

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ COMO PRECURSORES DE CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DO METANO A GÁS DE SÍNTESE PELA REFORMA COM CO_2

Sania Maria de Lima* e José Mansur Assaf

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 3/11/05; aceito em 23/06/06; publicado na web em 28/11/06

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ PEROVSKITES AS CATALYST PRECURSORS FOR SYNTHESIS GAS GENERATION BY CO_2 REFORMING OF METHANE. LaNiO_3 perovskite was modified by partial substitution of nickel by cobalt in order to increase the stability and resistance to carbon deposition during the methane CO_2 reforming. The results showed that a suitable combination of precipitation and calcination steps resulted in oxides with the desired structure and with important properties for application in heterogeneous catalysis. The partial substitution of Ni by Co resulted in lower rates of conversion of both the reactants, but the catalyst stability was highly increased. The $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ catalyst, calcined at 800 °C, was the most active under the reaction conditions.

Keywords: CO_2 reforming of methane; $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxides; syngas production.

INTRODUÇÃO

A conversão de metano e dióxido de carbono, materiais mais abundantes na natureza que contêm carbono, em produtos de alto valor agregado tem sido uma importante área de pesquisa em desenvolvimento de catalisadores nos últimos anos. A reação de reforma do metano com dióxido de carbono para produção de gás de síntese (CO/H_2) é uma rota atrativa para produção de energia e produtos químicos, oferecendo importantes vantagens sobre outros processos. Uma vantagem potencial da reforma do metano com CO_2 (reforma seca), que tem impacto positivo sobre o setor industrial, é a baixa razão H_2/CO que é produzida (1:1 ou menor). Uma razão H_2/CO mais baixa, quando comparada com a reforma a vapor e a oxidação parcial, é necessária para produção de compostos oxigenados^{1,2}. Deve-se considerar também a possibilidade de combinar as reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma seca para alcançar uma razão H_2/CO desejada³⁻⁵. No entanto, a reforma do metano com dióxido de carbono apresenta dois problemas sérios, que devem ser superados para a utilização da mesma comercialmente: é uma reação altamente endotérmica ($\Delta H_{0,298} = 247 \text{ kJ/mol}$), que consome muita energia, e os catalisadores usados nesta reação estão sujeitos à desativação devido à deposição de carbono sobre a superfície dos mesmos.

Durante alguns anos, muitos esforços foram direcionados para o desenvolvimento de catalisadores que mostrassem alta atividade e que apresentassem resistência à formação de depósitos de carbono. Numerosos catalisadores metálicos foram estudados para esta reação. Dentre eles, catalisadores baseados em níquel^{3,6-11} e metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt)^{5,12-14} têm mostrado desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade, promissores para gás de síntese. Dentre estes catalisadores, os metais nobres mostraram-se melhores quando comparados ao Ni, pois este último se desativa rapidamente devido à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres torna atrativo o desenvolvimento de catalisadores de Ni para utilização industrial. Um dos desafios consiste em torná-lo mais resistente à deposição de carbono. Tem sido relatado que a adição de óxidos de metais alcalinos ou alcalinos

terrosos e de lantanídeos¹⁵ ou a utilização de espécies metálicas altamente dispersas¹⁶ sobre o suporte contribuem para a redução da formação de carbono, aumentando a estabilidade catalítica.

Uma opção particularmente atrativa para uma reação de alta temperatura, como a reforma seca do metano, é o uso de precursores com estrutura tipo perovskita, que pode apresentar alta estabilidade térmica, podendo ser a resposta para este problema de desativação^{17,18}. Representados pela fórmula geral ABO_3 , onde os sítios A 12-coordenados devem ser ocupados por terras-raras, alcalinos terrosos, alcalinos ou outros íons e os sítios B 6-coordenados são usualmente ocupados com cátions metálicos de transição, os óxidos tipo perovskita não somente satisfazem as exigências de estabilidade, mas também, através da redução dos cátions no sítio B que estão distribuídos na estrutura, resultam na formação de catalisadores com partículas metálicas estáveis e bem dispersas¹⁹⁻²¹. Estudos sobre perovskitas de CaRuO_3 ²², LaCoO_3 ²³ e LaNiO_3 ⁸ indicam que através do tratamento de redução, o metal (Ru, Co, Ni) apresenta-se altamente disperso sobre uma matriz composta do respectivo óxido metálico. As interações criadas pela formação de ligações entre os óxidos de níquel e terras-raras permitem aumentar a temperatura de redução do óxido de níquel²⁴. No entanto, particularmente para LaNiO_3 , a estabilidade térmica é baixa sob atmosfera redutora e a formação de coque ainda é importante. Com o objetivo de estabilizar a estrutura tipo perovskita sob atmosfera redutora e avaliar sua eficiência na reação de reforma seca para produção de gás de síntese, estudaram-se, neste trabalho, os efeitos das variáveis de preparação e da substituição parcial de Ni por Co na estrutura de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Os precursores dos catalisadores de $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,4$ e $0,7$) foram preparados pelo método de precipitação descontínua²⁵. Soluções aquosas equimolares de nitrato de níquel e nitrato de lantânio (com adição de nitrato de cobalto no caso dos catalisadores substituídos) foram preparadas e misturadas, sendo esta mistura adicionada rapidamente sobre uma solução aquosa de carbonato de sódio 0,5 M

*e-mail: psania@iris.ufscar.br

sob agitação vigorosa. O material precipitado foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo. Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 60 °C por 20 h, desaglomerado e, em seguida, submetido a duas etapas de calcinação. Todos os precursores foram calcinados inicialmente a 550 °C por 3 h, sendo que, na segunda etapa de calcinação, deu-se origem a quatro tipos de catalisadores, uma vez que foram variados a temperatura e o tempo de calcinação: 800 °C por 5 h e 900 °C por 5, 10 e 15 h, respectivamente, para obtenção da estrutura perovskita.

Caracterização dos catalisadores

A composição química foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma induzido, usando-se espectrômetro Vista-Varian. A estrutura do catalisador foi confirmada por difração de raios-X (DRX), pelo método do pó em difratômetro Siemens D5005 com radiação $\text{CuK}\alpha$. Os espectros de raios-X foram comparados com os padrões JCPDS-ICDD. A área superficial foi medida por adsorção física de N_2 (método BET) em equipamento Quantachrome Nova 1200.

As informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas foram obtidas através de medidas de redução à temperatura programada (TPR). As análises de TPR foram realizadas em equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, equipado com detector de condutividade térmica, utilizando 30 mg de amostra, a qual foi reduzida com 5% H_2/N_2 com fluxo total de 30 mL min^{-1} a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} da temperatura ambiente até 1000 °C.

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas, após os testes de estabilidade na reforma seca do metano, para quantificar a formação de carbono no catalisador. Foi utilizado um equipamento SDT 2960 TA-Instruments, com fluxo de ar sintético e aquecimento a 10°C/min até 900 °C.

Atividade Catalítica

A reação foi realizada em um micro-reator tubular de leito fixo de quartzo sobre 100 mg de catalisador a 650 °C, pressão atmosférica, tempo de reação de aproximadamente 10 h, com alimentação contínua dos reagentes pré-aquecidos e razão de alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$ com vazão total de 120 mL min^{-1} . As amostras foram reduzidas *in situ*, a 700 °C por 4 h, sob fluxo de 40 mL min^{-1} de hidrogênio puro e rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Os produtos da reação foram identificados em cromatógrafo para gases GC-3800-Varian, equipado com dois detectores de condutividade térmica, colunas empacotadas Porapak N e Peneira Molecular 13X, com He e N_2 como gases de arraste. A conversão dos reagentes foi definida como a quantidade de CH_4 e CO_2 convertida pela quantidade total de CH_4 e CO_2 alimentada, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise química elementar

Os valores nominais e os resultados da análise química quantitativa de lantânio, níquel e cobalto estão apresentados na Tabela 1. Estes valores expressam a porcentagem em peso de cada elemento e mostram que as quantidades de metais nos óxidos apresentam um bom balanço entre os valores teóricos e experimentais.

Difração de raios-X

Os difratogramas do catalisador LaNiO_3 em diferentes condições de calcinação revelaram a presença da estrutura perovskita como única fase (Figura 1).

Tabela 1. Teores dos metais presentes nos catalisadores (% peso)

Catalisador	% Nominal			% Medida		
	La	Ni	Co	La	Ni	Co
LaNiO_3	56,6	23,9	-	53,3	23,3	-
$\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$	56,5	14,3	9,6	52,5	14,1	9,3
$\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$	56,5	7,2	16,8	50,9	7,6	18,1

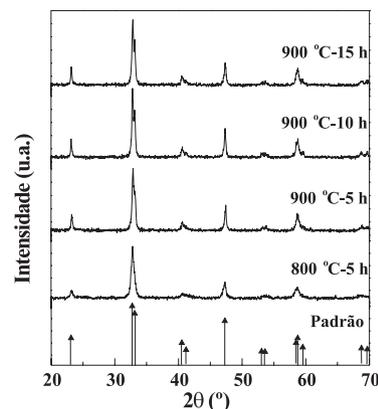


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores LaNiO_3 nas diferentes condições de calcinação

A amostra calcinada a 800 °C apresenta estrutura do tipo cúbica. Ao se aumentar a temperatura e os tempos de calcinação, foi observado aumento de cristalinidade, definindo melhor a formação da estrutura perovskita, onde esta maior severidade nas condições de calcinação levou à conversão da estrutura perovskita da fase cúbica para hexagonal (padrão apresentado na Figura 1). Rakshit e Gopalakrishnan²⁶ sintetizaram perovskitas de LaNiO_3 e observaram em amostras calcinadas a 800 °C por 4 h a estrutura perovskita como única fase, com estrutura cúbica e parâmetro de rede, $a = 3,851 \text{ \AA}$. Constataram que ao aumentar o tempo de calcinação, nesta mesma temperatura, houve uma conversão gradual da fase cúbica para fase hexagonal, que envolvia uma contínua, porém pequena perda de oxigênio, e um gradual aumento no ângulo α de 90° da fase cúbica para 90°43', mostrando uma fase intermediária romboédrica até a transformação completa para a fase hexagonal. Através destas informações da literatura e dos valores de 2θ observados, pôde-se constatar que a perovskita calcinada a 800 °C está mais próxima da fase cúbica que da hexagonal, sofrendo uma transformação para fase hexagonal com o aumento de temperatura e tempo de calcinação.

Os difratogramas dos catalisadores $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,4$ e $0,7$) nos quais foram variadas as condições de calcinação estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. O padrão apresentado na Figura 2 é de uma perovskita tipo $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ com estrutura hexagonal. É possível observar que alterando as condições de calcinação como temperatura e tempo, ocorre um aumento na intensidade das reflexões basais mostrando tendência à formação de uma perovskita mais próxima do padrão com estrutura hexagonal.

Embora não exista na literatura especializada uma figura padrão para a perovskita $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ nota-se, pela Figura 3, que os valores das posições 2θ são muito próximos aos apresentados na Figura 2, ocorrendo apenas melhor definição na intensidade dos picos de difração. Todos os padrões estão apresentados na forma de intensidade relativa I/I_0 .

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas dos óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,4$ e $0,7$) calcinados a 900 °C por 10 h, nos quais se busca verificar o efeito da substituição parcial de níquel por cobalto. As amostras substituídas ($x = 0,4$ e $0,7$) exibiram a

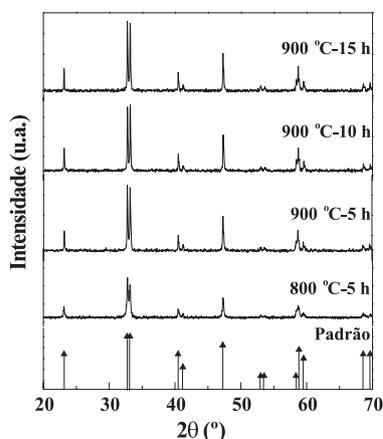


Figura 2. Difratoformas dos catalisadores $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ nas diferentes condições de calcinação

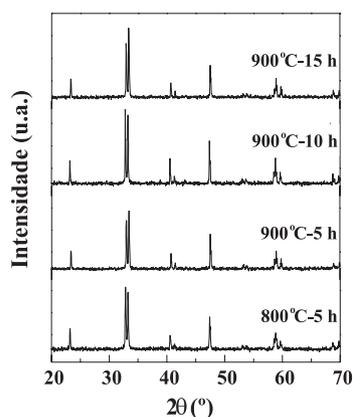


Figura 3. Difratoformas dos catalisadores $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ nas diferentes condições de calcinação

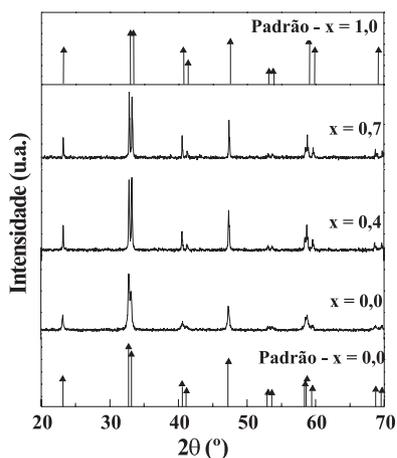


Figura 4. Difratoformas dos óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C} - 10\text{ h}$

mesma estrutura cristalina que a não-substituída ($x = 0$), mostrando que as condições de preparação e calcinação empregadas foram apropriadas para desenvolver a fase perovskita; ambos os cátions na posição B, Ni^{3+} e Co^{3+} , foram incorporados na estrutura de forma homogênea, indicando a formação de uma estrutura mais complexa, em que LaNiO_3 e LaCoO_3 coexistem, formando uma solução sólida. Uma ampliação da região do diagrama 2θ entre 32,0 e 33,5 da Figura 4 mostra a formação da solução sólida entre LaNiO_3 e LaCoO_3 para o pico de difração de maior intensidade (Figura 5).

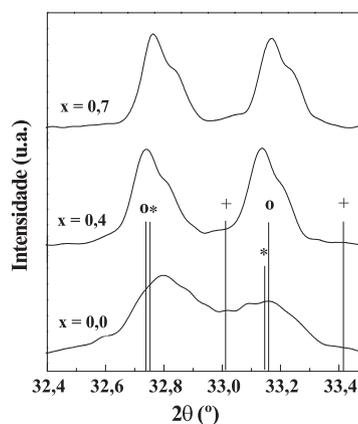


Figura 5. Difratoformas dos óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C} - 10\text{ h}$ no pico de difração de maior intensidade; (*) $x = 0,0$; (°) $x = 0,4$ e (+) $x = 1,0$

Área superficial específica

Dados mostrando a influência sobre a área superficial da substituição parcial de Ni por Co, em todas condições de calcinação, no óxido de LaNiO_3 , estão apresentados na Figura 6. Perovskitas são altamente resistentes a altas temperaturas, mas quando são sintetizadas em temperaturas elevadas ($>1100\text{ }^\circ\text{C}$) usando uma reação no estado sólido, apresentam baixos valores de área superficial (menores que $5,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)²⁷.

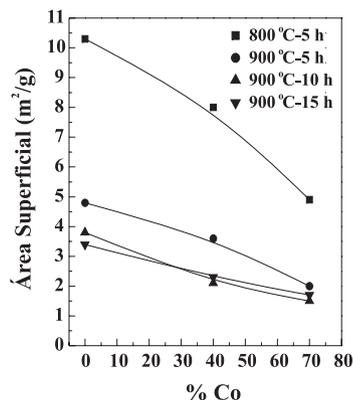


Figura 6. Variação da área superficial específica nos catalisadores $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$

Observa-se que a área superficial diminuiu continuamente com a substituição de níquel por cobalto, sendo este resultado já relatado na literatura⁸. Ao aumentar a temperatura de calcinação houve uma redução significativa nos valores de área superficial, sendo esta redução mais acentuada com o aumento do teor de cobalto. É possível notar que aumentando o tempo de calcinação também ocorreu decréscimo da área, porém este efeito foi menos intenso que o da temperatura.

Estudos de redução à temperatura programada

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas com todos os óxidos preparados, observando-se que, ao variar os tempos de calcinação, o comportamento dos mesmos em atmosfera redutora não mudava significativamente. Por isso, são apresentados perfis de redução somente para o catalisador LaNiO_3 em todas condições de calcinação (Figura 7). A perovskita LaNiO_3 apresenta

dois picos de redução, sendo que o primeiro corresponde à formação de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, ou seja, resulta da redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} , e o segundo, à redução de Ni^{2+} para Ni^0 que se mantém suportado sobre óxido de lantânio²⁵. Nota-se também que, ao variar o tempo de calcinação, estes picos não apresentaram mudanças significativas com relação às temperaturas em que aparecem. As diferenças são mais evidentemente relacionadas com o consumo de hidrogênio para redução dos íons Ni^{+3} a Ni^{+2} (1º pico) e deste último a Ni^0 (2º pico). Idealmente, a área sob este segundo pico deve ser o dobro da primeira. Os desvios desta relação ideal, maiores para a amostra calcinada a 800 °C – 5 h e decrescentes com o aumento do tempo de calcinação a 900 °C, indicam que a redução de outros compostos, também presentes, porém, não observados por DRX, contribuem com o consumo de hidrogênio.

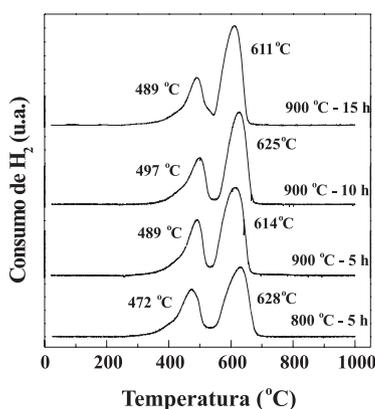


Figura 7. Perfis de TPR do óxido LaNiO_3 em todas condições de calcinação

Pode ter ocorrido, principalmente nas condições mais brandas de calcinação, a formação de NiO e La_2O_3 além da perovskita LaNiO_3 . Este NiO pode estar se reduzindo a Ni^0 juntamente com a formação de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, resultando em consumo de hidrogênio correspondente ao 1º pico, maior que o esperado. Pode-se dizer que, quanto mais próximo de 2,0 estiver a relação $\text{Área}_2/\text{Área}_1$, menor é a quantidade de outros compostos redutíveis, além da perovskita, presentes na amostra analisada.

Os perfis de TPR dos catalisadores $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,4$ e $0,7$), calcinados a 800 °C por 5 h e a 900 °C por 10 h, estão apresentados na Figura 8. A perovskita LaCoO_3 também apresenta dois picos de redução: o primeiro em 402 °C e o segundo em 577 °C²⁸. Dois picos de redução são observados nos catalisadores substituídos. Estes são devido aos dois passos de redução das estruturas perovskitas contendo Co ($\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$), correspondendo à redução de Co^{3+} e Ni^{3+} para Co^{2+} e Ni^{2+} (primeiro passo) e à redução destas últimas espécies para Co^0 e Ni^0 , respectivamente (segundo passo). As temperaturas necessárias para redução destes precursores revelam uma possível interação entre os metais Co e Ni, desde que estejam entre as temperaturas encontradas para os precursores de LaNiO_3 e LaCoO_3 ^{25,29}. González *et al.*³⁰, estudando a perovskita tipo $\text{LaCo}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$ através de DRX *in situ*, mostraram que o precursor é capaz de gerar um catalisador em que as espécies metálicas que são distribuídas na estrutura perovskita via a migração do metal são espontaneamente depositadas sobre uma matriz de La_2O_3 , formada durante a reação, como consequência do colapso da estrutura original.

Ao verificar os efeitos da variação da temperatura de calcinação, observa-se que as estruturas com Co obtidas a 900 °C mostram-se mais estáveis que as obtidas a 800 °C, pois os picos de redução sofreram um deslocamento para a direita.

As mesmas considerações sobre a relação entre as áreas correspondentes aos primeiro e segundo picos de redução, levantadas para

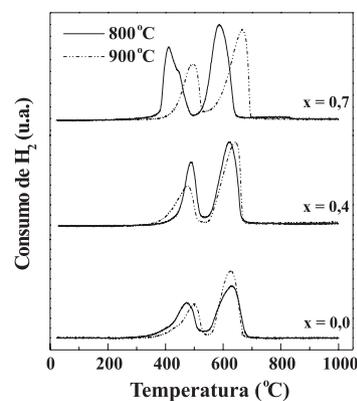


Figura 8. Perfis de TPR dos óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ calcinados a 800 °C – 5 h e 900 °C – 10 h

as perovskitas LaNiO_3 , podem ser aplicadas às perovskitas onde Ni está parcialmente substituído por Co. Verifica-se também que esta substituição favorece a redutibilidade dos óxidos, com amostras apresentando graus de redução próximos a 100%.

A partir das análises dos resultados dos ensaios de TPR de todos os catalisadores, associados aos de DRX e de área BET, decidiu-se realizar os testes catalíticos apenas com as amostras calcinadas a 800 °C por 5 h e a 900 °C por 10 h, pois, como discutido anteriormente, a variação do tempo de calcinação não apresentou influência significativa nas propriedades de redução dos catalisadores.

Atividade catalítica

Sob as condições experimentais usadas, todos os catalisadores foram ativos para a reação estudada. Similarmente, as condições de estado estacionário para estes catalisadores foram alcançadas rapidamente, permanecendo constantes ao longo das 10 h de reação, com exceção de algumas amostras.

Os resultados referentes aos catalisadores $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ calcinados a 800 °C por 5 h e a 900 °C por 10 h estão apresentados nas Figuras 9 e 10. Verifica-se que os catalisadores não-substituídos (LaNiO_3) foram altamente ativos, porém não se apresentaram estáveis, sendo necessário interromper a reação após 2,5 h para o calcinado a 800 °C e após 1,2 h para o calcinado a 900 °C, devido ao aumento da pressão interna no reator, impedindo o fluxo de reagentes, em consequência do aumento do volume do leito catalítico devido à formação de carbono filamentosos.

Nos catalisadores substituídos foi possível observar que a presença de cobalto resulta em níveis de conversão de CH_4 e CO_2 mais

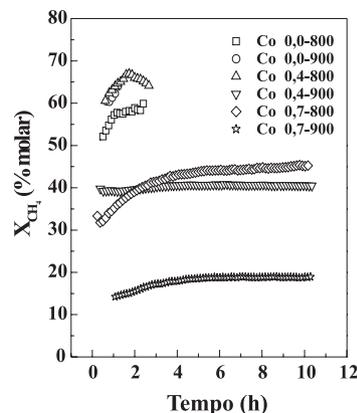
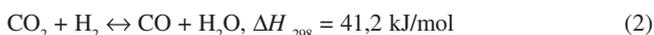
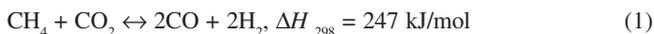


Figura 9. Conversão de CH_4 em produtos em função do tempo de reação para os óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$

baixos que nos catalisadores LaNiO_3 (Figuras 9 e 10), mas em contrapartida, estes catalisadores (exceto Co 0,4-800) apresentaram-se estáveis durante as 10 h de reação. As diferenças nas distribuições de produtos podem ser atribuídas às diferenças de interação, resultante da diferença de teores, entre os metais Ni e Co e o suporte La_2O_3 , depois do colapso da estrutura original.

Por outro lado, os valores de conversão de metano foram levemente menores que os de dióxido de carbono em todas as amostras testadas, exceto para Co 0,7-900, em que as conversões de metano foram maiores que as de CO_2 . Isto indica que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma (1), tais como a reação reversa de deslocamento gás-água (2), termodinamicamente possível na temperatura de 650 °C, que também consome CO_2 , resultando em razões H_2/CO sempre menores que 1,0 (Figura 11) e a reação de Boudouard (3).



Em relação à temperatura de calcinação, observa-se que as amostras $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ calcinadas a 900 e 800 °C, respectivamente, apresentaram maiores níveis de conversão quando comparados à amostra $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ calcinada a 900 °C. Isto pode estar

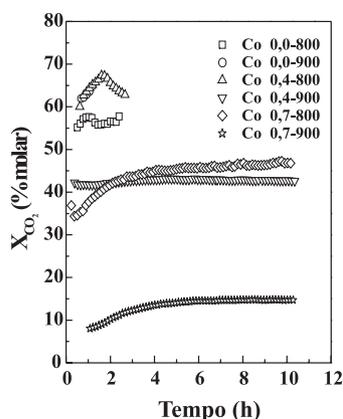


Figura 10. Conversão de CO_2 em produtos em função do tempo de reação para os óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$

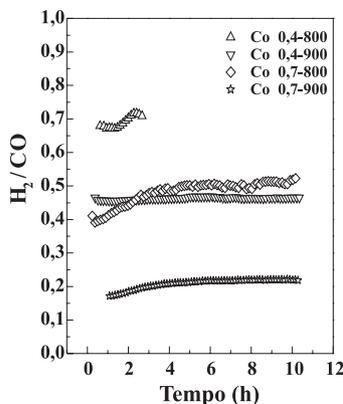


Figura 11. Razão H_2/CO em função do tempo de reação para os óxidos $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$

relacionado com o tamanho da partícula metálica produzida em cada sistema durante o pré-tratamento das amostras *in situ*, com H_2 , antes da reação, influenciando na dispersão dos metais. Com isso, a presença de cobalto na estrutura perovskita pode atuar basicamente dispersando os sítios ativos de níquel. Esta maior dispersão resulta em menor formação de carbono, aumentando a estabilidade do catalisador.

A quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores depois do teste catalítico foi determinada por análise termogravimétrica com atmosfera oxidante. As curvas apresentadas na Figura 12 mostram claramente que a estrutura perovskita que contém cobalto pode resistir à formação de carbono (exceto para Co 0,4-800).

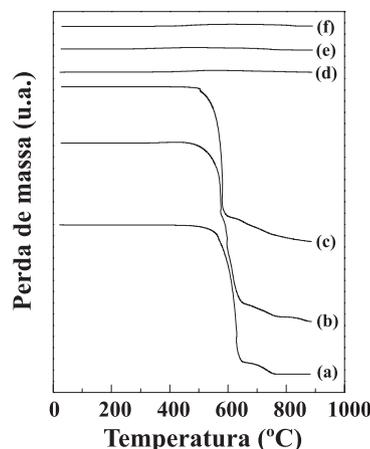


Figura 12. Análise termogravimétrica dos catalisadores $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ após 10 h de reação. (a) Co 0-800; (b) Co 0-900; (c) Co 0,4-800; (d) Co 0,4-900; (e) Co 0,7-800 e (f) Co 0,7-900

CONCLUSÕES

Um método relativamente simples, como o de precipitação descontínua, deu origem à estrutura tipo perovskita cristalina como mostrado por difração de raios-X. Já a 800 °C, a estrutura perovskita com fase cúbica foi observada, a qual se tornou mais cristalina para tempos e temperaturas de calcinação maiores. O aumento de temperatura e tempo de calcinação levou à conversão da estrutura perovskita da fase cúbica para hexagonal.

Os catalisadores não-substituídos (LaNiO_3) calcinados a 800 °C por 5 h e a 900 °C por 10 h apresentaram alta atividade catalítica inicial, porém desativaram-se nas primeiras horas de reação devido à formação de carbono filamentosos.

A substituição parcial de Ni por Co resultou na formação de uma solução sólida em todas as proporções, onde Ni^{3+} e Co^{3+} se reduzem simultaneamente. A adição de Co à estrutura reduziu os níveis de conversão de reagentes em produtos, porém tornou-a mais estável, viabilizando a utilização destes óxidos como catalisadores em reações de reforma do metano, em altas temperaturas e com a presença de H_2 no meio reacional. Isto mostra que a substituição de Ni por Co no sítio B da perovskita produziu um efeito promotor significativo, aumentando a estabilidade dos sólidos à desativação por deposição de carbono. Depois da redução, partículas de Ni altamente dispersas pelo cobalto sobre a matriz de La_2O_3 contribuem para a diminuição da sinterização do metal e para a redução da formação de coque na superfície dos catalisadores.

Os catalisadores $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_3$ calcinados a 900 e 800 °C, respectivamente, foram os que se mostraram mais ativos e resistentes à desativação após as 10 h de reação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro para execução do projeto (proc. 473598/2004-3), e S. M. de Lima agradece ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

REFERÊNCIAS

1. Ross, J. R. H.; van Keulen, A. N. J.; Hegarty, M. E. S.; Seshan, K.; *Catal. Today* **1996**, *30*, 193.
2. Wang, S. B.; Lu, G. Q.; *Energy Fuels* **1996**, *10*, 896.
3. Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3934.
4. Xiaoding, X.; Moulijn, J. A.; *Energy Fuels* **1996**, *10*, 305.
5. Qin, D.; Lapszewicz, J.; *Catal. Today* **1994**, *21*, 551.
6. Chen, Y.; Ren, J.; *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 39.
7. Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Mammann, A. S.; *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 387.
8. Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A.; *J. Catal.* **1996**, *163*, 312.
9. Zhang, Z. I.; Verykios, X. E.; MacDonald, S. M.; Affrossman, S. J.; *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 744.
10. Zhang, Z. I.; Verykios, X. E.; *Appl. Catal., A* **1996**, *138*, 109.
11. Cheng, Z.; Wu, Q.; Li, J.; Zhu, Q.; *Catal. Today* **1996**, *30*, 147.
12. Solymosi, F.; Kutsan, G.; Erdohelyi, A.; *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 149.
13. Erdohelyi, A.; Cserenyi, J.; Solymosi, F.; *J. Catal.* **1993**, *141*, 287.
14. Mark, M. F.; Maier, M. F.; *J. Catal.* **1996**, *164*, 122.
15. Cao, L.; Chen, Y.; Li, W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *107*, 467.
16. Bartholomew, C. H.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, *24*, 67.
17. Goldwasser, M. R.; Rivas, M. E.; Pietri, E.; Pérez-Zurita, M. J.; Cubeiro, M. L.; Gingembre, L.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; *Appl. Catal., A* **2003**, *255*, 46.
18. de Araújo G. C.; Lima, S.; Rancel, M. C.; La Parola, V.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 906.
19. Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G.; *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, Ed. Marcel Dekker: New York, 1993.
20. Pietri, E.; Barrios, A.; Goldwasser, M. R.; Pérez-Zurita, M. J.; Cubeiro, M. L.; Goldwasser, J.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; Gingembre, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *30*, 3657.
21. Pietri, E.; Barrios, A.; Gonzalez, O.; Goldwasser, M. R.; Pérez-Zurita, M. J.; Cubeiro, M. L.; Goldwasser, J.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; Gingembre, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *136*, 381.
22. Reller, A.; Davoodabady, G.; Portmann, A.; Oswald, H. R.; *Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy*, Budapest, 1984.
23. Crespin, M.; Hall, W. K.; *J. Catal.* **1981**, *69*, 359.
24. Slagtern, A.; Olsbye, U.; *Appl. Catal., A* **1994**, *110*, 99.
25. de Lima, S. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
26. Rakshit, S.; Gopalakrishnan, P. S.; *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 28.
27. Porta, P.; de Rossi, S.; Faticanti, M.; Minelli, G.; Pettiti, I.; Lisi, L.; Turco, M.; *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 292.
28. Lago, R.; Bini, G.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; *J. Catal.* **1997**, *167*, 200.
29. Goldwasser, M. R.; Rivas, M. E.; Lugo, M. L.; Pietro, E.; Pérez-Zurita, J.; Cubeiro, M. L.; Griboval-Constant, A.; Leclercq, G.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 106.
30. González, O.; Lujano, J.; Pietro, E.; Goldwasser, M. R.; *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 436.