

Artigo

Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano

Santos, H.; Silva, L. P. C.; Passos, F. B.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (4), 1441-1468. Data de publicação na Web: 29 de março de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion

Abstract: The name perovskite is related to ceramic compounds that contain metallic and non-metallic elements, well-defined crystal structure and its most abundant molecular formula is ABO_3 , where usually A refers to an alkali metal, alkaline earth metal or a lanthanide and B to a transition metal. These solids can exhibit interesting properties such as high catalytic activity, superconductivity, ferromagnetism, appreciable thermal stability and conductivity. The intrinsic characteristics of each perovskite are dependent on their elements, as well on the method used for its preparation. One of the most attractive reasons for the use of perovskites as catalysts is that under appropriate reductive conditions the perovskite's metal particles are highly dispersed in the oxide matrix (AO_x), solving usual catalytic drawbacks such as sintering of metal particles and carbon deposition. This ability and high thermal stability makes the perovskites promising catalysts for reforming and oxidation of methane, as described in the presented literature. Therefore, they are attractive alternatives to classic catalysts traditionally used in these respective reactions such as supported nickel and noble metals.

Keywords: Perovskite; Catalysis; Automobile Emissions; Methane reforming; Catalytic oxidation.

Resumo

O termo perovskita se refere a materiais cerâmicos compostos por elementos metálicos e não-metálicos, com estrutura cristalina bem definida e cuja fórmula molecular mais abundante é ABO_3 , onde usualmente A se refere a um metal alcalino, a um metal alcalino-terroso ou a um lantanídeo e B a um metal de transição. Esses sólidos podem exibir propriedades interessantes como alta atividade catalítica, supercondutividade, ferromagnetismo, condutividade térmica, além de apreciável estabilidade térmica. As características inerentes a cada perovskita são dependentes dos seus elementos constituintes assim como do método empregado para o seu preparo. Uma das propriedades mais atrativas das perovskitas para o seu uso como catalisador é de que em condições redutivas apropriadas partículas do metal provenientes da perovskita se encontram altamente dispersos na matriz (AO_x) do óxido, diminuindo entraves catalíticos usuais como a sinterização e deposição de coque. Esta habilidade e alta estabilidade térmica tornam as perovskitas catalisadores promissores para serem aplicados a reações de reforma e oxidação do metano, como indicado pela literatura apresentada. São assim alternativas atraentes a catalisadores clássicos de níquel e metais nobres empregados tradicionalmente nestas respectivas reações.

Palavras-chave: Perovskita; Catálise; Emissões automotivas; Reforma do metano; Oxidação catalítica.

* Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Laboratório de Reatores Cinética e Catálise, Campus Praia Vermelha, Rua Passos da Pátria, 156, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

✉ fbpassos@vm.uff.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150079](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150079)

Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano

Heloá Santos, Ludmila de Paula C. Silva, Fábio B. Passos*

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Laboratório de Reatores Cinética e Catálise, Campus Praia Vermelha, Rua Passos da Pátria, 156, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

* fbpassos@vm.uff.br

Recebido em 16 de janeiro de 2015. Aceito para publicação em 26 de março de 2015

1. Introdução
2. Óxidos mistos do tipo perovskita
 - 2.1. Estrutura Cúbica
 - 2.1. Estrutura Romboédrica
 - 2.3. Estrutura Ortorrômbica
3. Métodos de preparo das perovskitas
4. Aplicações na catálise heterogênea
5. Reações para obtenção de gás de síntese a partir do metano
 - 5.1. Reforma a vapor
 - 5.2. Reforma seca
 - 5.3. Reforma autotérmica
 - 5.4. Oxidação parcial
6. Conclusões

1. Introdução

Dentre os mais diversos materiais potencialmente disponíveis para a atividade catalítica, os óxidos do tipo perovskita cuja fórmula geral é ABO_3 (em que A é um metal alcalino, alcalino-terroso ou lantanídeo; e B é um metal de transição) atraem interesses consideráveis.¹⁻⁴

Nas últimas décadas, os óxidos mistos do tipo perovskita foram amplamente estudados

por suas propriedades intrínsecas, eletroquímicas, de supercondutividade e catalíticas.⁵⁻⁸ Além disso, proporcionam uma vasta variabilidade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas.

A estrutura de rede ideal é a cúbica e Goldschmidt⁹ apresenta um fator de tolerância para indicar a estabilidade na construção da rede, atribuindo o valor 1 a idealidade.

A atividade não depende apenas da composição, mas também do método e da

temperatura de calcinação o que pode influenciar tanto na morfologia da superfície, quanto na presença de defeitos.¹⁰ Essa atividade em reações diferentes pode ainda ser melhorada através de substituições catiônicas que podem proporcionar distorções na estrutura da perovskita e uma grande estabilidade a altas temperaturas.^{11,12}

A produção de hidrogênio recebe cada vez mais atenção sob os poluentes de exaustão devido a sua aplicação como combustível para células a combustível, que são alternativas viáveis para a geração de energia limpa caracterizada pela maior eficiência, melhores benefícios ambientais e operacionais.^{13,14} A demanda de hidrogênio vem aumentando aproximadamente de 10-15% a cada ano e diferentes tecnologias são elaboradas para a sua produção.¹³⁻¹⁷

O gás de síntese, composto principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono, é uma matéria prima importante na obtenção de um grande número de produtos químicos. Consiste no produto intermediário da produção de hidrogênio através da reforma de hidrocarbonetos. Pode ser obtido por reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica, tanto do metano, quanto de outros hidrocarbonetos.¹⁵⁻¹⁸

A produção de H₂ atual é baseada principalmente na reforma a vapor do metano. No entanto, a oxidação parcial catalítica também foi investigada, devido às vantagens como alta eficiência energética e adequada razão H₂/CO.¹⁹ Essa fração de gás pode ser aumentada por transferência rápida de calor, temperaturas elevadas e na presença de um agente oxidante.

Tendo em vista a importância da produção do gás de síntese a partir do metano e as propriedades interessantes apresentadas pelos óxidos mistos do tipo perovskitas, buscou-se verificar na literatura disponível a viabilidade e as vantagens de empregar estes materiais como catalisadores nas principais reações envolvidas nesse processo, como a reforma a vapor, seca, autotérmica e a oxidação parcial. Também foi

realizado um levantamento dos métodos de obtenção dos óxidos do tipo perovskita, assim como de outras aplicabilidades na catálise heterogênea, para apresentar a versatilidade de preparo e emprego exibida por esses materiais.

2. Óxidos mistos do tipo perovskita

O nome perovskita deriva do mineral Titanato de Cálcio (CaTiO₃), que possui esse mesmo nome. As perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não-metálicos que usualmente é o oxigênio.²⁰

A maioria dos compostos com estrutura de perovskita são derivados dos óxidos, contudo há estudos da cristalização de carbeto, haletos, hidretos e nitretos com essa estrutura.

As perovskitas mais abundantes têm a fórmula geral equivalente a ABO₃, onde A é um cátion relativamente grande que se encaixa dentro do sítio dodecaédrico da estrutura e é coordenado a 12 ânions de oxigênio, enquanto que B é um cátion menor, localizado no centro de um octaedro, e comumente um metal de transição, que se encontra rodeado por 6 ânions, apresentando alta atividade catalítica, além de alta resistência a altas temperaturas.²¹

Supercondutividade, ferromagnetismo e alta condutividade térmica são características de alguns compostos de estrutura perovskita. As propriedades diferem de uma determinada substância para outra, possibilitando comportamentos diferentes dentre os vários casos, especialmente no que tange ao magnetismo ou paramagnetismo dos elétrons em compostos isoestruturais.²²

Nas reações de oxidação, o cátion B é responsável pela atividade catalítica, enquanto o cátion A é considerado como responsável pela estabilização do estado de oxidação do cátion B.

A atividade das perovskitas tem sido atribuída à condutividade elétrica e iônica, a

presença de vacâncias do íon oxigênio e a mobilidade de oxigênio no interior da estrutura. Acredita-se que essas características aumentam o desempenho do catalisador.⁴

Entre os diferentes materiais potencialmente disponíveis para a combustão catalítica do metano, os óxidos de perovskita atraem interesse considerável.²³ Diferente de qualquer outro material, a rede da perovskita pode aceitar um grande número de ações, desde que um valor do fator estrutural ou fator de tolerância, estudado por Goldschmidt⁹, esteja entre 0,75 e 1 como mostra a equação 1, onde r_A = raio atômico do cátion A, r_B = raio atômico do cátion B e r_O = raio atômico do oxigênio.²⁴

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Atribuindo ao valor próximo de 1 a proximidade com a estrutura cúbica ideal, enquanto algumas distorções podem gerar mudanças nesse fator, tolerando o valor mínimo de 0,75 para formação da rede de perovskita.²²

Grande parte da estabilidade dos compostos de perovskita é devido à variedade de metais que se encontram estáveis nesta estrutura. Essa diversidade nas propriedades e na composição química deve-se à possibilidade da substituição completa ou parcial de cátions na posição A e B, originando diferentes compostos substituídos que seguem a fórmula $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$, garantindo o princípio da eletroneutralidade¹³

Quando ocorrem as substituições, os íons podem ocupar o sítio do íon original da estrutura simples de maneira ordenada ou aleatória, caso eles adotem um arranjo ordenado há a mudança na simetria (e em muitos casos, no tamanho da célula).²⁵

Quando o cátion A ocupa um espaço muito grande, o comprimento de ligação do sítio B com o oxigênio não é favorável o que

implica em um empilhamento hexagonal com octaedros de faces compartilhadas. Enquanto se o cátion A for muito pequeno a ligação do cátion A com o oxigênio se estabiliza em estruturas com coordenação aniônica menor ao redor do cátion A.¹⁹

As substituições também podem levar a diferentes propriedades catalíticas, ao aumento do estado de oxidação do cátion B ou a defeitos estruturais (vacâncias catiônicas ou aniônicas). A vacância aniônica, deficiência de oxigênio, é mais comum, visto que a inserção de oxigênio na estrutura é termodinamicamente desfavorável.²²

Em relação às vacâncias catiônicas, a ausência de sítios B é incomum, uma vez que são cátions com carga considerável e com tamanho menor. Em contrapartida, vacâncias nos sítios A são mais fáceis de serem encontradas, pois a rede formada pelo BO_3 costuma ser mais estável. Dependendo do tipo e da quantidade de metal que é substituído no sítio A, a estrutura de perovskita pode apresentar um estado de oxidação incomum do cátion presente no sítio B, ou também pode haver ausência de oxigênios, bem como defeitos estruturais.

Estes são capazes de interferir nas propriedades físico-químicas das perovskitas, podendo favorecer o transporte de íons no seu interior, levando a variedades na atividade catalítica do material.²²

Para uma perovskita do tipo ABO_3 estável, é primordial a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaédricos, para isso, o cátion B precisa ter uma preferência pela coordenação octaédrica, do mesmo modo que, o cátion A deve ocupar o interstício catiônico relativamente grande criado pelos octaedros de vértices compartilhados, por isso o tamanho é um fator importante.¹⁹

2.1. Estrutura Cúbica

A forma ideal da perovskita constitui um

padrão cúbico e segue a lógica mostrada na figura 1, com um cátion central ligado a seis ânions em uma geometria octaédrica, com um cátion maior ocupando o espaço entre

oito octaedros unidos pelos vértices, essa é a cela da estrutura, e sua repetição forma a rede cristalina dos compostos.

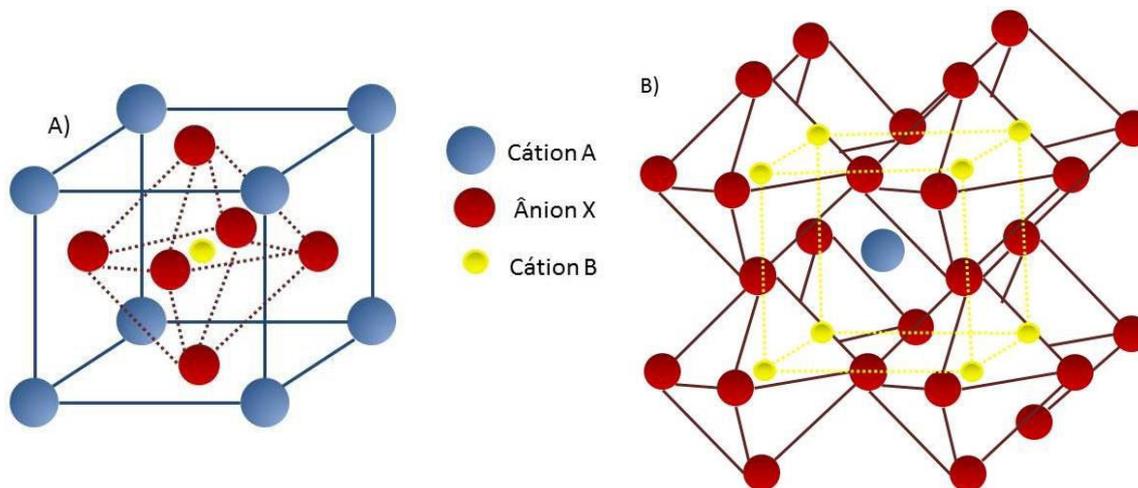


Figura 1. Estrutura cristalina ideal de uma perovskita ABX_3 : A) Cátion B no centro da Célula; B) Cátion A no centro da Célula

Na figura 1a um cátion, denominado B, ocupa o centro em uma geometria octaédrica com os ânions ao redor, e esses octaedros se unem pelos vértices para constituir a estrutura.

Já na figura 1b, a origem ocupada pelo cátion A, ocupa os espaços intersticiais dos vértices unidos dos octaedros, em que há um empacotamento cúbico centrado e deve ter um tamanho apropriado para favorecer a estabilidade estrutural. Por isso, observa-se que a perovskita é uma superestrutura formada pela introdução dos cátions no octaedro BX_3 .²⁶

O empacotamento compacto de X e A, na proporção de 3:1 (camadas de AX_3) e a ocupação de íons B na quarta parte dos interstícios octaédricos, adjacente ao A, é o que leva à formação da estrutura ideal cúbica.²⁶

É possível quebrar a alta simetria existente nessa rede através de distorção dos octaedros e deslocamento dos cátions. Em que há variação do raio iônico do ânion A e em geral é o que gera maior efeito sobre os parâmetros de rede.^{27,28}

2.2. Estrutura Romboédrica

Óxidos do tipo perovskita que apresentem estrutura cúbica simples à temperatura ambiente são pouco conhecidos, embora muitos consigam assumir esta estrutura a temperaturas mais elevadas.^{27,28}

As perovskitas podem sofrer deformação da simetria cúbica para romboédrica, ortorrômbica, tetragonal, monoclinica e triclinica, mas os três últimos casos são mais raros de ocorrerem.¹³ Quando não há o aumento da cela unitária, é possível assumir o ângulo romboédrico $\alpha \approx 60^\circ$ podendo proporcionar um deslocamento dos ânions, deixando equivalentes todos os cátions B.

É importante observar a estrutura romboédrica na figura 2, pois os cátions A e B ficam em posições fixas, mostrando uma estrutura pseudocúbica pela linha tracejada azul. Enquanto isso os ânions X podem se deslocar em um plano perpendicular com o eixo formado entre os cátions B.

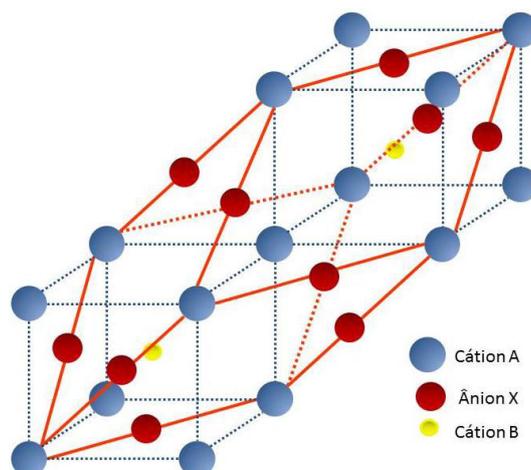


Figura 2. Estrutura cristalina romboédrica de uma perovskita ABO_3

2.3. Estrutura Ortorrômica

Nessa estrutura os átomos B ficam em posições simétricas, enquanto os A têm dois graus de liberdade e podem se deslocar nos planos $y = \frac{1}{4}$ e $y = \frac{3}{4}$.¹⁹

Já para os átomos X há duas posições denominadas, átomos de ápices que podem se deslocar conforme A e átomos basais que têm três graus de liberdade.¹⁹

Essas duas posições de Wyckoff para os átomos de X fazem com que nessa estrutura apareçam dois diferentes ângulos B–X–B.¹⁹ A distorção ortorrômica (D) em relação à cúbica (ideal) é descrita na equação 2.²⁹

$$D = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{a_i - \bar{a}}{a_i} \right| \quad (2)$$

Onde $\bar{a} = (abc/\sqrt{2})^{1/3}$, $a_1 = a$, $a_2 = b/\sqrt{2}$, e $a_3 = c$

3. Métodos de preparo das perovskitas

As propriedades das perovskitas dependem do método de síntese, pois podem ser preparadas de acordo com as necessidades catalíticas específicas. O uso desses tipos de óxidos na catálise heterogênea requer uma boa porosidade. Os óxidos com estrutura do tipo colmeia e filmes finos altamente ordenados também são aplicados.¹³

Os métodos físico-químicos envolvidos no preparo dos óxidos tipo perovskita envolvem reações sólido-sólido e líquido-sólido, cujos alguns exemplos estão listados na tabela 1.

O controle da área específica não ocorre em métodos sólido-sólido, por isso que é mais empregado em materiais cerâmicos. Esse método consiste na mistura de óxidos que requerem temperaturas elevadas de calcinação para que ocorram as reações em estado sólido, com formação de agregados, formando grãos grandes, com área específica pequena e de baixa pureza, de modo que o material não pode ser aplicado na catálise.²² Já os métodos líquido-sólido podem gerar áreas específicas maiores que $40 \text{ m}^2/\text{g}$.²⁰

Tabela 1. Classificação dos métodos de preparo das perovskitas

Reação	Método de síntese
Sólido-Sólido	Cerâmico Citrate ou Pechini Citrate amorfo Combustão
Líquido-Sólido	Complexação ou Sol-Gel Co-precipitação Processo Glicina-Nitrato (GNP)

O método do citrato, denominado como método de Pechini ou como Rota do Complexo Polimerizável (RCP), emprega um α -hidroxiácido, geralmente ácido cítrico, como complexante dos íons metálicos sem que seja preciso executar etapas de envelhecimento ou de ajuste do pH. Esse método permite a síntese de óxidos mistos com certas vantagens, como o controle da estequiometria, uma mistura uniforme dos componentes em escala molecular, homogeneidade microestrutural, temperatura mais baixa de cristalização da fase pura e facilidade de execução.³⁰⁻³⁴

Nesse método, na presença de um poli-hidroxiálcool, ocorre uma reação de esterificação, resultando em um sólido homogêneo, de forma que os íons metálicos encontram-se distribuídos em uma matriz polimérica. Ao remover o excesso de solvente, forma-se uma resina intermediária e após a sua calcinação é possível obter a estrutura de perovskita, eliminando-se ainda toda a matéria orgânica residual.²²

As proporções de ácido cítrico como agente complexante (AC) e de etilenoglicol (EG) como poli-hidroxiálcool afetam a morfologia da perovskita obtida, bem como a temperatura de calcinação. O aumento de etilenoglicol gera uma cadeia polimérica maior pelo afastamento dos cátions metálicos, enquanto menores razões AC:EG e temperaturas geram menores cristais. Por isso observa-se que há uma incessante procura por interações mais fracas entre partículas primárias na cristalização na procura de menores cadeias.³²

A combustão é um método em que há aplicação de alta temperatura para a chama expelir as impurezas da solução precursora. Souza³⁵ constata na evaporação a presença de compostos nitrogenados e a formação do pó precursor.

A complexação ou sol-gel se inicia com a polimerização dos precursores em baixas temperaturas e posterior decomposição formando uma solução de dispersão que em uma rede forma o líquido viscoso (o gel), que em seguida é seco e calcinado.³⁶

O método sol-gel proporciona maior cristalinidade e boas áreas específicas e pode ser utilizado com ácido esteárico possibilitando a síntese de um produto altamente puro, homogêneo e se processa em temperaturas razoavelmente baixas.³⁷

No método de co-precipitação, uma solução homogênea com os cátions metálicos sofre a precipitação, seja pela formação de um sal insolúvel ou pela mudança de pH.

A co-precipitação oxidativa indica que foi utilizada uma solução oxidante neste processo, como por exemplo, hidróxido de sódio em hipoclorito de sódio.^{34,38}

No Processo Glicina Nitrato (GNP) uma solução de nitrato dos cátions é obtida pela dissolução de óxidos e sais em HNO_3 concentrado, que é misturada a água e a glicina (complexante). Depois há o aquecimento para evaporação da água e combustão para formação da perovskita.³⁹

A tabela 2 mostra alguns estudos que empregaram esses métodos e as principais observações de suas aplicações.

Tabela 2. Resumo de perovskitas e os métodos utilizados

Autor	Perovskita	Método	Principais observações
Barnard <i>et al.</i> ³⁴ Silva ³⁸	LaMnO ₃ e LaCoO ₃	Co-precipitação oxidativa	Envolve oxidação e simultânea co-precipitação. Obtenção de sólidos muito finos e de áreas elevadas
Popa e Kakihana ³¹	LaCoO ₃	RCP e Citrato amorfo	Comparação entre os métodos, com (RCP) ou sem (citrato amorfo) adição de EG (que não forma o polímero). Obtenção de estrutura mais uniforme no método do citrato amorfo
Kuras <i>et al.</i> ⁴⁰	LaNiO ₃	Pechini, Citrato amorfo e Propionato	Os três métodos são comparados. O do propionato é a dissolução de nitratos em ácido propiônico. E foi notável a influência do método na quantidade e qualidade de nanotubos.
Silva <i>et al.</i> ⁴¹	LaNi _{1-x} Co _x O ₃		Empregou ureia como propelente.
Souza ³⁵	La _x Sr _{1-x} Co _{0,5} FeO _{3-?}	Combustão	Sais de nitratos foram utilizados com ureia e dissolvidos em água. Após a evaporação de água e dos compostos nitrogenados há a calcinação.
Arendt <i>et al.</i> ⁴²	LaMnO ₃	Citrato	Realizaram a deposição de perovskitas sobre monolitos cerâmicos e metálicos empregando técnicas de <i>dipcoating</i> Empregando a técnica sol-gel, onde uma mistura de nitratos dos metais e ácido cítrico é lentamente aquecida até a geração do gel. Para a impregnação o suporte metálico (Liga de Fe e Cr) é imerso no gel e retirado lentamente. Posteriormente receberam tratamento para síntese de perovskita sobre elas.
Zhai <i>et al.</i> ³⁶	LaMnO ₃	Sol-gel	

4. Aplicações na catálise heterogênea

A busca por óxidos mistos com estrutura de perovskita teve início na década de 70, principalmente no que tange à aplicação em catalisadores para remoção de gases de exaustão. Entretanto, esta aplicação não foi tão bem sucedida por causa da baixa resistência ao envenenamento por SO₂ comparado aos metais nobres.³⁶

Em geral, as perovskitas têm sido empregadas em diversas reações, tais como oxidação total de clorometano e 1,2-diclorometano, redução seletiva de óxido nítrico com propano, oxidação de CO e hidrocarbonetos, redução de NO, combustão do metano, acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos, oxidação da amônia e oxidação parcial do metano, como indicado na tabela 3.

Tabela 3. Resumo de outros tipos de reações empregadas com perovskitas

Referência	Reação
Schneider <i>et al.</i> ⁴³	Combustão de CH ₄ , CH ₃ Cl, CH ₂ Cl ₂ e CH ₂ Cl-CH ₂ Cl (0,1-1% (v/v) em ar)
Hansen <i>et al.</i> ⁴⁴	Redução de óxido nítrico com propeno
Cimino <i>et al.</i> ⁴⁵	Oxidação de CO e combustão de metano e hidrocarbonetos
Song <i>et al.</i> ⁴⁶	Combustão do propano
Magalhães ⁴⁷	Oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX)
Nguyen <i>et al.</i> ⁴⁸	Oxidação do metano
Saracco <i>et al.</i> ³	Combustão do metano
Wu <i>et al.</i> ⁴⁹	Oxidação da amônia
Cimino <i>et al.</i> ⁵⁰	Oxidação parcial do metano
Toniolo ⁵¹	Reforma a vapor e oxidação parcial do metano

Grande parte dos estudos envolvendo estruturas ABO₃ tem como base o fato de que, após um processo de redução, essas composições são capazes de gerar compostos com pequenas partículas do metal B dispersas na matriz AO_x. Isso pode trazer benefícios para a diminuição da sinterização e da formação e crescimento do carbono.⁵

Outra linha de investigação é no uso como catalisadores em processos de despoluição de gases de exaustão, isso porque se tratam de óxidos mais estáveis em amplas faixas de pressões parciais de oxigênio e mais resistentes a venenos em comparação aos óxidos simples.⁵²

A oxidação total ou combustão do metano é um método efetivo na produção de energia em combustores de turbinas a gás natural e é considerada uma técnica promissora de alta eficiência com combustão limpa, pois reduz emissões de poluentes como NO_x e CO.^{53,54}

A principal aplicação da combustão catalítica de hidrocarbonetos é a redução da emissão do metano proveniente do gás natural, uma vez que o CH₄ possui de 20 a 30 vezes mais participação no efeito estufa que o dióxido de carbono⁵⁵, portanto o controle de sua emissão é essencial.

Conversores catalíticos são amplamente utilizados na redução das quantidades emitidas de óxidos nitrogenados, CO e hidrocarbonetos não queimados nas

emissões automotivas. Os catalisadores são partículas de metais preciosos sobre um suporte sólido.⁵⁰ Catalisadores de metais nobres apresentam alta atividade mesmo abaixo de 350°C, porém sua aplicação industrial é dificultada pela relativa volatilidade dos óxidos, fácil sinterização em temperaturas superiores a 500°C e alto custo.⁵⁶

Os óxidos do tipo perovskita são amplamente investigados como catalisadores, pois além de apresentarem menores custos em relação aos metais nobres, possuem interessantes propriedades catalíticas e apreciável estabilidade térmica.⁵⁷⁻⁷³

As modificações parciais dos cátions A e B resultam em profundas alterações na atividade catalítica, pois podem levar a variação do balanço de carga, concentração de vacâncias na estrutura da perovskita e em sua superfície⁶⁵, como por exemplo, a substituição parcial do La por Sr resultou em uma melhora no desempenho catalítico na reação de combustão do metano, pois aprimorou a adsorção do oxigênio nas vacâncias aniônicas.⁶⁶

Materiais substituídos do tipo LaMO₃ (onde M é um metal de transição) são de interesse para a combustão de hidrocarbonetos, principalmente o metano.⁷² É notável também que a dopagem desses

materiais com outros metais são estratégias interessantes para aprimorar a eficiência desses catalisadores.

Nishihata *et al.*⁵² mostraram com $\text{LaFe}_{0,57}\text{Co}_{0,38}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_3$ que quando o catalisador é submetido repetidamente a atmosfera oxidativa e redutora o paládio (Pd) move-se de forma reversível para dentro e para fora da estrutura da perovskita. Este movimento parece suprimir o crescimento de partículas metálicas de Pd, e, portanto, explica a atividade elevada do catalisador em longo prazo.

Estudos também demonstraram que a perovskita LaCoO_3 com substituição parcial do La por Sr e do Co por Fe ou Ni apresentou alta atividade para a combustão do metano. Resultado semelhante foi encontrado para as perovskitas LaMO_3 (M= Co, Mn, Ni e Fe), LaCoO_3 e LaMnO_3 dopadas com Sr.⁵³

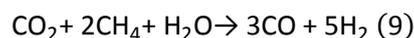
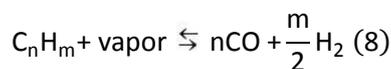
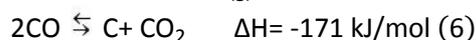
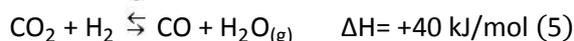
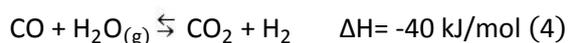
5. Reações para obtenção de gás de síntese a partir do metano

5.1. Reforma a vapor

A reforma a vapor do metano (RVM), descrita na equação 3, é atualmente o processo industrial mais empregado e de menor custo para a produção de hidrogênio, atendendo de 90 a 95% da demanda mundial.⁷⁴



Por ser uma reação endotérmica, em geral as unidades de reforma operam acima de 800°C, havendo contribuições de várias reações mostradas nas equações 4 a 10.⁷⁵



Catalisadores de níquel são componentes clássicos e conhecidos para a reação de RVM e são bastantes atrativos devido sua alta atividade e baixo custo, porém estão muito susceptíveis à desativação pela formação de coque.⁷⁶

O processo de deposição do coque pode ser relacionado com a morfologia e distribuição das partículas de níquel nos suportes óxidos, como relatado por diversos autores.^{77,78} Uma vez que a primeira etapa da reação catalítica de RVM é a dissociação do CH_4 sob as partículas de Ni e a deposição de coque ocorre através de uma reação sensível a estrutura.⁷⁹⁻⁸⁰ Assim, tem sido proposto o preparo de materiais a base de níquel com alta dispersão em que o níquel consiga ser “extraído” do sólido de estrutura bem definida após tratamento em condições de redução. Com aplicação desse artifício são preparados diversos catalisadores a partir de sólidos contendo Ni, como perovskitas ou hidrotalcitas de Ni e Mg.^{79,81-82}

Como divulgado por Urasaki e colaboradores⁸³ que relataram que catalisadores de Ni suportado em diferentes perovskitas apresentaram boa resistência a formação de coque quando aplicados à RVM. As composições dos óxidos preparados neste trabalho podem ser conferidas na tabela 4, assim como outros exemplos de estudos em que o desempenho catalítico de perovskitas também foi testado na RVM.

Tabela 4. Alguns exemplos de estudos em que óxidos do tipo perovskitas catalisaram a RVM

Catalisadores	Referências
$\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$	Provendier <i>et al.</i> ⁸⁴
$\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	Rapagna <i>et al.</i> ⁸⁵
$\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$	Moradi; Parvari ⁸⁶
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$	Sauvet; Irvine ⁸⁷
Ni/X (onde X = LaAlO_3 , LaFeO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{La}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$)	Urasaki <i>et al.</i> ⁸²
$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$	Choi; Moon ⁸⁸
$\text{BaRh}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$	Zeppieri <i>et al.</i> ⁸⁹
LaNiO_3	Pereniguez <i>et al.</i> ⁷⁶
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{ZrO}_2$	Martinelli <i>et al.</i> ⁹⁰
$\text{BaTiO}_3\text{-SiO}_2$	Ohno <i>et al.</i> ⁹¹
$\text{Ni}/\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$	Zhang <i>et al.</i> ⁹²
$\text{Au}/\text{LaNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	Palma <i>et al.</i> ⁹³
LaFeO_3 e nano- LaFeO_3	Zhao <i>et al.</i> ⁹⁴

Com o intuito de minimizar esses efeitos adversos observados no emprego dos catalisadores clássicos, perovskitas foram estudadas como catalisadores para as reações de reforma^{86,95}.

No entanto, foi observado que a temperatura total de redução para perovskitas bimetálicas como LaNiO_3 e LaCoO_3 é muito inferior às aquelas aplicadas nessa reação. Assim, as perovskitas são rapidamente e totalmente reduzidas atuando como um catalisador de metal suportado.

Estudos com perovskitas trimetálicas, LaNiFe e LaCoFe , mostraram que os metais Ni e Co podem ser completamente ou parcialmente reduzidos para formar espécies metálicas ativas em temperaturas próximas às empregadas na reforma o que pode gerar uma interação forte entre o metal e o suporte.^{84,96}

Ainda na avaliação de perovskitas trimetálicas foi demonstrado por alguns autores que uma solução sólida de níquel ou cobalto com um segundo metal, como Fe, pode aumentar a temperatura de redução de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}$ e $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ em função do valor assumido por X. Resultando em 500°C para LaNiO_3 , 825°C para $\text{LaNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ e de 640°C a aproximadamente 900°C para $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$.^{84,86,93}

Provendier e grupo⁸⁴ verificaram que o sólido $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq X \leq 1$), preparada pelo método sol-gel modificado utilizando ácido propiônico como solvente, pode ser um catalisador eficiente para a reação de reforma a vapor do metano. Observaram que para valores de X inferiores a 0,4 a estrutura com os três metais é parcialmente mantida com forte interação entre o níquel livre e a perovskita. E que o tamanho inferior das partículas metálicas de níquel limita a formação de coque e possibilita a regeneração da perovskita pela recalcinação. Já para valores de X superiores a 0,4 apenas a estrutura bimetálica LaFeO_3 é mantida durante a reação e o catalisador se comporta como níquel livre em LaFeO_3 e La_2O_3 . Para o catalisador, nessa condição de composição, a formação de coque já se torna significativa e a regeneração leva a duas perovskitas distintas LaFeO_3 e LaNiO_3 .

Moradi e Parvari⁸⁶ prepararam perovskitas com composição $\text{LaNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$, com x assumindo valores de 0,1 a 0,9 com intervalos de 0,2, através do método sol-gel (com ácido propiônico como solvente).

Os testes catalíticos foram realizados com 200 mg de amostra, duas razões diferentes de metano e vapor de água ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$ e $1/3$), alimentação de 50 mL/mine argônio como gás de arraste. Os catalisadores foram

aquecidos até 750°C sob fluxo de argônio com rampa de aquecimento de 10°C/min. Posteriormente os reagentes, metano e vapor de água, foram introduzidos ao sistema que foram mantidos nessas condições por 30 min.

Verificaram que o uso dos precursores nitrato de níquel, de alumínio e lantânio juntamente com as condições de calcinação de 750°C por 4 h resultava em uma perovskita pura e com boa homogeneidade.

Esse sistema se mostrou um catalisador altamente eficiente para a reforma a vapor e seca do metano. O catalisador mais promissor foi o $\text{LaNi}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_3$ para o qual foi obtida rapidamente a total conversão do CH_4 a 750°C como uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ igual a 3, a seletividade ao CO de 55% e rendimento de H_2 de 98%. Após 170 h de reação não foi verificada desativação do catalisador e a conversão do metano ainda se manteve acima de 90%.

Sauvet e Irvine⁸⁶ avaliaram a atividade da perovskita tetrametálica, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ (com $x = 0,1, 0,2, 0,3$ e $0,4$ e $y = 0,05$ e $0,1$), na RVM. O método utilizado para a síntese foi o de reação no estado sólido e os estudos de atividade catalítica foram realizados com auxílio de um cromatógrafo a gás.

O sólido com composição molar de 30% de estrôncio e 5% de níquel, sintetizado a 1400°C por 4 h em ar, foi o que apresentou a maior atividade catalítica. Segundo os autores estas condições de síntese são provavelmente as menos severas para que se possa obter perovskitas com superfície limpa.

Para esse catalisador a conversão de metano a 750°C foi de 28% e a seletividade para o monóxido de carbono de 100%.

Foi verificado pela técnica de análise termogravimétrica, do inglês TGA, realizada em 5% de H_2 , que maiores teores de estrôncio levam a um aumento da perda de oxigênio. E também foi observado que maiores teores de níquel não beneficiam a atividade catalítica e o teor molar de 10% de níquel favorece a formação de aglomerados

de níquel e cromo.

Choi e Moon⁸⁷ prepararam perovskitas pelo método de Pechini com composição $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, denominadas LCFN-X ($0,1 \leq X \leq 0,5$). Investigaram o efeito da incorporação do cério comparando o catalisador LCFN-X com o LFN ($\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$), a influência da temperatura de calcinação e o desempenho dos catalisadores na reação de reforma a vapor do metano. Para os testes catalíticos foram utilizadas misturas reacionais cuja razão entre o vapor de água e o carbono variava de 1 para 3 com fluxo de 90 mL/min e 50 mg de catalisador. Anteriormente aos testes de atividade os catalisadores foram reduzidos em H_2/N_2 a 700°C por 1h e posteriormente resfriados sob fluxo de N_2 a 500°C.

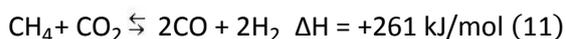
Constatarem que a temperatura de calcinação mais adequada foi de 700°C, pois os catalisadores (LFN e LCFN) calcinados a essa temperatura exibiram maiores conversões de metano devido a sua área específica ser relativamente grande e possuir cristallitos pequenos.

Concluiu-se que a incorporação do cério à estrutura da perovskita leva a uma maior conversão do metano e formação de H_2 , devido ao aumento da área específica e da dispersão metálica. A substituição por cério também auxilia na estabilidade do catalisador, pois retarda a deposição de coque em função da maior facilidade em gaseificar o coque através do oxigênio da rede cristalina. O catalisador $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$ (LCFN-0,2) obteve uma maior fração de H_2 e menores taxas de desativação do que as exibidas por um catalisador comercial quando a razão entre os reagentes (vapor/metano) foi menor que 1,5.

5.2. Reforma seca

A reforma seca do metano (RSM), apresentada na equação 11, tem atraído interesse acadêmico e industrial devido à

possibilidade de converter dois gases de baixo valor a produtos de interesse comercial, uma vez que produz gás de síntese com razões molares apropriadas para diversas aplicações, como na síntese de metanol, reação de Fischer-Tropsch e síntese de ácido acético.^{97,98}

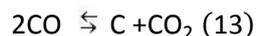
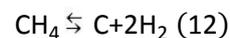


Outras vantagens na aplicação desse processo são que a RSM apresenta um menor custo energético quando comparada a RVM e envolve o consumo de dois gases relacionados ao efeito estufa, o que é ambientalmente interessante.⁹⁹

Assim como a RVM, a RSM requer altas temperaturas ($\approx 800^\circ\text{C}$) para garantir condições termodinamicamente favoráveis, os catalisadores usualmente empregados, também a base de níquel, estão passivos a desativação por sinterização do metal e deposição de carbono.

As principais razões para a formação de coque são a decomposição do metano

(equação 12) e a reação de Boudouard (equação 13). A primeira reação é favorecida a altas temperaturas e baixas pressões enquanto a segunda a baixas temperaturas e altas pressões.¹⁰⁰



Como foi apresentado, os óxidos mistos do tipo perovskita são materiais promissores para aplicações catalíticas envolvendo altas temperaturas devido sua estabilidade termoquímica e por serem conhecidos por se reduzir parcialmente, sob condições redutoras em temperaturas elevadas, formando partículas metálicas de tamanho nanométrico, o que é favorável para a resistência a deposição de coque.^{101,102}

Assim, as perovskitas são catalisadores interessantes para serem empregados também na reação de RSM, como proposto por diversos autores conforme indicado pela tabela 5.

Tabela 5. Alguns exemplos de estudos em que óxidos do tipo perovskitas catalisaram a RSM

Catalisadores	Referências
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$	Valdemarra <i>et al.</i> ¹⁰³
$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$	Lima <i>et al.</i> ¹⁰⁴
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	Lima <i>et al.</i> ¹⁰⁵
$\text{LaRu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$	Araújo <i>et al.</i> ⁹⁹
LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$	Gallego <i>et al.</i> ¹⁰⁰
$\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$	Khalesi <i>et al.</i> ¹⁰⁶
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$	Lima <i>et al.</i> ¹⁰⁷
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$	Rivas <i>et al.</i> ¹⁰⁸
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	Valderrama <i>et al.</i> ¹⁰⁹
$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ (onde A = Pr, Ce)	Gallego <i>et al.</i> ¹¹⁰
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$	Pichas <i>et al.</i> ¹¹¹
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	Alvarez <i>et al.</i> ¹¹²
$\text{LnFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (onde Ln = La, Pr, Sm)	Kapokova <i>et al.</i> ¹¹³
$\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$	Moradi <i>et al.</i> ¹¹⁴
LaNiO_3 e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	Jahangiri <i>et al.</i> ¹¹⁵
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	Bhavani <i>et al.</i> ¹⁰¹
PrFeO_x , LaPrMnCrO_x	Sadykov <i>et al.</i> ¹¹⁶
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	Valdemarra <i>et al.</i> ¹¹⁷
$\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{O}_{2,5}$	Perez-Camacho <i>et al.</i> ¹¹⁸

Observa-se pela tabela 5 que predomina o emprego de perovskitas constituídas pelos elementos lantânio e níquel. O metal de transição La é comumente utilizado como sítio A da perovskita por conferir alta estabilidade térmica e o Ni, como apresentado, apresenta alta atividade e baixo custo.⁸⁷ Com intuito de aprimorar as propriedades apresentadas por esses elementos são estudados os efeitos da substituição do Ni e/ou La por outros metais.

No estudo de Valdemarra e colaboradores¹⁰³ foi observado que a substituição parcial do La^{3+} por Sr^{2+} na rede da perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ diminuiu o estado de oxidação do níquel, favorecendo sua redução e levou ao aumento das vacâncias, facilitando a mobilidade do oxigênio para a superfície do sólido. Verificaram também que a atividade catalítica das perovskitas avaliadas podem ser expressas na seguinte ordem: $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3 > (5\%)\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3 > \text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$.

Pichas e colaboradores¹¹¹ também averiguaram o efeito da substituição do La pelo Sr preparando a perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$. Sugeriram que baixas quantidades de Sr suprimem a deposição de coque e aumentam a conversão de CO_2 , assim como a produção de CO.

Esse efeito benéfico do estrôncio pode estar relacionado ao aumento da basicidade da superfície do catalisador. O acréscimo da concentração superficial do CO_2 favorece a reação com o carbono formando monóxido de carbono, de acordo com a reação reversa de Boudouard.

O metal escolhido por Lima e colaboradores¹⁰⁴ para substituir o La foi o Ce. A substituição pelo cátion tetravalente (Ce^{4+}) promoveu melhora na atividade catalítica do sólido e de sua estabilidade.

Pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e de redução a temperatura programada (TPR) foi confirmado que elevados teores de cério levam a presença da céria (CeO_2) como uma fase segregada que interfere na taxa de formação da estrutura da perovskita de

modo que há produção de NiO e La_2NiO_4 .

Por fim foi concluído que essa baixa incorporação de cério é responsável pelo aprimoramento da performance catalítica da perovskita após sua ativação por redução e por inibir a formação de coque.

Lima e grupo¹⁰⁷ avaliaram a atuação de perovskitas com composição $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ na reação de RSM. Os testes catalíticos mostraram que a troca do La pelo Ca, cujo raio iônico é menor, proporciona uma maior atividade e resistência a deposição de carbono. No entanto, a resistência ao coque é dependente do teor de Ca e os catalisadores que x assumiu valores de 0,05 e 0,8 foram os mais estáveis. Já os catalisadores com $x = 0,3$ e $0,5$ apesar de serem os mais ativos foram o que apresentaram maior depósito de carbono.

A substituição do níquel pelo ferro aparenta não aprimorar a atividade catalítica da perovskita como indicado por Lima e grupo¹⁰⁵ que constataram que a substituição parcial do Ni pelo Fe na estrutura da perovskita resultou em quedas na taxa de conversão do metano e dióxido de carbono, no entanto a estabilidade do catalisador foi altamente beneficiada. Jahangiri e colaboradores¹¹⁵ também relataram o menor desempenho catalítico quando o sólido apresentava ferro em sua composição, observaram que a presença do Fe fez com que a redução do metal fosse dificultada, e o catalisador desprovido de ferro foi o que apresentou a maior atividade e rendimento dos produtos em todas as faixas de temperaturas analisadas.

Efeito semelhante é observado quando metal escolhido para compor a perovskita é o rutênio. Pois foi constatado que o níquel é mais ativo e seletivo ao hidrogênio que o rutênio, porém a incorporação deste a estrutura da perovskita melhora sua estabilidade e leva a uma menor deposição de coque.⁹⁹

Assim como para o ferro a substituição parcial do Ni pelo Ru torna a redução do metal mais difícil, devido a energia da ligação

Ru–O–La ser mais forte que a apresentada pela ligação Ni–O–La.⁹⁹

Gallego e grupo¹⁰⁰ apuraram a substituição de Ni por Mg e Co preparando as perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ e aplicando-as na RSM.

A respeito do Mg observou-se uma tendência de diminuição da produção de coque com aumento do teor de Mg. Verificaram que presença de cobalto leva a um decréscimo da atividade catalítica que pode ser atribuída a formação da liga Co–Ni. Cálculos computacionais revelaram que os átomos de Ni podem clivar a ligação C–H enquanto o Co não é capaz de ativar a molécula de CH_4 .

Já no trabalho de Valderrama e colaboradores¹⁰⁹ foi relatado que as interações entre as fases metálicas Ni^0 – Co^0 produzem efeitos sinérgicos que contribuem para estabilização do catalisador aumentando seu tempo de vida útil. A dopagem com o Co estabiliza as partículas de Ni^0 reduzindo a formação de coque, enquanto a presença do Ni favorece a redução do Co e acelera a ativação do sólido.

A substituição do Ni por baixos teores de ródio se mostrou benéfica como apresentado por Rivas e colaboradores¹⁰⁸, pois além do Rh modificar a superfície do catalisador, aprimorou sua atividade catalítica por aumentar a redução do Ni e a dispersão metálica (Ni, Rh/La-óxidos).

A estabilidade do material foi atribuída principalmente à formação da fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que auxilia na remoção de depósitos de carbono e a presença de filamentos de carbono que diretamente não desativam o catalisador.

Moradi e grupo¹¹⁴ verificaram que para a perovskita $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ a adição de cobre tornou o catalisador mais eficiente devido ao Cu facilitar a redução do Ni^{3+} a Ni^0 . Após a substituição parcial do Ni na estrutura da perovskita LaNiO_3 por Cu, foram observadas altas conversões dos reagentes CH_4 e CO_2 e elevados rendimento dos produtos H_2 e CO .

Para as perovskitas cuja fórmula

molecular é expressa de forma genérica por $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ foi constatado que o nióbio pode estar presente no sólido tanto como suporte quanto como espécies superficiais (sítios redox). Quando pequenos teores são adicionados ao catalisador há uma notável melhora em sua atividade catalítica e prolongamento de sua vida útil.

A redução dos sólidos levou a produção de uma série de catalisadores onde o Ni metálico se mostrou altamente cristalino e disperso homogeneamente na matriz óxida, formada por La_2O_3 e fases de Nb não reduzidas. A apreciável dispersão metálica favoreceu a atividade e estabilidade do catalisador, inibindo a formação de coque durante a reação de RSM.¹¹²

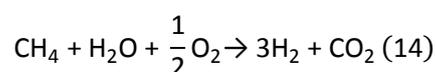
5.3. Reforma autotérmica

A reforma autotérmica (RAT) de hidrocarbonetos é o processo mais promissor de geração de hidrogênio, devido à sua alta eficiência energética e a sua baixa suscetibilidade a deposição de carbono.¹¹⁹⁻¹²¹

As condições de RAT do metano, como temperaturas de 800-900°C, presença de água na reação, dentre outras, determinam vários requisitos para as propriedades do catalisador. Entre elas a estabilidade estrutural, a resistência à sinterização de um sítio ativo e o baixo grau de formação de coque.

A RAT do metano é uma combinação da reforma a vapor, endotérmica, com a oxidação parcial, exotérmica. Que produz uma razão H_2/CO de 2 a 1, no gás de síntese resultante (razão preferencial para aplicações GTL baseada na síntese de Fischer-Tropsch).⁵⁶

Para produção de hidrogênio a RAT pode ser descrita de acordo com a equação 14.



A RAT do metano para gás de síntese

recebeu muita atenção nos últimos anos, porque o processo tem uma elevada eficiência energética em comparação com a reforma a vapor ou com a oxidação parcial.^{121,122}

No catalisador Ni/La₂O₃ as partículas de Ni se encontram suportadas por LaOx e La₂O₂CO₃. Esses óxidos reagem com o carbono depositado e restauram a superfície de Ni ao seu estado original, tornando-o um bom catalisador para a conversão de CH₄ em hidrogênio e monóxido de carbono.^{41, 56, 123-125}

Ismagilov e grupo¹²⁶ desenvolveram catalisadores bimetálicos, Ni-Me/La₂O₃ (Me = Pt, Pd, Re, Mo e Sn), para aplicar à reforma autotérmica do metano. O preparo dos catalisadores foi baseado na redução de perovskitas precursoras com composição LaNi_{1-x}Me_xO₃ (x = 0,01-0,05), obtidas combinando os métodos do citrato e sol-gel. A mistura reacional foi composta por CH₄:H₂O:O₂ na respectiva proporção 1:1:0,75:2,5, com fluxo de 200 mL/min. Anteriormente a cada teste catalítico as perovskitas precursoras foram reduzidas em fluxo de 30%H₂/He (100 mL/min) a 800°C por 2 h. Ao investigarem o efeito do promotor verificaram que a adição do Pd promove a redução do Ni e facilita a decomposição da estrutura da perovskita.

Em contraste, a adição de Pt, Mo, Sn e Re impediu a redução do níquel pela estabilização da estrutura, o que resultou na presença da fase oxidada Ni-La na composição do catalisador.

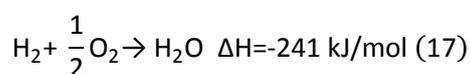
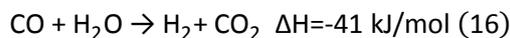
Observaram ainda que o desempenho catalítico das amostras pode ser relacionado à natureza e ao teor do promotor. Para a reação a baixas temperaturas (700–800°C) e catalisadores, cuja razão molar Me/Ni correspondia a 0,01, apresentaram conversão de metano na seguinte ordem Pt < Sn < Mo < Re < Pd.

Esse resultado foi correlacionado com o aumento da redutibilidade das espécies de níquel devido à adição do promotor.

Outra aplicabilidade interessante de

óxidos mistos do tipo perovskitas na RAT do metano está relacionada ao desenvolvimento de membranas. Pois uma das questões relevantes à RAT é que esse processo requer O₂ puro, logo depende de uma unidade de separação para a produção e purificação desse gás.¹²⁷ Por isso reatores em que usam membranas semipermeáveis ao oxigênio, bem como membranas cerâmicas têm sido extensivamente estudados.¹²⁸

No reator com membrana na RAT de metano para produção de gás de síntese, o metano e o vapor de água se deslocam para a reação ocorrer em um dos lados da membrana, como mostram as equações 15 e 16. O hidrogênio produzido é transportado através da membrana permeável e reage com o oxigênio (ou ar atmosférico caso a membrana seja permeável apenas ao hidrogênio) para produzir água, como mostra a equação 17.



Verificando as entalpias de reação observa-se que o calor de combustão da reação 17 pode ser trocado termicamente através da membrana e ser utilizado para fornecer calor para a reação de reforma 15. Se o sistema fosse suficiente, o hidrogênio seria queimado e o sistema poderia ser teoricamente autossustentável na oferta de calor.¹²⁹

Outra vantagem desse processo é que os reatores exigem menores proporções, porque o calor necessário para o processo endotérmico é fornecido pelo processo exotérmico dentro do reator, diminuindo o espaço físico necessário.¹¹⁹

Kniep e grupo¹²⁹ combinaram o uso de membranas densas de perovskita, SrCe_{0,75}Zr_{0,20}Tm_{0,05}O_{3-δ}, preparadas pelo método citrato líquido, com o catalisador

10%Ni/ γ -Al₂O₃ na RAT do metano com o intuito demonstrar a viabilidade de um reator com membrana de troca de calor juntamente com a oxidação seletiva do hidrogênio infiltrado. O emprego da membrana evita a utilização de unidades de separação do ar para produção de oxigênio puro, reduzindo o custo do processo.

A reforma a vapor do metano, juntamente com a oxidação seletiva em um reator de membrana densa, foi realizada no intervalo de temperatura de 750-900°C, utilizando um sistema de permeação de gás de alta temperatura e 300 mg do catalisador de níquel suportado em alumina. A mistura reacional foi composta por CH₄ e vapor de água, com razão Vapor/CH₄ igual a 3, utilizando hélio para balanço. O agente oxidante foi formado por 20%O₂/Ar, simulando o ar atmosférico.

Observaram que a membrana apresentou boa estabilidade após ser exposta às condições reacionais por 425 h e que a permeabilidade do H₂ através da membrana melhorou com o aumento da temperatura. Esse resultado foi atribuído a dois fatores: 1) a conversão do metano também aumenta com a temperatura, elevando assim a concentração do H₂ no retentado e gerando uma maior diferença de pressão parcial do H₂ nos dois lados da membrana. E 2) a condutividade protônica e eletrônica da membrana também é aprimorada com o aumento da temperatura, levando a propriedades de transporte mais favoráveis¹³⁰.

Os autores confirmaram a viabilidade da utilização da membrana uma vez que houve o suprimento da demanda de calor pela oxidação do hidrogênio infiltrado através da membrana. No entanto, observaram que é necessário aumentar o fluxo de hidrogênio infiltrado através da redução da espessura da membrana SrCe_{0,75}Zr_{0,20}Tm_{0,05}O_{3- δ} (1 mm) a fim de fornecer calor suficiente para equilibrar a energia do sistema.

Apesar dos óxidos mistos do tipo perovskitas possuírem propriedades adequadas, não são encontrados muitos

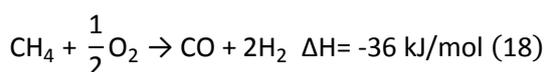
trabalhos em que esses óxidos são empregados especificamente na RAT do metano, diferente do que é observado para as reações de reforma a vapor e seca, o que não significa que não são objetos de interesse para áreação de reforma autotérmica. Por suas importantes características como a apreciável estabilidade térmica e diminuição da deposição de coque, nota-se uma atenção ao estudo desses materiais como catalisadores para a RAT de outros hidrocarbonetos e combustíveis.

Como sugerido pelo estudo dos catalisadores Ni/LaAlO₃ modificados com Ce¹³⁰ e de catalisadores de níquel suportado em perovskitas do tipo LaBO₃ (onde B = Fe, Co, Ni e Al)¹³¹ para RAT do propano. Assim como a RAT do dodecano catalisada por perovskitas LaFeO₃ com substituições parciais por Pd, Co e Co/Pd no sítio B e Ce no sítio A.¹³² Perovskitas com composição LaNiO₃, LaCoO₃, LaCrO₃, LaFeO₃, LaMnO₃, LaB_xNi_{1-x}O₃ (onde B = Cr, Fe, Al, Mn e Ga) e La_{0,8}Sr_{0,2}M_{0,9}Ni_{0,1}O₃ (com M = Cr, Mn e Fe) foram investigadas para catalisar a RAT de hidrocarbonetos líquidos como isoctano e o combustível Benchmark, uma mistura de 78% de 2,2,4-trimetilpentano, 16% de xileno, 5% de metilciclohexano e 1% de 1-penteno.¹³³ Estudos também apresentam perovskitas como alternativa de catalisador para a RAT da gasolina (La_{0,8}Ce_{0,2}NiO₃)¹³⁴, do JP-8, combustível para aviação, (LaFe_{1-x}Ni_xO₃ e La_{1-x}Ce_xFe_{1-y}Ni_yO₃)¹³⁵ e do etanol (LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃ e LaNiO₃)¹³⁶.

5.4. Oxidação parcial

Uma alternativa para a reforma é a oxidação parcial do metano (OPM) que consiste na reação entre o O₂ e CH₄, produzindo o gás de síntese, que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de Fischer-Tropsch, como pode ser verificada na equação

18.



A reação pode ainda ter como produtos H_2O e CO_2 , dependendo dos fatores reacionais aplicados, como pressão, temperatura, composição dos reagentes e fatores cinéticos.^{137,138}

Essa reação apesar de muito investigada, foi esquecida por não haver catalisadores que evitassem a deposição de carbono provocada pelo aumento da temperatura e da razão entre seus reagentes. Conseqüentemente, estas condições levam a altas taxas de desativação de catalisadores e custos altos de operação de plantas.

Desta forma, a viabilidade econômica depende fortemente do desenvolvimento de vias mais eficientes de geração de gás de síntese.¹³⁹

Esses fatores dificultavam a separação do gás de síntese, bem como a diminuição da seletividade, correndo perigo ainda de haver explosões. Passando alguns anos, estudos indicaram que certos metais nobres poderiam catalisar a reação com pouca ou inexistente deposição, retornando o interesse na produção de gás de síntese por essa reação.¹⁴⁰

A OPM é uma alternativa interessante para a produção de gás de síntese, pois é moderadamente exotérmica e produz um gás de síntese com uma razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ que é apropriada para posterior utilização na síntese de Fischer-Tropsch.^{19,102,141,142} Enquanto que a RVM convencional produz com razão $\text{H}_2/\text{CO} \geq 3$.¹⁴³

São propostos dois caminhos de reação para a oxidação parcial catalítica do metano a gás de síntese, conhecidos como direto e indireto. No mecanismo indireto ocorre a oxidação de parte do metano a CO_2 e vapor de água, e posteriormente a reforma do metano remanescente com vapor de água e o CO_2 , produzindo gás de síntese. Já no

mecanismo direto, observado principalmente em condições de alta velocidade espacial, o gás de síntese é obtido diretamente pela oxidação dos produtos de decomposição do metano.¹⁴⁴

A determinação do caminho da reação dependerá do metal contido no catalisador. Metais como Rh, Ru e Ir possuem ligações mais fortes com o oxigênio, enquanto os mais ativos são os de Pd e Pt.¹⁴⁴ Entre os catalisadores, em geral, os de boa performance em termos de conversão do metano e seletividade para gás de síntese, são os baseados em metais nobres suportados (Pd, Pt, Ir, Rh e Ru).¹⁴⁵⁻¹⁵¹ Contudo o custo elevado, leva os estudos a catalisadores de metais não-nobres como Ni, Fe, Co, Mo, V ou W.¹⁵² Catalisadores baseados em níquel podem obter altos rendimentos na mistura de metano e oxigênio em gás de síntese e custo relativamente baixo.¹⁵²⁻¹⁵⁵

Características como, apreciável estabilidade térmica e estrutural e o fato das perovskitas estarem sujeitas a reversibilidade, tornando-as alternativas mais econômicas e escolhas interessantes de catalisadores para a OPM, como apresentado na tabela 6.

Os catalisadores à base de Ni que, estão entre os melhores catalisadores, sofrem de desativação rápida causada por deposição de carbono.¹⁶¹

Existem basicamente duas abordagens para reduzir a deposição de carbono em catalisadores à base de Ni: (1) Redução do tamanho de partícula e melhorar a sua dispersão; e (2) Ajustar a acidez do catalisador através da introdução de um segundo componente óxido. O menor tamanho da partícula de Ni e sua melhor dispersão, não só levam a sítios mais ativos na superfície do catalisador, mas também reduz a possibilidade de deposição de carbono.¹⁶²⁻¹⁶⁵

Tabela 6. Alguns exemplos de estudos em que óxidos do tipo perovskitas catalisaram a OPM

Catalisadores	Referências
LaCoO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$, $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ e $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	Toniolo ⁵¹
$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$	Lima ¹⁵⁶
LaNiO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Ca}(\text{ou Sr})_{0,2}\text{NiO}_3$ $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ LaCoO_3	Choudhary <i>et al.</i> ¹⁵⁷
$(\text{La}_{0,7}\text{A}_{0,3})\text{BO}_3$ (A = Ba, Ca, Mg ou Sr e B = Cr ou Fe)	Khine <i>et al.</i> ¹⁵⁸
LaNiO_3	Nguyen <i>et al.</i> ⁴⁸
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$	Junior <i>et al.</i> ¹⁵⁹
$\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$	Martinelli ¹⁶⁰
$\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{0,5}\text{FeO}_{3-?}$	Souza ³⁵

Para evitar a deposição de carbono, catalisadores de Ni têm sido modificados com óxidos de metais alcalinos ou de terras raras, ou ainda suportados sobre óxidos do tipo perovskitas.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

Em um suporte de óxido de lantânio, o níquel interage por meio de uma reação sólido-sólido formando LaNiO_3 , sendo composto em maior quantidade por Ni. Na ativação em atmosfera redutora há a formação de uma fina camada dispersa de Ni metálico sobre La_2O_3 que atribui a atividade catalítica. Devido a maior dispersão metálica no suporte, o uso de MgO gera um catalisador de maior atividade catalítica.¹⁶⁹

6. Conclusões

As propriedades pertinentes às perovskita podem ser controladas tanto pelo método de preparo, quanto por substituições catiônicas, porém, o método sólido-sólido é pouco aplicado na catálise por falta de reprodutibilidade e de controle das características catalíticas.

Como esses óxidos são amplamente passíveis de alterações em sua composição, são realizados estudos com diferentes elementos, visando aprimorar propriedades catalíticas importantes como atividade e estabilidade. Avaliando a literatura descrita observa-se que óxidos mistos cuja composição apresenta os metais La e Ni são materiais adequados para propor substituições metálicas no estudo de novas perovskitas, sendo a escolha de base para modificações de muitos autores.

As informações disponíveis e relevantes, sobre a investigação da aplicabilidade de óxidos mistos do tipo perovskita em reações para produção de gás de síntese a partir do metano, foram revisadas e discutidas neste artigo. De acordo com os resultados apresentados é possível concluir que as perovskitas são catalisadores apropriados para essas reações e podem ser alternativas interessantes aos catalisadores clássicos, principalmente perovskitas compostas por mais de dois metais, uma vez que contornaram entraves comumente observáveis nas reações envolvendo o metano como desativação por formação de coque e sinterização do metal.

Referências Bibliográficas

- ¹ Zhong, Z.; Chen, K.; Ji, Y.; Yan, Q. Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO₃ prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *156*, 29. [CrossRef]
- ² Marchetti, L.; Forni, L. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *15*, 179. [CrossRef]
- ³ Saracco, G.; Geobaldo, F.; Baldi, G. Catalytic combustion of methane over perovskites. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *20*, 277. [CrossRef]
- ⁴ Ponce, S.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, *24*, 193. [CrossRef]
- ⁵ Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1981. [CrossRef]
- ⁶ Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Naumovich, E. N. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. I. ZrO₂-based ceramic materials. *Journal of Solid State Electrochemistry* **1999**, *3*, 303. [CrossRef]
- ⁷ Takemoto, M.; Miyajima, T.; Takayanagi, K.; Ogawa, T.; Ikawa, H.; Omata, T. Properties of transition metal oxides with layered perovskite structure. *Solid State Ionics* **1998**, *108*, 255. [CrossRef]
- ⁸ Gallagher, P. K.; Johnson Jr., D. W.; Vogel, E. M. Preparation, Structure, and Selected Catalytic Properties of the System LaMn_{1-x}Cu_xO_{3-y}. *Journal of the American Ceramic Society* **1977**, *60*, 28. [CrossRef]
- ⁹ Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica* **1969**, *B25*, 925. [CrossRef]
- ¹⁰ Alifanti, M.; Auer, R.; Kirchnerova, J.; Thyron, F.; Grange, P.; Delmon, B. Activity in methane combustion and sensitivity to sulfur poisoning of La_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO₃ perovskite oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *41*, 71. [CrossRef]
- ¹¹ Noriaki, H.; Hideaki, S.; Igor, S.; Kiyoyuki, T. Electronic band structure and lattice distortion in perovskite transition-metal oxides. *Physica B: Condensed Matter* **1997**, *237-238*, 11. [CrossRef]
- ¹² Wang, Z. W. The melting of Al-bearing perovskite at the core-mantle boundary. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **1999**, *115*, 219. [CrossRef]
- ¹³ Obernberger, I.; Brunner, T.; Barnthaler, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy* **2006**, *30*, 973. [CrossRef]
- ¹⁴ Barreto, L.; Makihira, A.; Riahi, K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 267. [CrossRef]
- ¹⁵ Izquierdo, U.; Barrio, V. L.; Cambra, J.F.; Requies, J.; Guemez, M.B.; Arias, P. L. Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 7026. [CrossRef]
- ¹⁶ Soria, M. A.; Pedrero, C. M.; Ruiz, A. G.; Ramos, R. I. Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru/ZrO₂-La₂O₃ catalyst at low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15212. [CrossRef]
- ¹⁷ Fan, M. S.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. *ChemCatChem* **2009**, *1*, 192. [CrossRef]
- ¹⁸ Liu, H. M.; He, D. H. Recent Progress on Ni-Based Catalysts in Partial Oxidation of Methane to Syngas. *Catalysis Surveys from Asia* **2012**, *16*, 53. [CrossRef]
- ¹⁹ Freni, S.; Calogero, G.; Cavallaro, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Source* **2000**, *87*, 28. [CrossRef]
- ²⁰ Pérez, O. A. G.; *Tese de doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000. [Link]

- ²¹ Tejuca, L. G. Fierro, J. L. G. Tascón, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. *Advances in Catalysis* **1989**, *36*, 237. [[CrossRef](#)]
- ²² Manthiram, A.; Goodenough, J. B. Thermal-expansion mismatch and intergrowth types in the system $\text{La}_{2-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_4$. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *92*, 231. [[CrossRef](#)]
- ²³ Ciambelli, P.; Cimino, S.; Rossi, S.; Lisi, L.; Minelli, G.; Porta, P.; Russo, G. AFeO_3 (A=La, Nd, Sm) and $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *29*, 239. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Tejuca, L. G.; Bell, A. T.; Corberán, V. C. TPD and IR spectroscopic studies of CO, CO_2 and H_2 adsorption on LaCrO_3 . *Applied Surface Science* **1989**, *37*, 353. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Patrick M. Woodward. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Crystallographica Section B* **1997**, *53*, 32. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Alvarez, S.P.P. *Tese de Doutorado*, Universidad Autónoma de Madrid, Espanha, 1999. [[Link](#)]
- ²⁷ Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B* **1972**, *28*, 3384. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Glazer, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographica Section A* **1975**, *31*, 756. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Jirak, Z.; Krupicka, S.; Simsa, Z. Neutron diffraction study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1985**, *53*, 153. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Kuras, M.; Roucou, R.; Petit, C. Studies of LaNiO_3 used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *265*, 209. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Popa, M.; Kakihana, M. Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 251. [[CrossRef](#)]
- ³² Quinelato, A. L.; Longo, E. R.; Leite, M. I. Synthesis and sintering of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 3825. [[CrossRef](#)]
- ³³ Gaki, A., Anagnostaki, O., Kioupis, D. Optimization of LaMO_3 (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *451*, 305. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Barnard, K. R.; Foger, K.; Turney, T. W.; Williams, R. D. Lanthanum cobalt oxide oxidation catalysts derived from mixed hydroxide precursors. *Journal of Catalysis* **1999**, *125*, 265. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Souza, H. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2006. [[Link](#)]
- ³⁶ Zhai, Yanqing; Xiong, Jieming; Li, Cuiqing; Xu, X.; Luo, G. Influence of preparation method on performance of a metal supported perovskite catalyst for combustion of methane. *Journal of Rare Earths* **2010**, *28*, 54. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Wang, X.; Li, D.; lu, L.; Wang, X. Synthesis of substituted M- and W-type barium ferrite nanostructured powders by stearic acid gel method. *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, *237*, 45. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Da Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova* **2004**, *27*, 35. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Cong, L. G.; He, T. M.; Ya, J.; Guan, P. F.; Huang, Y. L.; Su, W. H. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-6}$ by glycine-nitrate combustion method. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *348*, 325. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Kuras, M.; Roucou, R.; Petit, C. Studies of LaNiO_3 used as a precursor for catalytic carbon nanotubes growth. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *265*, 209. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Silva, C. R. B.; Conceição, L.; Ribeiro, N. F. P. Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts. *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 665. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Arendt, E.; Maione, A.; Klisinska, A. Structuration of LaMnO_3 perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *339*, 1. [[CrossRef](#)]

- ⁴³ Schneider, R.; Kiessling, D.; Kraak, P. Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons. *Catalysis Today* **1999**, *47*, 429. [CrossRef]
- ⁴⁴ Hansen, K. K.; Skou, E. M.; Christensen, H.; Turek, T. Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity. *Journal of Catalysis* **2001**, *199*, 132. [CrossRef]
- ⁴⁵ Cimino, S.; Colonna, S.; Rossi, S. De; Faticanti, M.; Lisi, L.; Pettiti, I.; Porta, P. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO₃ Perovskite. *Journal of Catalysis* **2002**, *205*, 309. [CrossRef]
- ⁴⁶ Song, K. S.; Klvana, D.; Kirchnerova, J. Kinetics of propane combustion over La_{0.66}Sr_{0.34}Ni_{0.3}Co_{0.7}O₃ perovskite. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *213*, 113. [CrossRef]
- ⁴⁷ Magalhães, R. N. S. H. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [Link]
- ⁴⁸ Nguyen, S. V.; Szabo, V.; Trong On, D.; Kaliaguine, S. Mesoporous silica supported LaCoO₃ perovskites as catalysts for methane oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *54*, 51. [CrossRef]
- ⁴⁹ Wu, Y.; Yu, T.; Dou, B. S.; Wang, C. X.; Xie, X. F.; Yu, L. Z.; Fan, S. R.; Fan, Z. R.; Wang, L. C. A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts A'_xA_{1-x}BO_{3-λ} (A' = Ca, Sr, A = La, B = Mn, Fe, Co) for NH₃ oxidation. *Journal of Catalysis* **1989**, *120*, 88. [CrossRef]
- ⁵⁰ Cimino, S.; Landi, G.; Lisi, L. Development of a dual functional structured catalyst for partial oxidation of methane to syngas. *Catalysis Today* **2005**, *105*, 718. [CrossRef]
- ⁵¹ Toniolo, F. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [Link]
- ⁵² Nishihata Y.; Mizuki, J.; Akao, T.; Tanaka, H.; Uenishi, M.; Kimura, M.; Okamoto, T.; Hamada, N. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature* **2002**, *418*, 164. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵³ Ferri, D.; Forni, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, *16*, 119. [CrossRef]
- ⁵⁴ Barbato, P. S.; Di Benedetto, A.; Di Sarli, V.; Landi, G.; Pirone, R. High-Pressure Methane Combustion over a Perovskite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 7547. [CrossRef]
- ⁵⁵ Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Pataskar, S. G.; Thite, G. A. Low-temperature total oxidation of methane over Ag-doped LaMO₃ perovskite oxides. *Chemical Communications* **1996**, 1021. [CrossRef]
- ⁵⁶ Zwinkels, M. F. M.; Jaras, S. G.; Menon, P. G.; Griffin, T. A. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1993**, *35*, 319. [CrossRef]
- ⁵⁷ Arandiyan, H.; Dai, H.; Deng, J.; Liu, Y.; Bai, B.; Wang, Y.; Li, X.; Xie, S.; Li, J. Three-dimensionally ordered macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane. *Journal of Catalysis* **2013**, *307*, 327. [CrossRef]
- ⁵⁸ Arandiyan, H.; Dai, H.; Deng, J.; Wang, Y.; Sun, H.; Xie, S.; Bai, B.; Liu, Y.; Ji, K.; Li, J. Three-Dimensionally Ordered Macroporous La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Supported Ag Nanoparticles for the Combustion of Methane. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 14913. [CrossRef]
- ⁵⁹ Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Pataskar, S. G. Low temperature complete combustion of methane over Ag-doped LaFeO₃ and LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ perovskite oxide catalysts. *Fuel* **1999**, *78*, 919. [CrossRef]
- ⁶⁰ Gallucci, K.; Villa, P.; Groppi, G.; Usberti, N.; Marra, G. Catalytic combustion of methane on BaZr_(1-x)Me_xO₃ perovskites synthesised by a modified citrate method. *Catalysis Today* **2012**, *197*, 236. [CrossRef]
- ⁶¹ Hu, R.; Ding, R.; Chen, J.; Hu, J.; Zhang, Y. Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide La₂CuNiO₆ for methane combustion. *Catalysis Communications* **2012**, *21*, 38. [CrossRef]
- ⁶² Landi, G.; Di Benedetto, A.; Barbato, P. S.; Russo, G.; Di Sarli, V. Transient behavior of

- structured LaMnO₃ catalyst during methane combustion at high pressure. *Chemical Engineering Science* **2014**, *116*, 350. [CrossRef]
- ⁶³ Lee, S.; Lee, J.; Park, Y.; Wee, J.; Lee, K. Complete oxidation of methane and CO at low temperature over LaCoO₃ prepared by spray-freezing/freeze-drying method. *Catalysis Today* **2006**, *117*, 376. [CrossRef]
- ⁶⁴ Li, C.; Wang, W.; Xu, C.; Liu, Y.; He, B.; Chen, C. Double perovskite oxides Sr₂Mg_{1-x}Fe_xMoO_{6-δ} for catalytic oxidation of methane. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 345. [CrossRef]
- ⁶⁵ Najjar, H.; Lamonier, J.-F.; Mentré, O.; Giraudon, J.-M.; Batis, H. Combustion synthesis of LaMn_{1-x}Al_xO_{3+δ} (0 ≤ x ≤ 1): tuning catalytic properties for methane deep oxidation. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 1002. [CrossRef]
- ⁶⁶ Lisi, L.; Bagnasco, G.; Ciambelli, P.; De Rossi, S.; Porta, P.; Russo, G.; Turco, M. J. Perovskite-Type Oxides: II. Redox Properties of LaMn_{1-x}Cu_xO₃ and LaCo_{1-x}Cu_xO₃ and Methane Catalytic Combustion. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, *146*, 176. [CrossRef]
- ⁶⁷ Pecchi, G.; Campos, C.; Peña, O. Catalytic performance in methane combustion of rare-earth perovskites RECo_{0.50}Mn_{0.50}O₃ (RE: La, Er, Y). *Catalysis Today* **2011**, *172*, 111. [CrossRef]
- ⁶⁸ Szabo, V.; Bassir, M.; Van Neste, A.; Kaliaguine, S. Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part IV. Catalytic properties of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ in methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *43*, 81. [CrossRef]
- ⁶⁹ Shao, Y.; Wang, X. F.; Ao, M.; Gong, C. R.; Fan, G. L.; Chen, H. F. Supported La_{1-x}Ce_xMnO₃ perovskite catalysts: preparation, characterization and catalytic performance in methane combustion. *Frontiers of Materials Science* **2012**, *6*, 304. [CrossRef]
- ⁷⁰ Wang, S.; Xue, G.; Liang, J.; Yuan, Y.; Zhang, X. Promotional effect of graphite oxide on surface properties and catalytic performance of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0,0.1) for methane combustion. *Catalysis Communications* **2014**, *45*, 39. [CrossRef]
- ⁷¹ Wu, Y.; Luo, L. Pt-containing perovskite-type oxides used for catalytic methane combustion. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *85*, 2429. [CrossRef]
- ⁷² Zhang, X.; Li, Y.; Li, H.; Shen, W. Preparation of LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ perovskites and their catalytic performances in methane combustion. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, *21*, 113. [CrossRef]
- ⁷³ Zou, G.; Wang, Z.; Sun, M.; Luo, X.; Wang, X. A novel solid-gas process to synthesize LaMnO₃ perovskite with high surface area and excellent activity for methane combustion. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 294. [CrossRef]
- ⁷⁴ Polychronopoulou, K.; M. Kalamaras, C.; M. Efstathiou, A. Ceria-Based Materials for Hydrogen Production Via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions. *Recent Patents on Materials Science* **2011**, *4*, 122. [CrossRef]
- ⁷⁵ Armor, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *176*, 159. [CrossRef]
- ⁷⁶ Pereniguez, R.; González-DelaCruz, V. M.; Holgado, J. P.; Caballero, A. Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *93*, 346. [CrossRef]
- ⁷⁷ Matsumura, Y.; Nakamori, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *258*, 107. [CrossRef]
- ⁷⁸ Goula, M.; Lemonidou, A.; Efstathiou, A. Characterization of Carbonaceous Species Formed during Reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO–Al₂O₃ Catalysts Studied by Various Transient Techniques. *Journal of Catalysis* **1996**, *161*, 626. [CrossRef]
- ⁷⁹ Basile, F.; Fornasari, G.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution. *Catalysis Today* **2001**, *64*, 21. [CrossRef]
- ⁸⁰ Tang, S.; Ji, L.; Lin, J.; Zeng, H. C.; Tan, K. L.; Li, K. CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol–Gel-made Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts from Organometallic Precursors. *Journal of Catalysis* **2000**, *194*, 424. [CrossRef]

- ⁸¹ Batiot-Dupeyrat, C.; Valderrama, G.; Meneses, A.; Martinez, F.; Barrault, J.; Tatibouet, J. Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *248*, 143. [CrossRef]
- ⁸² Takehira, K.; Shishido, T.; Wang, P.; Kosaka, T.; Takaki, K. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis* **2004**, *221*, 43. [CrossRef]
- ⁸³ Urasaki, K.; Sekine, Y.; Kawabe, S.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *286*, 23. [CrossRef]
- ⁸⁴ Provendier, H.; Petit, C.; Kiennemann, A. Steam reforming of methane on LaNi_xFe_{1-x}O₃ (0 ≤ x ≤ 1) perovskites. Reactivity and characterisation after test. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **2001**, *4*, 57. [CrossRef]
- ⁸⁵ Rapagna, S.; Provendier, H.; Petit, C.; Kiennemann, A.; Foscolo, P. U. Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **2002**, *22*, 377. [CrossRef]
- ⁸⁶ Moradi, P.; Parvari, M. Preparation of Lanthanum-Nickel-Aluminium perovskites system and their application in methane reforming reactions. *Iranian Journal of Chemical Engineering* **2006**, *3*, 29. [Link]
- ⁸⁷ Sauvet, A.; Irvine, J. T. S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-δ}. *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 1. [CrossRef]
- ⁸⁸ Choi, S. O.; Moon, S. H. Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming. *Catalysis Today* **2009**, *146*, 148. [CrossRef]
- ⁸⁹ Zeppieri, M.; Villa, P. L.; Verdona, N.; Scarsella, M.; Filippis, P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *387*, 147. [CrossRef]
- ⁹⁰ Martinelli, D. M. H.; Melo, D. M. A.; Pedrosa, A. M. G.; Martinelli, A. E.; Melo, M. A. F.; Batista, M. K. S.; Betancourt, R. C Use of Perovskite-Type Lanthanum Nickelate Synthesized by the Polymeric Precursor Method in the Steam Reforming Reaction of Methane. *Materials Sciences and Applications* **2012**, *3*, 363. [CrossRef]
- ⁹¹ Ohno, T.; Numakura, K.; Suzuki, H.; Matsuda, T. Preparation of the BaTiO₃-SiO₂ hybrid particles for the catalyst of methane steam reforming process. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *134*, 514. [CrossRef]
- ⁹² Zhang, X.; Li, Y.; Li, H.; Shen, W. Preparation of LaFe_{0.95}Pd_{0.05}O₃ perovskites and their catalytic performances in methane combustion. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, *21*, 113. [CrossRef]
- ⁹³ Palma, S.; Bobadilla, L. F.; Corrales, A.; Ivanova, S.; Romero-Sarria, F.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Effect of gold on a NiLaO₃ perovskite catalyst for methane steam reforming. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *144*, 846. [CrossRef]
- ⁹⁴ Zhao, K.; He, F.; Huang, Z.; Zheng, A.; Li, H.; Zhao, Z. Three-dimensionally ordered macroporous LaFeO₃ perovskites for chemical-looping steam reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 3243. [CrossRef]
- ⁹⁵ Bedel, L.; Roger, A.; Estournes, C.; Kiennemann, A. Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today* **2003**, *85*, 207. [CrossRef]
- ⁹⁶ Bedel, L.; Roger, A.; Rehspringer, J.; Zimmermann, Y.; Kiennemann, A. La_(1-y)Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ} perovskite oxides as catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 279. [CrossRef]
- ⁹⁷ Richardson, J. T.; Paripatyadar, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis* **1990**, *61*, 293. [CrossRef]
- ⁹⁸ Souza, M. M. V. M.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis* **2001**, *204*, 498. [CrossRef]
- ⁹⁹ Araujo, G. C.; Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; do Carmo Rangel, M. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming.

- Catalysis Today* **2008**, 133-135, 129. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁰ Gallego, G. S.; Batiot-Dupeyrat, C.; Barrault, J.; Florez, E.; Mondragón, F. Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 334, 251. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰¹ Bhavani, A. G.; Kim, W. Y.; Lee, J. S. Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO_2 Reforming of Methane. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 1537. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰² Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A. Nonequilibrium Oxidative Conversion of Methane to CO and H_2 with High Selectivity and Productivity over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ at Low Temperatures. *Journal of Catalysis* **1993**, 139, 326. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰³ Valderrama, G.; Goldwasser, M. R.; Navarro, C. U.; Tatibouët, J. M.; Barrault, J.; Batiot-Dupeyrat, C.; Martínez, F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 785. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁴ Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A. Structural features of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **2006**, 311, 94. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁵ Lima, S. M.; Assaf, J. M. Ni-Fe Catalysts Based on Perovskite-type Oxides for Dry Reforming of Methane to Syngas. *Catalysis Letters* **2006**, 108, 63. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁶ Khalesi, A.; Arandiyani, H. R.; Parvari, M. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane. *Chinese Journal of Catalysis* **2008**, 29, 960. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁷ Lima, S. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Assaf, J. M. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane. *Catalysis Letters* **2008**, 124, 195. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁸ Rivas, M. E.; Fierro, J. L. G.; Goldwasser, M. R.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, M. J.; Griboval-Constant, A.; Leclercq, G. Structural features and performance of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ system for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 344, 10. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁹ Valderrama, G.; Kiennemann, A.; Goldwasser, M. R. Dry reforming of CH_4 over solid solutions of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. *Catalysis Today* **2008**, 133-135, 142. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁰ Gallego, G. S.; Marín, J. G.; Batiot-Dupeyrat, C.; Barrault, J.; Mondragón, F. Influence of Pr and Ce in dry methane reforming catalysts produced from $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_{3-\delta}$ perovskitas. *Applied Catalysis A: General* **2009**, 369, 97. [[CrossRef](#)]
- ¹¹¹ Pichas, C.; Pomonis, P.; Petrakis, D.; Ladavos, A. Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH_4 with CO_2 over $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ perovskite-type oxides. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 386, 116. [[CrossRef](#)]
- ¹¹² Alvarez, J.; Valderrama, G.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, M. J.; Navarro, C. U.; Sousa-Aguiar, E. F.; Goldwasser, M. R. Ni-Nb-Based Mixed Oxides Precursors for the Dry Reforming of Methane. *Topics in Catalysis* **2011**, 54, 170. [[CrossRef](#)]
- ¹¹³ Kapokova, L.; Pavlova, S.; Bunina, R.; Alikina, G.; Krieger, T.; Ishchenko, A.; Rogov, V.; Sadykov, V. Dry reforming of methane over $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites: Influence of Ln nature. *Catalysis Today* **2011**, 164, 227. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁴ Moradi, G. R.; Khosravian, F.; Rahmanzadeh, M. Effects of Partial Substitution of Ni by Cu in LaNiO_3 Perovskite Catalyst for Dry Methane Reforming. *Chinese Journal of Catalysis* **2012**, 33, 797. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁵ Jahangiri, A.; Aghabozorg, H.; Pahlavanzadeh, H. Effects of Fe substitutions by Ni in La-Ni-O perovskite-type oxides in reforming of methane with CO_2 and O_2 . *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, 10407. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁶ Sadykov, V.; Rogov, V.; Ermakova, E.; Arendarsky, D.; Mezentseva, N.; Alikina, G.; Sazonova, N.; Bobin, A.; Pavlova, S.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Mechanism of CH_4 dry reforming by pulse microcalorimetry: Metal nanoparticles on perovskite/fluorite supports with high oxygen mobility. *Thermochimica Acta* **2013**, 567, 27. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁷ Valderrama, G.; Navarro, C. U.; Goldwasser, M. R. CO_2 reforming of CH_4 over Co-La-based perovskite-type catalyst precursors. *Journal of Power Sources* **2013**, 234, 31. [[CrossRef](#)]

- ¹¹⁸ Perez-Camacho, M. N.; Abu-Dahrieh, J.; Goguet, A.; Sun, K.; Rooney, D. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 1337. [CrossRef]
- ¹¹⁹ Rodríguez, M. L.; Pedernera, M. N.; Borio, D. O. Self-cleaning perovskite type catalysts for the dry reforming of methane. *Catalysis Today* **2012**, *193*, 137. [CrossRef]
- ¹²⁰ Mawdsley, J. R.; Krause, T. R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 311. [CrossRef]
- ¹²¹ Chen, H.; Yu, H.; Peng, F.; Yang, G.; Wang, H.; Yang, J.; Tang, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO₃. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *160*, 333. [CrossRef]
- ¹²² Ghenciu, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 389. [CrossRef]
- ¹²³ Halabi, M. H.; Croon, M. H. J. M.; Schaaf, J. V.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *137*, 568. [CrossRef]
- ¹²⁴ Tsipouriari, V. A.; Verykios, X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catalysis Today* **2001**, *64*, 83. [CrossRef]
- ¹²⁵ Batiot-Dupeyrat, C.; Gallego, G. A. S.; Mondragon, F.; Barrault, J.; Tatibouët, J. M. CO₂ reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material. *Catalysis Today* **2005**, *107–108*, 474. [CrossRef]
- ¹²⁶ Ismagilov, I. Z.; Matus, E. V.; Kuznetsov, V. V.; Mota, N.; Navarro, R. M.; Yashnik, S. A.; Prosvirin, I. P.; Kerzhentsev, M. A.; Ismagilov, Z. R.; Fierro, J. L. G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *481*, 104. [CrossRef]
- ¹²⁷ Wu, X.; Xu, L.; Weng, D. The NO selective reduction on the La_{1-x}Sr_xMnO₃ catalysts. *Catalysis Today* **2004**, *90*, 199. [CrossRef]
- ¹²⁸ Sunarso, J.; Liu, S.; Costa, J. C. D.; Meulenberg, W. A.; Baumann, S.; Serra, J. M.; Lin, Y. S. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science* **2008**, *320*, 13. [CrossRef]
- ¹²⁹ Kniep, J.; Anderson, M.; Lin, Y. S. Autothermal Reforming of Methane in a Proton-Conducting Ceramic Membrane Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 12426. [CrossRef]
- ¹³⁰ Lim, S.; Lee, H.; Moon, D.; Kia, J.; Park, N.; Shin, J.; Kim, Y. Autothermal reforming of propane over Ce modified Ni/LaAlO₃ perovskite-type catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *152*, 220. [CrossRef]
- ¹³¹ Lim, S.; Moon, D.; Kim, J.; Kim, Y.; Park, N.; Shin, J. Autothermal Reforming of Propane Over Ni Catalysts Supported on a Variety of Perovskites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7*, 4013. [CrossRef]
- ¹³² Kondakindi, R. R.; Kundu, A.; Karan, K.; Peppley, B. A.; Qi, A.; Thurgood, C.; Schurer, P. Characterization and activity of perovskite catalysts for autothermal reforming of dodecane. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *390*, 271. [CrossRef]
- ¹³³ Mawdsley, J. R.; Krause, T. R. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *334*, 311. [CrossRef]
- ¹³⁴ Qi, A.; Wang, S.; Fu, G.; Ni, C.; Wu, D. La–Ce–Ni–O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *281*, 233. [CrossRef]
- ¹³⁵ Erri, P.; Dinka, P.; Varma, A. Novel perovskite-based catalysts for autothermal JP-8 fuel reforming. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 5283. [CrossRef]
- ¹³⁶ Chen, H.; Yu, H.; Peng, F.; Yang, G.; Wang, H.; Yang, J.; Tang, Y. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over

- perovskite LaNiO_3 . *Chemical Engineering Journal* **2010**, *160*, 333. [CrossRef]
- ¹³⁷ Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. CO_2 Reforming of CH_4 . *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1999**, *41*, 1. [CrossRef]
- ¹³⁸ Albarazi, A.; Beaunier, P.; Costa, P. D. Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ mixed oxide. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 127. [CrossRef]
- ¹³⁹ Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. *Advances in Catalysis* **2002**, *47*, 65. [CrossRef]
- ¹⁴⁰ Tsang, S. C.; Claridge, J. B.; Green, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today* **1995**, *23*, 3. [CrossRef]
- ¹⁴¹ Vernon, P. D. F.; Green, M. L. H.; Cheetham A. K.; Ashcroft, A. T. Partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters* **1990**, *6*, 181. [CrossRef]
- ¹⁴² Tornaiainen, P. M.; Chu, X.; Schmidt, L. D. Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas. *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 1. [CrossRef]
- ¹⁴³ Takehira, K.; Hayakawa, T.; Harihara, H.; Andersen, A.G.; Suzuki, K.; Shimizu, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca,Sr) (Ti,Ni) oxides. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 237. [CrossRef]
- ¹⁴⁴ Qin, D.; Lapszewicz, J.; Jiang, X. Comparison of Partial Oxidation and Steam- CO_2 Mixed Reforming of CH_4 to Syngas on MgO-Supported Metals. *Journal of Catalysis* **1996**, *159*, 140. [CrossRef]
- ¹⁴⁵ Richardson, J. T.; Paripatyadar, S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis* **1990**, *61*, 293. [CrossRef]
- ¹⁴⁶ Ashcroft, A. T.; Cheetman, A. K.; Green, M. L. H.; Vernon, P. D. F. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. *Nature* **1991**, *352*, 225. [CrossRef]
- ¹⁴⁷ Solymosi, F.; Kutsan, G.; Erdohelyi, A. Catalytic reaction of CH_4 with CO_2 over alumina-supported Pt metals. *Catalysis Letters* **1991**, *11*, 149. [CrossRef]
- ¹⁴⁸ Elmasides, C.; Kondarides, D. I.; Neophytides, S. G.; Verykios, X. E. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ru/ TiO_2 Catalysts: Effects of Modification of the Support on Oxidation State and Catalytic Performance. *Journal of Catalysis* **2001**, *198*, 195. [CrossRef]
- ¹⁴⁹ Grunwaldt, J. D.; Basini, L.; Clausen, B. S. In Situ EXAFS Study of Rh/ Al_2O_3 Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane. *Journal of Catalysis* **2001**, *200*, 321. [CrossRef]
- ¹⁵⁰ Pantu, P.; Gavalas, G. R. Methane partial oxidation on Pt/ CeO_2 and Pt/ Al_2O_3 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *223*, 253. [CrossRef]
- ¹⁵¹ Nakagawa, K.; Ikenaga, N.; Kobayashi, T.; Suzuki, T. Transient response of catalyst bed temperature in the pulsed reaction of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported group VIII metal catalysts. *Catalysis Today* **2001**, *64*, 31. [CrossRef]
- ¹⁵² Swaan, H. M.; Kroll, V. C. H.; Martin, G. A.; Mirodatos, C. Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide, *Catalysis Today* **1994**, *21*, 571. [CrossRef]
- ¹⁵³ Zhang, Z.; Verykios, X. E. A stable and active nickel-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 71. [CrossRef]
- ¹⁵⁴ Zhang, Z.; Verykios, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/ La_2O_3 catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 109. [CrossRef]
- ¹⁵⁵ Hayakawa, T.; Suzuki, S.; Nakamura, J.; Uchijima, T.; Hamakawa, S.; Suzuki, K.; Shishido, T.; Takehira, K. CO_2 reforming of CH_4 over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 273. [CrossRef]
- ¹⁵⁶ Lima, J. A. C.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2006. [Link]
- ¹⁵⁷ Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO_3 Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO_2 Reforming Reactions: Influence of Partial

- Substitution of La and Ni. *Journal of Catalysis* **1996**, *163*, 312. [CrossRef]
- ¹⁵⁸ Khine, M. S. S.; Chen, L.; Zhang, S.; Lin, J.; Jiang, S. P. Syngas production by catalytic partial oxidation of methane over (La_{0.7}A_{0.3})BO₃ (A = Ba, Ca, Mg, Sr, and B = Cr or Fe) perovskite oxides for portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13300. [CrossRef]
- ¹⁵⁹ Junior, R. B. S.; Gomes, P. F. S. D.; Machado, L. O. R.; Simplício, L. M. T.; Noronha, F. B.; Brandão, S. T. *Resumos da 16^o Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão, Brasil, 2011. [Link]
- ¹⁶⁰ Martinelli, D. M. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011. [Link]
- ¹⁶¹ Oemar, U.; Hidajat, K.; Kawi, S. Role of catalyst support over PdO–NiO catalysts on catalyst activity and stability for oxy-CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *402*, 176. [CrossRef]
- ¹⁶² Pan, Y. X.; Kuai, P. Y.; Liu, Y.; Ge, Q. F.; Liu, C. J. Promotion effects of Ga₂O₃ on CO₂ adsorption and conversion over a SiO₂-supported Ni catalyst. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 1322. [CrossRef]
- ¹⁶³ Xu, L. L.; Song, H. L.; Chou, L. J. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO–MgO–Al₂O₃ composite oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *108*, 177. [CrossRef]
- ¹⁶⁴ Bartholomew, C. H. Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* **1982**, *24*, 67. [CrossRef]
- ¹⁶⁵ Shiozaki, R.; Andersen, A. G.; Hayakawa, T.; Hamakawa, S.; Suzuki, K.; Shimizu, M.; Takehira, K. Sustainable Ni/BaTiO₃ catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, *110*, 701. [CrossRef]
- ¹⁶⁶ Liu, S.; Xu, L.; Xie, S.; Wang, Q.; Xiong, G. Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *211*, 145. [CrossRef]
- ¹⁶⁷ Miao, Q.; Xiong, G.; Sheng, S.; Cui, W.; Xu, L.; Guo, X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General* **1997**, *154*, 17. [CrossRef]
- ¹⁶⁸ Takehira, K.; Shishido, T.; Kondo, M. Partial Oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method. *Journal of Catalysis* **2002**, *207*, 307. [CrossRef]
- ¹⁶⁹ Requies, J.; Cabrero, M. A.; Barrio, V. L.; Guemez, M. B.; Cambra, J. F.; Arias, P. L.; Pérez-Alonso, F. J.; Ojeda, M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, 214. [CrossRef]