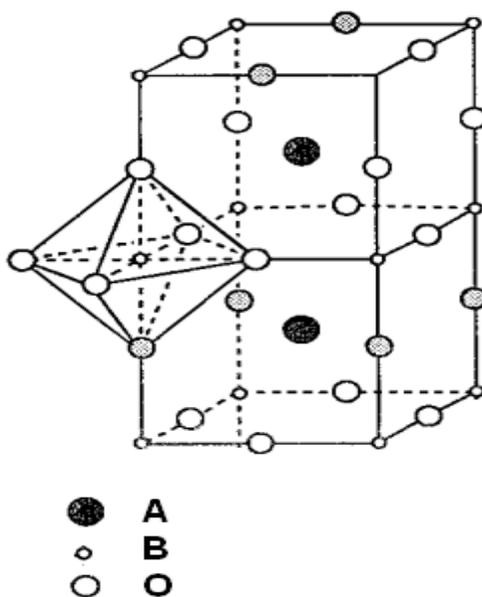


Figura 2.5 – Estrutura cúbica ideal da perovskita. (Adaptado de FIERRO e PEÑA, 2001).

Devido às possíveis substituições dos sítios A e B desvios podem ocorrer da situação ideal de modo que a Equação 21 nem sempre é obedecida. Desse modo, com base em cálculos de estabilidade previstos pelos fatores geométricos, Goldschmidt propôs um fator de tolerância “t” que é definido pela Equação 22 (FIERRO e PEÑA, 2001).

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (22)$$

Para valores de t iguais ou aproximadamente igual a uma unidade tem-se uma estrutura ideal. No entanto, é possível obter estruturas perovskitas onde o valor de t varia entre $0,75 < t < 1$, de modo que a mesma seja ainda considerada ideal.

As propriedades dos óxidos perovskitas variam de acordo com a natureza das espécies que constituem os sítios A e B, sendo que esses cátions exercem funções diferentes na estrutura.

No tipo de estrutura ABO_3 , os cátions apresentam diversas propriedades. Tem sido proposto que levar estruturas perovskitas a uma atmosfera redutora, o sítio B, responsável pela atividade catalítica, torna-se disperso sobre a matriz de um óxido (suporte) proveniente do sítio A, responsável pela estabilidade térmica.

Considerando a importância dos catalisadores altamente dispersos, a utilização de estruturas perovskitas como precursores catalíticos é um método de se obter catalisadores de considerável atividade e estabilidade para a reforma seca do metano.

Os processos de reforma de hidrocarbonetos são os mais utilizados para geração de gás de síntese. Desses, a reforma seca tem sido estudada tanto sobre catalisadores suportados quanto sobre catalisadores provenientes de precursores perovskitas. Sabe-se que o CO_2 é ativado preferencialmente pelo suporte, enquanto que o CH_4 é ativado preferencialmente na superfície do centro metálico. A utilização de La_2O_3 como suporte e níquel como fase ativa já foi muito explorada e é conhecido o bom desempenho desse catalisador do ponto de vista de conversão do CH_4 e seletividade a gás de síntese. No entanto, devido à baixa dispersão das partículas da fase ativa, ocorre rápida sinterização desses

catalisadores e a deposição de carbono se torna intensa. Para contornar essa dificuldade tem sido proposta a utilização de perovskitas como precursores catalíticos. Após a redução do precursor, a fase ativa torna-se altamente dispersa sobre o suporte resultando um aumento de atividade e estabilidade (DUPREZ, 2014).

2.6. Suportes

Os suportes têm a função de promover alta dispersão dos sítios ativos, boa acessibilidade dos reagentes, resistência à sinterização, entre outras propriedades. Muitas dessas propriedades são afetadas pela intensidade da interação entre a fase ativa e o suporte.

Os suportes desempenham um papel importante na reação de reforma seca do metano. Zhang e colaboradores (1996) relataram que a desativação das partículas é fortemente influenciada pela natureza dos suportes. Os suportes apresentam propriedades que levam à melhoria da atividade como também à supressão da deposição de coque, diminuição da sinterização, resistência à oxidação etc.

Diversos suportes são aplicados na reação de reforma seca. Dentre eles destacam-se Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , entre outros. Apesar de vários tipos de suportes serem aplicados nessa reação, a natureza dos mesmos, as interações metal-suporte, dispersão das espécies ativas, são fatores que devem ser avaliados para que suportes adequados venham ser aplicados em reações de reforma.

Edwards e Maitra (1995) aplicaram catalisadores de 0,5 % Rh/SiO_2 à reação de reforma seca do metano e observaram que ao adicionar Al_2O_3 , TiO_2 ou MgO ocorriam modificações em termos de conversão de CO_2/CH_4 e RWGS. Eles concluíram que esses efeitos não poderiam ser atribuídos somente às diferentes distribuições metálicas ou à interação metal-suporte. Além desses fatores, as modificações nas reações poderiam ser interpretadas em termos da natureza do suporte e conseqüentemente a ativação do CO_2 . Suportes mais básicos promovem

uma interação mais forte com o CO_2 , dessa maneira a adsorção é mais intensa e o CO_2 (na forma de íons carbonato ou formato) pode reagir com as espécies carbonáceas formadas no sítio metálico.

Tem sido sugerido que a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador pode ser atenuada ou até mesmo suprimida quando a fase ativa é suportada em um óxido fortemente básico. Um suporte mais básico pode favorecer a adsorção de CO_2 intensa o suficiente para promover a formação de espécies mais estáveis na superfície catalítica. Conseqüentemente, isso pode levar à dissociação do CO_2 , acelerando as reações entre as espécies de carbono geradas na dissociação do metano com o CO_2 (Equação 2.3), para formar CO (SUN et al, 2008). Portanto, uma maneira de prevenir a formação de carbono é utilizar espécies de metais alcalinos ou alcalinos terrosos.

Esse efeito foi estudado por Zheng e colaboradores (2004), que avaliaram a influência do teor de óxido de bário (BaO) em catalisadores de 5% Ni/ SiO_2 na conversão do metano, Figura 3.3. Eles observaram que o aumento do teor de BaO promove uma maior resistência à deposição de carbono. A atividade inicial não era influenciada, no entanto houve grande diferença de estabilidade quando o teor de BaO foi maior que 8%. Em outro estudo, Van Keulen e colaboradores (1997) relataram que o número de moléculas de CO_2 adsorvidas era maior do que o número de átomos de Pt na superfície do catalisador. Considerando que cada átomo de Pt adsorve uma molécula reagente, foi proposto que o suporte ZrO_2 (básico) adsorve e ativa CO_2 . Além disso, foi verificado também que a conversão de CO_2 foi maior para o catalisador Pt/ ZrO_2 se comparado a Pt/ Al_2O_3 .

Deste modo, a escolha de um suporte pode exercer grande influência no mecanismo de ativação de CO_2 bem como no mecanismo pelo qual a superfície se regenera.

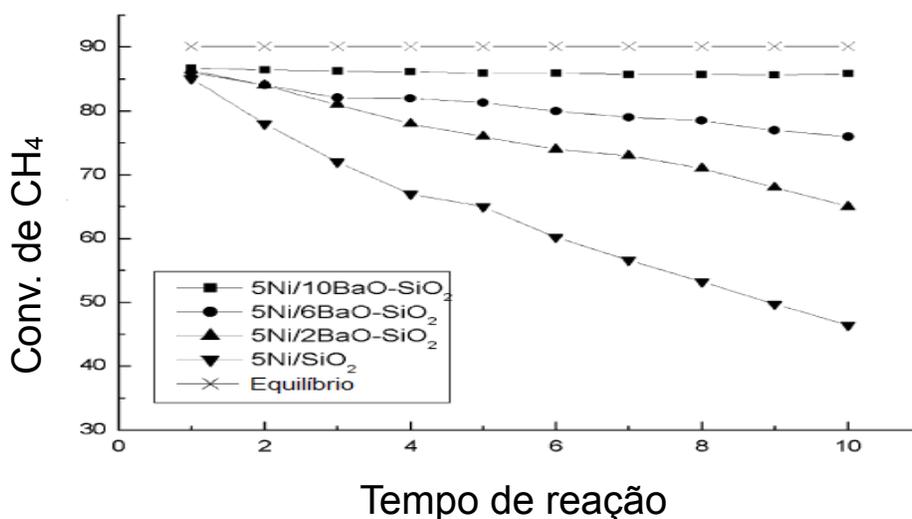


Figura 2.6 – Efeito do teor de bário na conversão do metano. Condições de Reação: $T = 1023\text{ K}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 1:0,4:0,3$, $\text{GHSV} = 9000\text{ h}^{-1}$. (adaptado de ZHENG et al, 2004).

2.7. Promotores

Promotores são agentes que promovem o aumento da atividade, seletividade ou estabilidade de um catalisador. Eles podem atuar tanto no componente ativo quanto no suporte. Quando presente no suporte, o promotor leva a um aumento de estabilidade térmica e atenua reações indesejáveis (ex: formação de coque). Quando presente na fase ativa pode atuar como promotor estrutural ou eletrônico.

Um exemplo de promotor no suporte ocorre quando o óxido de zircônio (ZrO_2) é adicionado em poucas quantidades em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sabe-se que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quando aquecida a altas temperaturas é convertida em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que possui menor área superficial. Quando ZrO_2 é adicionado a esse suporte, o mesmo se torna mais resistente, possibilitando o emprego de temperaturas de reação mais altas.

O papel dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, que exercem função de promotor, tem sido discutido em termos de efeito eletrônico e geométrico. Illán-Gómez e colaboradores estudaram catalisadores de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suportados modificados com potássio e observaram que a presença de potássio levava a uma

menor conversão de CH_4 e CO_2 . No entanto, apresentaram-se mais resistentes à deposição de carbono visto que o potássio promove a oxidação de espécies de carbono adsorvidas (ILLÁN-GÓMES et al, 2011). Alguns mecanismos têm sido propostos para explicar a ação do potássio na supressão de deposição de carbono. Toshihiko e Toshiaki (2001) propuseram que a presença de potássio promove a formação de partículas de níquel de tamanho menor, levando à supressão de deposição de carbono. Enquanto que Illán-Gómez e colaboradores (2011) propuseram que a presença de potássio leva a formação de espécies de níquel menos ativas, o que explicaria a menor conversão dos reagentes e conseqüentemente menor deposição de carbono (ILLÁN-GÓMES et al, 2011; TOSHIHIKO e TOSHIAKI, 2001).

De modo geral, os efeitos dos promotores são baseados em observações empíricas. A química envolvida por detrás da atuação desses agentes ainda não é bem compreendida e, por esse motivo, muitos estudos evitam sua utilização, preferindo-se utilizar sistemas mais simples e definidos.

2.8 Influência do Método de Síntese na Atividade e Estabilidade

Os métodos de preparo dos catalisadores exercem grande influência sobre as propriedades físico-químicas e performance dos catalisadores. Muitos métodos de síntese têm sido estudados e modificados. Dentre eles, os que produzem partículas dispersas e na ordem de nanômetros levam a vantagens tais como maior número de sítios ativos por unidade de massa e resistência. Alguns desses métodos se tornam complexos do ponto de vista instrumental, segregação de fases indesejáveis e o custo envolvido no processo.

Dois desses métodos serão destacados neste trabalho: impregnação por via úmida e citrato. O método de impregnação por via úmida é o mais simples de preparar catalisadores suportados. Soluções aquosas do precursor metálico e do suporte são misturadas através de agitação mecânica constante. As condições do processo tais como velocidade de rotação e temperatura de eliminação do solvente,

influenciam nos tipos de fases que serão obtidas e conseqüentemente na performance do catalisador. Sabe-se que a dispersão da fase ativa sobre o suporte, por esse método, não é controlada (DEBECKER et al, 2010). Duas razões explicam esse fato. Primeiro, fortes interações entre as espécies em solução com suporte podem impedir as partículas de adentrar nos poros do suporte. Como consequência a espécie ativa não se torna dispersa o suficiente e quando sob calcinação o material tende a sinterizar. Segundo, é possível que o procedimento de eliminação do solvente não seja homogêneo. Isso pode levar à segregação de fases indesejáveis.

O método citrato tem sido uma alternativa eficaz quando comparado com o método de impregnação por via úmida. Através desse método é possível exercer um melhor controle do tamanho e dispersão das partículas e nas propriedades químicas do catalisador. Com essas vantagens a preparação de catalisadores a partir de precursores de óxidos mistos tem sido ainda mais explorada e aplicada nas mais diversas reações (SIRIWARDANE, 2006). Na rota citrato, o ácido cítrico é utilizado como agente complexante/polimerizante dos cátions metálicos provenientes do precursor (WANG, 2001). A utilização do ácido cítrico garante que durante o processo de nucleação das partículas, os sítios estarão uniformemente dispersos, possibilitando a formação de partículas menores quando comparado aos métodos de impregnação mais comuns.

Durante o processo de síntese, as soluções dos precursores metálicos são misturadas com a solução de ácido cítrico sob aquecimento, resultado em uma solução viscosa ou um gel. A obtenção do pó precursor (precursor catalítico) ocorre através da pirólise do gel sob atmosfera oxidante, sendo que a temperatura de pirólise exerce grande influência nas propriedades do material final (SCHNEPP, DANKS e HALL, 2016).

Deste modo, os materiais obtidos através da rota citrato apresentam em sua maioria melhor desempenho no processo de reforma seca do metano.

A revisão da literatura realizada neste trabalho mostra a necessidade da continuidade dos estudos relacionados à reação de reforma seca do metano. O

estudo das condições reacionais com o intuito de minimizar as reações paralelas, bem como do desenvolvimento de catalisadores que apresentem melhor desempenho e sejam mais baratos, tem sido um dos grandes desafios para a aplicação em escala industrial.

A inserção de outros metais além do níquel tem sido uma alternativa para contornar os problemas inerentes aos processos de reforma do metano. Dentre eles, metais tais como magnésio, cálcio e potássio têm apresentado melhores desempenhos frente aos catalisadores de níquel. No entanto, poucas investigações têm sido realizadas com bário, pelo fato do mesmo levar à segregação de outras fases tais como óxido de bário e carbonato de bário.

Deste modo, as poucas informações presentes na literatura quanto aos catalisadores contendo níquel, bário e lantânio, aplicados na reação de reforma seca do metano, motivou a realização deste trabalho.

Diante desse contexto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Sintetizar e caracterizar os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$;
- ii. Avaliar os catalisadores provenientes do método citrato e via úmida na reforma seca do metano;
- iii. Avaliar a influência do bário na estabilidade dos catalisadores;
- iv. Avaliar a influência do teor de bário no aumento da resistência à deposição de carbono.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 3.1 apresenta todos os reagentes, suas procedências e graus de pureza, utilizados na síntese dos precursores catalíticos, nas análises de caracterização, testes catalíticos e calibração dos equipamentos.

Tabela 3.1 -Reagentes, procedência e pureza.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Sigma-Aldrich	97,0
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	99,0
Nitrato de bário	Sigma-Aldrich	99,0
Óxido de lantânio (III)	Sigma-Aldrich	99,0
Ácido cítrico monohidratado	Sigma-Aldrich	99,0
H ₂ UP	Linde	99,999
He UP	Linde	99,999
N ₂ UP	Linde	99,999
CH ₄	Linde	99,999
CO ₂	Linde	99,999
Ar sintético (O ₂ /N ₂)	Linde	20/80
H ₂ /He (balanço)	Linde	5/95
CH ₄ /CO ₂ /Ar	Linde	25/25/50
CH ₄ /CO ₂ /He	Linde	20/20/60

3.2. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES TIPO PEROVSKITA E SUPOSTADOS

Os precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método citrato e impregnação por via úmida, respectivamente e, a partir desses, após processo de redução, foram obtidos os catalisadores.

3.2.1 MÉTODO CITRATO

A preparação da perovskita LaNiO_3 pelo método citrato foi realizada de modo a obter uma quantidade total de 10 g do precursor. Uma solução de nitrato de níquel foi adicionada a uma solução de ácido cítrico, com razão ácido cítrico/metal igual a 1,5. Essa solução permaneceu em $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Em seguida foi adicionada uma solução de nitrato de lantânio. Essa solução permaneceu em $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e logo após foi evaporada até que fosse formada a resina polimérica. Todas as soluções de nitratos e do ácido foram preparadas com volumes de água suficiente para dissolvê-los. A resina polimérica foi pré-calcinada a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $100\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura durante uma hora para, em seguida, ser aquecida até $300\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

O sólido esponjoso resultante foi macerado e calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por quatro horas sob um fluxo de 50 mL min^{-1} de ar sintético. As etapas empregadas na metodologia citrato estão apresentadas no fluxograma da Figura 3.1.

Os precursores que apresentavam bário em sua composição cujo teores são 0,05; 0,1 e 0,2 também foram sintetizados por via citrato. A única alteração na rota de síntese apresentada anteriormente foi a adição da solução do nitrato de bário junto à solução dos outros íons metálicos.

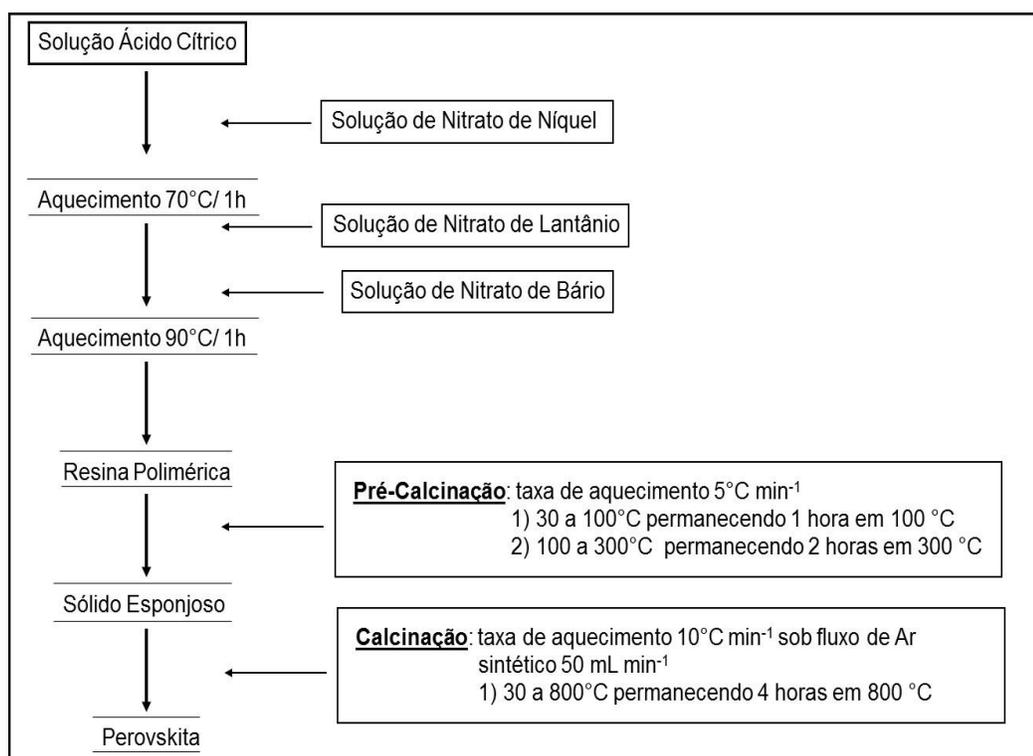


Figura 3.1 – Fluxograma da rota de síntese dos precursores perovskitas sintetizados pelo método citrato.

3.2.2 IMPREGNAÇÃO POR VIA ÚMIDA

O precursor $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$ foi preparado impregnando-se o óxido de lantânio (solução 50 mL) com solução de nitrato de níquel (25 mL). Após impregnação, os materiais obtidos foram secos em estufa por 12 horas a 100 °C e em seguida calcinado a 500 °C por 4 horas. Este precursor foi calcinado a 500 °C com o intuito de evitar a formação da fase perovskita, que poderia ser formada a temperaturas mais altas. A impregnação foi feita de modo a obter 10 g do precursor com o mesmo teor de níquel (23,90%) dos precursores perovskitas sintetizados pelo método citrato. O procedimento para preparação do precursor é apresentado na Figura 3.2.

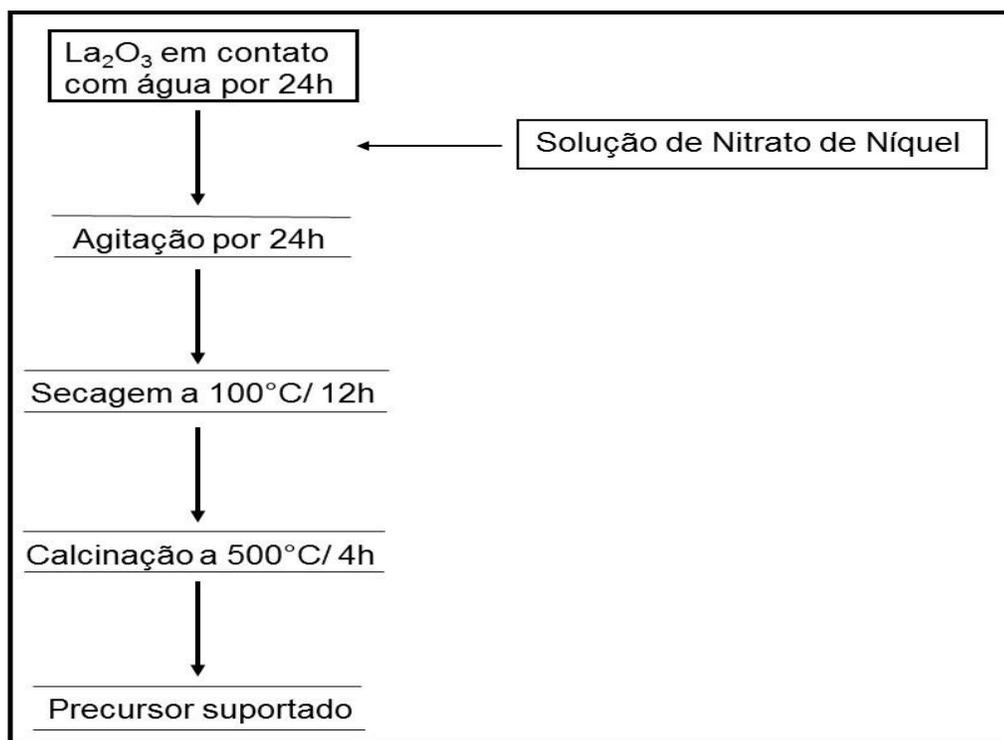


Figura 3.2 – Fluxograma da rota de síntese do NiO/La₂O₃.

3.3 CARACTERIZAÇÃO E EQUIPAMENTOS

3.3.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas após a etapa de pré-calcinação dos precursores catalíticos. As amostras posteriores à etapa de pré-calcinação foram analisadas com o objetivo de determinar a melhor temperatura de calcinação para a obtenção da fase desejada e eliminação dos precursores. Para a realização destes ensaios, as amostras foram aquecidas sob fluxo de ar (30 mL min⁻¹) até 1000 °C numa taxa de 10 °C min⁻¹. As análises foram conduzidas no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50.

3.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As medidas de difração de raios X dos precursores e dos catalisadores foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA. Os difratogramas foram coletados num intervalo de 20 a 60° , com uma velocidade de varredura de $0,25^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. Foram utilizados como referência os padrões obtidos no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) do Instituto FIZ Karlsruhe – Leibniz.

Análises de DRX in situ foram realizadas para estudar a evolução das fases sob atmosfera redutora e reacional. Esses estudos foram realizados na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas – São Paulo. Para todos estudos realizados in situ foi utilizada a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) coletando os difratogramas num intervalo de 20 a 60° a uma velocidade de varredura 2° min^{-1} . Tal taxa foi rápida o suficiente para acompanhar a evolução das fases como também para fornecer uma resolução adequada para a identificação dos picos. Para o estudo de redução os óxidos precursores foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de 30 mL min^{-1} de uma mistura $5\% \text{ H}_2/\text{He}$ (balanço). Já para o estudo da evolução das fases sob atmosfera reacional os precursores foram primeiramente reduzidos até 800°C a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de 30 mL min^{-1} de uma mistura $5\% \text{ H}_2/\text{He}$ (balanço). Após a redução os precursores foram resfriados até temperatura ambiente sob fluxo de He. Posteriormente foi habilitada a passagem de 100 mL min^{-1} da mistura reacional $20\% \text{ CH}_4/ 20\% \text{ CO}_2/ 60\% \text{ He}$ aumentando a temperatura a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 1000°C .

Os tamanhos médios dos cristalitos de níquel foram determinados a partir da equação de Debye-Scherrer, (Equação 3.1), utilizando-se a largura a meia altura do pico principal ($44,4^\circ$).

$$T_{Ni} = \frac{K\lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (3.1)$$

τ = Tamanho médio de cristalito;

λ = Comprimento de onda da radiação X;

θ = Ângulo de Bragg (em radianos);

K = Constante de proporcionalidade (0,94);

b = Largura a meia altura (em radianos)

3.3.3. REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO A TEMPERATURA PROGRAMA (TPR-H₂)

O processo de redução das espécies de níquel presentes nos precursores sintetizados foi também estudado por meio de TPR-H₂. Para a realização dessas medidas, 100 mg das amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% H₂/He (30 mL min⁻¹), numa taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. As medidas foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um analisador de gases Pfeifer Vacuum com espectrômetro de massas quadrupolar Balzers, modelo QMS 220 M, no qual a concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal de fragmento de massa m/z = 2.

3.3.4. OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

A avaliação da quantidade de carbono gerada bem como a natureza das espécies de carbono foi realizada via oxidação à temperatura programada. Cerca de 13 mg dos materiais obtidos pós-testes catalíticos foram submetidas a aquecimento sob fluxo de ar sintético (30 mL min⁻¹), numa taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. As medidas foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a

um cromatógrafo modelo Shimadzu GC-17A equipado com detectores FID e TCD e coluna Carboxen 1006, acompanhando a evolução de CO₂ durante o aumento da temperatura.

3.3.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

3.3.5.1 REAÇÃO SUPERFICIAL À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

A avaliação catalítica prévia foi realizada através das análises de TPSR. Estas análises foram executadas com o intuito de avaliar o efeito dos catalisadores na atividade e seletividade aos produtos desejados quando submetidos à reação de reforma seca do metano.

Para a realização dessas medidas, 30 mg das amostras foram diluídos em 90 mg de quartzo em pó e submetidos a aquecimento sob fluxo de H₂ UP (30 mL min⁻¹), numa taxa de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a redução os catalisadores foram resfriados até temperatura ambiente sob fluxo de N₂. Posteriormente foi habilitada a passagem de 100 mL min⁻¹ da mistura reacional 25% CH₄/ 25 % CO₂/ 50% Ar aumentado a temperatura a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C. A reação foi conduzida num sistema semelhante ao utilizado nas análises de TPR-H₂, no entanto a análise dos gases foi realizada por cromatografia gasosa através de um equipamento Shimadzu GC-17A equipado com detectores FID e TCD e coluna Carboxen 1006.

3.3.5.2 TESTES CATALÍTICOS

A avaliação catalítica de longa duração foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento dos catalisadores sob condições de reação previamente estabelecidas. Tais condições levaram em consideração a minimização dos efeitos de reações em fase homogênea (gasosa) e de transferência de massa. Para a

realização dos testes catalíticos foi utilizada uma unidade de reação PID microactivity com reator tubular de aço e diâmetro interno igual a 0,9 mm. Os testes foram conduzidos com 30 mg de precursor diluídos em 90 mg de quartzo em pó. As amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de H₂ UP (30 mL min⁻¹), numa taxa de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a redução os catalisadores foram resfriados até 700 °C sob fluxo de N₂ e nitrogênio foi purgado por um tempo suficiente para que todo hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador fosse desorvido. Posteriormente foi habilitada a passagem de 100 mL min⁻¹ da mistura reacional 25% CH₄/ 25 % CO₂/ 50% Ar e os gases analisados por cromatografia gasosa através de um equipamento Shimadzu 2014 equipado com detector TCD e coluna Carboxen 1000.

A conversão dos reagentes CH₄, CO₂ e seletividade aos produtos H₂ e CO foram definidas pelas equações abaixo:

$$\text{Conversão CH}_4 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CH}_4, \text{saída}}}{\text{mol}_{\text{CH}_4, \text{entrada}}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Conversão CO}_2 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CO}_2, \text{saída}}}{\text{mol}_{\text{CO}_2, \text{entrada}}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Seletividade H}_2 (\%) = \frac{\text{mol}_{\text{H}_2, \text{saída}}}{2 \cdot (\text{mol}_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CH}_4, \text{saída}})} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Seletividade CO (%) =

$$\frac{\text{mol}_{\text{CO saída}}}{[(\text{mol}_{\text{CH}_4, \text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CH}_4, \text{saída}}) + (\text{mol}_{\text{CO}_2, \text{entrada}} - \text{mol}_{\text{CO}_2, \text{saída}})]} \cdot 100 \quad (3.5)$$

3.3.6 MÉTODO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

Com o objetivo de verificar a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, dados termodinâmicos foram calculados utilizando-se o método da minimização da energia livre de Gibbs com o auxílio do software Mathematica[®]. Nos cálculos apresentados, foi levada em consideração a presença de carbono grafite no equilíbrio e também a idealidade para todas as substâncias gasosas envolvidas.

O estudo termodinâmico global (ou *a priori*) é realizado com o objetivo de se encontrar a composição do sistema reacional prevista no equilíbrio, ou seja, a composição que leva a energia livre de Gibbs ao seu valor mais baixo, levando em conta as restrições de balanço de matéria. Exemplifica-se a seguir a metodologia utilizada para cálculo na reforma seca do metano.

Experimentos prévios precisam ser realizados com o objetivo de determinar quais espécies são detectadas com o aumento da temperatura a pressão constante ao longo da reação. Na reforma seca do metano foram detectadas entre a temperatura ambiente e 1000 °C o CH₄, CO₂, CO, H₂ e H₂O. Como o aumento de massa no leito catalítico foi detectado e o balanço a carbono informa que este é de certa forma acumulado no reator, foi também considerado presente no equilíbrio o C_(grafite).

A energia livre de Gibbs para um sistema reacional é então obtido por uma equação $G = G(T, P, n)$, representada neste exemplo específico pela Equação 3.6, na qual n_i representa a quantidade de matéria relativa a espécie i e μ_i o seu potencial químico.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^n \mu_{i,T,P} dn_i \quad (3.6)$$

No equilíbrio, a energia livre de Gibbs será calculada a temperatura e pressão constantes, variando apenas com a alteração da composição do sistema, permitindo com que a Equação 3.6 seja simplificada na forma apresentada pela Equação 3.7:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_{i,T,P} dn_i \quad (3.7)$$

A Equação 3.7 em sua forma integrada e aplicada a reforma seca do metano toma a forma apresentada pela Equação 3.8:

$$G = \mu_{CH_4} n_{CH_4} + \mu_{CO_2} n_{CO_2} + \mu_{CO} n_{CO} + \mu_{H_2} n_{H_2} + \mu_{H_2O} n_{H_2O} + \mu_C n_C \quad (3.8)$$

Restrições de balanço de matéria para cada elemento devem ser impostas a esta minimização, evitando assim que a Lei de Ação das Massas seja desrespeitada. Os balanços restritivos de matéria para carbono, hidrogênio e oxigênio são apresentados respectivamente pelas Equações 3.9, 3.10 e 3.11:

$$\text{balançoC: } n_{CH_4}^0 + n_{CO_2}^0 = n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} \quad (3.9)$$

$$\text{balançoH: } 4 n_{CH_4}^0 = 4 n_{CH_4} + 2 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} \quad (3.10)$$

$$\text{balançoO: } 2 n_{CO_2}^0 = 2 n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO} \quad (3.11)$$

A vantagem de utilizar este método é a não necessidade de se conhecer o mecanismo pelo qual a reação ocorre. Uma vez conhecendo a composição no equilíbrio em toda a faixa de temperatura de trabalho, inferências frente às prováveis reações favorecidas/desfavorecidas podem ser realizadas e assim, o mecanismo proposto poderá ser dito de ter consistência termodinâmica.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

4.1.1 Termogravimetria (TG)

Os resultados das análises termogravimétricas dos precursores sólidos são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2. A análise dos resultados da Figura 4.1 que compreende os precursores perovskitas indicou que havia três regiões distintas de perda de massa.

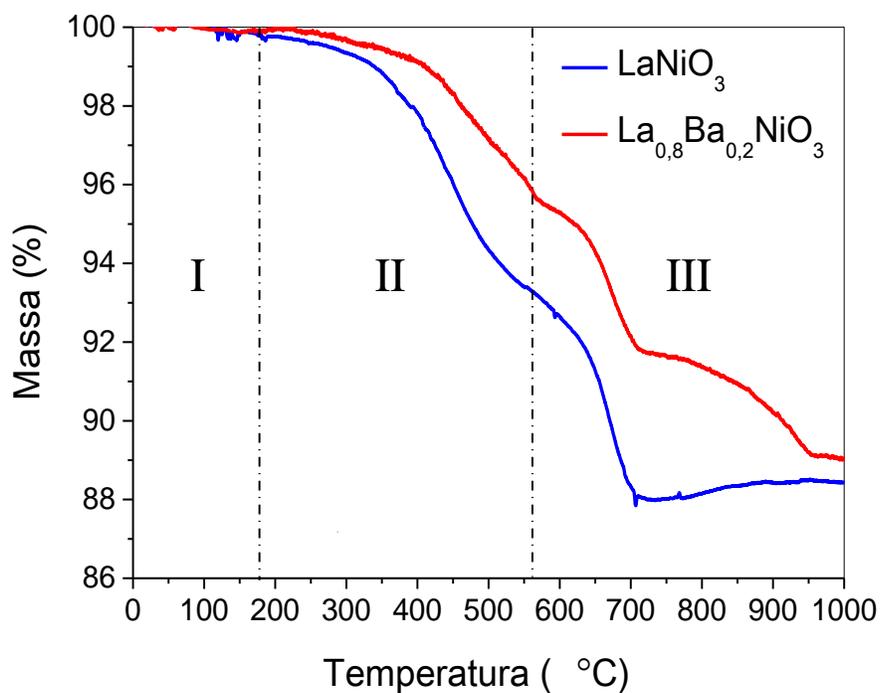


Figura 4.1 – Resultado de análise termogravimétrica dos precursores preparados pelo método citrato.

A primeira região mostrou uma indiscreta perda de massa até 175 °C, que

foi atribuída à perda de água ou à evaporação de substâncias orgânicas voláteis, no caso o citrato livre, liberando CO_2 e H_2O (POPA e KAKIHANA, 2002). A segunda região, que compreende a faixa 175-560 °C apresentou uma perda de massa que foi atribuída à eliminação de compostos resultantes da decomposição e queima de compostos orgânicos adsorvidos (POPA e KAKIHANA, 2002). Na terceira região há uma perda de massa, na faixa 560-710 °C que foi relacionada à eliminação de produtos intermediários fortemente adsorvidos na superfície dos sólidos ou espécies carbonáceas intermediárias que são formadas com a elevação da temperatura (POPA e KAKIHANA, 2002). Após 710 °C não foi observado nenhum evento de perda ou ganho de massa. O precursor $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ apresentou perfil semelhante ao precursor LaNiO_3 , no entanto foi verificado um evento de perda de massa na faixa de temperatura 710-950 °C. Tal evento foi associado à eliminação de carbonato de bário, espécie esta favorecida durante o processo de síntese do precursor. Após 950 °C não foi verificado nenhum evento de perda de massa.

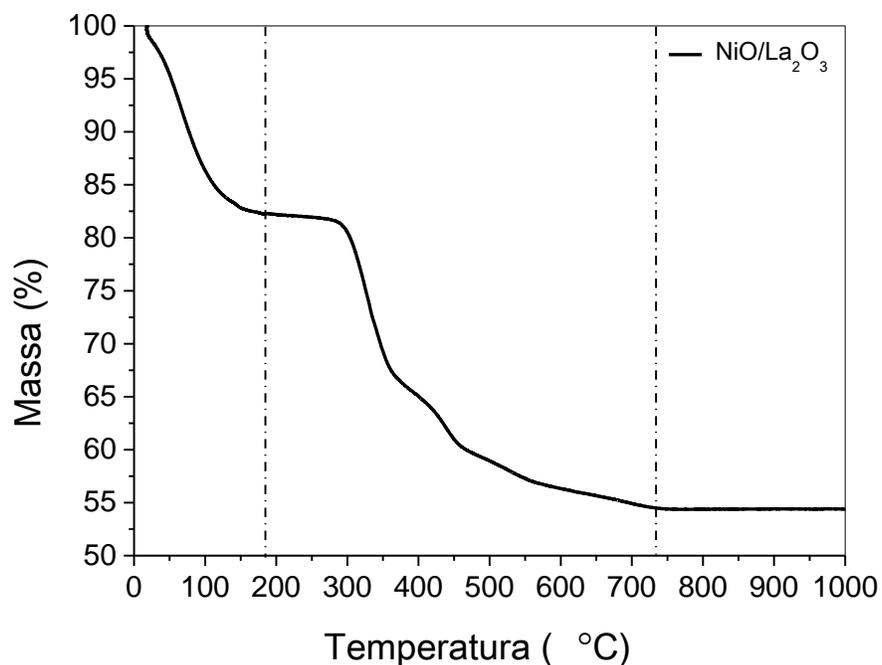


Figura 4.2 – Resultado de análise termogravimétrica do precursor preparado pelo método de via úmida.

A análise da Figura 4.2, curva termogravimétrica referente ao precursor

NiO/La₂O₃, indicou duas regiões distintas. Uma primeira, que demonstrou uma perda de massa considerável até a temperatura de 185 °C, foi associada à perda de água e uma segunda que ocorre na faixa de 185-735 °C correspondente à decomposição de nitratos adsorvidos (AU e LIU, 2003; POPA e KAKIHANA, 2002).

4.1.2. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi uma técnica utilizada para identificar as fases presentes nos precursores perovskita e, também, avaliar a eficiência do método de síntese na obtenção das fases desejadas. Os perfis de difração são apresentados na Figura 4.3.

Os difratogramas dos precursores preparados pelo método citrato La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) apresentaram picos de difração característicos da fase perovskita LaNiO₃, indicando que a temperatura de calcinação e o método de síntese utilizados foram adequados para obtenção da fase desejada. No entanto, para todos os precursores houve a segregação do óxido de níquel.

A literatura relata diferentes fatores que contribuem para a segregação de outras fases além das desejadas: razão molar Ni:La, temperatura de calcinação e taxa de aquecimento utilizada durante a calcinação (ANDOULSI, HORCHANI-NAIFER e FÉRID, 2012; LIMA e ASSAF, 2006; CALVO et al, 2006). Para o caso do precursor LaNiO₃ espera-se que a temperatura de calcinação mais branda (800 °C) seja o principal fator para a segregação de NiO como relatado em estudos realizados por Lima e Assaf (2006). Estes autores observaram que a temperaturas de 800 °C a segregação de NiO foi mais intensa, enquanto a 900 °C a segregação torna-se menos evidente. Com relação aos precursores contendo bário verificou-se que a segregação da fase NiO foi mais notória. Tal observação indicou que o excesso da razão molar Ni:La também é um fator que deve ser considerado para uma maior segregação de NiO.

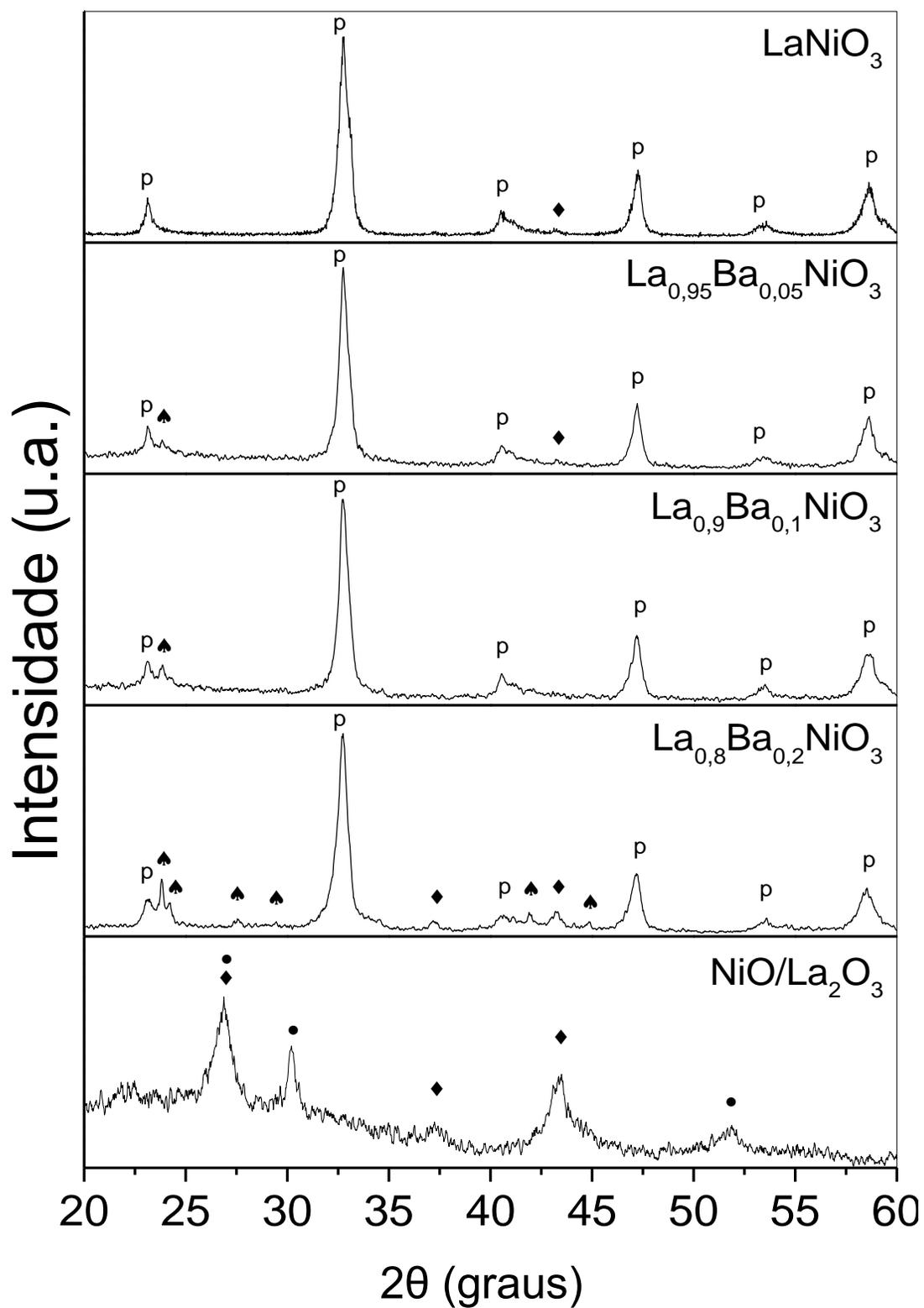


Figura 4.3 – Difratoograma de raios X dos precursores sintetizados via citrato (p = LaNiO₃, ♦ NiO, ● La₂O₃ e ◆ BaCO₃).

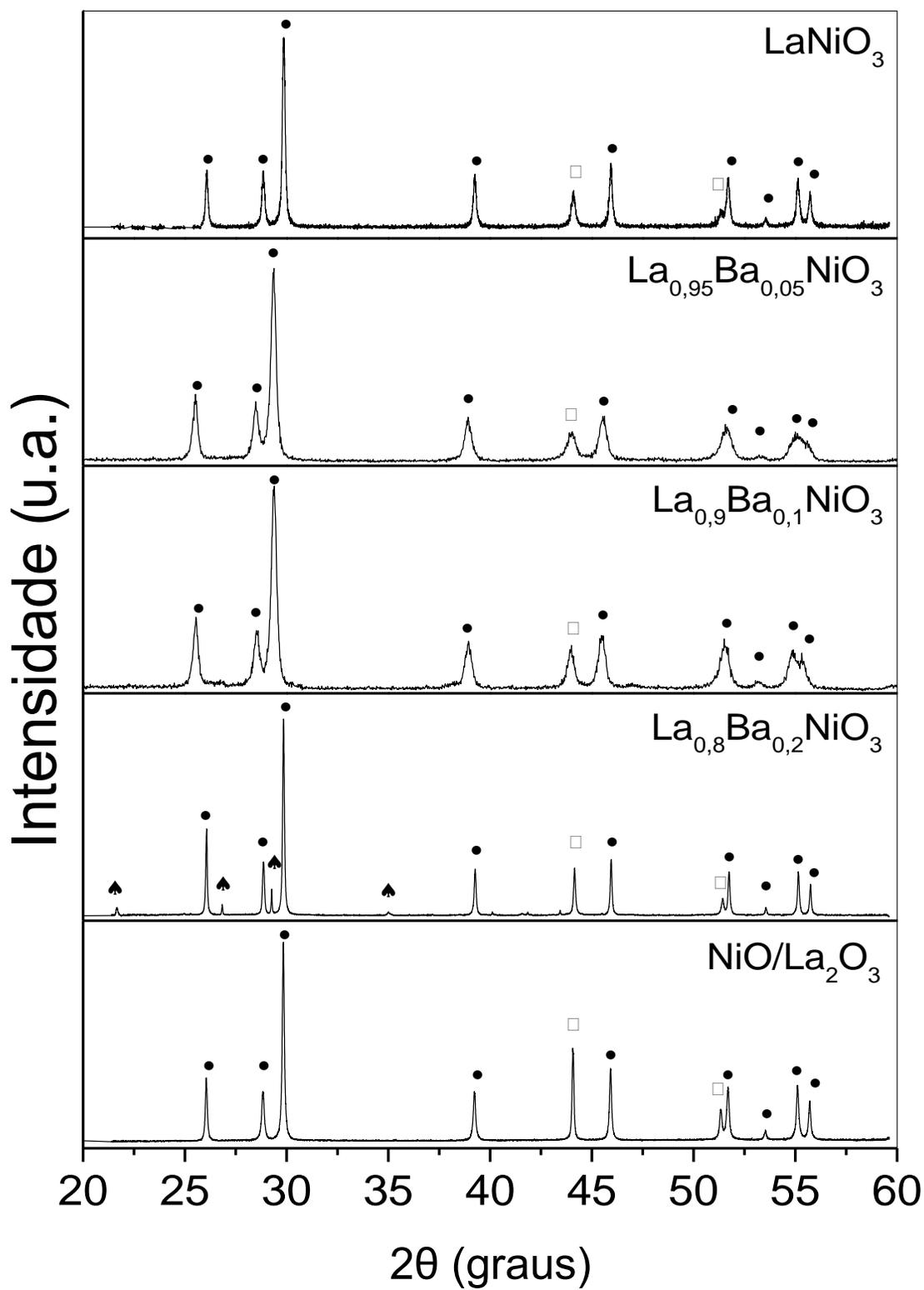


Figura 4.4 – Difratoograma de raios X dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$. (● La_2O_3 , □ Ni e ▲ BaCO_3).

Verificou-se para os precursores contendo bário que além da presença de NiO houve também a segregação de carbonato de bário. A presença desta fase foi associada às condições de síntese, sejam elas devido à presença do ácido cítrico como agente quelante que justificaria a presença de BaCO₃, como também a temperatura de calcinação, que neste caso não foi suficiente para promover a decomposição de todos os carbonatos formados.

O perfil de difração do precursor NiO/La₂O₃, sintetizado pelo método de via úmida, indicou a presença das fases óxido de níquel e óxido de lantânio. A intensidade dos picos referentes às fases citadas é baixa, indicando dessa maneira que houve a formação de um material suportado e de baixa cristalinidade. Nenhuma outra fase além das citadas foi detectada no perfil de difração.

Os perfis de raios X dos catalisadores são apresentados na Figura 4.4. Foram identificados os picos referentes ao níquel metálico e La₂O₃ em todas as amostras indicando, portanto, que após processo de redução foi obtido a formação do catalisador Ni/La₂O₃. Além dessas fases, foi verificado que a fase BaCO₃ não foi decomposta quando submetida à atmosfera redutora. Desta forma considerou-se que os catalisadores contendo bário apresentavam BaCO₃ em sua composição. No entanto para as amostras La_{0,95}Ba_{0,05}NiO₃ e La_{0,9}Ba_{0,1}NiO₃ os picos de difração referentes à fase BaCO₃ não foram verificados nos difratogramas dos materiais reduzidos, indicando que a fase BaCO₃, se presente, pode estar em baixa concentração e/ou altamente dispersa nos catalisadores.

4.1.3. Difração de raios X em atmosfera redutora (DRX-H₂)

Com o objetivo de investigar a transformação das fases presentes durante o processo de redução para obtenção do catalisador Ni/La₂O₃, foram realizadas análises de difração de raios X com variação de temperatura sob fluxo de atmosfera redutora, Figura 4.5.

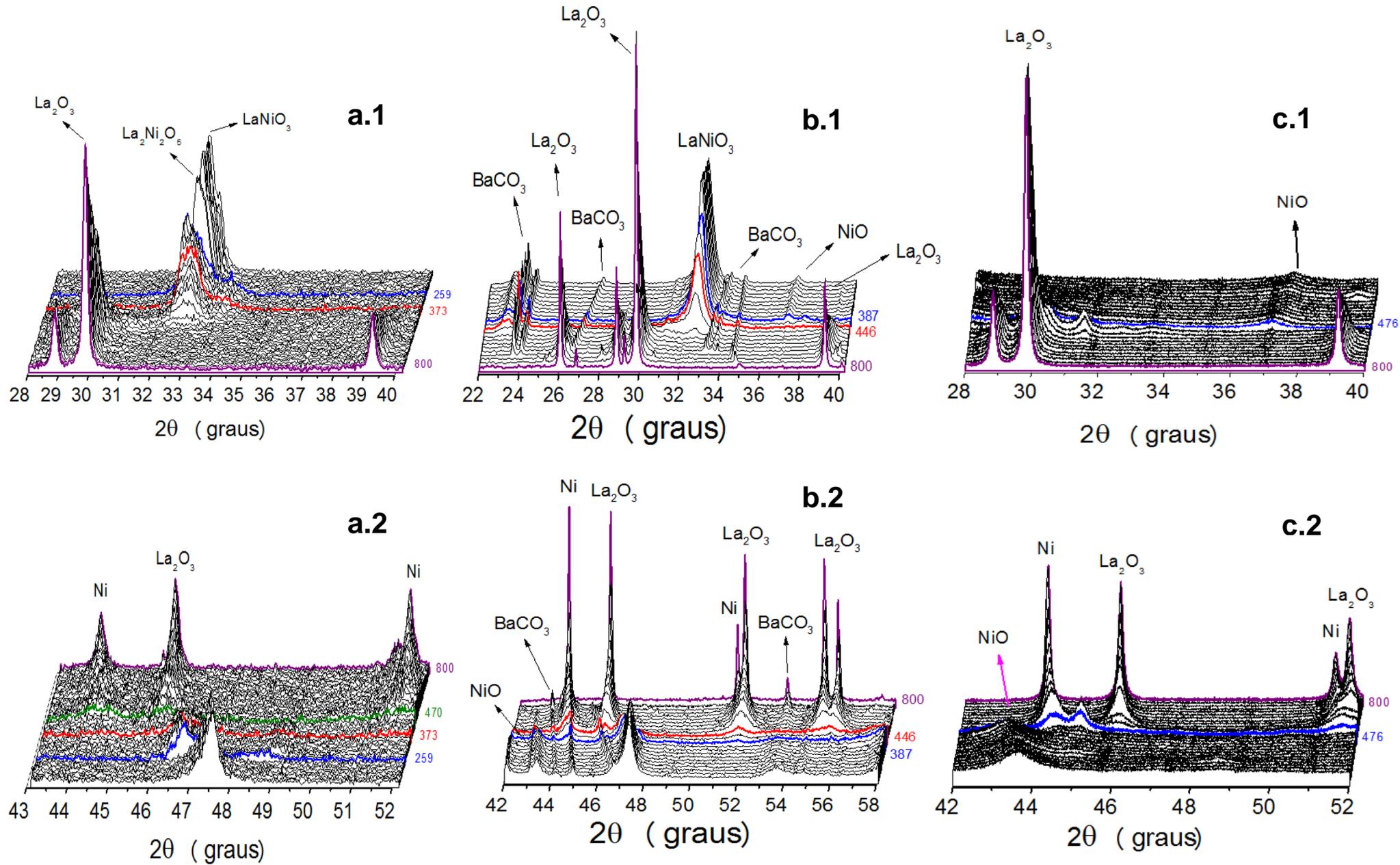
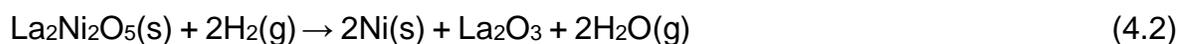
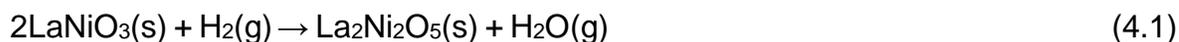


Figura 4.5 – Difratograma de raios X dos precursores sob atmosfera redutora. a) LaNiO_3 , b) $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ e c) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$

Foi verificado que durante o processo de redução da fase perovskita presente no precursor LaNiO_3 ocorreu a formação da fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, que é caracterizada como uma perovskita deficiente em oxigênio. Com o aumento da temperatura, à medida que o pico referente à fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ diminui (indicando que a fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ está sendo reduzida), os picos referentes às fases Ni metálico e La_2O_3 passam a surgir. A literatura apresenta diversos estudos sobre os processos de redução da perovskita LaNiO_3 , tais como os propostos por Lima e Assaf, 2007; Fierro, Tascón e Tejuca, 1984; Gallego et al, 2016. No entanto, as fases que são originadas no processo pelo qual LaNiO_3 é reduzido a Ni/ La_2O_3 , dependerão de diversos fatores tais como método de síntese e condições de tratamento das amostras sejam elas a calcinação e redução. Baseado nos resultados de difração obtidos, as principais etapas de redução podem ser descritas como:



Para o precursor $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ foi observado que o processo de redução seguia as mesmas etapas principais de redução da perovskita LaNiO_3 , no entanto, para a fase BaCO_3 , não foi observado nenhum evento de mudança estrutural, mas apenas a sua cristalização devido ao tratamento térmico que a amostra foi submetida.

Para o precursor suportado NiO/ La_2O_3 o único evento de redução verificado foi o representado pela Equação 4.3, não sendo observado nenhum pico de difração de perovskitas intermediárias durante o processo de redução.

4.1.4. Difração de raios X em atmosfera reacional (DRX-CH₄/CO₂)

Uma vez que os catalisadores foram obtidos, submetê-los às condições reacionais (in situ) é interessante para avaliar a evolução do catalisador.

Foi observado na Figura 4.6 que tanto para os catalisadores obtidos via perovskita quanto para o obtido via material suportado, que níquel metálico era oxidado a NiO. Deste modo pode-se afirmar que CO₂ presente na corrente reacional favorece a oxidação do níquel metálico, muito embora o catalisador formado NiO/La₂O₃ (in situ) seja ativo para a conversão de CH₄ e CO₂, fato este observado nas análises de reação superficial a temperatura programada. Vale destacar que comparando os catalisadores obtidos via LaNiO₃, La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ observou-se que as espécies de níquel presentes em LaNiO₃ são mais susceptíveis à oxidação. A uma temperatura de 289 °C foi observada a oxidação de Ni no catalisador obtido via LaNiO₃ sendo o mesmo totalmente oxidado a NiO e regenerado a uma temperatura de 463 °C. Para o catalisador obtido via La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ observou-se uma maior resistência à oxidação. Tal evento se inicia em torno de 432 °C e finaliza em 610 °C, porém não foi observada a oxidação total do níquel metálico, mas sim um processo de oxidação parcial, que foi caracterizado apenas pela diminuição da intensidade referente ao pico de difração 44,4° do níquel metálico.

Horiuchi et al, 1996 relataram em seus estudos de quimissorção de CO (TPD-CO) que a adição de óxidos básicos a catalisadores de níquel aplicados na reação de reforma do CH₄ em presença de CO₂, em geral, levava à diminuição da quantidade de CO adsorvido. Uma vez que CO não é quimissorvido em superfícies básicas, pode-se concluir que a diminuição da quantidade de CO adsorvido é resultado da cobertura de parte dos sítios ativos de níquel pelos óxidos básicos. Tal característica resulta diretamente na diminuição da velocidade da reação de reforma do CH₄ em presença de CO₂, pois os sítios ativos para a reação são, em certa medida, impedidos de interagir com os reagentes.

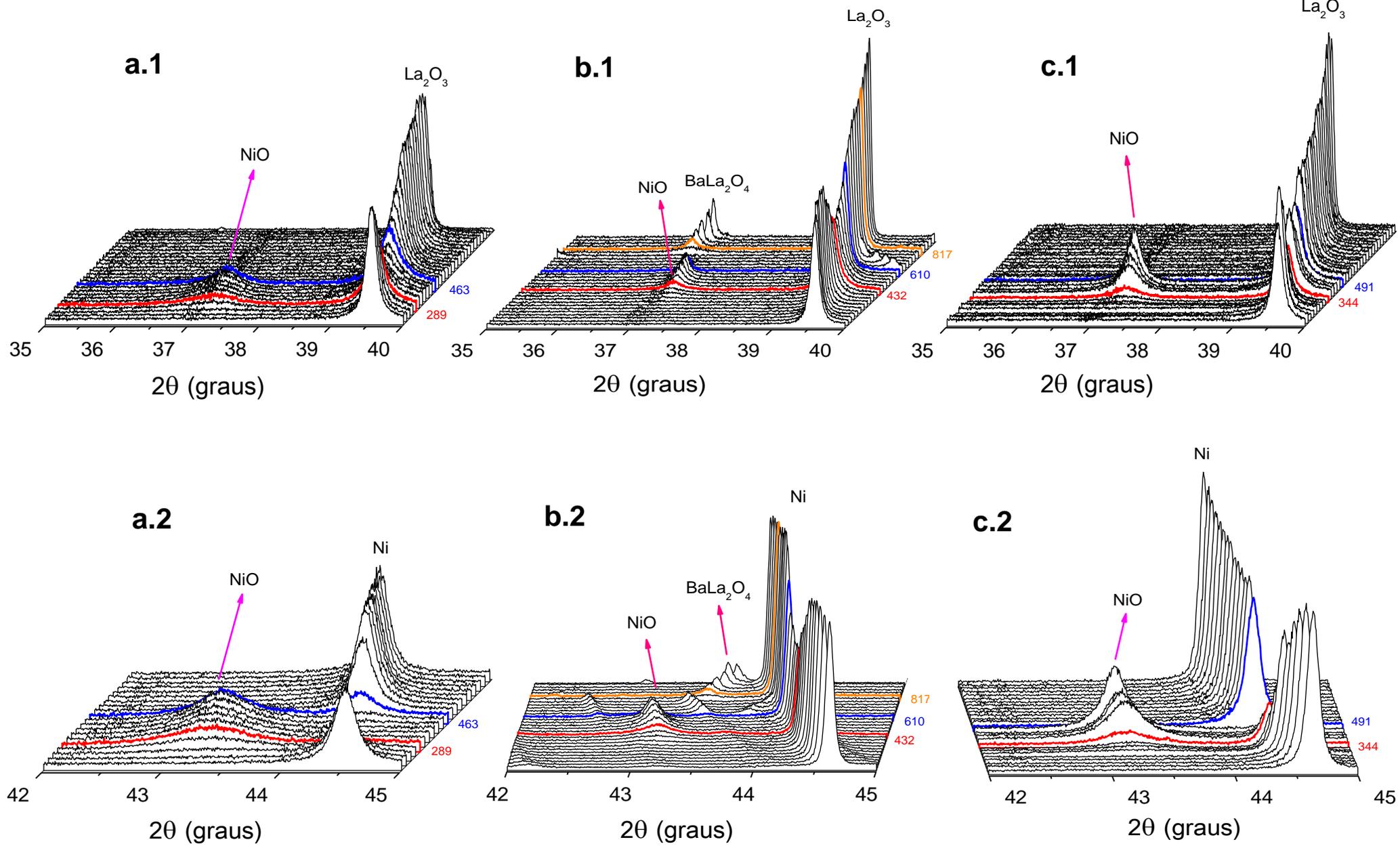


Figura 4.6 – Difratoograma de raios X dos precursores sob atmosfera reacional. a) LaNiO_3 , b) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_3$ e c) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3$

Ao avaliar a questão da cobertura dos sítios ativos, é possível inferir que durante o processo de redução da fase perovskita, para os catalisadores contendo bário, os sítios de níquel tornam-se parcialmente cobertos pelo BaCO_3 . Considerar tal interpretação implica dizer que a presença de bário promove a formação de BaCO_3 de tal maneira a fornecer uma maior resistência à oxidação dos sítios ativos de níquel, visto que BaCO_3 limita o acesso dos reagentes a esses sítios.

4.1.5. REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H₂)

Os perfis de TPR-H₂ para os precursores perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$), Figura 4.7, apresentaram perfil de redução semelhantes, sendo eles divididos em dois eventos principais de redução. O primeiro pico variando numa faixa de temperatura 300-357 °C que foi atribuído à redução da perovskita LaNiO_3 a $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (perovskita deficiente em oxigênio), processo este representado pela Equação 4.1. O segundo pico de redução presente no intervalo 478-502 °C foi associado à redução da perovskita intermediária, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, a Ni metálico e La_2O_3 , processo representado pela Equação 4.2. Tais considerações sobre o mecanismo de redução estão de acordo com os resultados obtidos através do estudo de redução in situ utilizando difração de raios X e com a literatura.

Os resultados de TPR-H₂ mostraram que a presença de bário leva, em geral, ao aumento da temperatura de redução dos precursores perovskitas. Sabe-se que a variação da temperatura de redução pode estar associada à interação metal-suporte. Deste modo, pode-se considerar que materiais que apresentam temperatura de redução mais baixa apresentam interação metal-suporte menos intensa, de modo que as espécies metálicas tendem a migrar e sinterizar mais facilmente quando comparados com materiais que apresentam interação mais intensa. As espécies de níquel presentes nestes últimos, por apresentarem interações mais intensas, são menos propensos à migração superficial e,

consequentemente, são mais resistentes à sinterização e possivelmente podem apresentar maior dispersão (ZHENG et al, 2008; KAWI et al, 2015).

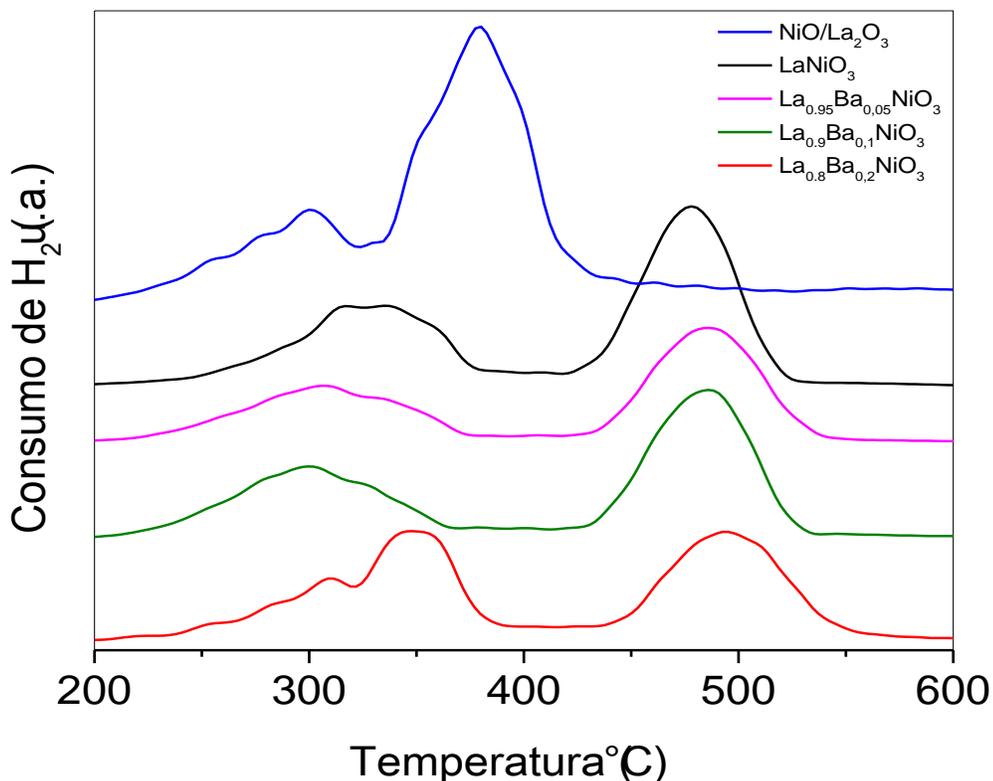


Figura 4.7 – Perfis de redução dos precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$.

Idealmente verifica-se através da estequiometria das Equações 4.1 e 4.2 que a área relativa ao segundo pico de redução presente nos precursores perovskitas deveria ser o dobro do primeiro pico. Desvios presentes nesta relação indicam que outras espécies podem estar sendo reduzidas além da perovskita inicial LaNiO_3 . De fato, verificou-se através de difração para todos os precursores, exceto para $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$, a presença de NiO . Muito provavelmente pelo fato das partículas de NiO estarem bastante dispersas neste último. Deste modo, através da Tabela 4.1, pode-se afirmar que o aumento do teor de bário leva ao aumento da quantidade de NiO presente.

Tabela 4.1 – Razão das áreas relativas ao primeiro e segundo picos de redução.

Precursor	LaNiO_3	$\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$
Razão	1,37	1,36	1,34	0,93

Os resultados de redução para o precursor $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ indicaram dois picos de redução na faixa 200-475 °C. Esta faixa é categorizada como de baixa temperatura e atribuída à redução de NiO com fracas interações metal-suporte, refletindo, portanto, numa menor temperatura de redução se comparado aos precursores perovskitas.

Ao avaliar os resultados de redutibilidade dos precursores, Tabela 4.2, foi observado que a redutibilidade diminuía com a presença de bário. A variação da redutibilidade assim como da temperatura de redução é reflexo das interações metal-suporte. Espera-se, em geral, que interações metal-suporte mais intensas leve ao aumento da temperatura de redução e conseqüentemente diminuição da redutibilidade dos materiais. Deste modo foi verificado que a presença de bário promoveu uma diminuição da redutibilidade dos precursores, uma vez que bário pode promover interações metal-suporte mais intensas.

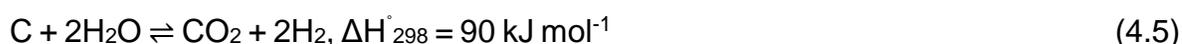
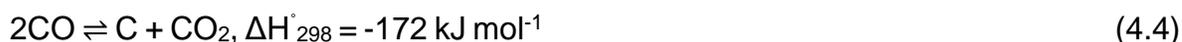
Tabela 4.2 – Redutibilidade dos precursores.

Precursor	Grau de redutibilidade (%)
LaNiO_3	81
$\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{NiO}_3$	70
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$	79
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$	75
$\text{NiO/La}_2\text{O}_3$	97

4.2. EFEITO DA TEMPERATURA NO EQUILÍBRIO DE CONVERSÃO DOS REAGENTES DE FORMAÇÃO DOS PRODUTOS

Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o comportamento termodinâmico das reações químicas através de tratamentos matemáticos que possibilitam o cálculo da conversão de equilíbrio e, além disso, entender a viabilidade de diversas reações. Deste modo, a análise termodinâmica se torna útil quando a intenção é avaliar as restrições que governam o sistema reacional e, conseqüentemente, auxilia na determinação das condições de operação (FREITAS e GUIRARDELLO, 2014; AMIN e NIKKO).

Na Figura 4.8 estão expressos os resultados do equilíbrio para a conversão dos reagentes e formação dos produtos no intervalo de 100-1000 °C. Para o dióxido de carbono foi observado que a conversão apresentou um valor mínimo em 550 °C. A baixas temperaturas reações de consumo de CO₂ (ex: Equação 2.6) não são termodinamicamente favoráveis. A diminuição da conversão de CO₂ pode ser descrita pelas Equações 4.4, 4.5 e 4.6. A conversão de CO₂ retoma uma tendência ascendente em torno de 550 °C quando as reações endotérmicas começam a ser favorecidas, Equação 2.6 e reversa de Bodouard, Equação 2.2.



Assim como para a conversão de CO₂, verificou-se que CH₄ tinha a conversão diminuída devido à ocorrência de reações exotérmicas tais como Equações 4.7 e 4.8. No entanto a conversão de CH₄ apresentou-se crescente com o aumento da temperatura, onde a Equação 4.9 representa a principal reação de produção de H₂ e carbono.

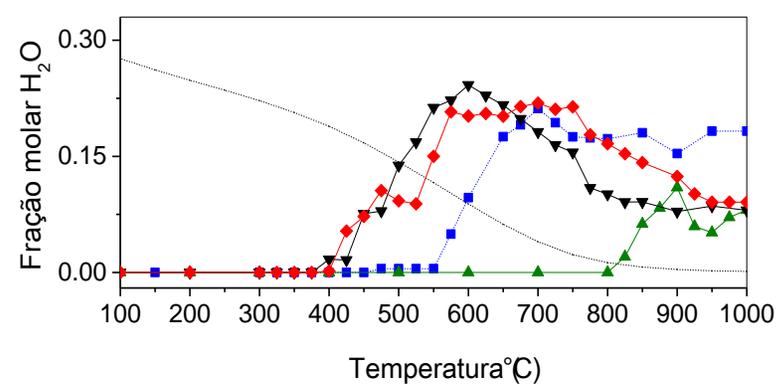
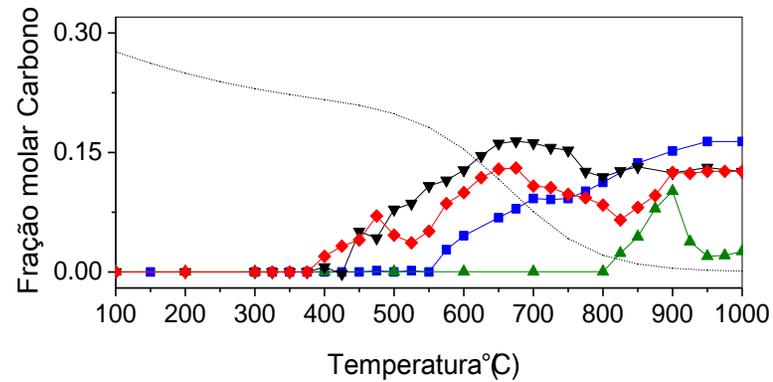
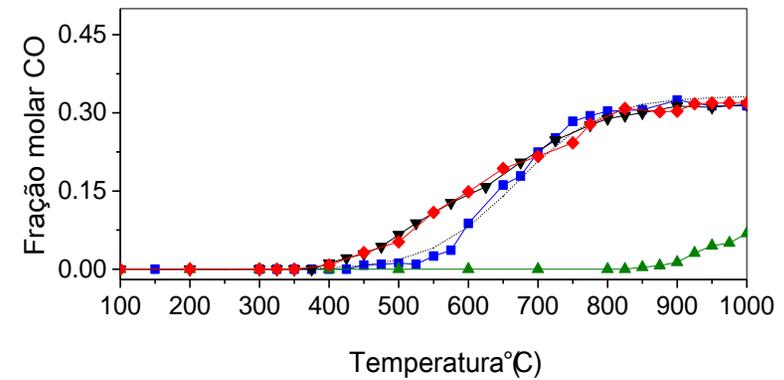
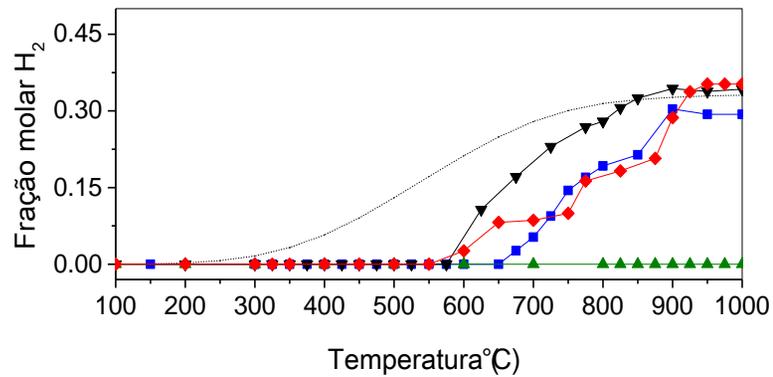
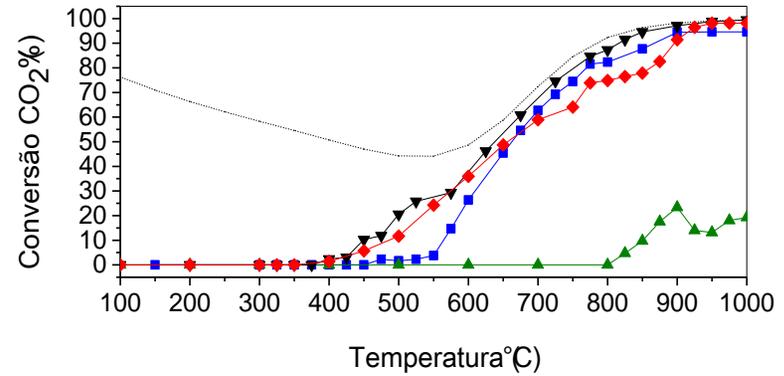
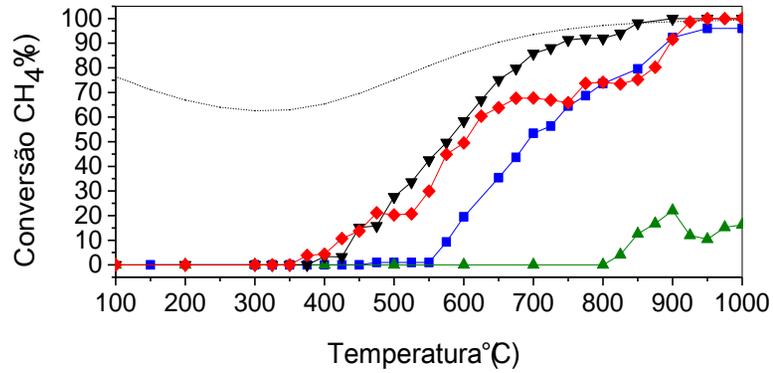
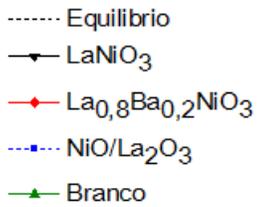
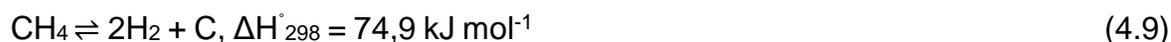
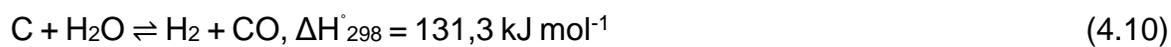


Figura 4.8 – Efeito do catalisador na conversão dos reagentes e formação dos produtos. Resultados experimentais em linhas sólidas e linhas tracejadas representando o equilíbrio. Composição: CH₄ = 25%, CO₂ = 25%, GHSV = 100.000 Kg L⁻¹ s⁻¹.



Foi verificado através da Figura 4.8 que operar o sistema sob condições de maiores temperaturas favorecia a obtenção dos produtos desejados, H₂ e CO. Isso pode ser constatado através da diminuição da fração molar dos reagentes e carbono. Sendo assim, altas temperaturas de reação favorecem a obtenção de H₂ e CO, pois todas as reações que envolvem a formação de tais produtos são endotérmicas.

Com relação à formação de carbono há um considerável decréscimo na sua formação com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura favorece a reação reversa representada pela Equação 4.4 e a oxidação do carbono através da água gerada no sistema proveniente de reações paralelas, Equação 4.10.



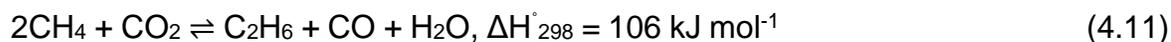
4.3. REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

4.3.1. INFLUÊNCIA DE REAÇÕES EM FASE HOMOGÊNEA

A altas temperaturas as reações químicas não ocorrem exclusivamente na superfície dos catalisadores (Deutschmann et al, 2013). As reações podem também ocorrer em fase gasosa. Deste modo a reação de reforma seca do metano foi realizada em um reator na ausência de catalisador para se ter uma ideia da importância das rotas de reações homogêneas. Tais resultados são apresentados na Figura 4.8 como “corrida em branco”.

Como pode ser visto, a conversão dos reagentes em fase homogênea inicia-se em torno de 800 °C, indo a um máximo em 900 °C e diminuindo após esta temperatura. Verificou-se que em toda faixa de temperatura a conversão dos

reagentes não contribui para a obtenção de gás de síntese. Para explicar a ausência de H₂ em condições homogêneas, foi sugerido que CH₄ e CO₂ podem reagir formando C₂H₆ e C₂H₄ (identificados, porém não apresentados na Figura 4.8), Equações 4.11 e 4.12, que podem ser considerados como precursores de carbono.



A partir do estudo sobre a contribuição das reações homogêneas na reação de reforma seca do metano, é mais adequado realizar estudos sobre a influência dos catalisadores na reação numa faixa de temperatura menor ou igual a 800 °C, visto que em altas temperaturas é possível observar desvios na conversão. No entanto, desvios devido à geometria do leito catalítico não puderam ser realmente quantificados e portanto, neste caso, não é possível descartar a influência da geometria na ocorrência de reações em fase homogênea.

4.3.2. ATIVIDADE CATALÍTICA

Os catalisadores LaNiO₃, La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ e NiO/La₂O₃ foram avaliados na reação de reforma seca do metano quanto a sua atividade e seletividade. Os perfis de conversão dos reagentes e fração molar dos produtos esperados em função da temperatura estão apresentados na Figura 4.8.

Para o catalisador NiO/La₂O₃, CH₄ começou a ser consumido em 550 °C. Nesta temperatura a decomposição de CH₄ a espécies de carbono e H₂ é favorecida. A formação de carbono foi observada assim que a conversão CH₄ foi iniciada, no entanto hidrogênio foi verificado no sistema somente em torno de 650 °C. Isso é, portanto, um indício de que H₂ estava sendo consumido por reações paralelas.

Em 550 °C foi observado consumo de CO₂ acompanhado da formação de

CO e H₂O. Sendo assim a atuação do catalisador, segundo Verykios e colaboradores (1996), pode ser explicada da seguinte maneira: CH₄ é decomposto preferencialmente pelos sítios de níquel formando carbono e H₂, Equação 4.13, e CO₂ é adsorvido pelo suporte formando a espécie La₂O₂CO₃, Equação 4.14. Sob altas temperaturas a mobilidade da espécie La₂O₂CO₃ na superfície pode ocorrer, de modo que a mesma pode interagir com a espécie C-Ni produzindo CO e, conseqüentemente, regenerando o catalisador, Equação 4.15.



Segundo Verykios e colaboradores (1996), picos referentes à espécie formato foram observados em estudos de FTIR in situ quando o sistema Ni/La₂O₃ foi utilizado na reforma seca do metano. A geração de formato, Equação 4.16, requer que CO₂ seja adsorvido pelo suporte e as espécies de hidrogênio migrem (spillover) do sitio ativo para o suporte. A interação com outra espécie de hidrogênio promove a decomposição à H₂O e CO, Equação 4.17, indicando que RWGS pode estar ocorrendo em paralelo com a reforma seca do metano.



O catalisador LaNiO₃ apresentou mecanismo de reação semelhante. Em torno de 375 °C foi observado consumo de CH₄. Assim como em NiO/La₂O₃, houve “atraso” na produção de H₂ indicando que o mesmo é consumido, conforme processo representado pelas Equações 4.16 e 4.17. Com relação ao consumo de CO₂ e produção de gás de síntese, foi considerado que as mesmas etapas de

reação que ocorrem em NiO/La₂O₃ ocorrem também em LaNiO₃.

Na faixa 650-800 °C foi verificado o consumo evidente de H₂O e carbono, Equação 4.8. Isso é um indício de que as espécies de carbono produzidas estão sendo oxidadas pela água gerando H₂ e CO, Equação 4.18. Devido a possibilidade de ocorrer tais processos descritos acima, pode-se inferir que as espécies de carbono sobre os cristalitos originados a partir da decomposição da estrutura perovskita LaNiO₃ apresentam maior tendência em serem removidas por espécies oxidantes geradas no suporte, se comparado ao catalisador NiO/La₂O₃.



Foi notado que os catalisadores obtidos a partir da estrutura perovskita LaNiO₃ e La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ apresentaram-se mais ativos, iniciando seu consumo em 375 °C e 350 °C, respectivamente. Enquanto para o catalisador NiO/La₂O₃ o mesmo foi verificado em 550 °C. Este comportamento foi explicado baseado no tamanho médio dos cristalitos de níquel ($2\theta = 44,4^\circ$), utilizando a equação de Debye-Scherrer. O tamanho médio dos cristalitos de níquel foram estimados em 11, 12 nm e 16 nm para LaNiO₃, La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ e NiO/La₂O₃, respectivamente. Os resultados obtidos demonstram que os catalisadores de níquel obtidos de estruturas perovskitas são capazes de produzir espécies metálicas mais ativas, mais estáveis e com tamanho de cristalito menor se comparados à fase metálica derivada de NiO/La₂O₃, sintetizada por via úmida.

Em estudos sobre a influência da basicidade na atividade do catalisador, Horiuchi e colaboradores (1996) relataram que o aumento da basicidade promovia a diminuição da atividade do catalisador. Esse efeito foi atribuído a cobertura dos sítios ativos de níquel por espécies de característica básica, que levaria a uma superfície abundante em CO₂ adsorvido. Isso poderia restringir de certa maneira o acesso das moléculas de metano aos sítios ativos e, conseqüentemente, levar a uma menor atividade do catalisador. Estudos realizados por Yamazaki e

colaboradores (1992) também relataram a influência da basicidade na reação de reforma seca do metano. A adição de óxidos básicos em catalisadores de Ni/MgO seria uma maneira eficiente em diminuir a deposição de carbono. Tal fato também foi associado à uma superfície mais rica em CO_2 que leva à prevenção de deposição de carbono. No entanto, uma diminuição significativa da atividade do catalisador foi observada. Dessa maneira, uma forma de diminuir a deposição de carbono seria controlar a reação de decomposição fornecendo condições favoráveis para tal. A adição de espécies básicas ao catalisador ou até mesmo a presença de outras espécies além dos sítios metálicos (Ni) e suporte (La_2O_3), pode alterar o desempenho dos catalisadores de modo a tornar a deposição de carbono menos intensa.

Ao observar o perfil de conversão dos reagentes para o catalisador $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ verificou-se que havia uma diminuição nas conversões se comparado ao catalisador padrão LaNiO_3 . Foi proposto que à medida que o precursor foi sendo reduzido durante o processo de ativação, as partículas de Ni metálico tornavam-se cobertas por BaCO_3 e, desta maneira, tornando o acesso aos sítios ativos da reação mais controlado se comparado aos sítios ativos presentes no catalisador LaNiO_3 . É interessante destacar que a diminuição da conversão de CH_4 foi acompanhada da diminuição da fração molar de H_2 no entanto a diminuição da conversão de CO_2 não resultou em desvios consideráveis da fração molar de CO. Isso pode ser um indício de que os sítios de Ni são os mais “afetados” pela sobreposição de BaCO_3 , onde esta espécie tem influência nas características dos catalisadores contendo bário.

4.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE LONGA DURAÇÃO

Experimentos preliminares foram realizados para que as condições do teste catalítico fossem adequadamente escolhidas a fim dos efeitos de que transferência de massa internos e externos fossem minimizados. Diferentes métodos podem ser adotados para minimizar as limitações entre fases, características de sistemas

gás-sólido. Independentemente do método adotado, deve-se ter noção de que na ausência das limitações de transporte entre as fases, a conversão em qualquer velocidade espacial deve ser independente do fluxo que passa através do leito catalítico (PEREGO e PERATELLO, 1999). Para este trabalho, o método adotado para verificar a existência de limitações entre as fases foi observar a variação da conversão com o tempo de contato. Sabe-se que quanto maior o tempo de contato, maior será a interação entre a fase gasosa (reagentes) e o catalisador (fase sólida), gerando uma maior conversão. Deste modo, espera-se um aumento aproximadamente linear, onde o desvio dessa característica implica que limitações entre fases (difusão externa) estão ocorrendo.

Ao avaliar a Figura 4.9, a conversão de metano foi encontrada aproximadamente linear até o valor tempo de contato igual a $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g mL}^{-1} \text{ h}^{-1}$, para um fluxo total de 100 mL min^{-1} da mistura reacional.

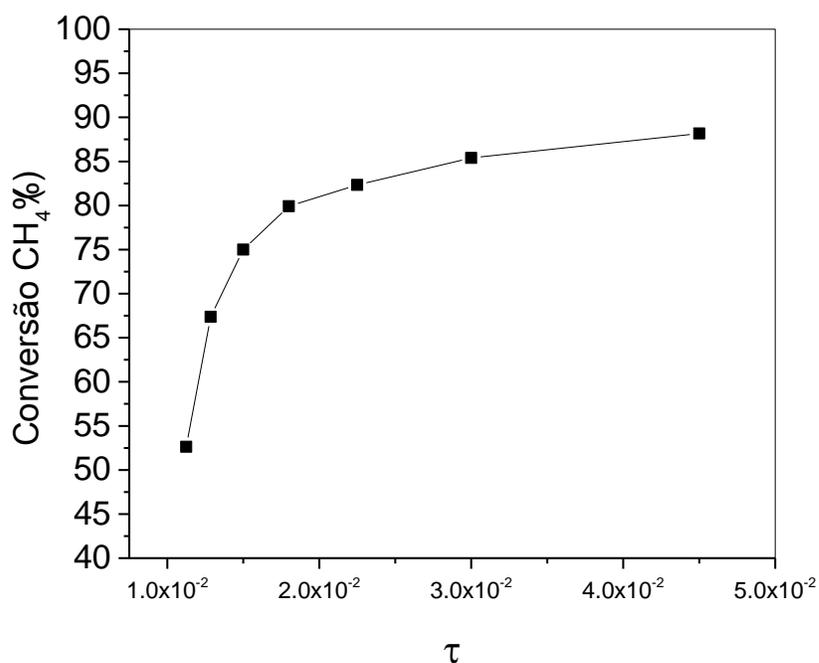


Figura 4.9 – Efeito do tempo de contato τ na conversão de CH₄ durante a reação de reforma seca do metano para o catalisador LaNiO₃. Massa de catalisador = 30 mg.

Com relação aos efeitos de limitação de transferência interna (difusão

interna), um procedimento que pode ser adotado é avaliar a influência do tamanho dos grãos na conversão dos reagentes a uma temperatura e velocidade espacial constantes. Deste modo, se a conversão varia com a diminuição das partículas significa que transferências de massa internas estão limitando a reação. Para este trabalho a avaliação das limitações internas não foi realizada, no entanto, com base na literatura, foi escolhido o tamanho de grão igual a 180 μm , pois para partículas deste tamanho não foi verificada nenhuma limitação de transferência de massa interna (GALLEGO et al, 2008).

Sendo assim a avaliação catalítica de longa duração foi realizada com um fluxo total da mistura reacional igual a 100 mL min^{-1} e tamanho de grão igual a 180 μm .

Os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) e $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ foram avaliados em testes de longa duração quando submetidos à reação de reforma seca do metano quanto a sua atividade, seletividade e estabilidade. Os resultados apresentados na Figura 4.10 demonstram que os catalisadores provenientes da estrutura perovskita LaNiO_3 apresentam-se mais ativos e menos propensos à desativação se comparados ao catalisador obtido via $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$. Era de se esperar que o catalisador $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ apresentasse maior atividade na reação a qual foi submetido devido ao maior grau de redutibilidade das espécies de níquel, Tabela 4.2. No entanto, catalisadores que apresentam alto grau de redutibilidade geralmente podem apresentar baixa dispersão das partículas de níquel. Deste modo, foi inferido através do tamanho médio dos cristalitos, que o catalisador $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$ (16 nm) apresentou menor dispersão dessas espécies quando comparado ao catalisador LaNiO_3 (11 nm) e, devido a isso, há um processo de sinterização mais intenso das partículas de níquel durante a reação de reforma. Esta consideração está de acordo com a literatura, onde é observada uma baixa dispersão das espécies de níquel para catalisadores com alto teor de níquel. Como consequência, uma diminuição considerável da conversão dos reagentes e, portanto, do desempenho do catalisador, foi observada (HAGUIGUI, VAF AEIAN e AGHAMOHAMMADI, 2013; MIRIODATOS et al, 1994).

Ao avaliar os catalisadores obtidos a partir da estrutura perovskita foi observado que o catalisador LaNiO_3 apresentou um aumento considerável do seu desempenho durante as primeiras 4 horas de reação, apresentando apenas uma pequena diminuição após alcançar o estado estacionário. Verykios e colaboradores (1996) sugeriram que novos sítios catalíticos que são mais ativos e estáveis são gerados durante esse intervalo de tempo que é denominado período ou tempo de indução. Seus estudos demonstraram que durante o período de indução, o catalisador Ni suportado em La_2O_3 , sofre intensa mudança em todo o bulk assim como na superfície. Eles demonstraram através do estudo da superfície do catalisador que o aumento da conversão durante o período de indução é acompanhado do aumento da concentração de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e da espécie formato, espécies estas que são responsáveis pela oxidação de carbono depositado no catalisador (Equações 4.15-17). Desta maneira, com o avanço do tempo o catalisador LaNiO_3 torna-se mais eficiente do ponto de vista da regeneração da sua superfície.

Com relação aos catalisadores contendo bário verificou-se uma diminuição considerável do tempo de indução. Deste modo pode-se inferir que os catalisadores contendo bário apresentam inicialmente uma superfície com propriedades semelhantes ao catalisador LaNiO_3 em sua “condição” estacionária, ou seja, após o período de indução. No entanto, estudos mais refinados da superfície do catalisador são necessários para inferir sobre qual propriedade é realmente responsável pela diminuição do tempo de indução, uma vez que diversos fatores podem influenciar esse comportamento.

Ao comparar os catalisadores LaNiO_3 com os $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,2$) verificou-se uma diminuição considerável da conversão dos reagentes bem como na formação dos produtos desejados. Essa característica foi atribuída à cobertura dos sítios ativos da reação por BaCO_3 de modo que torna esses sítios menos disponíveis para a reação, como discutido na seção 4.3.2.

Avaliando os catalisadores constituídos por bário verificou-se que o aumento do teor de bário favoreceu o aumento da conversão, no entanto não foi

observada diferenças significativas com relação ao desempenho dos catalisadores $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$.

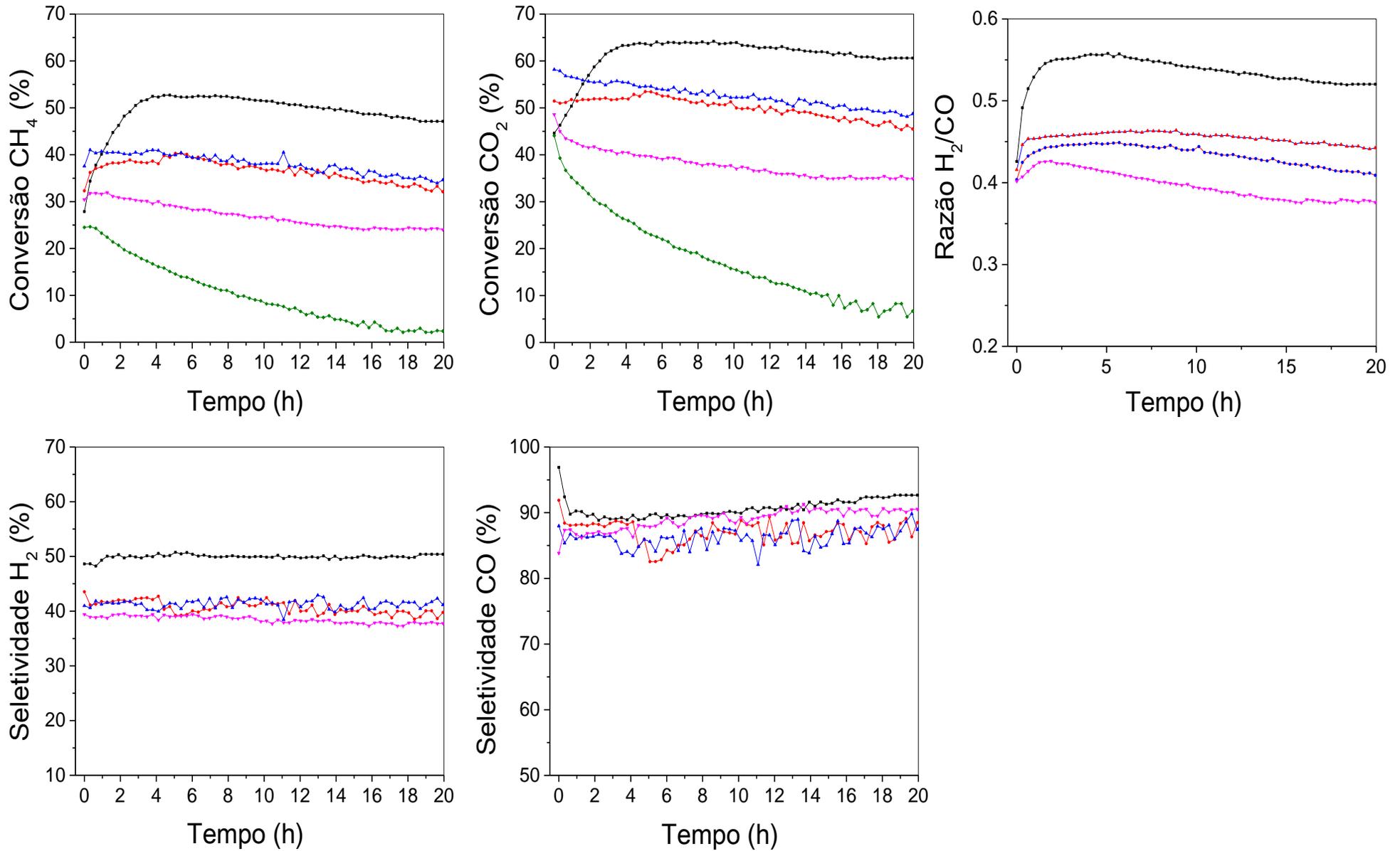


Figura 4.10 – Conversão dos reagentes, seletividade aos produtos H₂ e CO e razão H₂/CO para os catalisadores La_{1-x}Ba_xNiO₃ (x = 0,0; 0,05; 0,1 e 0,2) e NiO/La₂O₃. Composição: CH₄ = 25%, CO₂ = 25%, Temperatura = 700 °C, GHSV = 100.000 Kg L⁻¹ s⁻¹. — LaNiO₃; — La_{0,95}Ba_{0,5}NiO₃; — La_{0,95}Ba_{0,5}NiO₃; — La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃; — NiO/La₂O₃

Isso sugere que os mesmos apresentam propriedades semelhantes seja na questão do desempenho catalítico como em sua capacidade de manutenção da superfície, como será proposto na próxima seção.

Os resultados de seletividade a H_2 e CO , bem como a razão H_2/CO , indicaram que na temperatura de realização dos testes, $700\text{ }^\circ\text{C}$, a reação reversa de deslocamento gás-água se torna evidente (RWGS). Tal comportamento indica que temperaturas mais altas devem ser aplicadas para que a razão estequiométrica H_2/CO seja alcançada. Apesar das altas temperaturas favorecerem a maior produção de hidrogênio, não podemos descartar a possibilidade da influência de reações em fase homogênea. Devido à contribuição destas reações, os testes catalíticos foram realizados na temperatura citada neste trabalho.

4.5. OXIDAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMA (TPO)

A desativação dos catalisadores por deposição de carbono é um dos principais fatores que afetam as reações de reforma do metano. Em especial, para a reação de reforma do metano em presença de CO_2 , duas reações são destacadas por levar à deposição: 1) decomposição de CH_4 (Equação 2.3) e 2) reação de Boudouard (Equação 2.2). Tal deposição sobre os sítios ativos do catalisador resulta na diminuição do seu desempenho à medida que esse processo se torna mais intenso. Deste modo a análise de TPO é de extrema importância, pois através dela é possível ter maior conhecimento da natureza e quantidade das espécies de carbono presentes no sistema.

Ao analisar os perfis de TPO das amostras pós-teste catalítico, Figura 4.10, verificou-se que $LaNiO_3$ apresentou um pico intenso em torno de $600\text{ }^\circ\text{C}$, que foi atribuído ao carbono grafite (GARDNER et al, 2013). A Tabela 4.3 fornece os valores da quantidade total de carbono obtido através da análise de TPO. Verificou-se que $LaNiO_3$ apresentou maior quantidade de carbono formado pois foi o catalisador que apresentou maiores conversões. Para os catalisadores constituídos por bário foi observado uma diminuição considerável

da quantidade de carbono formada, aproximadamente 55 vezes menor ($\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$), que pode ser uma consequência da diminuição da atividade (em torno de 12%) desses catalisadores. Além disso, apesar dos catalisadores $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ apresentarem conversões similares, verificou-se que o aumento do teor de bário favoreceu a oxidação das espécies de carbono.

Na Seção 4.3.2. foi apresentada uma proposta baseada nos resultados de TPSR de que os catalisadores obtidos via estrutura perovskita, além de serem regenerados via $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, podem fornecer mais um “caminho” de oxidação das espécies de carbono. Essa proposta seria representada pela Equação 4.18. No entanto, com o intuito de explicar a diminuição considerável da deposição de carbono, foi proposto para os catalisadores contendo bário, mais uma via de oxidação das espécies de carbono geradas durante a reação.

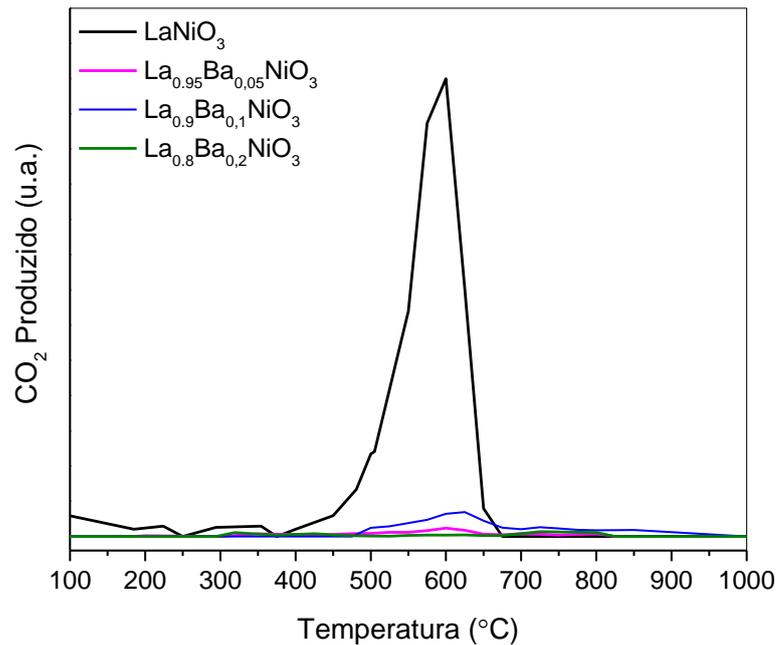


Figura 4.11 – Oxidação à temperatura programada sob fluxo de ar sintético das amostras pós-teste catalítico.

Tabela 4.3 – Quantidade de carbono determinada através de TPO para os materiais pós-teste.

Catalisador	mgCarbono/gCatalisador
LaNiO ₃	1,64
La _{0,95} Ba _{0,05} NiO ₃	0,08
La _{0,9} Ba _{0,1} NiO ₃	0,16
La _{0,8} Ba _{0,2} NiO ₃	0,03

Na literatura há diversas propostas de mecanismos com o intuito de explicar o processo de oxidação das espécies de carbono (PÉREZ-FLORINDO, LINARES-SOLANO e CARZOLA-AMORÓS, 1992; FALCONER e ERSOLMAZ, 1985, MONAGHAN et al, 2016). Quando se trata da oxidação de carbono catalisada por espécies constituídas de alcalinos terrosos (Ca, Sr e Ba) há mais de uma proposta encontrada na literatura sobre as etapas elementares do mecanismo, de modo que não há um consenso de como tal processo ocorre.

Para este trabalho foi adotado o mecanismo onde é proposto um ciclo entre carbonato e o óxido como proposto pelas equações abaixo (PÉREZ-FLORINDO, LINARES-SOLANO e CARZOLA-AMORÓS, 1992):



Falconer e Ersolmaz (1985), relataram em seus estudos a influência de BaCO₃ na oxidação catalítica de carbono. Eles propuseram que carbono e BaCO₃ podem interagir e formar um complexo, gerando como produto final monóxido de carbono, sendo que o aumento da concentração de BaCO₃ aumenta a velocidade de oxidação do carbono. Se for considerado que o processo de regeneração dos catalisadores contendo bário ocorre também através das Equações 4.21-23, é possível então explicar o fato dos catalisadores de bário apresentarem uma tendência em serem mais resistentes

à deposição de carbono.

É importante destacar que no processo de reforma seca do metano há a presença de CO₂ na corrente gasosa, BaCO₃ é uma fase preponderante se comparado ao óxido de bário. A partir dessa proposta e com base nos resultados apresentados na Seção 4.1.4, onde verificou-se BaCO₃ em toda faixa de temperatura quando o catalisador foi submetido à atmosfera reacional, é possível inferir o seguinte mecanismo de regeneração da superfície:



Com o intuito de confrontar a proposta apresentada, a patente proposta por Yoshinori e Hideto (2008) relata que BaCO₃ é eficiente com relação à promoção da reação reversa de Boudouard, Equação 2.2, ou seja da oxidação de carbono. No entanto, a presença de BaCO₃ pode levar à diminuição da área do catalisador por sinterização e conseqüentemente a atividade catalítica tende a diminuir. Deste modo, a diminuição da atividade catalítica dos catalisadores constituídos por bário, além de possivelmente ser uma consequência da cobertura dos sítios ativos de Ni por BaCO₃, pode também ser uma consequência da diminuição da área superficial.

De fato, foi observado uma diminuição da área superficial para os catalisadores constituídos por bário. Foi verificado que o catalisador LaNiO₃ obteve área específica igual a 6 m²/g enquanto que o catalisador La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃ apresentou área superficial igual a 3 m²/g. Deste modo, a proposta de diminuição da atividade pode também ser relacionada à diminuição da área superficial dos catalisadores.

5. CONCLUSÕES

Os métodos de síntese por via citrato e impregnação por via úmida foram adequados na obtenção das fases desejadas. No entanto, a temperatura de calcinação baixa e/ou o aumento da razão Ni:La promoveu a segregação de NiO.

A inserção de bário promoveu a segregação de outras fases, ex.: BaCO₃, onde a presença desta fase foi associada às condições de síntese, devido à presença do ácido cítrico como agente quelante que justificaria a presença de BaCO₃ ou também devido a temperatura de calcinação, que neste caso não foi suficiente para promover a decomposição de todos os carbonatos formados. Fato este, verificado por Termogravimetria, através da qual foi observado que para o catalisador La_{0,8}Ba_{0,2}NiO₃, a 800 °C, ainda havia eventos de perda de massa.

A formação dos catalisadores Ni/La₂O₃ pode ser confirmada via difração de raios X dos materiais obtidos após processo de redução. No entanto, para catalisadores constituídos por bário, também foi observada a presença de BaCO₃.

O mecanismo de redução dos precursores indicou que a perovskita inicial é reduzida à uma perovskita deficiente em oxigênio, sendo esta última reduzida ao catalisador Ni/La₂O₃. No entanto, níquel metálico também pode ser obtido através de NiO, fase esta presente nos precursores.

A presença de bário não alterou o mecanismo de redução da perovskita, no entanto não foi observado nenhum evento de mudança estrutural para a fase BaCO₃ além da sua cristalização.

Todos os catalisadores, quando submetidos à atmosfera reacional são oxidados a NiO. No entanto os mesmos foram novamente reduzidos com aumento da temperatura e favorecimento da produção de H₂.

Os catalisadores constituídos por bário apresentaram maior resistência à oxidação indicando que o acesso dos reagentes é limitado principalmente pela cobertura dos sítios de níquel por BaCO₃.

O processo de redução dos precursores perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$) apresentou perfil semelhante, indicando que a adição de bário não altera o processo de redução. No entanto, a presença de bário, em geral, levou ao aumento da temperatura de redução, indicando que os catalisadores contendo bário apresentavam interação metal-suporte mais intensa. Tal informação foi também avaliada via redutibilidade dos materiais, indicando que a presença de bário leva à diminuição da redutibilidade, indicando novamente interações metal-suporte mais intensas.

As análises de TPSR indicaram que os catalisadores $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$, LaNiO_3 e $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ são ativos e seletivos a H_2 e CO . Foi observado que os catalisadores provenientes de estruturas perovskitas levavam à oxidação de carbono através da água gerada in situ, sugerindo mais uma proposta de oxidação das espécies carbonáceas.

Os catalisadores LaNiO_3 e $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{NiO}_3$ apresentaram-se mais ativos na reação de reforma seca do metano se comparado ao catalisador $\text{NiO/La}_2\text{O}_3$. Tal comportamento foi atribuído a um menor tamanho de partículas dos catalisadores obtidos via estrutura perovskita, de modo que tais estruturas são capazes de gerar catalisadores mais ativos e com tamanho de cristalito menor se comparados ao catalisador sintetizado via úmida.

A presença de bário levou à diminuição da conversão dos reagentes indicando que BaCO_3 estaria depositado sobre os sítios de níquel, restringindo de certa maneira o acesso dos reagentes a tais sítios.

A avaliação catalítica de longa duração indicou que os catalisadores provenientes de estruturas perovskitas são mais ativos, seletivos e estáveis se comparado ao catalisador sintetizado por via úmida.

O catalisador LaNiO_3 apresentou o melhor desempenho catalítico dentre todos os catalisadores. No entanto, devido ao maior tempo de indução, foi inferido que um mecanismo de indução diferente pode ocorrer para tal catalisador.

Com relação aos catalisadores contendo bário verificou-se uma diminuição considerável no desempenho dos catalisadores. Essa diminuição foi

atribuída à presença de BaCO_3 , de modo que torna o acesso dos reagentes aos sítios ativos mais restritos.

O aumento do teor de bário promoveu o aumento da conversão dos reagentes. Além disso foi verificado que o aumento do teor de bário favorece a diminuição da formação de carbono. Foi inferido que BaCO_3 presente nesses catalisadores pode fornecer mais uma via de oxidação das espécies de carbono, consideradas para o catalisador LaNiO_3 . Tal proposta indicou que BaCO_3 pode interagir com carbono gerando um complexo e produzindo CO . A regeneração de BaCO_3 foi relacionada ao fluxo constante de CO_2 presente na corrente reacional, de tal maneira que esta espécie pode estar presente em todo período de reação.

6. APÊNDICE I

As massas das substâncias utilizadas nas sínteses dos catalisadores foram baseadas nos cálculos a seguir. Vale destacar que a quantidade de água utilizada para a síntese foi a necessária para dissolver as substâncias.

Precursor LaNiO₃: MM = 245,5 g mol⁻¹

A síntese foi realizada para a obtenção de 10 gramas do precursor.

$$\begin{array}{r} \text{Ni: } 245,6 \text{ g mol}^{-1} - 58,69 \text{ g mol}^{-1} \\ 10 \text{ g} \quad - \quad x = 2,390 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{La: } 245,6 \text{ g mol}^{-1} - 138,91 \text{ g mol}^{-1} \\ 10 \text{ g} \quad - \quad x = 5,660 \text{ g} \end{array}$$

A partir das massas de níquel e lantânio presentes no precursor, foi em seguida calculada a massa dos nitratos de níquel e lantânio.

Massa dos nitratos

$$\begin{array}{r} \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O: } 290,81 \text{ g mol}^{-1} - 58,69 \text{ g mol}^{-1} \\ x \quad - \quad 2,389 \text{ g} \\ x = 11,84 \text{ g} \end{array}$$

Como o nitrato de níquel apresenta pureza 97 %, então:

$$\begin{array}{r} 11,84 \text{ g} - 97 \% \\ x \text{ g} - 100 \% \\ x = 12,21 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{La(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O: } & 433,02 \text{ g mol}^{-1} - 138,91 \text{ g mol}^{-1} \\ & x \quad \quad \quad - \quad 5,66 \text{ g} \\ & x = 17,64 \text{ g} \end{aligned}$$

Como o nitrato de lantânio apresenta pureza 99 %, então:

$$\begin{aligned} 17,64 \text{ g} & - 99 \% \\ x \text{ g} & - 100 \% \\ x & = 17,82 \text{ g} \end{aligned}$$

Relação Metal/Ácido Cítrico (1:1,5)

$$\text{Ni: } n = m/\text{MM} = 2,39/58,69 = 0,0407 \text{ mol}$$

$$*n \text{ Ác. Cítrico} = n \cdot \text{MM} = 1,5 \cdot 0,0407 = 0,06105 \text{ mol}$$

$$*m \text{ Ác. Cítrico} = 0,06105 \cdot 210,14 = 12,83 \text{ g}$$

Como o ácido cítrico apresenta pureza 99 %, então:

$$\begin{aligned} 12,83 \text{ g} & - 99,5 \% \\ x \text{ g} & - 100 \% \\ x & = 12,89 \text{ g} \end{aligned}$$

Os cálculos realizados para os precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,05; 0,1$ e $0,2$) seguiram o mesmo raciocínio. No entanto foi levado em consideração a porcentagem de lantânio e bário nos cálculos.

Precursor NiO/La₂O₃

O teor de níquel utilizado para a síntese deste precursor foi o mesmo presente nas perovskita, 23,89 %.

Logo, para 10 g do precursor tem-se que:

$$\text{Ni: } 10 \text{ g} - 100 \%$$

$$x - 23,89\%$$

$$x = 2,389 \text{ g}$$

$$\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O: } 290,79 \text{ g mol}^{-1} - 58,69 \text{ g mol}^{-1}$$

$$x - 2,389 \text{ g}$$

$$x = 11,84 \text{ g}$$

Como o nitrato de níquel apresenta pureza 97 %, então:

$$11,84 \text{ g} - 97 \%$$

$$x \text{ g} - 100 \%$$

$$x = 12,21 \text{ g}$$

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad m \text{ La}_2\text{O}_3 = 10 \text{ g} - 2,389 \text{ g} = 7,611 \text{ g}$$

$$7,611 \text{ g} - 99 \%$$

$$x \text{ g} - 100 \%$$

$$x = 7,688 \text{ g}$$

7. APÊNDICE II

As figuras deste apêndice se referem às propostas de mecanismos que foram considerados neste trabalho para explicar os resultados experimentais.

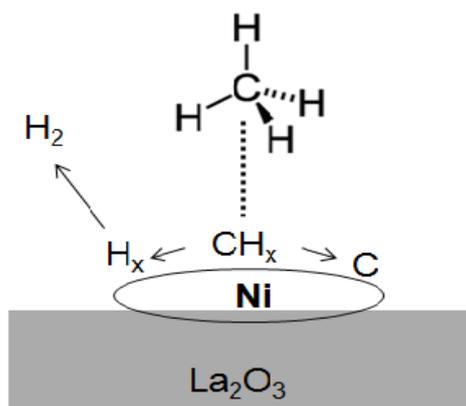


Figura 7.1 – Adsorção e dissociação do metano no sítio metálico de níquel.

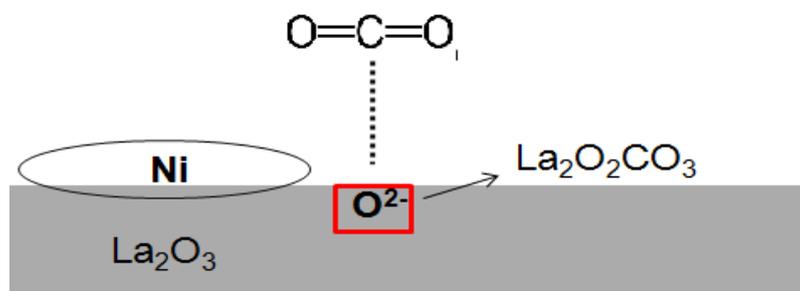


Figura 7.2 – Adsorção do dióxido de carbono no suporte.

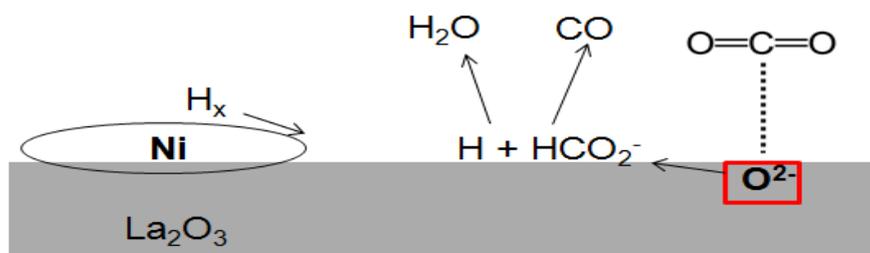


Figura 7.3 – Proposta de mecanismo para explicar a formação de CO, H₂O e atraso na formação de H₂.

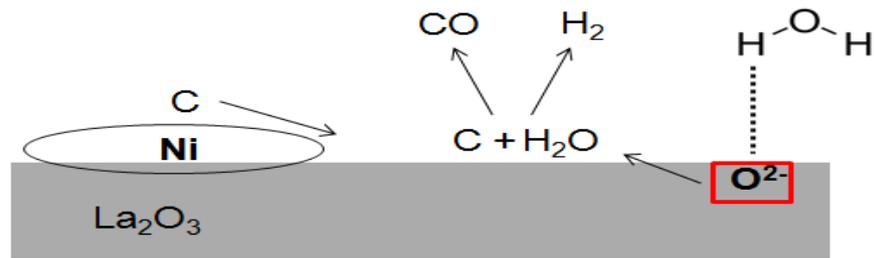


Figura 7.4 – Proposta de mecanismo para geração de gás de síntese através da oxidação das espécies de carbono por vapor de água ou água adsorvida na superfície.

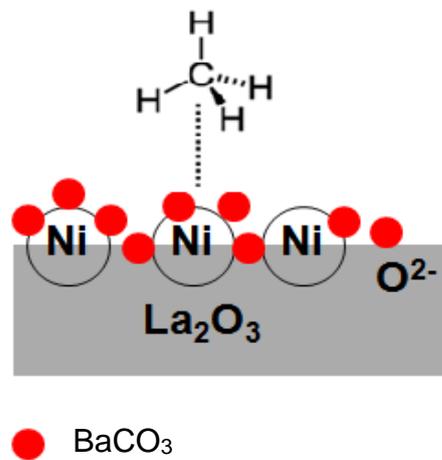


Figura 7.5 – Proposta para cobertura do suporte e dos sítios ativos de níquel pela espécie BaCO_3 .

REFERÊNCIAS

AHMED, S., ISLAM, M. T., KARIM, M. A. Exploitation of renewable energy for sustainable development and overcoming power crisis in Bangladesh. **Renewable Energy**, v. 72, p. 223-225, 2014.

AL-SAYARI, S. A., “Recent development in the partial oxidation of methane to syngas”, **The Open Catalysis Journal**, v. 6, p. 17-28, 2013.

ALSTRUP, I., TAVARES, M. T, M “The kinetics of carbon formation from CH₄ + H₂ on a silica supported nickel catalyst”, **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 147-155, 1992.

AMIN, N. A. S., NIKOO, M. K. “Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation”, **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 678-691, 2011.

ANDOULSI, R., HORCHANI-NAIFER, K., FÉRID, M., “Preparation of lanthanum ferrite powder at low temperature”, **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 126-130, 2012.

ANEEL – Gás Natural, disponível em:
http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf, acessado em 31/05/2016.

ARMOR, J., “The multiple roles for catalysis in the production of H₂”, **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159-176, 1999.

ARYA, S. K., SHARMA, A., “Hydrogen from algal biomass: A review of production process”, **Biotechnology Reports**, v. 15, p. 63-69, 2017.

AU, C. T., LIU, B. S., “Sol-gel generated La₂Ni₂O₄ for CH₄/CO₂ reforming”, **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3-4, p. 165-170, 2003

BELL, A., “The impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis”, **Science**, v. 299, n 5613, p. 1688-1691, 2003.

BHAVANI, A., KIM, W., LEE, J., "Barium substituted lanthanum manganite perovskite for CO₂ reforming of methane", **American Chemical Society Catalysis**, v. 3, p. 1537-1544, 2013.

BITTER, J. H., SESHAN, K., LERCHER, J. A., "On the contribution of X-ray absorption spectroscopy to explore structure and activity relations of Pt/ ZrO₂ catalysts for CO₂/CH₄ reforming", **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 295-305, 2000.

BRADFORD, M. C. J., VANNICE, M. A., "CO₂ reforming of CH₄", **Catalysis Reviews**, v. 41, p. 1-42, 1999.

BRAGA, L. B. et al, "Hydrogen production processes", **Sustainable Hydrogen Production Processes**. Springer, Cham. Suíça, 2017. P. 71

CALVO, E. J., "Synthesis of lanthanum nickelate perovskite nanotubes by using a template-inorganic precursor", **Solid State Communications**, v. 137, p. 212-215, 2006.

CÉSAR, A. S., "Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide", **Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2018-2033, 2017.

CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDIET, J. W., "**Concepts of modern catalysis and kinetics**", Willey-VHC. Alemanha, 2003. P. 56.

DALIN, L., NAKAGAWA, Y., TOMISHIGE, K., "Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals", **Applied Catalysis A: General**, v. 408, p. 1-24, 2011.

DEBECKER, D. P., "Thermal spreading as an alternative for wet impregnation for the wet impregnation method: advantages and downsides in the preparation of MoO₃/SiO₂-Al₂O₃ metathesis catalysts", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 18664-18673, 2010.

Deutschmann, O. et al, "Methane dry reforming at high temperature and elevated pressure: impact of gas-phase reaction", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 11920-11930, 2013.

DJINOVIC, P., CRNIVEC, I. G. O., ERJAVEC, B., PINTAR, A., "Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 259-270, 2012.

DUPREZ, D. et al, "Perovskite as substitute of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality", **Chemical Reviews**, v. 114, p. 10292-10368, 2014.

EDWARDS, J. H., MAITRA, A.M., "The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current potential applications", **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 269-289, 1995.

ELBESHISHY, E. et al, "A critical review on inhibition of dark biohydrogen fermentation", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 656-668, 2017.

EPA – Global Greenhouse Gas Emissions Data, disponível em: <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>, acessado em 29/02/2015.

FALCONER, J. L., ERSOLMAZ, C., "Catalyzed carbon gasification with Ba¹³CO₃", **Fuel**, v. 65, p. 400-406, 1986.

FIERRO, J. L. G., TASCÓN, J. M. D., TEJUCA, G., "Surface properties of LaNiO₃: kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption", **Journal of Catalysis**, v. 93, p. 83-91, 1985.

FIERRO, J. L. G., PEÑA, M. A., "Chemical structures and performance of perovskite structures", **Chemical Reviews**, v. 101, p. 1981-2017, 2001.

FREITAS, A. C. D., GUIRARDELLO, R., "Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂+H₂O and CO₂+O₂ for hydrogen and synthesis gas production", **Journal of CO₂ Utilization**, v. 7, p. 30-38, 2014.

GADALLA, A. M., BOWER, B., "The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane of CO₂", **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 3049-3062, 1988.

GALLEGO, J. et al, "Activation of CO₂ on Ni/La₂O₃: non-isothermal kinetic study on the basis of thermogravimetric studies", **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 119, p. 179-193, 2016.

GALLEGO, G. S. et al, "Dual active-site mechanism for dry methane reforming over Ni/La₂O₃ produced from LaNiO₃ perovskite", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 9272-9278, 2008.

GARDNER, T. H., SPIVEY, J. J., KUGLER, E. L., PAKHARE, D., "CH₄-CO₂ reforming over Ni-substituted barium hexaaluminate catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 129-136, 2013.

GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", **Catalysis Today**, v. 23, p. 3-15, 1995.

GUYEN, V. N., BLUM, L., "Syngas and Synfuels from H₂O and CO₂ Current Status", **ChemieIngenieurTechnik**, v. 87, p. 1-23, 2015.

HAGUIGUI, M., VAFAEIAN, Y., AGHAMOHAMMADHI, S., "Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO₂ reforming of methane", **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 1093-1103, 2013.

HOTZA, D., DINIZ da COSTA, J.C., "Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil", **Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.

HOU, Z. et al. "Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts", **Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555-561, 2006.

HOURIUCHI, T. et al, "Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v. 144, p. 111-120, 1996.

ILLÁN-GÓMEZ, M. J., SAN JOSÉ-ALONSO, D., ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C., "K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane", **Catalysis Today**, v. 176., p. 187-190, 2011.

JAHANGIRI, A., AGHAZABOZORG, H., PAHLAVANZADEH, H., "Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO₂ and O₂", **Hydrogen Energy**, v. 38, p. 10407-10416, 2013.

JAYASEKARA, A. S., MONAGHAN, B. J., LONGBOTTOM, R. J., "Dispersion of lime in coke analogue and its effect on gasification in CO₂", **Fuel**, v. 182, p. 73-79, 2016.

JHA, S. K. et al, "Renewable energy: Present research and future scope of artificial intelligence", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 297-317, 2017.

KALAMARAS, C. M., EFSTATHIOU, A. M., "Hydrogen production technologies: Current state and future developments", **Conference Papers in Energy**, v. 2013, p. 9.

KAWI, et al, "Enhancing performance of Ni/La₂O₃ catalyst by Sr-modification for steam reforming of toluene as model compound of biomass tar", **RSC Advances**, v. 5, p. 17834-17842, 2015.

KHAKJENOORI, M., REZAEI, M., MESHKANI, F., "Dry reforming over CeO₂-promoted Ni/MgO nano-catalyst: Effect of Ni loading and CH₄/CO₂ molar ratio", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 21, p. 717-722, 2015.

KHAN, N., KALAIR, A., ABAS, N., "Review of fossil fuels and future energy technologies", **Futures**, v. 69, p. 31-49, 2015.

KITCHIN, J. R. et al., "Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt (111) by subsurface 3d transition methods", **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 10240-10246, 2004.

KITCHIN, J. R. et al., "Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces", **Physical Review Letters**, v. 93, n. 15, p. 2-4, 2004.

LABHASETWAR, N. et al, "Perovskite-type catalytic materials for environmental applications", **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, 2015.

LEMUS, R. G., DUART, J. M. M., "Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies", **Hydrogen Energy**, v. 35, p. 3929-3936, 2010.

LIMA, S. M., ASSAF, J. M., "Síntese e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão de metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 ", **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 298-303, 2007.

LU, G. Q., WANG, S., "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts state of the art", **Energy & Fuels**, v. 10, p. 896-904, 1996.

LUBITZ, W., TUMAS, W., "Hydrogen: An Overview", **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3900-3903, 2007.

MBODJI et al, "Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation", **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 871-884, 2012.

MIRODATOS, C., SWAAN, H. M., KROLL, V. C. H., MARTIN, G. A., "Deactivation of supported nickel catalyst during the reforming of methane by carbon dioxide", **Catalysis Today**, v. 21, p. 571-578, 1994.

NAIR, M. M., KALIAGUINE, S., "Structured catalyst for dry reforming of methane", **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 4049-4060, 2016.

NAVARRO, R. M., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., "Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossil fuels and biomass", **Chemical Reviews**, v. 107, p. 3952-3991, 2007.

PEREGO, C., PERATELLO, S., "Experimental methods in catalytic kinetics", **Catalysis Today**, v. 52, p. 133-145, 1999.

PÉREZ-FLORINDO, A., CARZOLA-AMORÓS, D. e LINARES-SOLANO, "CO₂-carbon gasification catalyzed by alkaline-earths: comparative study of the metal-carbon interaction and of the specific activity", **Carbon**, v. 31, p. 493-500, 1993.

POULLIKKAS, A., NIKOLAIDIS, P., "A comparative overview of hydrogen production processes", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017.

RISS, T., HAGEN, E., VIEN, P., ULLEBERG, O., "Hydrogen production R&D: Priorities and Gaps", **International Energy Agency**, 2006.

ROSS, J. R. H., VAN KEULEN, A. N. J., HEGARTY, M. E. S., SESHAN, K., "The catalytic conversion of natural gas to useful products", **Catalysis Today**, v. 30, p. 193-199, 1997.

SCHNEPP, Z., DANKS, A. E., HALL, S. R., "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis", **Materials Horizons**, v. 3, p. 91-112, 2016.

SHAMSI, A., "Carbon formation on Ni-MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO₂ and CO", **Applied Catalysis A: General**, v. 277, p. 24-30, 2004.

SIBUDJING, K. et al., "Kinetic and mechanistic aspects of CO₂ reforming of methane over Ni based catalyst", **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 62-78, 2015.

SIRIWARDANE, U. et al, "Comparison of Fe/Co/Cu metal loading in mesoporous γ -alumina prepared by three sol-gel methods", **Applied Catalysis: A General**, 2006

SPIVEY, J., PAKHARE, D., "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metals catalysts", **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7913, 2014.

SUN, Y., et al, "CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ composites", **Fuel**, v. 87, p. 2477-2481, 2008.

TOSHIHIKO, O., THOSIAKI, M., "Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 89-97, 2001.

TSYGANOK, A. I. et al, "Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts", **Catalysis Communications**, v. 4, p. 493-498, 2003.

USMAN, M., WAN DAUD, W. M. A., ABBAS, H. F., "Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A Review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 710-744, 2015.

VALDERRAMA, G., KIENNEMANN, A., GOLDWASSER, M. R., "Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃", **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 142-148, 2008.

VALDERRAMA, G., NAVARRO, C. U., GOLDWASSER, M. R., "CO₂ reforming of CH₄ over Co-La-based perovskite –type catalyst precursors", **Power Sources**, v. 234, p. 31-37, 2013.

WANG, J. A. et al, "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation sol-gel methods", **Catalysis Today**, v. 68, p. 21-30, 2001.

WOOLCOCK, P. J., BROWN, R. C., "A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas", **Biomass & Bioenergy**, v. 52, p. 54-84, 2013.

YAMAZAKI, O., NOZAKI, T., OMATA, K., FUJIMOTO, K., "Reduction of carbon dioxide by methane with Ni-on-MgO-CaO containing", **Chemistry Letters**, v. 21, n. 10, p. 1954-1954, 1992.

YANG, Y et al, "MCM-41 supported nickel-based catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction", **Journal of Catalysis**, v. 266, p. 380-390, 2009.

YOSHINORI, S., HIDETO, S; Murata Manufacturing Co. Ltd. Carbon dioxide reforming catalyst and method for production thereof. União Europeia EP 2 100662 A1. 2009 16 Set.

YU, W., POROSOFF, M. D., CHEN, J. G., "Review of Pt-based bimetallic catalysts: from model surfaces to supported catalysts", **Chemical Reviews**, v. 112, p. 5780-5817, 2012.

ZHANG, Z. L., TSIPOURIARI, A., EFSTATHIOU, A. M., VERYKIOS, X. E., "Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 158, p. 51-63, 1996.

ZHANG, Z., VERYKIOS, X. E., "Mechanistic aspect of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts", **Catalysis Letters**, v. 38, p. 175-179, 1996

ZHAOLANG Z., VERYKIOS, X. E., MACDONALD, S. M., AFFROSSMAN, S., "Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalyst", **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 744-754, 1996.

ZHENG, X. et al, "Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor", **Catalysis Today**, v. 131, p. 278-284, 2008

ZHONG, L. et al, "Advances in direct production of value-added chemicals via syngas conversion", **Science China Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 887-903, 2017