



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos
 $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão
assistida por microondas**

Bráulio Silva Barros

Orientadora: Pra. Dulce Maria de Araújo Melo, UFRN – Natal / Brasil

Co-Orientador: Pr. Alain Kiennemann, ULP – Strasbourg / França

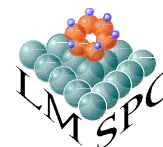
Tese n.º 71/PPGCEM

Abril - 2009
Natal - RN

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas

BRÁULIO SILVA BARROS

Abril de 2009

Natal-RN

BRÁULIO SILVA BARROS

Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora: Pra. Dulce Maria de Araújo Melo, UFRN – Natal / Brasil

Co-Orientador: Pr. Alain Kiennemann, ULP – Strasbourg / França

Abril - 2009

Natal – RN

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Barros, Bráulio Silva.

Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas / Bráulio Silva Barros. – Natal [RN], 2009.

190 f. il. :

Orientador: Prof^a. Dulce Maria de Araújo Melo.

Co-Orientador: Prof. Alain Kiennemann.

Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2009.

1. Autocombustão - Tese. 2. Metano - Tese. 3. Precursores catalíticos - Tese. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Kiennemann, Alain. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 620.1



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS-PPGCEM**

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **Bráulio Silva Barros** defendeu sua tese de Doutorado intitulada “**Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas**”, no dia 29 de abril de 2009, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido APROVADO, com conceito ‘A’ pela banca examinadora, composta dos membros relacionados abaixo.

Natal/RN, 29 de abril de 2009.

Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo
Orientadora e Presidente da Banca

Prof. Dr. Alain Kiennemann
Examinador Externo

Prof. Dr. François Garin
Examinador Externo

Prof. Dr. Eduardo Falabella Aguiar
Examinador Externo

Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo
Examinador Interno

Prof. Dr. Antônio Eduardo Martinelli
Examinador Interno

VISTO

Prof. Dr. Wilson Acchar
Coordenador do PPGCEM

*Dedico esta conquista aos meus pais,
Luiz (in memoriam) e Inês, por tudo que
fizeram por mim durante toda minha
vida e ao meu filho Vinicius.*

AGRADECIMENTOS

Minha gratidão....

*A **Deus**, por ter me dado forças para realizar este trabalho.*

*A minha **família**, por estarem sempre do meu lado em todos os momentos, difíceis ou não.*

*Aos professores **Alain Kiennemann** da Universidade Louis Pasteur e **Dulce Maria de Araújo Melo** da UFRN, minha eterna gratidão, pela orientação, amizade e em especial, por terem acreditado no meu potencial.*

*Ao Professor **François Garin** pelo acolhimento no LMSPC e por ter vindo ao Brasil especialmente para participar da minha defesa de tese.*

*Aos **colegas** do LATMAT/UFRN, especialmente a Luciano, Genaro, Marta Ligia, Ana Cecília, Suely e Francisco Lemos.*

*Aos **colegas** do LMSPC/ULP, especialmente a Mirella, Asia, Emmanuelle, Márcia, Luca, Maud, Carlos (Guerreiro), Bartoscz, Sylwia, Svetlana, Angela pelo companheirismo e sentimento de irmandade que sempre prevaleceu entre nós.*

*A todos os **técnicos** e/ou **laboratoristas** responsáveis pelos equipamentos de análises. Sem a contribuição de vocês, nada seria possível e em especial a Yvan **Zimmermann**, Suzanne **Libs** e Maryse **Bacri**.*

*Ao Colégio Doutoral Europeu de Strasbourg (**CDE**).*

*Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (**PRH-30**) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Ensino Superior (**CAPES**), pelo suporte financeiro que permitiu a realização deste trabalho.*

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

"A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana."

"Nos campos da observação, o acaso favorece apenas as mentes preparadas."

Louis Pasteur

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS.....	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE FIGURAS	VI
1 INTRODUÇÃO	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Gás Natural.....	7
2.1.1 Composição do gás-natural	9
2.1.2 Valorização do gás-natural.....	10
2.1.2.1 Combustão.....	10
2.1.2.2 Gases de síntese.....	11
2.1.2.3 Hidrogênio	11
2.1.2.4 Valorização do gás de síntese	11
2.1.2.4.1 Processos de conversão direta	12
2.1.2.4.2 Processos de conversão indireta	12
2.2 Reforma do metano	13
2.2.1 Reforma a seco do metano	13
2.2.1.1 Mecanismos da reação de reforma a seco do metano	15
2.2.2 Catalisadores empregados na reforma a seco do metano	17
2.2.3 Reforma a vapor do metano	18
2.2.3.1 Mecanismos da reação de reforma a vapor do metano	20
2.2.4 Catalisadores empregados na reforma a vapor do metano	21
2.3 Termodinâmica das reações de reforma.....	22
2.4 Deposição de carbono	23
2.4.1 Papel da estrutura cristalina na deposição de carbono sobre Níquel	25
2.5 Alumina.....	26
2.5.1 Transformações de fase e perda de área superficial da Alumina.....	27
2.5.2 Sítios ácidos superficiais	29
2.6 Perovskitas	30

2.6.1	Perovskitas com estrutura tipo ABO_3	30
2.6.2	Perovskitas com estrutura tetragonal tipo K_2NiF_4	34
2.6.3	Propriedades catalíticas das perovskitas.....	35
2.6.3.1	<i>Mecanismo suprafacial</i>	37
2.6.3.2	<i>Mecanismo intrafacial</i>	37
2.6.3.3	<i>Mobilidade de oxigênio</i>	37
2.7	Métodos de síntese de óxidos.....	38
2.7.1	Síntese via mistura mecânica	38
2.7.2	Síntese via co-precipitação.....	39
2.7.3	Síntese hidrotérmica.....	39
2.7.4	Síntese via método Pechini.....	40
2.7.5	Síntese via método sol-gel.....	41
2.7.6	Síntese via reação de combustão	41
2.7.6.1	<i>Combustíveis</i>	45
2.7.6.2	<i>Reação de combustão assistida por microondas</i>	46
2.7.6.2.1	<i>Princípios e aplicações das microondas</i>	47
2.7.6.2.2	<i>Conversão de energia eletromagnética por relaxação dielétrica</i>	49
2.8	Conclusões	50
3	OBJETIVOS DO TRABALHO	53
3.1	Geral.....	53
3.2	Específicos	53
3.2.1	Preparação dos catalisadores	53
3.2.2	Reação de reforma a seco do metano.....	54
3.2.3	Reação de reforma a vapor do metano.....	54
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	56
4.1	Reagentes utilizados	56
4.2	Preparação dos catalisadores	56
4.2.1	Reação de combustão assistida por microondas.....	56
4.2.2	Sol-gel.....	58
4.2.3	Codificação das amostras preparadas.....	59
4.3	Caracterização dos catalisadores	60
4.3.1	Análise térmica (TG/DTA)	60
4.3.2	Área superficial específica (BET)	60
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX).....	61
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
4.3.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	64
4.3.6	Redução a temperatura programada (TPR)	65

4.3.7	Oxidação a temperatura programada (TPO).....	66
4.3.8	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)	67
4.3.8.1	EDX acoplado ao SEM.....	67
4.3.8.2	EDX acoplado ao TEM	67
4.3.9	Ensaio catalítico	68
4.3.9.1	Reforma do CH ₄ com dióxido de carbono	68
4.3.9.2	Reforma do CH ₄ com vapor de água	71
4.3.9.3	Deteção e quantificação dos produtos formados	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1	Estudos preliminares sobre a síntese de α-Al ₂ O ₃ e LaNiO ₃ pelo método de combustão assistida por microondas.	78
5.1.1	Síntese e caracterização da fase α-Al ₂ O ₃	79
5.1.1.1	Difração de raios-X (DRX).....	79
5.1.1.2	Área superficial específica (BET).....	80
5.1.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
5.1.2	Síntese e caracterização da fase LaNiO ₃	81
5.1.2.1	Modelagem termodinâmica da reação de combustão	82
5.1.2.2	Difração de raios-X (DRX).....	86
5.1.2.3	Análise termogravimétrica (TG).....	90
5.1.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
5.1.3	Conclusões	95
5.2	Caracterização dos catalisadores preparados	96
5.2.1	Caracterização dos catalisadores LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃	96
5.2.1.1	Difração de raios-X.....	96
5.2.1.2	Área Superficial específica (BET)	101
5.2.1.3	Temperatura programada de redução (TPR).....	102
5.2.2	Caracterização dos catalisadores La ₂ NiO ₄ /α-Al ₂ O ₃	110
5.2.2.1	Difração de raios-X.....	110
5.2.2.2	Área Superficial específica (BET)	114
5.2.2.3	Redução a temperatura programada (TPR).....	115
5.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	119
5.2.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	120
5.2.3	Conclusões sobre a caracterização dos sistemas LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ e La ₂ NiO ₄ /α-Al ₂ O ₃	124
5.3	Ensaio catalítico	126
5.3.1	Reatividade catalítica de LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ na reforma a seco do CH ₄	126
5.3.2	Reatividade catalítica de La ₂ NiO ₄ /α-Al ₂ O ₃ na reforma a seco do CH ₄	131
5.3.3	Conclusões sobre a reforma a seco do metano	138
5.3.4	Reatividade catalítica de LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ na reforma a vapor do CH ₄ (H ₂ O/CH ₄ = 3).....	139
5.3.5	Reatividade catalítica de La ₂ NiO ₄ /α-Al ₂ O ₃ na reforma a vapor do CH ₄ (H ₂ O/CH ₄ = 3).....	143

5.3.6	Reatividade catalítica de $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor do CH_4 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$).....	147
5.3.7	Reatividade catalítica de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor do CH_4 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$).....	150
5.3.8	Conclusões sobre a reforma a vapor do metano	154
5.4	Caracterização das amostras após testes catalíticos	155
5.4.1	Caracterização após testes catalíticos de $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	155
5.4.1.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	155
5.4.1.2	<i>Temperatura programada de oxidação (TPO)</i>	158
5.4.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	161
5.4.2	Caracterização após testes catalíticos de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	163
5.4.2.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	163
5.4.3	Conclusões sobre a caracterização após testes catalíticos	171
6	CONCLUSÕES.....	173
	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	176
	REFERÊNCIAS	177

RESUMO

Catalisadores a base de níquel suportado em óxidos não-redutíveis, como alumina, têm sido amplamente empregados nas reações de reforma a vapor ou a seco (CO_2) do metano para obtenção de H_2 ou gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Normalmente, altos níveis de conversão são obtidos por estes catalisadores, entretanto, a desativação por deposição de carbono ainda é um problema a ser solucionado. Diversas abordagens têm sido empregadas no intuito de minimizar este problema, dentre as quais tem se destacado nos últimos anos a utilização de óxidos com estrutura perovskita e/ou estruturas relacionadas. Paralelamente, o uso de metodologias de síntese mais rápidas, fáceis, aplicáveis em escala industrial e que permitam o controle das características microestruturais destes catalisadores, pode em conjunto, prover a solução para este problema. Os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método de autocombustão assistida por microondas usando uréia ou glicina como combustível. Adicionalmente, os mesmos sistemas foram preparados pelos métodos de impregnação úmida de nitratos e sol-gel para efeito de comparação. As amostras preparadas foram testadas nas reformas a seco e a vapor do metano, sendo avaliados os respectivos níveis de conversão, rendimento e/ou seletividade, como também a resistência à deposição de carbono, durante o tempo sob fluxo de reagentes na temperatura de reação. As amostras foram calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), para obtenção das fases desejadas. Os pós-obtidos foram caracterizados antes e após os testes catalíticos por difração de raios-X, medidas de área superficial específica, oxidação e redução à temperatura programada, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. A cristalização da fase LaNiO_3 foi confirmada em todas as amostras de composição $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para as amostras de composição $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a fase La_2NiO_4 foi obtida por autocombustão com glicina sem calcinação posterior. Para todos os outros casos a calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ foi necessária. Os perfis de redução à temperatura programada das amostras preparadas por combustão com glicina apresentaram picos de redução a elevada temperatura ($900\text{ }^\circ\text{C}$), sugerindo a dissolução do alumínio sobre os óxidos redutíveis contendo níquel. O mesmo foi observado em menor proporção para as amostras preparadas por combustão com uréia e sol-gel. Os precursores preparados por autocombustão com glicina apresentaram resultados de conversão em acordo com a termodinâmica de ambas as reações de reforma. Por outro lado, os catalisadores preparados com uréia e por impregnação mostraram altos níveis de conversão em temperaturas mais baixas ($> 90\%$ a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$), indicando a ocorrência da reação de quebra do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). Por sua vez, as análises realizadas por oxidação a temperatura programada e microscopia eletrônica de transmissão, confirmaram a formação de depósitos carbonáceos em significativa quantidade e na forma de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Depósitos de carbono não foram detectados nas amostras preparadas com glicina. Análises de DRX dos catalisadores testados sugerem que a redução parcial e não total dos óxidos La-Ni é responsável pelo bom desempenho e resistência à deposição de carbono. A redução parcial, neste caso relacionada a metodologia de preparação, promove o controle do tamanho e uma melhor dispersão das partículas de níquel metálico, além de permitir uma interação mais forte entre a espécie ativa e a superfície do suporte que contém átomos de níquel.

Palavras chaves: autocombustão, microondas, reforma a vapor, reforma a seco, $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

ABSTRACT

Nickel catalysts supported on non-reducible oxides, like alumina, have been used in steam or dry (CO_2) reforming of methane to obtain hydrogen or Syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Usually, high conversion levels are obtained by these catalysts, however, the deactivation by carbon deposition is still a problem to be solved. Several approaches have been used to minimize this problem, outstanding in the last years the use of oxides with perovskite-type structures and/or related structures. In parallel, the use of synthesis methodologies, faster, easy, applicable in industrial scale and that allow the control of the catalysts microstructure, can provide the solution for this problem. The catalytic precursors $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were prepared by microwaves-assisted self-combustion using urea or glycine as fuel. Additionally, the same systems were prepared using nitrates impregnation and Sol-gel. The prepared samples were tested in steam and dry reforming of methane, being appraised the respective conversion levels, yield and/or selectivity, as well as the resistance to the carbon deposition, during the time under flow of reagents in the temperature reaction. The samples were calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), to obtain of the desired phases. Obtained powders were characterized before and after catalytic tests by X-ray diffraction, measures of specific superficial area, temperature-programmed oxidation and reduction, transmission and scanning electronic microscopy. The phase crystallization of LaNiO_3 was confirmed in all samples with composition $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$. For $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples, the phase La_2NiO_4 was obtained by self-combustion with glycine without calcination, in the other cases the samples were calcined at $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Temperature-programmed profiles of the prepared samples by combustion with glycine showed high temperature reduction ($900\text{ }^\circ\text{C}$) suggesting the dissolution of aluminum over reducible oxides containing nickel. The same behavior was observed to the prepared samples by self-combustion with urea and Sol-gel, in smaller proportion. The catalytic precursors prepared by self-combustion with glycine presented conversion results in agreement with the thermodynamic data for both reforming reactions. In the other side, the prepared catalysts with urea and by impregnation showed high conversion levels in lower temperatures ($> 90\%$ at $600\text{ }^\circ\text{C}$), indicating the occurrence of the reaction of methane cracking ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). The accomplished analyses by Temperature-programmed oxidation profiles and transmission electronic microscopy confirmed in these catalysts the formation of carbon deposits in significant amount in the form of multiple walls carbon nanotubos. Deposits of carbon were not detected in the prepared samples with glycine. X-ray diffraction of the tested catalysts suggests that the partial of the oxides La-Ni is responsible for the good aging and resistance to the carbon deposition. The partial reduction promotes the control of the size and a better dispersion of the metallic nickel particles, besides allowing a stronger interaction among the species it activates and the surface of the support containing nickel atoms.

Key-words: self-combustion, microwaves, steam reforming, dry reforming, $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
ANP	Agência Nacional do Petróleo
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural
GTL	Gas-to-Liquids
FT	Fischer-Tropsch
ΔG	Entalpia livre
t	Fator de tolerância para a estrutura perovskita
ITSOFC	Células combustíveis trabalhando em temperaturas intermediárias.
SOFC	Células combustíveis
TPR	Temperatura programada de redução
TPO	Temperatura programada de oxidação
DRX	Difração de raios-X (em inglês XRD)
\varnothing_e	Coefficiente estequiométrico
ε^*	Permissividade complexa
ε''	Fator de perda dielétrica
ε_0	Permissividade no espaço
ε_r''	Fator de perdas dielétricas relativas
ω	Frequência angular
σ	Condutividade dielétrica
P	Potência absorvida
D_p	Penetração ou Distância de Atenuação
BET	Método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
MEV	Microscopia eletrônica de varredura (em inglês SEM)
MET	Microscopia eletrônica de transmissão (em inglês TEM)
EDX	Análise de Energia dispersiva de raio – X
TCD	Detector de condutividade térmica
T_o	Temperatura de ignição
T_c	Temperatura máxima de chama em condições não adiabáticas

T_f	Temperatura adiabática da chama de combustão
ΔH_r	Entalpia dos reagentes
ΔH_p	ΔH_p a entalpia do produto
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante
D	Tamanho de cristalito
β	Largura integrada a meia altura
FWHM	Full Width at Half Maximum
λ	Comprimento de onda (raios-X)
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
TCD	Thermal Conductive Detector
RWGS	Reverse Water Gas Shift
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LATMAT	Laboratório de Análises Térmicas e Materiais / UFRN - Brasil
LMSPC	Laboratoire des Matériaux Surface et Procédés pour la Catalyse / ULP - França

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Composições típicas para o gás natural proveniente do campo de Marlin na Bacia de Campos – RJ ⁽¹⁾ , campo de Merluza na Bacia de Santos – SP ⁽²⁾ e na saída de UPGN em Candeias – BA ⁽³⁾	10
Tabela 2. 2 – Compostos inorgânicos usados como combustíveis e algumas de suas propriedades [116].....	45
Tabela 4. 1 – Materiais utilizados na preparação das amostras.	56
Tabela 4. 2 – Codificação das amostras preparadas e usadas no trabalho.	59
Tabela 4. 3 – Condições de operação dos cromatógrafos usados nos testes de reforma a seco.	69
Tabela 4. 4 – Condições de operação dos cromatógrafos usados nos testes de reforma a vapor.	73
Tabela 4. 5 – Fatores de resposta molares e tempos de retenção dos gases analisados pelos quatro cromatógrafos usados.....	75
Tabela 5. 1 – Dados termodinâmicos relevantes.....	83
Tabela 5. 2 – Equações descritivas das possíveis reações químicas envolvidas na reação de combustão.....	84
Tabela 5. 3 – Efeito do tipo de combustível na entalpia de formação dos produtos, temperatura adiabática de chama e numero de moles de gases gerados.	85
Tabela 5. 4 – Tipo de combustível, tratamento térmico, tamanho de cristalito e cristalinidade das amostras estudadas.....	89
Tabela 5. 5 – Área superficial especifica para amostras, como preparadas e calcinadas a 800 °C por 4 e 8 h.....	101
Tabela 5. 6 – Consumo de H ₂ por pico e total, calculado com base na deconvolução dos perfis de redução a temperatura programada, usando uma função gaussiana.....	108
Tabela 5. 7 – Área superficial especifica das amostras preparadas.....	115
Tabela 5. 8 – Consumo de H ₂ por pico e total, calculado com base na deconvolução dos perfis de redução a temperatura programada, usando uma função gaussiana.....	118
Tabela 5. 9 – Composição elementar das amostras medida por EDX.	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Reservas provadas de gás natural, segundo regiões geográficas, em 31/12/2006 (trilhões m ³) [8].	8
Figura 2. 2 – Produção de gás natural, segundo regiões geográficas e não incluindo queima, perda ou re-injeção (bilhões m ³) [8].	9
Figura 2. 3 – Energias livres em função da temperatura para as reações mais significativas que ocorrem durante os processos de reforma do metano [45]. As curvas indicadas com símbolos abertos são relativas às reações de formação de carbono.	22
Figura 2. 4 – Relação entre a temperatura e a transformação de fase e área superficial específica da alumina [55].	28
Figura 2. 5 – Estrutura ideal de uma perovsqita ABX ₃ : (a) cátion A; (b) cátion B no centro da cela unitária [75].	31
Figura 2. 6 – Distorções (a) ortorrômbica e (b) romboédrica da estrutura perovsqita [77]. ..	33
Figura 2. 7 – Estrutura tetragonal tipo K ₂ NiF ₄ , (a) camada tipo sal de NaCl e (b) camada tipo perovsqita [79].	34
Figura 2. 8 – Padrão de aquecimento em (a) forno convencional e (b) microondas.	48
Figura 2. 9 – Interação das microondas com materiais [123].	49
Figura 4. 1 – Procedimento de preparação das amostras via reação de combustão assistida por microondas.	57
Figura 4. 2 – Distinção entre picos cristalinos e fase amorfa em um difratograma de raios-X.	63
Figura 4. 3 – Esquema de montagem do aparato experimental (TPR).	66
Figura 4. 4 – Esquema de montagem do aparato para testes de reforma do CH ₄ com CO ₂	68
Figura 4. 5 – Programa de temperatura para os testes de reforma do CH ₄ com CO ₂	70
Figura 4. 6 – Esquema de montagem do aparato para testes de reforma do CH ₄ com vapor de H ₂ O.	72
Figura 4. 7 – Programa de temperatura para os testes de reforma do CH ₄ com vapor.	74
Figura 4. 8 – Cromatogramas gerados pelo programa Winlab a partir dos dados obtidos pelos cromatógrafos (a) DELSI 1 e (b) DELSI 2 (ver Tabela 4.5).	76
Figura 5. 1 – Difratograma de raios-X para α -Al ₂ O ₃ preparada pelo método de combustão assistida por microondas.	80
Figura 5. 2 – Micrografias obtidas por MEV da α -Al ₂ O ₃ preparada pelo método de combustão assistida por microondas usando uréia como combustível, (a) aumento de 10000x e (b) aumento de 40000x.	81
Figura 5. 3 – Difratograma de raios-X para LaNiO ₃ preparado pelo método de combustão assistida por microondas usando diferentes combustíveis.	86
Figura 5. 4 – Difratograma de raios-X para LaNiO ₃ preparado pelo método de combustão assistida por microondas usando diferentes combustíveis, após calcinação a 800°C por 4h.	88

Figura 5. 5 – Curvas de TG das amostras como preparadas pelo método de combustão assistida por microondas usando diferentes combustíveis.	90
Figura 5. 6 – Micrografias obtidas por MEV das amostras como preparadas pelo método de combustão assistida por microondas usando como combustível (a, b) ácido cítrico, (c, d) uréia e (e, f) glicina. As micrografias dispostas à esquerda apresentam aumento de 10000x e a direita de 40000x.	93
Figura 5. 7 – Distribuição de tamanho de partículas das amostras preparadas com diferentes combustíveis, determinada a partir das micrografias obtidas por MEV.	94
Figura 5. 8 – Difratoograma de raios-X das amostras LN-G e LN-U, como preparadas pelo método de autocombustão.	97
Figura 5. 9 – Difratoograma de raios-X das amostras (—) LN-G, (—) LN-U e (—) LN-I, calcinadas a 800 °C por 4h e 8h.	99
Figura 5. 10 – Difratoograma de raios-X das amostras (—) LN-G, (—) LN-U e (—) LN-I, calcinadas a 800 °C por 4h, após redução a 700 °C por 1h ($H_2 = 5 \text{ ml.min}^{-1}$, $Ar = 40 \text{ ml.min}^{-1}$).	100
Figura 5. 11 – Perfis de redução a temperatura programada da amostra preparada por combustão com glicina (LN-G), como preparada e calcinada a 800 °C por 4 e 8h.	104
Figura 5. 12 – Perfis de redução a temperatura programada da amostra preparada por combustão com uréia (LN-U), calcinada a 800 °C por 4 e 8h.	106
Figura 5. 13 – Perfis de redução a temperatura programada da amostra preparada por impregnação com nitratos (LN-I), calcinada a 800 °C por 4 e 8h.	107
Figura 5. 14 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra LN-G calcinada a 800 °C por 4 h em escala de (a) 100 nm e (b) 20 nm.	109
Figura 5. 15 – Difratoograma de raios-X das amostras L2N-G e L2N-U, como preparadas pelo método de autocombustão.	111
Figura 5. 16 – Difratoogramas de raios-X das amostras (a) L2N-SG, (b) L2N-G, (c) L2N-I e (d) L2N-U, calcinadas a 1000 °C por 4 h.	112
Figura 5. 17 – Difratoogramas de raios-X da amostra L2N-G calcinada a 1000 °C por 4 h (a) logo após calcinação, (b) após redução em atmosfera de H_2 até 600 °C e (c) após redução em atmosfera de H_2 até 900 °C.	113
Figura 5. 18 – Difratoogramas de raios-X da amostra L2N-U calcinada a 1000 °C por 4 h (a) logo após calcinação, (b) após redução em atmosfera de H_2 até 600 °C e (c) após redução em atmosfera de H_2 até 900 °C.	114
Figura 5. 19 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras (a) L2N-SG, (b) L2N-I, (c) L2N-U, (d) L2N-G calcinadas a 1000 °C por 4 h e (e) L2N-G como preparada.	116
Figura 5. 20 – Micrografias obtidas por MEV da amostras L2N-G com aumento de (a) 3600 x, (b) 40000x da área selecionada na Figura 5.20a, (c) 3500x e (d) 20000x da área selecionada na Figura 5.20c.	120
Figura 5. 21 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra L2N-G (a) como preparada e (b) calcinada a 1000 °C por 4 h.	121
Figura 5. 22 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras (a) L2N-G, (b) L2N-U, (c) L2N-I e (d) L2N-SG, calcinadas a 1000 °C por 4 h.	123

Figura 5. 23 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador LN-G calcinado a 800 °C por 8h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	127
Figura 5. 24 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador LN-U calcinado a 800 °C por 8h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	128
Figura 5. 25 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador LN-I calcinado a 800 °C por 8h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	129
Figura 5. 26 – Conversão de (—) CH ₄ e razão (---) CO ₂ convertido/CH ₄ convertido, em função do tempo sob fluxo constante de CH ₄ , CO ₂ e Ar a 700 °C. GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	130
Figura 5. 27 – Conversão de (—) CO ₂ e razão molar (---) H ₂ /CO, em função do tempo sob fluxo constante de CH ₄ , CO ₂ e Ar a 700 °C. GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	130
Figura 5. 28 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador L2N-G como-preparado. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	132
Figura 5. 29 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador L2N-G calcinado a 1000 °C por 4 h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	132
Figura 5. 30 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador L2N-U calcinado a 1000 °C por 4 h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	133
Figura 5. 31 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador L2N-I calcinado a 1000 °C por 4 h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	134
Figura 5. 32 – Conversão de CH ₄ , CO ₂ e razão molar H ₂ /CO no catalisador L2N-SG calcinado a 1000 °C por 4 h. Durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.....	135
Figura 5. 33 – Conversão de (—) CH ₄ e razão (---) CO ₂ convertido/CH ₄ convertido, em função do tempo sob fluxo constante de CH ₄ , CO ₂ e Ar a 700 °C. GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	136
Figura 5. 34 – Conversão de (—) CO ₂ e razão molar (---) H ₂ /CO, em função do tempo sob fluxo constante de CH ₄ , CO ₂ e Ar a 700 °C. GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	137
Figura 5. 35 – Conversão de CH ₄ e rendimento de CO para as amostras LN-G (linha preta), LN-U (linha vermelha) e LN-I (linha azul) calcinadas a 800 °C por 8 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 3 e GHSV = 1,8 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	140
Figura 5. 36 – Seletividade em CO e CO ₂ e razão H ₂ /CO para a amostra LN-G durante ciclo (—) ascendente e (---) descendente de variação da temperatura de reação.	141
Figura 5. 37 – Seletividade em CO e CO ₂ e razão H ₂ /CO para a amostra LN-U durante ciclo (—) ascendente e (---) descendente de variação da temperatura de reação.	141
Figura 5. 38 – Seletividade em CO e CO ₂ e razão H ₂ /CO para a amostra LN-I durante ciclo (—) ascendente e (---) descendente de variação da temperatura de reação.	142
Figura 5. 39 – Conversão de CH ₄ em função da temperatura de reação. (—) aumento de temperatura e (---) diminuição de temperatura. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 3 e GHSV = 1,8 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	144
Figura 5. 40 – Seletividade CO ₂ em função da temperatura de reação, durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.	145

Figura 5. 41 – Seletividade CO em função da temperatura de reação, durante (—) aumento e (---) diminuição da temperatura de reação.	146
Figura 5. 42 – Conversão de CH ₄ razão H ₂ /CO para as amostras LN-G (linha preta), LN-U (linha vermelha) e LN-I (linha azul) calcinadas a 800 °C por 8 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	148
Figura 5. 43 – Seletividade em CO para as amostras calcinadas a 800 °C por 8 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	149
Figura 5. 44 – Seletividade em CO ₂ para as amostras calcinadas a 800 °C por 8 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	149
Figura 5. 45 – Conversão de CH ₄ razão H ₂ /CO para as amostras L2N-G (linha preta), L2N-U (linha vermelha) e L2N-I (linha azul) calcinadas a 1000 °C por 4 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	151
Figura 5. 46 – Seletividade em CO ₂ para as amostras calcinadas a 1000 °C por 4 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	152
Figura 5. 47 – Seletividade em CO ₂ para as amostras calcinadas a 1000 °C por 4 h, durante (—) aumento e (---) diminuição de temperatura de reação. Fluxo constante de H ₂ O, CH ₄ e Ar com H ₂ O/CH ₄ = 1 e GHSV = 1,5 x 10 ⁴ ml.g ⁻¹ .h ⁻¹	153
Figura 5. 48 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ testados na reforma a seco durante aproximadamente 60 horas.	155
Figura 5. 49 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ testados na reforma a vapor com razão H ₂ O/CH ₄ igual a 3 durante aproximadamente 12 h.	157
Figura 5. 50 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores LaNiO ₃ /α-Al ₂ O ₃ testados na reforma a vapor com razão H ₂ O/CH ₄ igual a 1 durante aproximadamente 12 h.	157
Figura 5. 51 – Perfis de TPO, após aproximadamente 60 h de reforma a seco em razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1.	158
Figura 5. 52 – Perfis de TPO, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 3.	159
Figura 5. 53 – Perfis de TPO, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 1.	159
Figura 5. 54 – Taxa de formação de carbono calculada a partir dos perfis de TPO das amostras, após aproximadamente 60 h de reforma a seco em razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1 e após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razões H ₂ O/CH ₄ iguais a 3 e 1.	160
Figura 5. 55 – Microscopia eletrônica de transmissão da amostra LN-U testada na reforma a seco durante aproximadamente 60 h.	162
Figura 5. 56 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores (a) L2N-G como preparado e (b) L2N-G, (c) L2N-U, (d) L2N-I e (e) L2N-SG calcinados a 1000 °C por 4h, após aproximadamente 12 h de reforma a seco em razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1.	163

Figura 5. 57 – Difratoogramas de raios-X dos catalisadores (a) L2N-G como preparado e (b) L2N-G, (c) L2N-U, (d) L2N-I e (e) L2N-SG calcinados a 1000 °C por 4h, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 3.....	164
Figura 5. 58 – Difratoogramas de raios-X dos catalisadores calcinados a 1000 °C por 4h, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 1.....	165
Figura 5. 59 – Perfis de TPO, após aproximadamente 60 h de reforma a seco em razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1.	166
Figura 5. 60 – Perfis de TPO, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 3.	167
Figura 5. 61 – Perfis de TPO, após aproximadamente 12 h de reforma a vapor em razão H ₂ O/CH ₄ igual a 1.	168
Figura 5. 62 – Taxa de formação de carbono calculada a partir dos perfis de TPO das amostras, após aproximadamente 60 h de reforma a seco em razão CO ₂ /CH ₄ igual a 1 e após aproximadamente 60 h de reforma a vapor em razões H ₂ O/CH ₄ iguais a 3 e 1.....	169
Figura 5. 63 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras (a) L2N-G e (b) L2N-I calcinadas a 1000 °C por 4 h, testadas na reforma a seco durante aproximadamente 60 h....	170

Capítulo I
Introdução

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos esforços consideráveis têm sido feitos no sentido de desenvolver processos que permitam trocar as fontes tradicionais de energia por outras menos poluentes. Atualmente é grande o interesse pela geração de energia através de fontes alternativas e renováveis; entretanto, devido ao alto custo das tecnologias relacionadas, sua aplicação pratica ainda é tímida nos dias atuais. Sendo assim têm-se procurado valorizar as fontes convencionais, através de novos processos que permitam seu melhor aproveitamento, reduzindo assim os impactos ambientais.

Devido ao significativo aumento na demanda por energia e por derivados químicos que podem ser obtidos a partir de gás de síntese, é provável que o gás natural venha a ser, a médio prazo, a fonte fóssil mais requisitada no mundo. Dentre outras vantagens, o uso do gás natural como combustível proporciona pequeno impacto ambiental em relação aos outros combustíveis fósseis; o que, nos dias atuais, o torna atraente para uso como fonte energética direta ou como matéria prima para inúmeros produtos, tais como diversos tipos de combustíveis, lubrificantes, metanol e polímeros. A queima direta em turbinas para geração de energia elétrica ou em fornos industriais de grande capacidade ainda são as principais formas de uso do gás natural em escala industrial; entretanto, proporcionam baixo rendimento energético. O H_2 ou gás de síntese ($H_2 + CO$) para aplicação em células a combustível se apresenta como alternativa mais viável em termos de rendimento energético. Adicionalmente, o gás de síntese pode ser usado para a obtenção de outros produtos pelas rotas de produção de dimetil éter (DME), de metanol de baixa pressão (LPM) e de Fischer-Tropsch [1].

A obtenção de hidrogênio ou gás de síntese a partir do gás natural pode ser feita por diversos métodos destacando-se os processos de reforma a vapor e a seco. O primeiro, mais desenvolvido industrialmente é mais indicado para a obtenção de H_2 , por produzir gases com alta razão H_2/CO , enquanto que o segundo usa dióxido de carbono (CO_2) e fornece razões H_2/CO próximas a 1. Estudos realizados têm mostrado que catalisadores contendo metais nobres (Rh, Pt, Ru, Pd), Co ou Ni, suportados sobre óxidos irredutíveis como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , entre outros, são os que fornecem maior nível de conversão e, em geral, elevada seletividade para CO e H_2 . Dentre estes catalisadores, os metais nobres mostram melhor desempenho quando comparados ao níquel, pois este último pode desativar-se devido à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres torna atrativo o contínuo desenvolvimento de catalisadores de níquel para utilização industrial. Desta forma,

um dos maiores desafios consiste em manter estes catalisadores bastante ativos e estáveis nas condições de reação, além de mais resistentes à deposição de carbono.

Sabe-se que os processos de reforma são na verdade compostos por diversas etapas que ocorrem tanto sobre a espécie ativa quanto sobre o suporte. A quebra de hidrocarbonetos como o CH₄, principal componente do gás natural, ocorre sobre a espécie ativa liberando hidrogênio e carbono. Este carbono, auxiliado pelo oxigênio da rede cristalina do suporte, deve interagir com os outros reagentes para gerar óxido ou dióxido de carbono e desta forma não permanecer depositado na superfície do catalisador. A facilidade com que o carbono gerado durante a reação de craqueamento é liberado na forma de CO ou CO₂ depende do tamanho das partículas da espécie ativa. Pequenos tamanhos de partícula facilitam a interação do carbono gerado com o oxigênio do suporte e/ou outros reagentes. Por outro lado, partículas de maior tamanho dificultam esta interação e propiciam a deposição de carbono na forma não estruturada (carbono amorfo) ou estruturada (grafite e/ou nanotubos de carbono). O excesso de carbono desprende a partícula metálica do suporte, impossibilitando que as demais etapas do processo de reforma ocorram. Paralelamente, a dispersão destas partículas também é um fator determinante para a resistência a deposição de carbono, pois nas condições de reação a temperaturas relativamente elevadas, algo entre 700 e 800 °C, as partículas que não se encontram bem dispersas tendem a formar aglomerados, facilitando a deposição de carbono.

Tem sido publicado que além de partículas metálicas altamente dispersas [2], a adição de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de lantanídeos [3] pode contribuir para reduzir a formação de carbono, aumentando a estabilidade catalítica. Partindo desta hipótese, o uso de óxidos La-Ni com estrutura perovskita ou estruturas relacionadas, poderia inibir o fenômeno de sinterização e a produção de depósitos carbonáceos durante as reações de reforma a seco ou a vapor. A redução parcial destes óxidos pode promover uma ótima dispersão da espécie ativa sobre um suporte de α -Al₂O₃, ao mesmo tempo em que a manutenção de parte da estrutura cristalina pode fornecer uma superfície com átomos de níquel, permitindo uma melhor e mais forte interação com as partículas metálicas de níquel. Adicionalmente, o lantânio segregado durante a redução atua prevenindo ou limitando a sinterização, seja na forma de óxido de lantânio ou reagindo parcialmente com o suporte para formar um óxido misto de fórmula LaAlO₃.

Diversos métodos de síntese têm sido propostos para a preparação de óxidos mistos como as perovskitas e estruturas relacionadas, dentre outros, visando à obtenção de materiais com alta homogeneidade química, pequeno tamanho de partícula e alta pureza. Métodos como sol-gel [4], Pechini [5], co-precipitação [6] e combustão ou autocombustão [7], têm sido

amplamente citados pela literatura. A autocombustão destaca-se como uma técnica promissora para a preparação destes óxidos por permitir a obtenção de materiais com todas as características desejadas e ainda ser um método extremamente fácil e rápido, podendo ser aplicado em escala industrial. A autocombustão assistida por microondas vem sendo empregada com grande sucesso na preparação de materiais com propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Entre as suas vantagens com relação a outros métodos, destacam-se a facilidade, rapidez, baixo custo e homogeneidade química dos produtos obtidos.

De outra parte, a deposição de estruturas definidas sobre suportes catalíticos é usualmente feita através da impregnação de sais metálicos, normalmente nitratos. Este método também é conhecido como impregnação úmida e apesar de ser extremamente simples, não proporciona, em geral, uma boa interação entre a estrutura depositada e o suporte, além de não permitir um bom controle do tamanho de partícula.

Neste trabalho, os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram preparados pelo método de autocombustão assistida por microondas, usando dois diferentes tipos de combustível, uréia e glicina. Adicionalmente, foram preparadas amostras com mesma composição, pelos métodos de impregnação úmida e sol-gel, visando a uma comparação do desempenho dos catalisadores obtidos por diferentes métodos. O uso de microondas promove um aquecimento mais homogêneo da solução precursora da síntese (sais metálicos + combustível), fazendo com que a ignição da reação ocorra uniformemente ao mesmo tempo para toda a solução. Isto implica maior homogeneidade e maior pureza, além de menor gasto de energia e tempo para a preparação de pós com características nanométricas. O uso das microondas como fonte de calor necessária para propiciar a auto-ignição, se torna imprescindível quando a solução precursora deve estar adsorvida ou depositada sobre a superfície de suportes com propriedades refratárias; como é o caso da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de alta área superficial, também preparada pelo método de combustão. Neste caso, o aquecimento obtido em placas de aquecimento ou em fornos tipo mufla é ineficaz promovendo gradientes de temperatura e a ignição parcial do precursor da reação. Por outro lado, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é transparente às microondas e por isto não interfere no aquecimento homogêneo do precursor da reação de combustão, permitindo assim que a ignição ocorra de forma homogênea.

Assim, o objetivo deste trabalho é a obtenção de catalisadores contendo níquel como espécie ativa, para a reforma a seco ou a vapor do metano, a partir de uma metodologia simples, rápida e aplicável em escala industrial. Dentro desta proposta, os materiais preparados foram caracterizados antes e após os testes catalíticos, por diversas técnicas de análise de materiais, visando à compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações de

reforma e também responsáveis pela deposição de carbono sobre os catalisadores. Adicionalmente, a relação entre a metodologia de síntese empregada e a obtenção das fases desejadas com respectivas respostas catalíticas, foi estudada.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)