INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas para reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura

ULISSES BRANDÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo
2022

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas para reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

ULISSES BRANDÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

BRANDãO, U. ***Projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas para reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura***. 2022. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: ‹http://repositorio.ipen.br/› (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Brandão, Ulisses
Projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas para reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura / Ulisses Brandão; orientador Dr. Estevam Vitorio Spinacé. -- São Paulo, 2022.
75 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Forno de micro-ondas. 2. Cavidade ressonante. 3. Catálise heterogênea. 4. Metano. I. Spinacé, Dr. Estevam Vitorio, orient. II. Título.

Dedico este trabalho a Deus e à minha amada esposa Sílvia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e à minha esposa pelo amor incondicional.

Ao meu orientador, Dr. Estevam Vitorio Spinacé, pelo acolhimento e amizade e, também, suporte firme e seguro. Pelo conhecimento transmitido durante essa jornada, instruindo-me por onde trilhar.

Aos Pesquisadores, Professores e Colaboradores do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio – CCCH – IPEN/CNEN, especialmente João Coutinho Ferreira e Vanderlei Sérgio Bergamaschi, pelo apoio e ajuda com disponibilidade sempre incondicional.

Aos colegas do laboratório, especialmente o Artur, pela amizade e prestativas ajudas.

Aos colegas e amigos do Laboratório Maxwell de Micro-ondas e Eletromagnetismo Aplicado, particularmente ao Prof. Dr. Alexandre Maniçoba de Oliveira, professor do IF/SP - Campus Cubatão, que me introduziu no fascinante mundo do eletromagnetismo aplicado e foi meu grande incentivador neste trabalho.

À USP e IPEN pela infrainstrutura e ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo - IF/SP, pelo suporte financeiro e profissional

A todos meus amigos que me ajudaram, meu muitíssimo obrigado.

RESUMO

BRANDÃO, Ulisses. ***Projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas para reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura***. 2022. 74 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O presente trabalho consistiu no projeto e construção de um sistema simplificado de aquecimento por micro-ondas, destinado à avaliação de catalisadores suportados em materiais que sejam estáveis em temperaturas de 400 a 1.100 ºC e que sejam conversores desta radiação, na frequência de 2,45 GHz, em calor. Tais catalisadores são particularmente interessantes no processo de oligomerização de metano, que requer alta temperatura para sua funcionalização. A sua construção teve como base os modelos encontrados na literatura científica e simulações de funcionamento feitas em computador. Os ajustes e alterações foram feitos a partir dos testes realizados com vários materiais utilizados como suporte para catalisadores. Ao final chegou-se a uma configuração de equipamento cujos testes demonstraram que ele atende satisfatoriamente a seu propósito, tendo possibilitado a avaliação das propriedades de absorção e conversão de micro-ondas em calor de vários materiais, de forma controlada, em toda faixa de temperatura para o qual foi projetado.

Palavras-chave: Forno de micro-ondas. Cavidade ressonante. Catálise heterogênea. Metano.

ABSTRACT

BRANDÃO, Ulisses. ***Design and construction of a simplified microwave heating system for high temperature heterogeneous gas-solid reactions***. 2022. 74 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

This work consisted in the design and construction of a simplified microwave heating system, intended to evaluate catalysts supported on stable materials at temperatures from 400 to 1,100 ºC and that convert radiation at 2.45 GHz into heat. Such catalysts are particularly interesting in the methane oligomerization process, which requires high temperature for its functionalization. Its construction was based on models found in the scientific literature and on computer simulations. Adjustments and changes were made from the results of tests carried out with various materials used as support for catalysts. In the end, a configuration of the equipment was obtained, whose tests showed that it meets satisfactorily its purpose, making it possible to evaluate the properties of absorption and conversion of microwaves into heat of several materials, in a controlled way, througout entire temperature range for which it was designed.

Keywords: Microwave furnace. resonant cavity. Heterogeneous catalysis. Methane.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Visão geral das diferentes rotas para a valorização do metano .....

Figura 2 - Tan δ de: SiC (3,02 GHz); Mulita, $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ (3 GHz); Zr_2O_3 (cúbica com dopantes - 2,45 GHz); AlN (8,5 GHz); Al_2O_3 (3,7 GHz); BN (4,9 GHz); Y_2O_3 (5 GHz); Grafite (2,45 GHz); Fe_3O_4 (2,45 GHz) ...

Figura 3 - Rotação de um dipolo submetido a um campo elétrico (Campo E) .....

Figura 4 - Aquecimento híbrido por MO, com susceptores .....

Figura 5 - Etapas do processo Fischer-Tropsch .....

Figura 6 - Energia livre de Gibbs de vários hidrocarbonetos em função da temperatura .....

Figura 7 - Efeito da temperatura de reação na conversão do metano, sob aquecimento por micro-ondas (símbolo sólido) e aquecimento convencional (símbolo vazio). Corridas: A e B: 900 ºC; C e D: 800 ºC; e E e F: 700 ºC. Vazão = 0,160 L/gh .....

Figura 8 - Estrutura geral do forno, ilustrativa, em dois cortes. A – Parte interna (cavidade), B – Câmara de refrigeração, C – Antena do magnetron, D – Leito catalítico, E – Tubo de quartzo, F – Orifício para leitura de temperatura, G – Entrada/saída de água para refrigeração .....

Figura 9 - Diagrama de distribuição de campo elétrico (V/m) no interior da Cavidade Ressonante .....

Figura 10 - Estrutura geral do forno, ilustrativa, vista em diferentes planos .....

Figura 11 - Fotografia do sistema de aquecimento por MO: A: Forno (caixa ressonante); B: Sensor de temperatura por IR; C: Botoeira de emergência; D: Computador controlador; E: Orifício para leitura de temperatura; F: Fenda para inserção de tubo de quartzo .....

Figura 12 - Gráfico da temperatura (ºC x 100) do magnetron por tempo (s) durante a introdução de cobre no forno .....

Figura 13 - Gráfico da temperatura (ºC x 100) do magnetron por tempo (s) durante a introdução de areia no forno. "Arco" indica a posição onde houve ocorrência de arco voltaico (plasma) .....

Figura 14 - Gráfico da temperatura externa do magnetron (ºC x 100) x tempo (s) durante adição de quartzo. Ponto I: Interrupção de adição de quartzo; Ponto A: mudanças da geometria do quartzo dentro da caixa; Ponto B: Adição de mais ~0,5 g de quartzo e início do plasma; Ponto C: retirada do tubo de quartzo .....

Figura 15 - Gráfico das temperaturas de CA (linha azul), e registro de atividade do magnetron (linha vermelha) .....

Figura 16 - Gráficos das temperaturas de dois testes do CA, previamente calcinado a 700 ºC .....

Figura 17 - Gráfico das temperaturas do CuO calcinado a 750 e 850 ºC por 1 h ....

Figura 18 - Gráfico das temperaturas do CuO 33% + Al_2O_3 66% .....

Figura 19 - Gráfico das temperaturas de misturas CuO + Al_2O_3 .....

Figura 20 - Gráficos das temperaturas do BTS, previamente calcinado a 200 e 750 ºC .....

Figura 21 - Gráficos das temperaturas da H-ZSM-5, previamente calcinada a 200 ºC .....

Figura 22 - Gráficos das temperaturas da MS13, previamente calcinada a 200 e 700 ºC .....

Figura 23 - Gráficos das temperaturas da Y-ZrO_2 em contato com CuO .....

LISTA DE ABREVIATURAS

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)

MO - Micro-ondas

Eq. - Equação

BDE - Energia de dissociação de ligação

IP - Potencial de ionização

EA - Afinidade eletrônica

DFT - Teoria Funcional da Densidade

OCM - Acoplamento Oxidativo do Metano

NOMC - Acoplamento Não Oxidativo do Metano

CA - Carvão Ativo

MATERIAIS UTILIZADOS

- Chapas de cobre eletrolítico com espessura de 4 e 2 mm;
- Pitões de latão de 1/4";
- Magnetron WITOL modelo 2M217J (2,45 GHz);
- Transformador de 700 W;
- Condensador de 0,95 µF;
- Sensor ótico de temperatura marca Optris, modelo OPTCTL2MHCF2;
- Limalha de cobre eletrolítico
- Areia lavada 100 mesh
- Quartzo moído/fragmentado
- Carvão Ativo em pó PA (ref. 1073; Dinâmica)
- Óxido de Cobre (CuO)
- Alumina grau cromatográfico (ref. 1103, Merck)
- Catalisador BTS (=Catalyst R3-15; ref 18820; Fluka Chemie AG); CuO : ZnO : Al_2O_3
- Zeólita ZSM-5 : Molecular Sieves Catalyst support, Ammonium Y Zeolite powder (ref. 33.441-3; Aldrich)
- Zeólita 13X: Molecular Sieves 13X, powder, particle size ~2 µ (ref. 28.359-2; Aldrich); $Na_{86}[AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$
- Zeólita MS5A: Molecular sieves, 5A, beads, 4-8 mesh, (ref. 208612; Aldrich); $Ca/nNa_{12-2n}[(AlO_2)12(SiO_2)_{12}] \cdot xH_2O$
- Zircônia com Ytrio ($Y\text{-}ZrO_2$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 OBJETIVO 17
2.1 Objetivo geral 17
2.2 Objetivos específicos 17
3 REVISÃO DA LITERATURA 18
3.1 Reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura 18
3.2 Micro-ondas e sua interação com a matéria 19
3.2.1 Materiais susceptores de micro-ondas 26
3.3 O Metano 28
3.4 Rotas para o processamento do metano em alta temperatura 29
3.4.1 Rotas indiretas para a conversão do metano em alta temperatura 30
3.4.1.1 Reforma de metano a vapor 30
3.4.1.2 Reforma do metano a seco 32
3.4.2 Rotas diretas para a conversão do metano em alta temperatura 33
3.4.2.1 Acoplamento Oxidativo do Metano (OCM) 33
3.4.2.2 Acoplamento não oxidativo do metano 35
3.4.2.3 Pirólise 35
3.4 Conversão do metano utilizando catalisadores heterogêneos e aquecimento por micro-ondas 37
4 MATERIAIS E MÉTODOS 40
4.1 Cavidade ressonante 40
4.1.1 Componentes 40
4.1.2 Projeto da cavidade ressonante 40
4.1.3 Tubo de quartzo 42
4.2 Construção da cavidade ressonante e do sistema de controle 43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
5.1 O sistema de aquecimento por micro-ondas 44
5.2 Testes de avaliação da cavidade ressonante 45
5.2.1 Testes com material condutor - Limalha de Cobre 46
5.2.2 Testes com materiais não condutores 47
5.2.2.1 Teste com areia 47
5.2.2.2 Teste com quartzo 48
5.3 Testes iniciais do funcionamento do sistema MO 50
5.4 Testes com materiais potencialmente utilizáveis como suportes e catalisadores 52
5.4.1 Carvão Ativo 52
5.4.2 Materiais à base de cobre 53
5.4.1.1 Óxido de cobre (CuO) 53
5.4.1.2 Alumina e Alumina + CuO 55
5.4.1.3 Catalisador BTS (CuO : ZnO : Al_2O_3) 57
5.4.3 Zeólita ZSM-5 58
5.4.4 Zeólita 13X 59
5.4.5 Y-ZrO_2 3% 61
5.4.6 Zeólita MS5A 62
6 CONCLUSÃO 62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 63
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64

1 INTRODUÇÃO

Em vista do previsto esgotamento das reservas de petróleo no mundo, programas e políticas governamentais têm sido implementadas para a promoção da utilização de combustíveis alternativos, entre eles o gás natural, cujas reservas mundiais são mais de 193 trilhões de m^3[1].

O metano está sempre associado ao petróleo, cujas reservas conhecidas poderão estar exauridas em poucas décadas, é o principal constituinte do gás natural (83-97% em vol., dependendo da fonte) e é também gerado no processamento do petróleo bruto. Ele pode ser também obtido, de forma sustentável, através de digestão anaeróbia. Assim, o desenvolvimento de um processo econômico para a sua conversão em produtos de maior valor agregado, que possam substituir o petróleo como fonte de matérias primas, beneficiará esta e futuras gerações.

O gás natural é e será, em um futuro previsível, a principal fonte de hidrocarbonetos e combustíveis[2], e por isso programas e políticas governamentais têm sido implementadas para a promoção da utilização de combustíveis alternativos, notadamente o metano, que é relativamente barato.

Há muitos métodos já desenvolvidos e em estudo para a conversão do metano em substâncias de maior peso molecular e em todos eles é requerida uma substancial quantidade de energia para a quebra da ligação C-H.

O fornecimento desta energia é usualmente convencional, ou seja, uma fonte de calor aquece o sistema onde as reações devem ocorrer e o desafio é o aprimoramento destes métodos de forma a reduzir a energia neles dispendida e a seletividade das reações. Por isso novas formulações de catalisadores surgem a cada dia[3].

As radiações de micro-ondas (MO) são uma outra fonte de energia para promover reações químicas, o que tem sido estudado nos últimos anos em sínteses orgânicas[4-7] e inorgânicas[8-11], mas a maioria dos produtos químicos orgânicos, que não têm dipolos elétricos permanentes, apresentam insignificante absorção de energia destas ondas, inclusive na frequência de 2,45 GHz. Esta e 900 MHz são as mais usadas por causa de acordo internacional que deixou disponível apenas estas duas para aquecimento dielétrico[12]. Assim, para se usar

MO na promoção de reações onde nenhuma das substâncias envolvidas é boa absorvedora de MO, é necessário o uso de materiais adequados, que absorvam com eficiência esta radiação e transfiram essa energia convertida em calor para os reagentes. Entre esses estão o carvão, Óxido de Cobre, Y-ZrO_2 e outros[13-15]. Também metais nos quais, devido à alta condutividade, o campo magnético alternado das MO provoca o surgimento de correntes de eddy (parasitas), que resultam em aquecimento por efeito Joule.

A eficiência da transferência desta energia convertida pelo material absorvente para a fase gasosa em um sistema catalítico depende de vários fatores, como a natureza e a configuração dos sítios catalíticos na superfície, a temperatura, a difusividade térmica do catalisador, a potência, o modo como as MO são irradiadas no meio reacional e, algumas vezes, a frequência da onda[16].

Muitas aplicações de MO de alta potência foram estudadas, entre as quais a síntese de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos a partir de metano, oxidação de hidrocarbonetos utilizando-se água como oxidante, a degradação de SO_2 e NO[17], decomposição de metano[18-20], oxidação catalítica do etileno[21], produção de acetileno por reação catalítica de água com carbono[22], craqueamento seletivo do benzeno para produção de acetileno[23], produção de acetileno promovida por carbono[24], oxidação controlada de metano por catalisadores dopados[25], efeitos do campo eletromagnético de micro-ondas em catalisadores para reforma[26] e acoplamento oxidativo de metano (OCM) em catalisadores condutores de prótons[27] e em catalisadores de óxido de terras raras[28], e muitas outras.

Todas as publicações reportaram efeitos positivos nos processos estudados, se comparados com o aquecimento convencional, seja quanto ao tempo de reação, seja quanto à seletividade.

No caso de processos catalíticos heterogêneos, pode-se construir um sistema em que se utiliza MO para se aquecer somente o catalisador, ao invés de se aquecer o(s) reagente(s). Isso pode resultar em menor dispêndio de energia por direcioná-la exclusivamente ao catalisador, ou seja, ao local específico onde ocorre a reação. Para isto basta utilizar catalisadores ou suportes de catalisadores capazes de converter energia dessas ondas em calor.

Um dos modos mais eficientes para se aquecer com MO é o uso de susceptores, que são materiais estáveis e eficientes na conversão da energia das

MO em calor e, desta forma, ativar seletivamente certas ligações químicas[13,15]. No caso do metano, a ideia de usar sensibilizadores que podem absorver energia de micro-ondas e transferir calor de forma eficiente para ativar seletivamente as ligações C-H metano foram muito estudadas por Wan *et al*.[18,24,29] e Chen *et al*.[27].

Do ponto de vista de uma reação química, cuja ocorrência quase sempre passa pela formação de íons, pode-se supor que estes eventualmente também possam interagir com as MO, o que elevaria o nível de energia daquele ponto do sistema, podendo interferir na sua dinâmica.

No caso de catalisadores sólidos, as MO interagem com sítios polares e/ou ferromagnéticos específicos do suporte ou com o próprio catalisador, resultando em aquecimento extremamente rápido e seletivo desses sítios, seguido da dispersão desta energia térmica por condução, que é muito mais lenta, para áreas adjacentes na superfície do catalisador e para o reagente. Assim, controlando-se a duração dos pulsos de MO, podemos controlar a taxa de aquecimento do sistema.

Quando se trata de pesquisa sobre processos catalíticos em altas temperaturas, a maior parte é sobre aproveitamento do metano que, por ser uma molécula fracamente polarizada e de altíssima estabilidade termodinâmica, requer muita energia para a sua ativação e conversão.

Quanto à ativação do metano, apesar do Ferro e do Níquel metálico terem atividade catalítica reconhecida na quebra de suas ligações C-H a altas temperaturas[30-33], não há publicações sobre o efeito nesta atividade quando se usa um susceptor como suporte.

Os estudos sobre susceptores capazes de converter a energia das MO e transferir calor de forma eficiente, de forma a ativar seletivamente certas ligações químicas, foram reportados por Bhattacharya, M. & Basak[15].

O presente trabalho abre a possibilidade de se estudar a atividade catalítica destes metais quando suportados em susceptores, (como SiC, CuO, Carvão, Y-ZrO_2 e outros) na conversão de metano em produtos de maior peso molecular.

Os poucos equipamentos de aquecimento por MO utilizados para pesquisa em catálise heterogênea descritos na literatura[34-38] são bastante complexos e construídos com magnetrons especiais, guias e circuladores de onda, sendo que os mais antigos sequer dispõem de sistema de leitura de temperatura por Infra

Vermelho, o que resulta em dados experimentais baseados somente na potência aplicada nas amostras[16]. Portanto, o desenvolvimento de um equipamento que seja mais simples e utilize dispositivos relativamente mais baratos em sua construção, pode levar a um aumento dos estudos nesta área.

No nosso caso, foi construída uma cavidade ressonante com dimensões que resultassem na maior intensidade de energia das ondas eletromagnéticas no ponto onde se coloca o catalisador em estudo.

São muitas as pesquisas já realizadas sobre catálise por MO, sínteses orgânicas e inorgânicas, bem como sobre a conversão catalítica de metano e o presente trabalho foi direcionado para a construção de um equipamento destinado ao estudo da atividade catalítica de metais nesta conversão, porém suportadas em um susceptor, ou seja, uma substância estável que é capaz de absorver eficientemente a energia das MO convertendo-a em calor. Isto porque as características do aquecimento por MO oferece vantagens em comparação ao aquecimento convencional tais como:

- as MO interagem com alguns materiais e outros não, o que possibilita um aquecimento seletivo;
- possibilita uma alta velocidade e uniformidade de aquecimento;
- o aquecimento pode ser iniciado e interrompido instantaneamente;
- tem cerca de 80% (ou mais) de eficiência de aquecimento;
- possibilita uso de sistemas de fácil limpeza;
- é adequado para fluidos termo-sensíveis, com alta viscosidade;
- manutenção de baixo custo;
- pode ser combinado com outros tipos de tecnologias como alternadores de calor regenerativos e aquecimento por infravermelho, para um melhor desempenho do processo.
- Em processos químicos apresenta efeitos não térmicos que resultam em rendimentos diferenciados.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento, construção e operacionalização de um sistema simplificado de aquecimento por MO, para estudo de catalisadores heterogêneos em fase gás a altas temperaturas.

2.2 Objetivos específicos

- Projetar e construir um sistema de MO simplificado utilizando um magnetron de forno de M.O. caseiro (2,45 GHz).
- Avaliar diferentes materiais susceptores de MO como suportes e/ou catalisadores que operem na faixa de 400 a 1.100 ^{o}C.

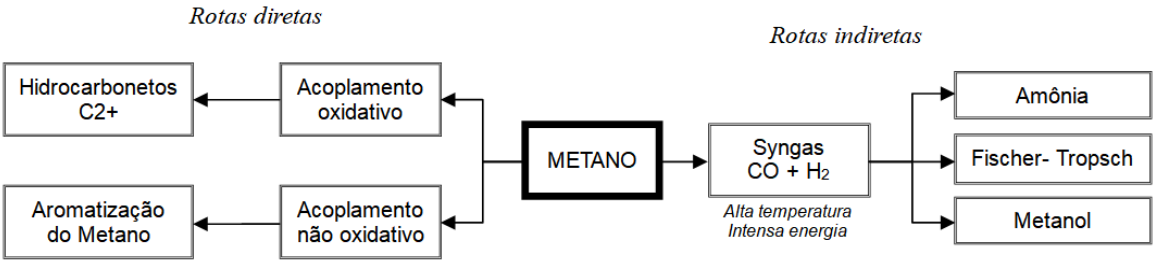
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura

Por *Reações Heterogêneas Gás-Sólido em Alta Temperatura* entende-se a interação entre o gás e o sólido na interface das duas fases e, no âmbito deste trabalho, em temperaturas entre 400 ºC e 1.200 ºC, pois por "alta temperatura" se entende aquela suficientemente alta para que os estados de oxidação, os compostos e o comportamento químico geral difiram sensivelmente daqueles à temperatura ambiente, uma vez que o conceito de *reação em alta temperatura*, ou simplesmente "*alta temperatura*" em geral, depende do sistema e aplicação a que se está referindo. Por exemplo, a faixa de temperatura característica para o processo definido como "*polimerização de propileno em alta temperatura*" é por volta de 100 ºC e a "*pasteurização em temperatura ultra-alta*" é feita a 135 ºC.

São vários os processos que requerem temperaturas na faixa de operação do presente sistema, como por exemplo, a gaseificação de biomassa e carvão (700 a 1.000 ºC), reforma catalítica do petróleo (500 a 550 ºC) e a síntese Haber-Bosh da amônia (400 a 500 ºC), mas quando se trata de processos em fase gás, a maioria refere-se a hidrocarbonetos e especialmente o metano[39], uma vez que há particular interesse em seu aproveitamento através de sua conversão em produtos de maior valor. Este interesse é que motivou o presente trabalho, haja vista que foram e estão sendo feitos muitos estudos sobre a sua ativação e conversão, entre eles o acoplamento oxidativo, a conversão em combustíveis líquidos, a oxidação parcial com catalisadores de óxido de metal de transição, conversão em metanol e muitos outros[40-43]. Alguns destes processos são apresentados adiante, de modo mais detalhado, relacionados em duas grandes categorias: processos de conversão diretos e indiretos (Figura 1).

Figura 1 - Visão geral das diferentes rotas para a valorização do metano.



Fonte: autor da dissertação

Apesar da grande maioria dos estudos envolvendo reações heterogêneas gás-sólido em alta temperatura utilizar aquecimento convencional, o uso de aquecimento por M.O. nestas reações tem crescido por apresentarem algumas vantagens em relação ao aquecimento convencional[44].

3.2 Micro-ondas e sua interação com a matéria

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências entre 0,3 e 300 GHz, ou seja, com comprimentos de onda entre 1 m e 1 mm.

As interações entre as MO e os materiais dependem da natureza destes materiais[45], sendo que a base do aquecimento por MO está na extensão em que um material responde aos campos elétricos e magnéticos alternados das MO. A propriedade fundamental que dá a medida da resposta de um material a um campo elétrico é a permissividade (ε) que é composta por duas partes, uma parte real – ε' – corresponde à constante dielétrica e uma parte imaginária - ε''-, que refere-se à perda dielétrica. A primeira corresponde à capacidade de um material de armazenar energia elétrica e a segunda corresponde à capacidade do material de converter a energia elétrica em calor. Similarmente, a capacidade de um material para armazenar e converter a energia magnética em calor é determinada pela permeabilidade (μ') e pela perda magnética (μ''). O armazenamento da energia elétrica ocorre via polarização das cargas das ligação, enquanto a conversão da energia elétrica em calor ocorre através do relaxamento das moléculas polarizadas (perda de polarização), bem como da condução dos elétrons livres (perda por condução). Considerando os vários mecanismos de polarização (dipolar, interfacial, iônico e eletrônico), as propriedades dielétricas

efetivas podem ser escritas como[15]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{dipolar} + \varepsilon'_{interfacial} + \varepsilon'_{iônica} + \varepsilon'_{eletrônica} \quad (1)$$

e

$$\varepsilon'' = \underbrace{\varepsilon''_{dipolar} + \varepsilon''_{interfacial} + \varepsilon''_{iônica} + \varepsilon''_{eletrônica}}_{\text{Perda por polarização}} + \underbrace{\frac{\sigma}{2\pi f}}_{\text{Perda por condução}} \quad (2)$$

onde σ é a condutividade do material e f é a frequência da radiação.

O aquecimento por MO nos materiais isolantes sem cargas livres, como alumina, zircônia, quartzo e outros, ocorre principalmente através da perda na polarização dos dielétricos e a perda por condução, devida à movimentação dos elétrons provocada pelo campo elétrico alternado das MO, é o principal fator no aquecimento de materiais condutores, como metais. A alta condutividade também resulta no aquecimento dos metais sob o campo magnético alternado das MO devido à significativa perda por correntes de Foucault[46]. Pode-se notar que, semelhante ao aquecimento sob o campo elétrico, o aquecimento sob o campo magnético também ocorre através de vários mecanismos, como a perda por histerese, a perda por correntes de Foucault e a perda por paredes de domínios/ressonância de spin.

As propriedades magnéticas efetivas, também, são compostas pelas contribuições de cada mecanismo de interação[46-48]. As propriedades dielétricas e magnéticas são, geralmente, expressas como valores relativos em relação sendo a permissividade no vácuo ε_0 (= 8,854 · 10^{-12} Farad/m) e a permeabilidade μ_0 (= 4π · 10^{-7} Henry/m):

$$\varepsilon'_r = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}, \quad \varepsilon''_r = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}, \quad \mu'_r = \frac{\mu'}{\varepsilon_0} \quad \text{e} \quad \mu''_r = \frac{\mu''}{\varepsilon_0} \quad (3)$$

As duas partes da permissividade se relacionam segundo a Eq. 4:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0(\varepsilon'_r - j\varepsilon''_{eff}) \quad (4)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε' é a permissividade relativa (ou constante

dielétrica) referente a ε_0, ε''_{eff} é o fator de perda dielétrica efetiva e $j=(-1)^{1/2}$ [45].

O quanto as MO entram em um material pode ser definido a partir da profundidade de penetração das MO (d_p), definida como a distância na qual a intensidade do campo eletromagnético decai para $1/e$ (= 0,368) da amplitude inicial, ou seja, expressa o quanto o material absorve e converte em calor a energia das MO (absorvidade). No caso dos materiais que interagem com os campos elétrico e magnético, a profundidade de penetração pode ser determinada a partir da seguinte expressão[47]:

$$d_p = \left[\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\right)^2\left(\frac{\mu_r''}{\mu_r'}\right)^2+\left(\frac{\mu_r''}{\mu_r'}\right)^2+\left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\right)^2}-\left(1-\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\frac{\mu_r''}{\mu_r'}\right)\right]^{-1/2} \quad (5)$$

onde $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0} = 3 \text{ x } 10^8 \text{ m/s}$ = velocidade da luz. Pode-se ver que os fatores que determinam a penetração das MO são a frequência da onda, a permissividade/permeabilidade do material e as tangentes de perda ($\tan\delta_e$ e $\tan\delta_m$), que expressam o quanto de energia é convertida, definidas como:

$$\tan\delta_e = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad , \quad \tan\delta_m = \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \quad (6)$$

Vários materiais interagem com os campos elétrico e magnético das MO, como, por exemplo, a magnetita (Fe_2O_3) mas a maioria dos materiais, por não terem propriedades magnéticas, interage significativamente apenas com o campo elétrico e, no caso destes, a expressão para a profundidade de penetração reduz-se a:

$$d_p = \frac{c}{\sqrt{2}\pi f\sqrt{\varepsilon_r'\mu_r'}}\left[\sqrt{1+\tan^2\delta_e}-1\right]^{-1/2} \quad (7)$$

Como a maioria dos materiais processados por MO (como cerâmica, minerais, polímeros, vidros, plásticos e outros) tem $\tan\delta_m \rightarrow 0$, para o cálculo da profundidade de penetração tem-se utilizado principalmente a Eq. 7 (com $\mu_r = 1$), exceto para os metais. Para se calcular a profundidade de penetração nos metais, usa-se a expressão:

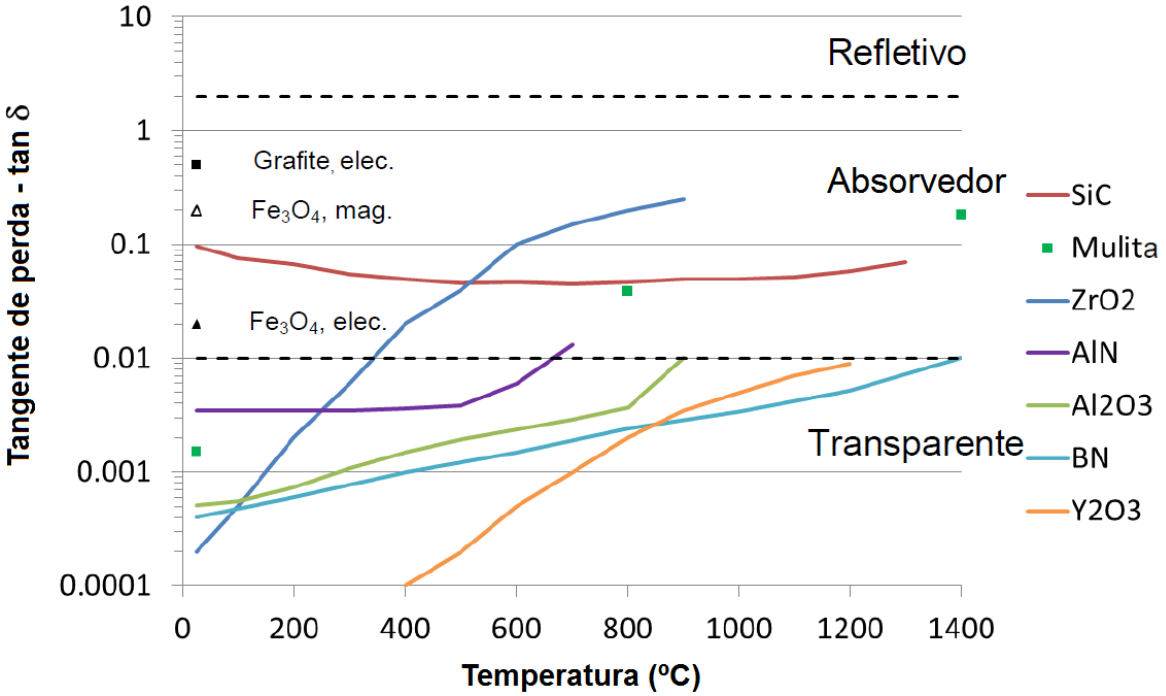
$$d_p = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu_0 \mu_r'}} \quad (8)$$

que foi deduzida a partir da Eq. (5) utilizando-se valores de condutividade significativamente altos para os metais, correspondendo a $\tan \delta_e >> 1$ e $\varepsilon_r = \sigma / 2\pi f \varepsilon_0$, a partir da Eq. 2[46,47].

A magnitude da profundidade de penetração determina se as MO serão refletidas, transmitidas ou absorvidas por um determinado material. Assim, os materiais podem ser classificados como (i) opacos o u refletores, (2) transparentes e (3) materiais absorventes de MO. Os refletores correspondem aos materiais com profundidade de penetração extremamente pequena, da ordem de µm, e os metais são exemplos típicos deles. Tal profundidade de penetração significa que as MO são completamente refletidas na superfície. Para os materiais refletores, a profundidade de penetração é comumente chamada de profundidade da pele. A segunda categoria, materiais transparentes, corresponde aos materiais de baixa perda, com grandes profundidades de penetração, na ordem de metros, que permitem que as MO passem sem absorção/atenuação significativa de energia. Alumina, quartzo, teflon e vidro, que têm, profundidades de penetração muito superiores a 10 m para 2,45 GHz, são exemplos típicos desta categoria. Em geral, os materiais com tan $\delta \leq 0{,}01$ ou ou d_p na ordem de metros pertencem ao grupo de materiais transparentes. A terceira categoria é dos materiais que apresentam altas perdas, com tan $\delta > 0{,}01$ ou d_p na ordem de centímetros. Esses materiais absorvem MO e converter a sua energia em calor, como por exemplo: SiC, carbono e água.

A capacidade do material de absorver MO pode mudar com a temperatura devido às alterações nas suas propriedades dielétricas. Embora ε'_r e ε''_r (constante dielétrica e perda dielétrica) sejam funções positivas da temperatura, a variação da ε''_r é mais rápida e exponencial do que a da ε'_r quando acima de uma temperatura crítica (T_{crit}). O perfil dessa variação depende muito capacidade de dissipação térmica do material, da sua natureza e de suas impurezas, podendo ocorrer pontos quentes ("*hot spots*"). Para se controlar a dissipação térmica, utilizam-se vários métodos, entre eles o uso de fonte de MO pulsante e a escolha criteriosa da cavidade ressonante[45]. A Figura 2 apresenta exemplos da variação da perda dielétrica para alguns materiais em diferentes frequências:

Figura 2 - Tan δ de: SiC (3,02 GHz); Mulita, $3Al_2O_3$-$2SiO_2$ (3 GHz); Zr_2O_3 (cúbica com dopantes - 2,45 GHz); AlN (8,5 GHz); Al_2O_3 (3,7 GHz); BN (4,9 GHz); Y_2O_3 (5 GHz); Grafite (2,45 GHz); Fe_3O_4 (2,45 GHz).



Fonte: Adaptado de [49]

Como se pode ver na Figura 2, um material transparente às MO à temperatura ambiente passa a apresentar perda quando em temperaturas superiores à temperatura crítica. A temperatura em que esta mudança ocorre depende, também, das propriedades físico-químicas do material, tais como impureza química, densidade e morfologia. Mas a tendência é sempre a mesma.

Essas informações são essenciais para se projetar um sistema para processamento eficiente com MO assistido por um susceptor, como será discutido mais adiante. Com base nas interações com os campos elétrico e magnético, a taxa de geração de calor resultante por unidade de volume de material (QMW) pode ser escrita como:

$$Q_{MW} = \underbrace{\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r' |\mathbf{E}|^2}_{\text{Aquecimento pelo campo elétrico}} + \underbrace{\pi f \mu_0 \mu_r' |\mathbf{H}|^2}_{\text{Aquecimento pelo campo magnético}} \quad (9)$$

onde $\mathbf{E}$ (V/m) é o campo elétrico induzido e $\mathbf{H}$ (Amp/m) é o campo magnético induzido no interior do material. Se for assumido que a perda de calor pelo

material é desprezível, a taxa de aquecimento do material pode ser determinada através da equação:

$$\frac{\Delta \overline{T}}{\Delta t} = \frac{\overline{Q}_{MW}}{\rho C_p} \tag{10}$$

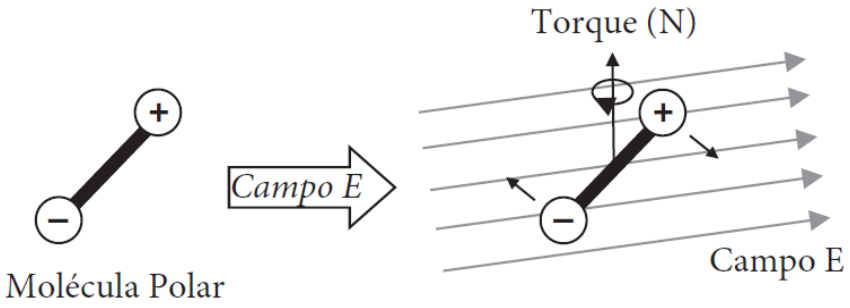
onde ΔT é o aumento médio da temperatura, Q_{MW} é a taxa média de geração de calor e Δt é o tempo de exposição. Então a taxa de aquecimento por MO numa determinada frequência é estabelecida principalmente pelas perdas dielétricas e magnéticas do material (ε''_r e μ''_r). A permissividade e permeabilidade, também, influenciam a taxa de aquecimento, alterando o campo elétrico e magnético no interior do material. A taxa de aquecimento depende também de outros fatores, como tamanho da amostra, geometria/posição da amostra, potência de entrada, design e tipo de forno, pois têm influência nos campos elétricos e magnéticos induzidos no material.

Sendo que taxas de aquecimento podem variar amplamente, para se comparar vários materiais é necessário fazer medições utilizando-se parâmetros de projeto fixos. Walkiewicz *et al.*[50] fizeram experimentos com 25 g de amostra em pó de vários materiais, incluindo materiais altamente transparentes, materiais altamente absorventes de MO e pós metálicos, utilizando um forno comercial Sharp de 1000 W, 2,45 GHz e verificaram que as taxas de aquecimento correspondiam à perda dielétrica do material e que os materiais com baixa perda ou transparentes são extremamente difíceis de aquecer, enquanto os materiais com perdas podem ser facilmente aquecidos a 1000 ºC em alguns minutos. A maior taxa máxima de aquecimento (1283 ºC/min) foi medida no pó de carbono amorfo fino (<1 µm) com fatores de perda significativamente altos. Eles, também, mostraram que os metais em pó podiam ser aquecidos com eficiência mas não em maiores dimensões, devido à ocorrência de arcos.

No caso de uma substância ou uma mistura que tenha algum desequilíbrio na distribuição de cargas, ela apresenta momentos dipolares elétricos permanentes, que têm orientação aleatória na ausência de um campo elétrico. Quando uma micro-onda é aplicada sobre ela, ocorre uma interação entre o campo elétrico da onda e o dipolo. O campo elétrico da onda provocará o movimento do dipolo, no sentido alinhar os campos, gerando um torque neste

dipolo, como ilustrado na Figura 3. Se o campo mudar de direção, o torque também mudará e, sendo que o campo elétrico da onda está em permanente mudança, isso provoca uma vibração no dipolo.

Figura 3 - Rotação de um dipolo submetido a um campo elétrico (Campo E).



Fonte: Adaptado de [51]

Uma micro-onda com frequência de 2,45 GHz vibra 2,45 10^6 vezes/s e um sistema molecular não consegue seguir essa vibração, o que implica em uma diferença de tempo entre a ação do campo elétrico de MO e a resposta do dipolo elétrico. Esse atraso resulta em perda da energia da onda, que é convertida em energia térmica (energia cinética). O atrito com a vizinhança, que ocorre pela orientação do dipolo, contribui para as perdas dielétricas. A rotação dipolar causa uma variação tanto em ε' quanto em ε'' na frequência de relaxamento, o que geralmente ocorre na região de MO. A água é um exemplo de uma substância que apresenta uma forte polarização.

Como já dissemos, a intensidade do aquecimento de um material depende de vários fatores como o tamanho e a forma do material mas a sua localização no campo de MO é um fator crucial e sua escolha depende do tipo de cavidade ressonante usado. Ela é construída de metal (quase sempre cobre) e podem ter diferentes formas e dimensões, de forma a operar em modo de ressonância segundo seu projeto, sendo que em seu interior as ondas são refletidas pelas paredes, formando ondas estacionárias. Isto resulta em intensidades diferentes em cada ponto do interior da cavidade[45], o que torna a localização da amostra muito importante.

Em processos químicos heterogêneos, a reação é promovida normalmente pelo aquecimento convencional do gás, por condução, fazendo-se que ele passe por uma tubulação quente e entre em contato com o leito catalítico

sólido - que também pode receber algum calor por irradiação de raios infravermelhos - onde ocorrem as reações. As MO não aquecem gases, mas podem aquecer o leito catalítico se este contiver material susceptor, fornecendo energia de forma direta, rápida e constante. Isto é uma vantagem significativa pois seu uso torna desnecessário um sistema de aquecimento do gás que, neste caso, recebe a energia necessária para a reação no ponto onde esta deve ocorrer, ou seja, no próprio leito catalítico.

3.2.1 Materiais susceptores de micro-ondas

Apesar das vantagens do aquecimento por MO comparado ao aquecimento convencional, seu bom uso requer atenção com alguns problemas. O primeiro é o aumento descontrolado da temperatura (ou fuga térmica) devido ao aumento crescente da absorção de MO com a temperatura por conta do aumento da perda dielétrica do material, que geralmente aumenta com a temperatura. Isto pode afetar a qualidade dos produtos e tornar processo menos reprodutível. O segundo problema é lidar com os materiais transparentes ou pouco absorventes, que requerem um longo tempo de irradiação para atingir a temperatura de processamento desejada. Este longo tempo afeta o processamento por reduzir a eficiência energética e pelo risco de se formar plasma[52], que interrompe temporariamente o processo e provoca mudanças abruptas nos padrões de aquecimento.

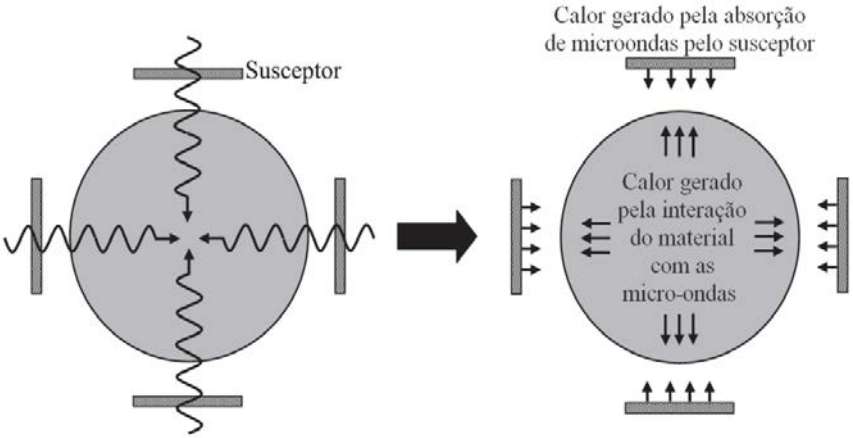
Para contornar estes problemas pode-se melhorar as propriedades dielétricas do material em estudo, dopando-o com substância absorvente de MO, ou utilizando um susceptor secundário. Esta estratégia, porém, altera a composição química do material original, o que restringe sua aplicação. Entretanto, o material absorvente pode ser utilizado como um susceptor externo, de forma que o calor necessário seja fornecido sem alterar a composição química do material[15].

Susceptores são de uma classe de materiais que apresentam alta tangente de perda (Eq. 2), como por exemplo, SiC, grafite e CuO, que são eficientemente aquecidos pelas MO, mesmo em temperatura ambiente. Assim, aquecendo-se o susceptor com MO, o calor é transferido para o meio de forma convencional, elevando a temperatura da amostra que, por sua vez, dependendo

de suas características, tem sua tangente de perdas aumentada e portanto passa também a interagir com as MO. Este tipo de sistema, é referido como *aquecimento híbrido*. Pode-se, também, trabalhar com modo *misto* de aquecimento: o convencional durante as fases iniciais e o por MO nas fases posteriores.

Na presença dos susceptores, pode-se fazer uma montagem de forma que material tenha um aquecimento bidirecional, como mostrado na Figura 4. Os susceptores aquecem o material da superfície, enquanto as MO aquecem a partir do centro, de forma que o material tem um aquecimento mais uniforme se comparado com o aquecimento somente por MO, onde o centro geralmente permanece a uma temperatura mais alta que a superfície.

Figura 4 - Aquecimento híbrido por MO, com susceptores.



Fonte: Adaptado de [15]

Lee *et al.*[53] relataram que uma diferença de temperatura superior a 400 ºC foi desenvolvida entre o núcleo e a superfície durante o aquecimento direto por MO da cerâmica PZT (titanato de zirconato de chumbo) na frequência de 24 GHz, mas toda a amostra ficou quase na mesma temperatura quando o aquecimento foi realizado na presença de susceptores externos (seis barras de Carbeto de Silício). O aquecimento híbrido por MO também melhora a reprodutibilidade/extensibilidade do processo, pois o aquecimento se torna menos dependente das propriedades dielétricas do material.

São vários os susceptores que foram estudados em processamento químico, entre eles os materiais carbonáceos (grafite, carvão ativo), cerâmica (SiC), metais (alumínio) e resíduos industriais (lignina, cinzas volantes)[54].

3.3 O metano

A molécula de metano é fracamente polarizada e de altíssima estabilidade termodinâmica. Suas propriedades termoquímicas explicam a alta estabilidade da molécula e as dificuldades em sua ativação e conversão.

Ela tem uma geometria tetraédrica com quatro ligações C-H covalentes - hibridação sp^3 - com comprimento de 1,087 Å e ângulos de ligação H-C-H de 109,5°. A ausência de momento dipolar e uma polarizabilidade bastante pequena ($2{,}84 \times 10^{-40}$ $C^2m^2J^{-1}$)[55] fazem com que o metano necessite de um campo elétrico localizado relativamente alto para ser polarizado e permitir um ataque nucleofílico ou eletrofílico.

Entre todos os alcanos, o metano é o que apresenta a ligação C-H mais forte, com a primeira Energia de Dissociação de Ligação (BDE) de 439,3 kJ mol^{-1} (nas condições padrão)[31], ou seja, ele é o alcano menos reativo. Ele tem também um alto Potencial de Ionização (IP) de 14,4 eV[56]. A Afinidade Eletrônica (EA) é de aproximadamente -1,9 eV[56], portanto o ânion metano (CH_4^-) é menos estável que o metano neutro.

O metano é um ácido muito fraco (pK_a estimado em ~48), tem baixa afinidade por prótons (424 kJ·mol^{-1}) e alta energia de ionização (1157,8 kJ·mol^{-1})[57], o que implica que reações envolvendo transferência de prótons ou elétrons, como oxidação ou redução, sejam difíceis de ocorrer.

A ativação do metano se dá pela retirada de um átomo de hidrogênio, resultando no radical metila, na forma de cátion ou ânion, dependendo do sistema catalítico. Este radical tem uma estrutura planar com o átomo de carbono no centro e hibridação sp^2[58]. Tem comprimento de ligação de 1,079 Å, e um BDE de 461,5 kJ·mol^{-1} [59]. O IP do CH_3• (9,4 eV)[60] para formar o cátion metila CH_3^+ é menor que o IP do CH_4 (12,6 eV). Essa característica é útil para diferenciar o CH_3• do CH_4 quanto à técnica de ionização a ser utilizada[61].

A substituição alquílica estabiliza tanto os dois radicais C quanto os íons carbênio. Assim, seja em reações de radicais quanto em reações eletrofílicas, a reatividade segue a ordem de basicidade da ligação C-H: terciário>secundário>primário> metano.

Ao contrário do grupo metil, que perde hidrogênio, se catalisado por um superácido, o metano pode ganhar um hidrogênio e tornar-se hipercoordenado. O

íon metônio (CH_5^+) é o menor carbônio não clássico, sendo que Olah e Schlosberg sugeriram que ele desempenha um papel importante nas reações eletrofílicas e ácido-catalisadas de alcanos[62]. A estrutura do carbônio CH_5^+ consiste num CH_3^+ piramidalizado fortemente ligado a uma molécula de H_2, o que resulta em uma estrutura que tem uma ligação central com dois elétrons ligando 3 átomos[63,64].

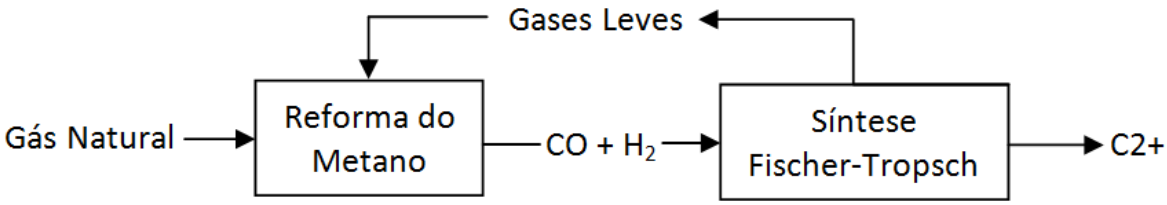
Somado a isso, as sucessivas reações necessárias para seu uso na produção de outros hidrocarbonetos (todos eles menos estáveis) têm energias livres de formação desfavoráveis e são fortemente limitadas pelos equilíbrios. Assim, a ligação CH do metano (104 Kcal/mol) tem de ser rompida seletivamente, possibilitando as reações seguintes.

3.4 Rotas para o processamento do metano em alta temperatura

As conversões catalíticas térmicas homogênea e heterogênea de metano em hidrocarbonetos superiores foi estudada por muitos autores[65]. Dada a já descrita grande estabilidade termodinâmica do metano em comparação com outros hidrocarbonetos, ele só pode ser convertido em hidrocarbonetos C2+ em temperaturas acima de 1.130 ºC, obtendo-se hidrocarbonetos insaturados e instáveis, como por exemplo, o acetileno. Para se conseguir seletividade adequada, faz-se necessário um bom controle de temperatura, do tempo de residência, resfriamento rápido e catalisador eficiente, caso contrário os únicos produtos obtidos serão o carbono e o hidrogênio.

Por essas razões, hoje em dia, a transformação industrial do metano em produtos químicos úteis e combustíveis líquidos só é viável via gás de síntese[66], uma mistura de hidrogênio molecular e monóxido de carbono, que pode ser posteriormente transformada em metanol[67] ou hidrocarbonetos, sob condições moderadas de reação (423−623 K e 10−100 bar), através da síntese de Fischer-Tropsch (Figura 5).

Figura 5 - Etapas do processo Fischer-Tropsch



Fonte: autor da dissertação

Foram desenvolvidos vários processos para a produção de acetileno, entre eles o que utiliza arco elétrico (Huels, DuPont), técnicas regenerativas (processo de Wulff), chama, combustão incompleta com oxigênio (BASF, SBA, Tsutsumi) e uma mistura com gases de combustão quentes (Hoechst HTP). Vários fatores que influenciam a pirólise do metano foram apresentados por Holmen[68]. A conversão direta do metano a altas temperaturas parece ter potencial econômico, mas apenas para a obtenção de etileno[69].

3.4.1 Rotas indiretas para a conversão do metano em alta temperatura

3.4.1.1 Reforma de metano a vapor

A reforma a vapor é o processo industrial mais utilizado para obtenção de H_2 a partir do metano. Esse processo consiste na conversão de metano e água (vapor) em H_2 e CO (Reação 1) e parte do CO gerado reage, em seguida, com o vapor de água gerando CO_2 (Reação 2):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (\Delta H_{298} = 206 \text{ kJ/mol}) \qquad (1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (\Delta H_{298} = -41{,}2 \text{ kJ/mol}) \qquad (2)$$

Os catalisadores mais utilizados são os metais de transição, sendo que o Ni é o mais comumente usado industrialmente por ter alta atividade para a ativação da ligação CH do metano e baixo custo[70,71]. Já foi bem estabelecido, a partir da teoria e de experimentos, que a etapa que limita a taxa de conversão na reforma a vapor do metano utilizando Ni como catalisador a temperaturas superiores a 550 ºC, é a ativação da ligação CH[72,73].

A ativação da ligação no metano é sensível à estrutura da superfície com Ni sub-coordenado em bordas, que têm uma barreira de energia mais baixa para esta etapa quando comparados ao Ni situado em plano, bem coordenados.

Estudos da DFT também sugerem que, a temperaturas mais baixas (~500 ºC), a formação de CO* adsorvido a partir de átomos de C* e O* adsorvidos (C* + O* → CO*) é também um fator se limitante da taxa de conversão[74].

Os principais desafios da reforma a vapor do metano usando catalisadores à base de Ni são:

(i) desativação do catalisador devido à formação de Carbono,

(ii) desativação do catalisador devido a impurezas presentes no metano, como enxofre e

(iii) sinterização das partículas de Ni a altas temperaturas, o que resulta em redução da superfície ativa, diminuindo a atividade catalítica ao longo do tempo[75,76].

A desativação do Ni pelo carbono tem sido muito estudada[70,73,75,77,78]. Por exemplo, com o uso de microscopia eletrônica de transmição *in situ* (TEM) e DFT, foi demonstrado que são formados depósitos de carbono pela difusão de átomos de carbono na superfície das partículas de Ni e sua subsequente ligação a centros de nucleação de carbono e, também, que a nucleação de carbono originou-se no Ni sub-coordenado situado nas bordas[73,79]. O aumento no teor de vapor na alimentação pode reduzir esse problema pelo aumento da taxa de oxidação de carbono. No entanto, essa solução resulta em vários desafios operacionais, como aumento no custo operacional[70,73]. Tem-se buscado a melhoria da tolerância dos catalisadores de Ni ao carbono via inclusão de metais alcalinos ou ligas com outros metais[80-88].

Muitos trabalhos conjugando conhecimentos teóricos e práticos buscam determinar o mecanismo do envenenamento por carbono, de forma a possibilitar o desenvolvimento de catalisadores nos quais o carbono tenha um menor efeito[70,89-91]. NIKOLLA *et al.*, por exemplo, observaram que uma liga de Ni com um pequeno teor de Sn (como liga de superfície Ni/Sn) pode provocar mudança na energia de formação de ligações C-O versus formação de ligações CC na superfície, o que interfere na desativação provocada pelo carbono[89].

Devido às várias vantagens que o Ni apresenta para este processo, ele é o mais utilizado e estudado, porém há também vários estudos sobre a atividade catalítica de outros metais de transição[70,74,92-94], com maior atividade, porém aqueles têm como desvantagem o alto custo, o que dificulta seu uso industrial.

3.4.1.2 Reforma do metano a seco

A reforma a seco do metano é a reação do CH_4 com CO_2, para gerar gás de síntese (Reação 3).

$$CH_{4(g)} + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_{2(g)} \qquad (\Delta H_{298} = 247 \text{ kJ/mol}) \qquad (3)$$

É uma reação altamente endotérmica e normalmente catalisada por metais de transição suportados em óxidos. O mecanismo deste processo tem sido estudado por muitos pesquisadores[95-97] e já se concluiu que a etapa que limita a taxa de conversão é a ativação da ligação C-H, que ocorre no metal de transição[96]. Quanto à ativação da ligação C-O no CO_2, supõe-se que, se o metal está suportado em óxidos básicos ou ácidos, ela ocorre no óxido e, no caso de suportes de óxidos mais neutros, ela ocorra no metal. Nos metais, esta ativação ocorre com a menor barreira de energia presente nos defeitos da superfície, como os degraus. No caso de metais suportados em óxidos ácidos ou básicos, o mecanismo depende da natureza do suporte[98]. Por exemplo, foi relatado que em suportes acídos a adsorção dissociativa de CO_2 ocorre via formação de formiatos, enquanto que em suportes básicos o mecanismo envolve a formação de oxi-carbonatos[97,98].

O principal problema da reforma a seco do metano é a desativação do catalisador pelo envenenamento por carbono. Foi levantado que a desativação do catalisador metálico é maior quando este está em suportes neutros, já que tanto a ativação da ligação CH do metano quanto à ativação da ligação CO do CO_2 ocorrem na superfície do metal[99]. O uso de suportes básicos, como CeO_2 e La_2O_3, demonstrou minimizar a formação de carbono por facilitar a dissociação do CO_2 com baixas barreiras de energia, por via da formação de oxicarbonatos, e disponibilizando átomos de oxigênio na sua superfície que facilitam a remoção dos átomos de C de superfície provenientes da ativação da ligação C-H do metano[99,100].

Outra abordagem para reduzir a formação de carbono é o uso de partículas de metal muito pequenas bem dispersas no suporte, pois é necessário um tamanho mínimo crítico de partícula de metal para a formação de estruturas de carbono. Assim, uma combinação de pequena dimensão das partículas de

metal e boa dispersão no suporte, a formação de estruturas de carbono melhora a interação suporte/metal, aumentando a probabilidade dos átomos de O formados a partir da dissociação do CO_2 venham a oxidar os átomos de C formados no metal[95].

3.4.2 Rotas diretas para a conversão do metano em alta temperatura

3.4.2.1 Acoplamento oxidativo do metano (OCM)

Uma rota direta de alto interesse industrial é o acoplamento oxidativo de metano (OCM) a etano e etileno (Reações 4 e 5). Esta é uma reação altamente exotérmica e ocorre na presença de vários catalisadores de óxidos metálicos em temperaturas entre 773K e 1273K[101].

$$2\,CH_4 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O \qquad (\Delta H_{1073K} = -1465\ kJ/mol) \qquad (4)$$

$$2\,CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2\,H_2O \qquad (\Delta H_{1073K} = -1163\ kJ/mol) \qquad (5)$$

Os principais produtos dessas reações são etano e eteno além de CO_2 e CO, mas devido ao difícil controle deste processo ele ainda não tem utilização industrial[101-103].

Estudos sobre este tipo de acoplamento mostram ser ele um processo no qual as reações heterogêneas de iniciação dos radicais metila e sua subsequente transformação homogênea compreendem um único mecanismo integrado[104].

Estes são processos heterofásicos que ocorrem em condições de intensa competição entre reações heterogêneas e reações em fase gasosa. Na presença de catalisadores de óxido, as reações conhecidas da conversão oxidativa do metano na presença de O_2 têm várias características comuns, o que sugere que o primeiro passo que limita a taxa é a interação do CH_4 com a superfície do catalisador para formar radicais CH_3•, capazes de se liberar para a fase gasosa. Essa suposição foi confirmada por observações experimentais diretas da liberação de radicais metila da superfície do catalisador, por estimativas da taxa de sua produção catalítica e por dados sobre o papel da fase gasosa nesses processos. Assim, na realidade, são processos heterogêneos-homogêneos de vários estágios que ocorrem em parte na superfície do catalisador e, em parte, na

fase gasosa. Além disso, como foi demonstrado por comparação entre dados experimentais e resultados de modelagem cinética do acoplamento oxidativo do metano, o papel do catalisador nessas reações é, aparentemente, limitado à geração de radicais metila[105,106].

Os dados sobre a cinética da condensação oxidativa do metano são extensos e mostram que o rendimento de formação de C_2 não excede 25%. Foi demonstrado que a reação ocorre através de um mecanismo redox que envolve a interação do metano com os centros de oxigênio O^- ou O_2^{2-} na superfície do catalisador e a formação de radicais CH_3• e grupos OHs de superfície, seguidos pela reoxidação da superfície por oxigênio. Os valores experimentais da energia de ativação para a condensação oxidativa do metano variam entre 170 e 290 kJ/mol.

Considerando todos esses dados, pode-se considerar que, na oxidação catalítica em alta temperatura do metano com catalisadores de óxido, o passo que limita a taxa de conversão é a reação da molécula de CH_4 com a superfície para formar o radical $CH_3^{\bullet}$:

$$CH_4 + O_s \rightarrow CH_3^{\bullet} + OH_s \qquad (6)$$

Em seguida, a superfície é reoxidada em um ciclo catalítico por meio da interação dos grupos OH da superfície com O_2:

$$4OH_s + O_2 \rightarrow 2H_2O + 4O_s \qquad (7)$$

Na maioria dos casos, a taxa de reoxidação não limita a taxa geral do processo. As energias de ativação altas e similares dessas reações, proporcionalidade de suas taxas à pressão parcial de metano e manifestações do efeito do isótopo cinético com $k_{CH_4}/k_{CD_4} > 1$ confirmam a validade da suposição de que a etapa que limita a taxa nesses processos de oxidação é a clivagem da ligação C-H na superfície do catalisador[107].

3.4.2.2 Acoplamento não oxidativo do metano (NOCM)

No acoplamento não oxidativo do metano (NOMC), o metano é convertido diretamente em etano e/ou etileno e hidrogênio (Reações 8 e 9) na presença de um catalisador[108]

$$CH_4 \leftrightarrows {}^{1}/_{2}\, C_2H_6 + {}^{1}/_{2}\, H_2 \qquad (\Delta H_{298K} = +65 \text{ kJ/mol}) \qquad (8)$$

$$CH_4 \leftrightarrows {}^{1}/_{2}\, C_2H_4 + H_2 \qquad (\Delta H_{298K} = +101 \text{ kJ/mol}) \qquad (9)$$

No entanto, estes processo de dois estágios, que ocorrem em diferentes temperaturas, são difíceis de controlar e as limitações termodinâmicas resultam em atividade extremamente baixa[109].

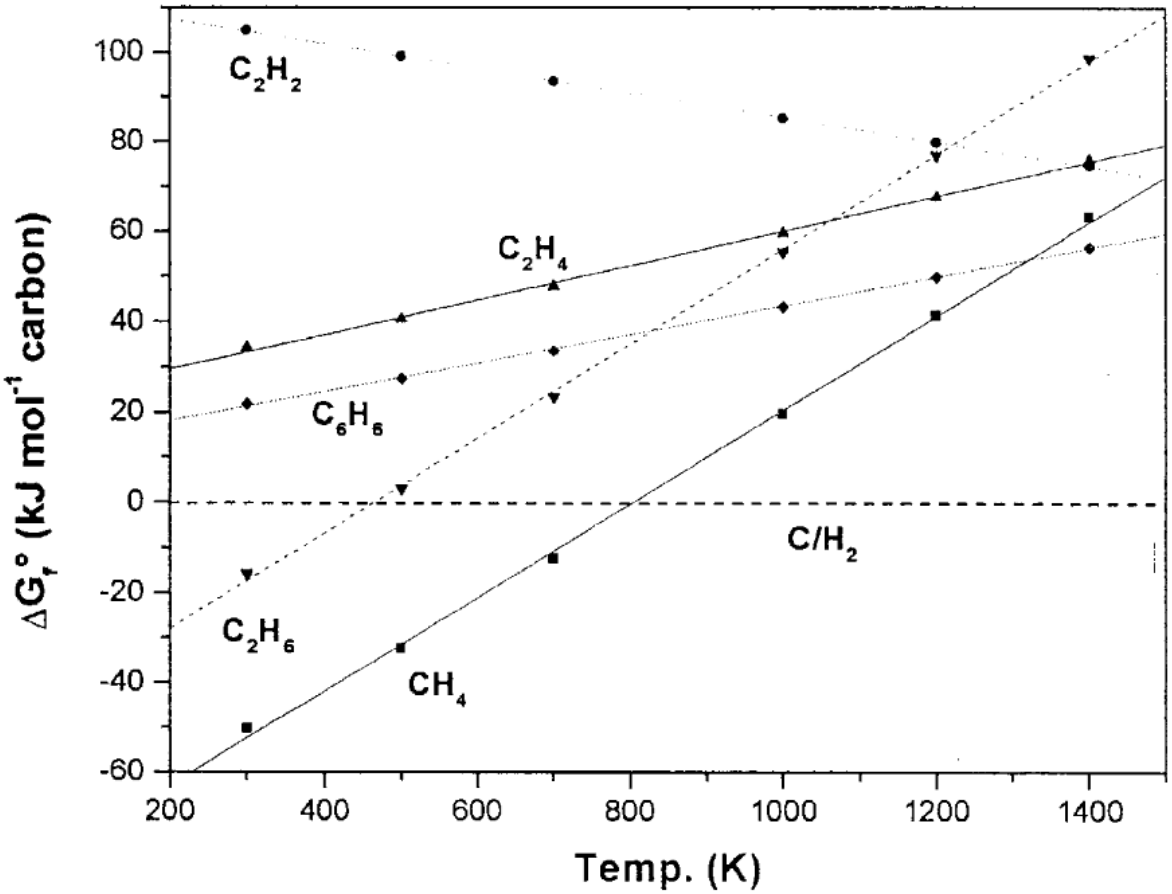
Uma vez que a energia de dissociação da molécula de metano é muito alta (435 kJ/mol), o acoplamento não oxidativo direto (uma etapa) e a formação de outros hidrocarbonetos é um processo endotérmico e, portanto, requer altas temperaturas para o acoplamento do metano.

Os processos não oxidativos têm a vantagem de evitar a superoxidação termodinamicamente irreversível, que leva a produtos indesejados estáveis - tais como CO_2 e H_2O - mas sua eficiência e seletividade são baixas, o que se apresenta como desafio para o desenvolvimento de catalisadores que resultem em um processo economicamente viável.

3.4.2.3 Pirólise

Termodinamicamente, o metano é instável em termos de seus elementos (carbono e hidrogênio) a partir de 803 K, mas é mais estável que os outros hidrocarbonetos até 1.303 K[110], como se pode ver na Figura 6.

Figura 6 - Energia livre de Gibbs de formação de vários hidrocarbonetos em função da temperatura.



Fonte [110].

Gueret *et al*. realizaram cálculos termodinâmicos da pirólise do metano[110], com base nos quais previram que:

(i) o metano tem reduzidas conversões abaixo de 1.473 K, sendo benzeno o principal produto, seguido de etileno e traços de acetileno.

(ii) alta propensão de quebra das ligações C-C e C-H em temperaturas acima de 1.473 K.

(iii) fatores que levam à estabilização dos radicais formados durante a reação de acoplamento favorecem a dissociação endotérmica.

(iv) a formação exotérmica de ligações duplas favorece o processo de dissociação.

(v) altas pressões prejudicam a quebra da ligação C-H e resultaram em baixas conversões de metano.

Estudos realizados por Holmen *et al*. mostraram que altas temperaturas e tempos de residência curtos favorecem a formação de acetileno[111]. Rendimentos

de acetileno superiores a 85% podem ser obtidos a temperaturas superiores a 2000 K e tempos de reação de aproximadamente 10^{-2} segundos sendo que rendimento de acetileno diminui acentuadamente com a diminuição da temperatura. A taxa de formação de carbono aumenta com o aumento da pressão parcial do acetileno acima de um limite crítico. Verificou-se que a pressão limite de entrada correspondia a uma pressão parcial de saída máxima de acetileno de cerca de 20 Torr. Um estudo de Sun *et al*. envolvendo pirólise de metano em um reator de filamento incandescente resultou numa taxa de conversão de metano de 19,7% e uma seletividade de hidrocarbonetos de 68% a 1548 K com um tempo de residência de 0,1 segundos[112]. Supõe-se que a reação geral no acoplamento térmico do metano envolva uma desidrogenação gradual em altas temperaturas[113,114]:

$$2CH_4 \rightarrow 2C_2H_6 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \rightarrow 2C + H_2 \qquad (10)$$

3.4 Conversão do metano utilizando catalisadores heterogêneos e aquecimento por micro-ondas

A decomposição térmica de metano é um método que tem sido usado para produzir fuligem e hidrogênio. A reação é feita sem um catalisador para obter maior rendimento de hidrogênio mas é necessário uma alta temperatura (> 1500 K)[115] e por isso, para se conseguir esta decomposição a temperaturas moderadas é indispensável o uso de catalisadores, para redução da energia de ativação da quebra da ligação C-H, o que possibilita sua realização em temperaturas de até 500 °C[116], como é o caso do catalisador Ni/SiO_2, que apresentou bom desempenho na faixa de temperatura de 500-550 °C[117].

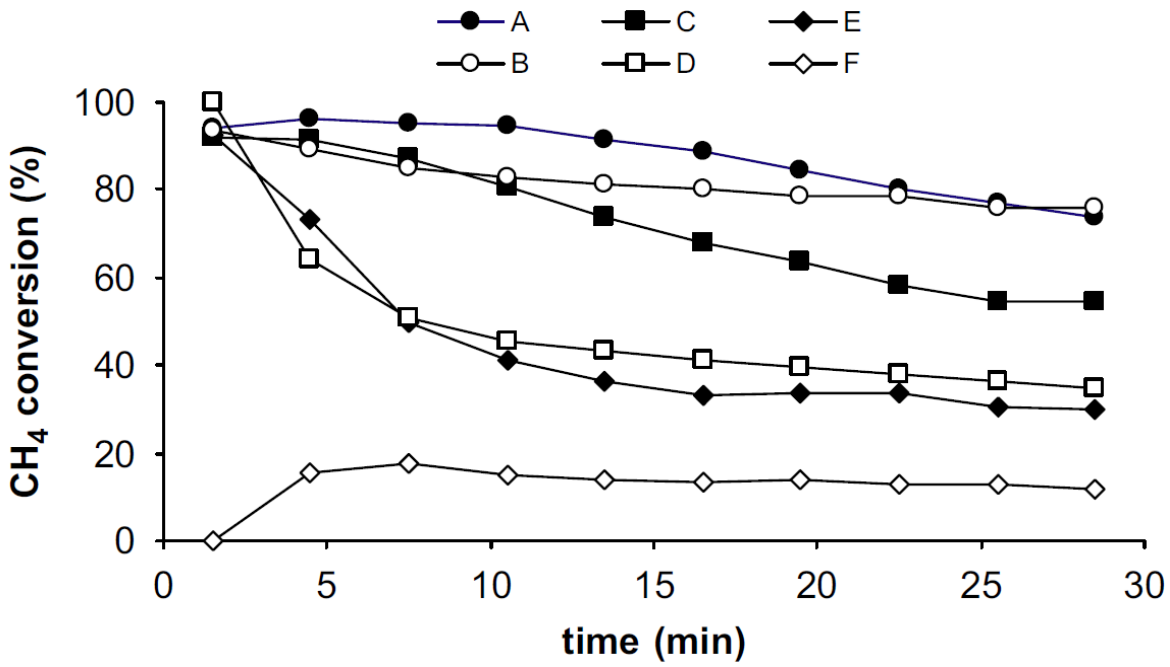
$$CH_4 \xrightarrow{\Delta} C_{(s)} + H_2 \qquad \Delta H_0 = 75{,}6 \text{ kJ/mole} \qquad (11)$$

As pesquisas sobre a decomposição basearam-se sempre em processo com aquecimento convencional, mas há alguns anos começaram os estudos quanto à decomposição do metano utilizando-se MO e catalisadores metálicos suportados em CA[118] e zeólitas[119].

Várias pesquisas foram feitas sobre a decomposição catalítica do metano usando catalisadores metálicos como Ni, Fe, Co e materiais de carbono. Normalmente, o metal apresenta maior atividade catalítica demandando temperaturas mais baixas que os catalisadores de carbono. Os catalisadores de carbono, entretanto, têm outras qualidades. O que sempre ocorre é que os catalisadores perdem, com o tempo de trabalho, sua atividade devido à formação de carbono durante a decomposição. Ultimamente, têm sido desenvolvidas pesquisas utilizando-se carbono na forma de CA, como suporte para metais, que apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores de metal em outros suportes[120].

Os estudos da conversão de metano usando MO mostraram-se promissores, como por exemplo em estudos utilizando CA conduzidos por Dominguez[118] (Figura 7), onde as taxas de conversão em H_2 foram comparativamente bem maiores do que as que se consegue com aquecimento convencional.

Figura 7 - Efeito da temperatura de reação na conversão do metano, sob aquecimento por micro-ondas (símbolo sólido) e aquecimento convencional (símbolo vazio). Corridas: A e B: 900 ºC; C e D: 800 ºC; e E e F: 700 ºC. Vazão = 0,160 L/gh.



Fonte: [118]

Vê-se na figura que aquecimento direto do leito catalítico por MO resulta

em maior eficiência na conversão do metano.

Entretanto, utizando-se MO e catalisadores adequados - CA e pós de Ni e Fe metálicos - para a funcionalização de metano, Marun *et al*.[16], Wan *et al*.[121] e mais recentemente Lu, Y. H. *et al*.[122] estudaram a sua oligomerização conversão em outros hidrocarbonetos), ou seja, verificou-se que o uso de microondas possibilitava um resultado diferente do que a decomposição do metano em fuligem e hidrogênio obtido com o aquecimento convencional ou CA puro aquecido por MO.

Estes estudos foram feitos com os metais sem suporte (fios, esponja ou pó) que, por serem condutores de eletricidade, convertem MO em calor mas não foram localizados estudos sobre a oligomerização de metano utilizando-se metais suportados em susceptores. Somente foram localizados poucos estudos recentes (2017 a 2022) com catalisadores deste tipo, como o trabalho de Abdelsayed *et al*.[119] com zeólitas e outros utilizando sistemas sem controle/registro da temperatura[123,124] ou para reação em meio líquido[125,126].

É importante evidenciar que as pesquisas sobre oligomerização de metano foram realizadas em sistemas onde não havia medição das temperaturas do leito catalítico, sendo considerado somente a quantidade de energia de MO fornecida ao sistema como parâmetro comparativo. Entretanto é muito importante se saber a temperatura do processo pois as reações e as proporções que ocorrem mudam substancialmente com a temperatura.

Considerando-se que um sistema de aquecimento por MO consome menos energia, por não requerer o aquecimento de todo aparato circundante e os promissores resultados apresentados pelas pesquisas com metano, fica evidente a conveniência e importância de se construir um forno de micro-ondas adequado para este tipo de estudo, incorporando um sistema de leitura óptica de temperatura, pois abre a possibilidade para se avaliar o desempenho de diferentes catalisadores sob condições mais definidas do que as até hoje estudadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Cavidade ressonante

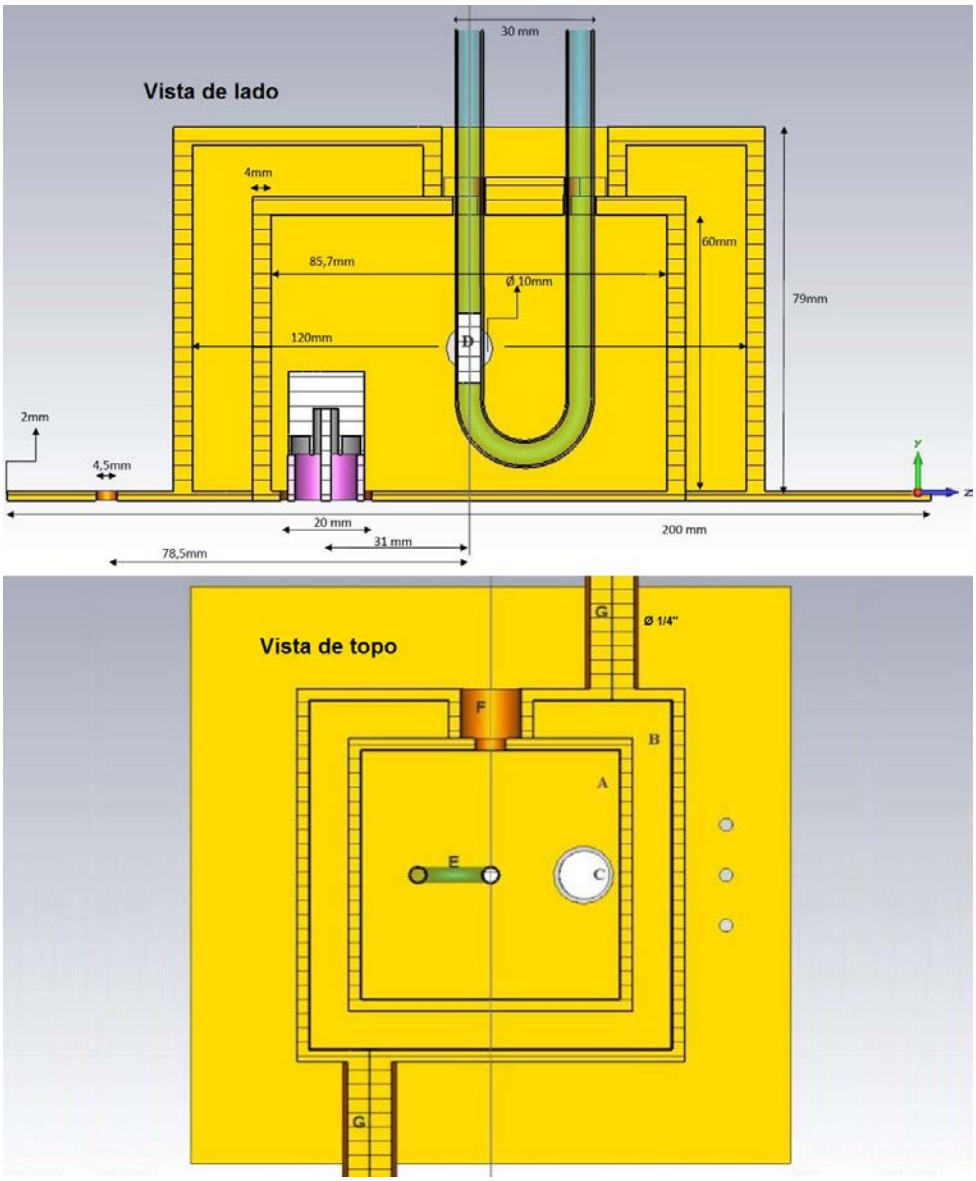
4.1.1 Componentes

Os componentes utilizados na confecção do sistema de aquecimento por MO foram: chapas de cobre eletrolítico, pitões, magnetron, transformador, condensador, sensor ótico de temperatura (detecção de 385 a 1600 °C), circuito eletrônico de leitura do sinal do sensor ótico e interface com PC.

4.1.2 Projeto da cavidade ressonante

Escolheu-se a configuração quadrada por conta da facilidade para se construir, em comparação com a cilíndrica. As dimensões internas foram definidas e otimizadas a partir de simulações utilizando o programa CST Studio Suite2020, obtendo-se o resultado final conforme Figura 8. Ela é foi construída com chapas de cobre de 4 mm, tendo uma câmara, de dimensões internas de 85,7 x 85,7 x 60 mm (L x L x H), dentro de outra câmara de igual geometria, com espaçamento de 2 cm, por onde circula a água de refrigeração. Há dois orifícios, um - com diâmetro de 2 cm - na base, onde é inserida a antena do magnetron, e outro no centro de uma lateral - com diâmetro de 1 cm - para a leitura óptica da temperatura do leito catalítico, alinhado exatamente com o setor do tubo de quartzo onde fica posicionado o catalisador. Na parte superior há uma fenda retangular, com dimensões de 30 x 6 mm, onde se insere o tubo de quartzo em "U", dentro do qual é colocado o catalisador. Foi escolhido este formato por conta da praticidade em se acoplar o tubo no sistema de alimentação de gases e a coleta do efluente para o sistema analítico.

Figura 8 - Estrutura geral do forno, ilustrativa, em dois cortes. A – Parte interna (cavidade), B – Câmara de refrigeração, C – Antena do magnetron, D – Leito catalítico, E – Tubo de quartzo, F – Orifício para leitura de temperatura, G – Entrada/saída de água para refrigeração;



Fonte: Autor da dissertação

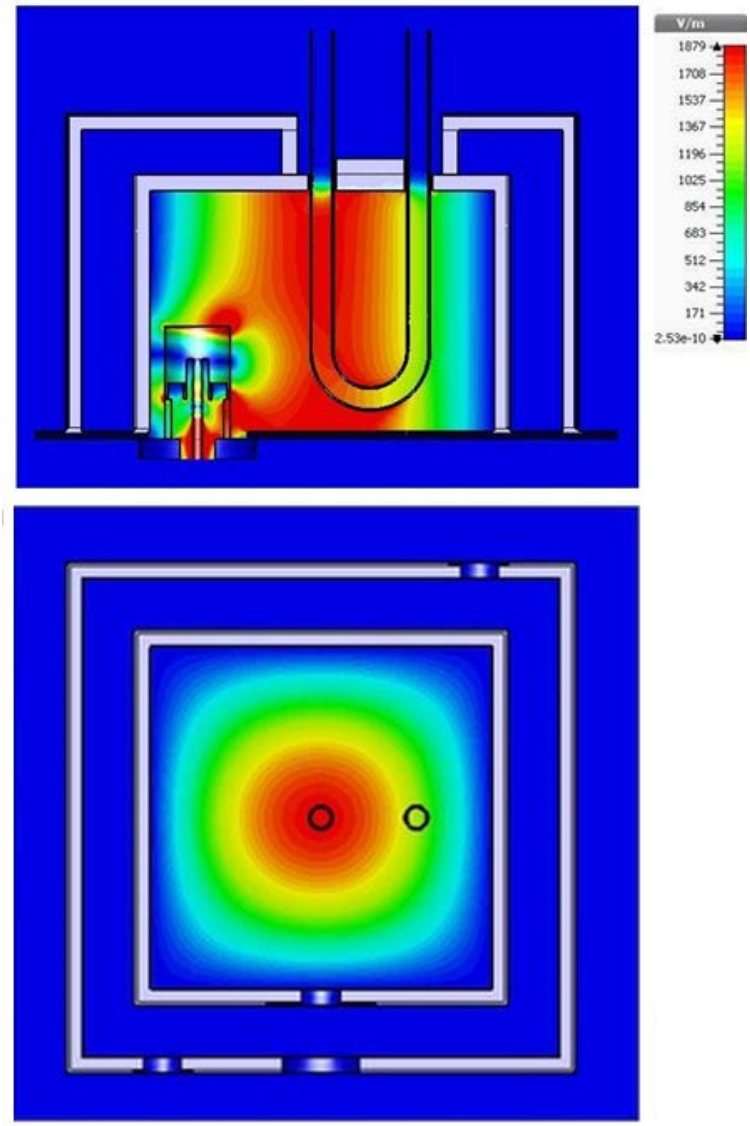
Optou-se pela inserção da antena do magnetron diretamente na cavidade para reduzir o custo de construção, suprimindo-se o uso de guias de onda, circulador e sensor de MO.

Todas as aberturas têm dimensões e geometrias que não possibilitam o vazamento de MO para o exterior.

Ela foi projetada para o modo ressonante TE_{101}, de forma que as interferências entre as ondas ressonantes em reflexão resultassem na máxima

concentração da energia (campos elétricos) ao longo da linha nodal da caixa, onde é colocado o catalisador a ser estudado. Por isso a fenda para inserção do tubo de quartzo está posicionada de forma que o catalisador ("**D**") fique no centro geométrico da cavidade. A distribuição de energia eletromagnética calculada na simulação é ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Diagrama de distribuição de campo elétrico (V/m) no interior da Cavidade Ressonante.



Fonte: Autor da dissertação

4.1.3 Tubo de quartzo

Tubo de quartzo em formato de "U", com $Ø_{ext}$ = 6 mm e $Ø_{int}$ = 0,4 mm. O leito catalítico é acondicionado em um setor vertical do tubo, contido entre

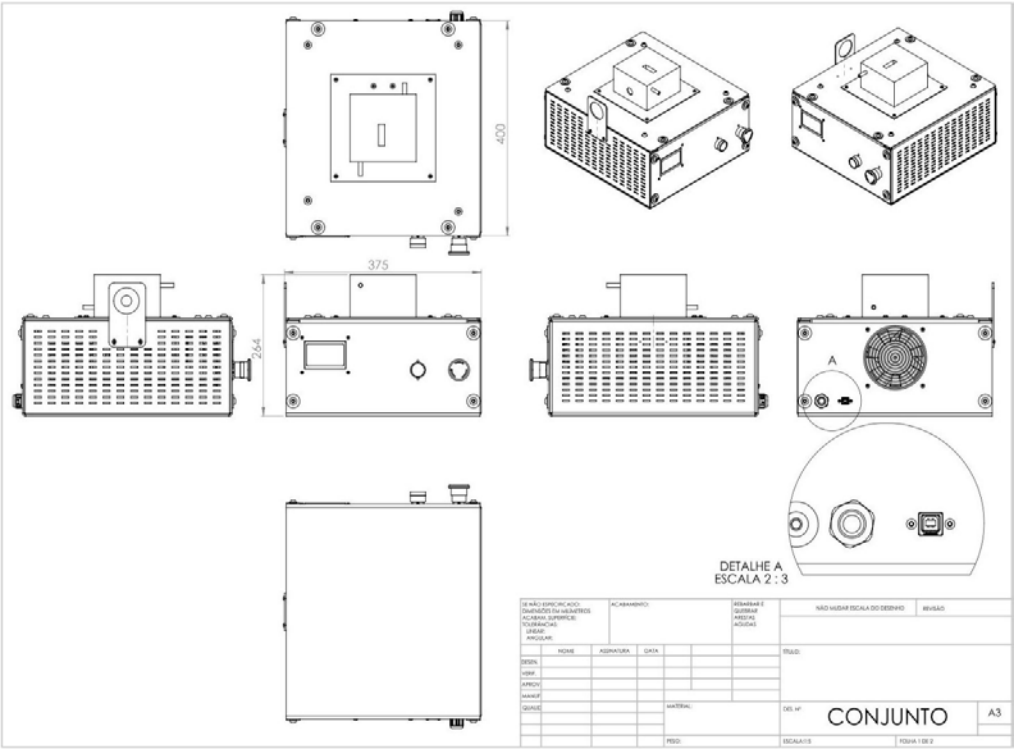
chumaços de lã de quartzo, de forma a ficar posicionado no centro geométrico da cavidade, em uma coluna de 1,5 a 2,0 cm de altura. A opção pelo quartzo deve-se ao seu alto ponto de fusão e transparência tanto às M.O quanto à radiação infra vermelha.

4.2 Construção da cavidade ressonante e do sistema de controle

Devido às estreitas tolerâncias das dimensões, a confecção requereu metodologia especial: as faces de soldagem foram perfiladas de modo a se encaixarem, e a solda foi feita via fusão de amálgama, em etapas, em forno a vácuo.

O gabinete com o sistema elétrico foi construído de chapa de aço e sobre ele foi fixada a cavidade ressonante (forno). Dentro dele foi colocado o sistema de geração de MO (magnetron, transformador, capacitor, retirados de forno de MO convencional doméstico marca Panasonic, modelo ST25LW), com sistema de ventilação forçada e o sistema de controle, sendo que o pirômetro ótico e cavidade foram posicionados na parte superior (Figura 10).

Figura 10 - Estrutura geral do forno, ilustrativa, vista em diferentes planos.



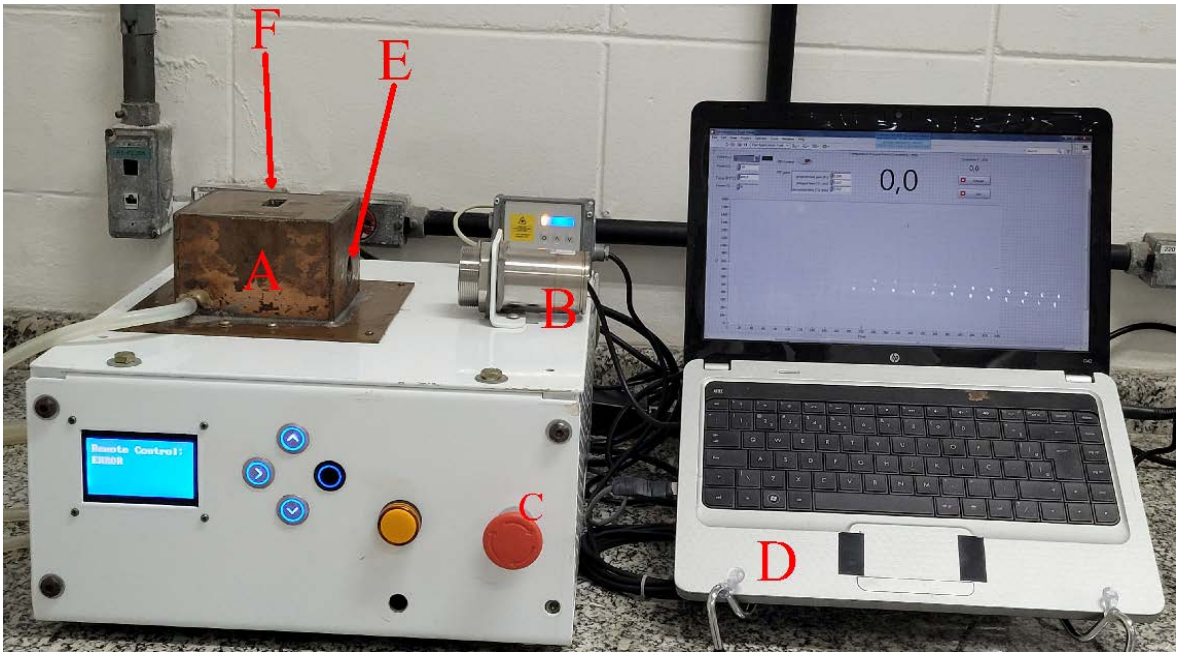
Fonte: Autor da dissertação

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 O sistema de aquecimento por micro-ondas

O sistema de aquecimento de micro-ondas é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Fotografia do sistema de aquecimento por MO: A: Forno (caixa ressonante); B: Sensor de temperatura por IR; C: Botoeira de emergência; D: Computador controlador; E: Orifício para leitura de temperatura; F: Fenda para inserção de tubo de quartzo.



Fonte: Autor da dissertação

O sistema de controle consiste em um circuito eletrônico de interface que converte o sinal analógico de saída do sensor ótico (0 a 5 V) em um sinal digital de 16 bits que é enviado a um computador via porta USB. Um programa de computador feito em LabVIEW converte este sinal digital em temperatura (°C) e o exibe em tela, ao tempo que um algoritmo de controlador PID, calcula os tempos de ciclo ligado/desligado do magnetron para que se mantenha o valor da temperatura ajustado pelo usuário do sistema. Os parâmetros calculados são transmitidos de volta para o circuito eletrônico que aciona um relê de estado sólido por um período de tempo calculado pelo algoritmo, de forma a mantê-lo dentro da menor faixa de temperatura possível. Este ciclo repete-se enquanto o sistema está ligado.

5.2 Testes de avaliação da cavidade ressonante

Para se verificar a funcionalidade do forno e proceder as eventuais modificações necessárias para sua boa operação foram feitos inúmeros testes.

Os primeiros testes do sistema de aquecimento por MO foram realizados com o tubo de quartzo vazio (sem susceptor ou catalisador) e demonstraram que a cavidade projetada não apresentava condição ressonante, o que resultava em retorno da maior parte da energia gerada para o próprio magnetron, que superaquecia e, se ligado ininterruptamente por alguns minutos, queimava.

Quando a cavidade não está em condição ressonante, as ondas emitidas pela antena do magnetron são refletidas no interior da caixa e para ela retornam - pois a antena que emite uma onda também pode captá-la - e esta energia é convertida em calor no interior do magnetron, resultando em seu aquecimento. Em vista disso, o sistema de ventilação do magnetron foi duplicado, o que possibilitou seu funcionamento estável, a continuidade dos testes e a realização dos ajustes.

A caixa não apresentou condição ressonante por conta de suas dimensões não estarem corretas, o que se deveu à impossibilidade de se fazer uma simulação confiável do projeto por conta da falta de informações precisas sobre as características do magnetron, que não são disponibilizadas pelos fabricantes.

Para se obter a máxima energia das MO no eixo nodal é necessário que a caixa opere na condição ressonante ou bem próxima dela, mas a simulação feita não permitia saber qual ajuste seria necessário fazer para atingir tal condição, ou seja, se as dimensões deveriam ser reduzidas ou aumentadas, e quanto.

As caixas ressonantes utilizadas nas pesquisas de catálise heterogênea, que se tem referência, são sofisticadas e de alto custo, sendo as ondas geradas pelo magnetron inseridas através de uma guia de ondas em "T", que tem na intersecção um "circulador" de onda para desviar as ondas que retornam da cavidade para o outro braço da guia, onde há um sensor de MO. Variam-se, então, as dimensões da caixa, ou usa-se sistema de ajuste de impedância ("stubs") na guia de ondas, até que não haja mais retorno de onda, o que indica o atingimento da condição ressonante[35,36].

Para se fazer um pequeno ajuste não é necessário construir outra caixa. A sintonização é possível "modificando" as suas dimensões por meio de alteração de seu meio interno. Para isso, a primeira ação foi introduzir cobre granulado em seu interior para "reduzir" o seu volume e, não se tendo sucesso, introduzir material com alta constante dielétrica e alto ponto de fusão, para "aumentar" suas dimensões, pois a onda eletromagnética, ao passar por um material de alta constante dielétrica tem sua velocidade diminuída, o que equivale a aumentar as dimensões da caixa.

Por se desconhecer a sensibilidade de resposta da cavidade às adições, a sintonização da caixa deveria ser feita através de lenta introdução de material. Para isso, o forno foi colocado de lado e foi montado um sistema composto de canaleta munida com uma rosca sem fim ligada ao um micromotor de passo de baixa rotação (~4 rpm), para a inserção de material granulado, em fluxo baixo e constante, através do orifício destinado à leitura da temperatura do catalisador, à razão de ~1 g/min ou menos.

Sendo que na condição ressonante as ondas geradas pelo magnetron ficam confinadas na caixa, não retornando para a sua antena, o modo encontrado para se detectar o atingimento desta condição foi acoplar um termopar no corpo do magnetron e ligá-lo ao sistema de registro de temperatura. Desta forma, em não havendo retorno de onda, pode-se registrar a decorrente redução da sua temperatura. Essa estratégia se mostrou eficaz.

5.2.1 Testes com material condutor - Limalha de Cobre

Para o ajuste da condição ressonante, primeiramente, foi efetuada a introdução de limalha de cobre, mas várias tentativas e diferentes fluxos de limalha e geometrias de pilha de cobre no interior da caixa não deram resultado positivo, tendo a temperatura se mantido sem alteração, como se pode ver na Figura 12, do teste de maior duração:

Figura 12 - Gráfico da temperatura (ºC x 100) do magnetron por tempo (s) durante a introdução de cobre no forno.

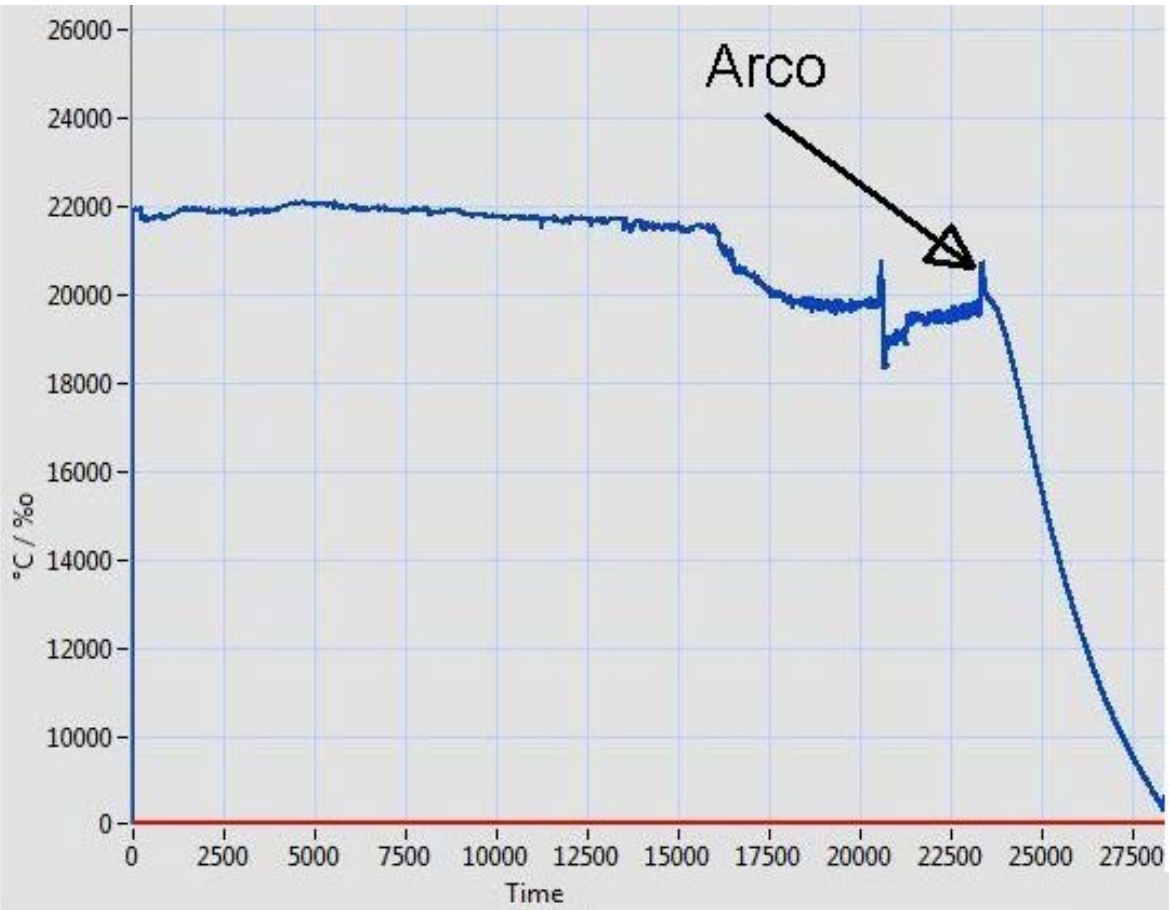
Fonte: Autor da dissertação

5.2.2 Testes com materiais não condutores

5.2.2.1 Teste com areia

Tentou-se inicialmente utilizar areia fina, que é material composto basicamente de SiO_2 e que tem constante dielétrica (ε_R) entre 3 e 6, porém todas as tentativas foram infrutíferas pois - em certo ponto -, após se introduzir cerca de 200g de areia no forno, ela começa a apresentar grande aquecimento, ficando rubra e fundindo. Ao se deixar o processo prosseguir, formava-se arco voltaico (plasma) entre a antena e a areia, o que resultava em queda brusca de temperatura do magnetron e fusão de porções de areia, resultando em gráfico como exemplificado na Figura 13.

Figura 13 - Gráfico da temperatura (ºC x 100) do magnetron por tempo (s) durante a introdução de areia no forno. "Arco" indica a posição onde houve ocorrência de arco voltaico (plasma).



Fonte: Autor da dissertação

A fusão da areia e a persistente ocorrência de arco indica que areia não é um material adequado para o ajuste pretendido.

A possível causa desta ocorrência é que as impurezas da areia conferem uma certa condutividade do material que, com o aumento da irradiação pela proximidade do ponto de ressonância, resultam em aquecimento da areia, por efeito joule, que por sua vez aumenta a $\tan\delta$ (menor d_p), o que acelera a conversão em calor, criando condições para a formação de plasma.

5.2.2.2 Teste com quartzo

Em vista do resultado verificado com a areia, procedeu-se nova troca de material, passando a quartzo puro moído que tem constante dielétrica (ε_R) 5 (20 ºC)[127] e ponto de fusão ~1.710 °C.

Com este material observou-se que, após a adição de certa quantidade, houve mudança no funcionamento da caixa e foram feitos muitos ensaios na tentativa de se chegar à configuração ressonante que, contudo, nunca foi atingida plenamente pois, ao se aproximar da condição ressonante, - percebido pelo início de declínio da temperatura do magnetron - o acúmulo de ondas em reflexão dentro da caixa acabava por sempre provocar o aquecimento ao rubro do quartzo e/ou a formação de arcos de plasma entre o topo da antena e a parede mais próxima ou o quartzo, chegando a fundir alguns grãos. Um perfil de temperatura do magnetron no curso de uma das tentativas de sintonização está exemplificado na Figura 14:

Figura 14 - Gráfico da temperatura externa do magnetron (ºC x 100) x tempo (s) durante adição de quartzo. Ponto I: Interrupção de adição de quartzo; Ponto A: mudanças da geometria do quartzo dentro da caixa; Ponto B: Adição de mais ~0,5 g de quartzo e início do plasma; Ponto C: retirada do tubo de quartzo.

Fonte: Autor da dissertação

No gráfico pode-se observar que, a um certo ponto da adição de quartzo, começa a haver redução da temperatura do magnetron. Interrompendo-se, então, a introdução de material (I) a temperatura se estabiliza e pouco se altera, mesmo agitando-se a caixa para acomodar os grãos de quartzo (A). Ao se adicionar, em seguida, cerca de 0,5 g quartzo (B), forma-se um arco voltaico (plasma) entre a

antena e o quartzo ou a parede da caixa e a temperatura do magnetron cai rapidamente, pois a energia por ele gerada é agora consumida pelo arco. Retirando-se o tubo em "U" de quartzo (C) - reduzindo, portanto, a massa de quartzo no interior da caixa - retorna-se a uma maior distância da condição de ressonância, o plasma se extingue e a temperatura do magnetron aumenta. Se o tubo de quartzo é reintroduzido, restabelece-se o arco de plasma. Este início de ressonância (I) é atingido quando se introduz cerca de 260 g de quartzo.

Estes resultados demonstram não ser possível atingir a condição ressonante, pois a grande quantidade de energia eletromagnética que se acumula na caixa não é suficientemente dissipada nas paredes e resulta na formação de arco voltaico.

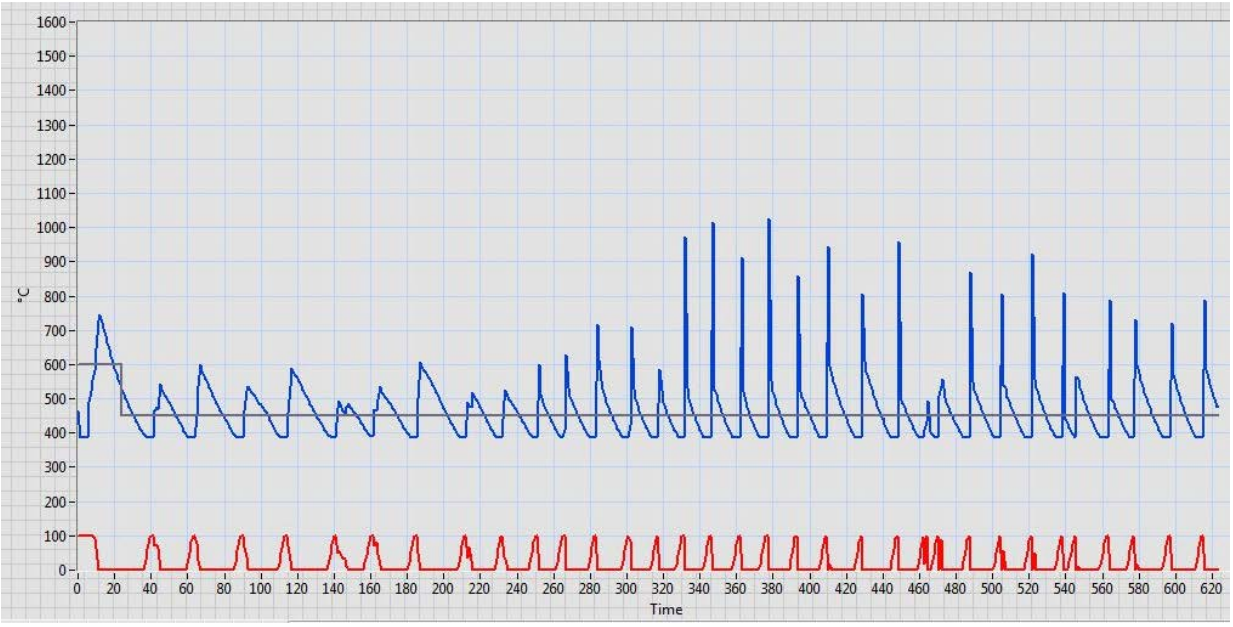
Entretanto, mesmo não havendo condição ressonante, o sistema de refrigeração do magnetron demonstrou ser eficiente para permitir seu funcionamento por longos períodos sem queimar. Assim sendo, uma vez que a quantidade de energia dentro da caixa é grande e a quantidade de catalisador utilizada nos ensaios é bem pequena (fração de grama), prosseguiu-se com os testes para verificação de sua adequação para os ensaios de desempenho de catalisadores.

5.3 Testes iniciais do funcionamento do sistema MO

Sendo que não se pode variar a potência do magnetron e o leito catalítico deve ser operado dentro de uma faixa de temperatura, o setup do sistema de controle deve ser tal que se consiga ligar e desligar o magnetron em intervalos adequados para que se consiga manter o catalisador em uma faixa de temperatura estreita, correspondente a um máximo e um mínimo definidos pela necessidade do processo a ser estudado.

Dessa forma, escolhemos para estes testes iniciais o Carvão Ativo (CA), que é reconhecidamente um material susceptor de MO e utilizado como suporte em catalisadores heterogêneos[128]. O resultado é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico das temperaturas de CA (linha azul) e registro de atividade do magnetron (linha vermelha)



Fonte: Autor da dissertação

Verificou-se que o CA absorve MO muito eficientemente e que o sistema de controle não apresentou um funcionamento uniforme, de forma a manter a temperatura em uma faixa estável. No setpoint 450 ºC e a temperatura sofre variações de ~400 a 600 ºC.

Houve dificuldade em se conseguir uma faixa estreita de temperatura de operação, pois as dimensões do leito catalítico são diminutas e o aquecimento ocorre muito rapidamente, ultrapassando a temperatura desejada, e resfria-se também rapidamente. Isto resulta na necessidade de tempos de resposta do sistema também muito pequenos. Por isso, muitos testes foram feitos para se encontrar o melhor ajuste do PID, ou seja, a menor faixa de variação da temperatura.

Entretanto, em temperaturas mais altas (acima de 600 ºC), o PID mostrou-se ainda mais inadequado para o controle, ampliando a faixa de temperatura de operação. Por isso disso, optou-se por substituir este algorítmo do sistema de controle por outro que fizesse uma leitura de temperatura a cada período de tempo definido pelo operador e ligasse ou desligasse o magnetron se a temperatura estivesse abaixo ou acima da estabelecida.

Esta opção se mostrou a mais adequada, e o menor ciclo em que se

conseguiu operar foi 0,3 s, sendo que todos os testes de materiais foram feitos nesta condição. Abaixo deste tempo, se o material for muito absorvedor de MO, o relê de estado sólido não resiste à intensidade de ciclos "liga/desliga" e queima.

Este modo de controle, ademais, torna mais fácil verificar a eficiência de conversão realizada pelo susceptor, pois pode ser medido o aumento de temperatura dentro de um período fixo de tempo de irradiação.

Verificou-se, também, que se deve ter muita atenção quanto à posição do tubo dentro do forno, pois o foco do sensor de temperatura é muito preciso e qualquer alteração na posição do tubo resulta em mudança no valor registrado da temperatura.

5.4 Testes de aquecimento de materiais potencialmente utilizáveis como suportes e catalisadores.

Para se verificar a viabilidade de ensaios de catalisadores suportados em susceptores, alguns materiais foram submetidos a teste, de forma a verificar a efetividade do forno como instrumento de ensaio.

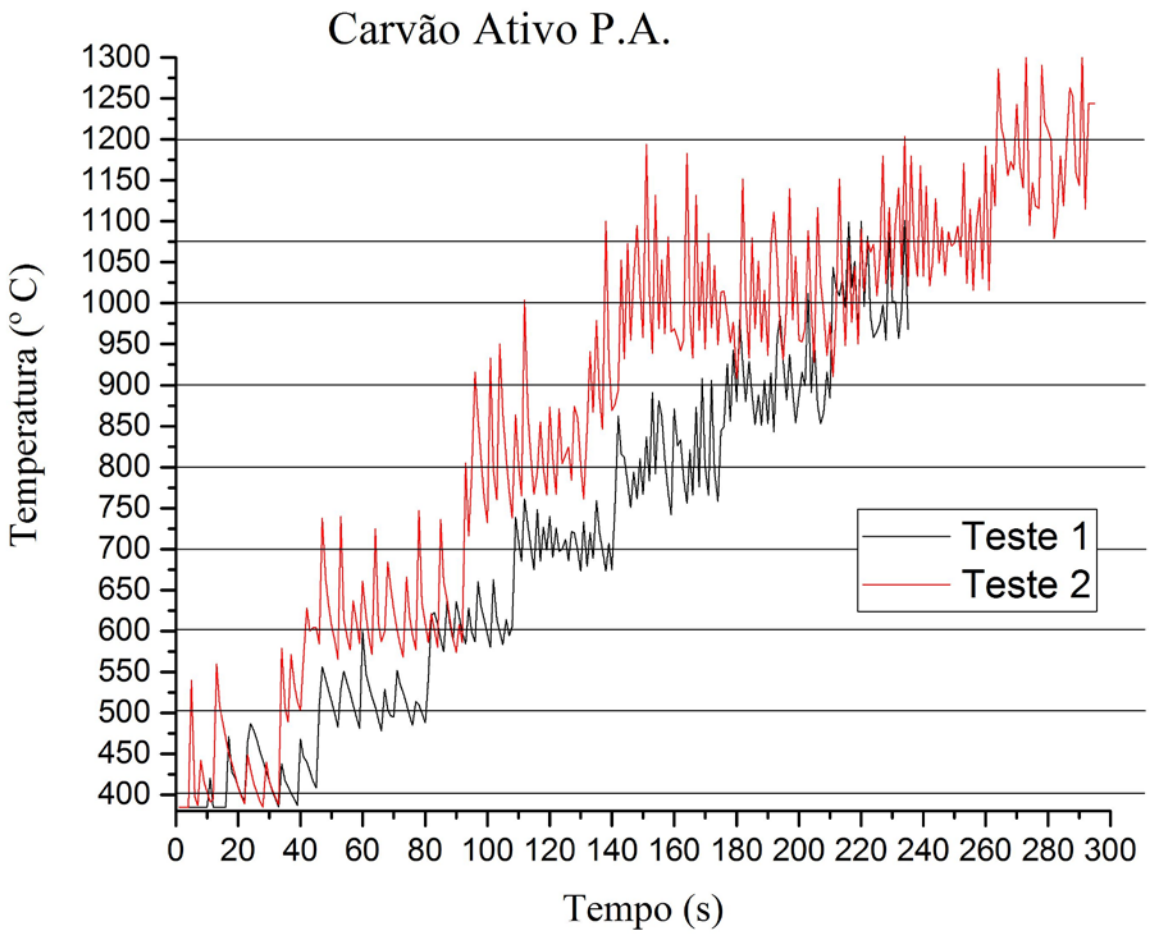
Sobre os registros a seguir, deve-se considerar que a faixa de leitura do sensor óptico de temperatura é de 385 a 1600 ºC. Portanto os registros de temperatura em todos os gráficos iniciam-se em 385 ºC e as linhas horizontais indicam as temperaturas de setup.

5.4.3 Carvão Ativo

O carvão é largamente usado como catalisador e como suporte para catalisadores[129] e tem atividade reconhecida na decomposição do metano[130]. Catalisadores à base de carbono são considerados ideais devido a seu baixo custo, alta área superficial e estabilidade térmica, além da tolerância ao enxofre e outras impurezas potencialmente prejudiciais frequentemente presentes nas matérias-primas[120,129]. Nas suas várias formas (fibra, nanotubo, grafite, ativo...), é um susceptor altamente eficiente à temperatura ambiente, com d_p entre 0,2 e 5,75 cm[15].

A Figura 16 mostra dois testes realizados com o Carvão Ativo PA (ref. 1073; Dinâmica), previamente calcinado a 700 ºC.

Figura 16 - Gráficos das temperaturas de dois testes do CA, previamente calcinado a 700 ºC.



Fonte: Autor da dissertação

Observou-se que este material tem boa eficiência em todas as faixas de temperatura, pois a amplitude da temperatura em um ciclo, em todos os patamares de setup, é razoavelmente constante, sendo a maior em torno de 150 a 200 ºC, em temperaturas de operação acima de 800 º.

5.4.1 Materiais à base de Cobre

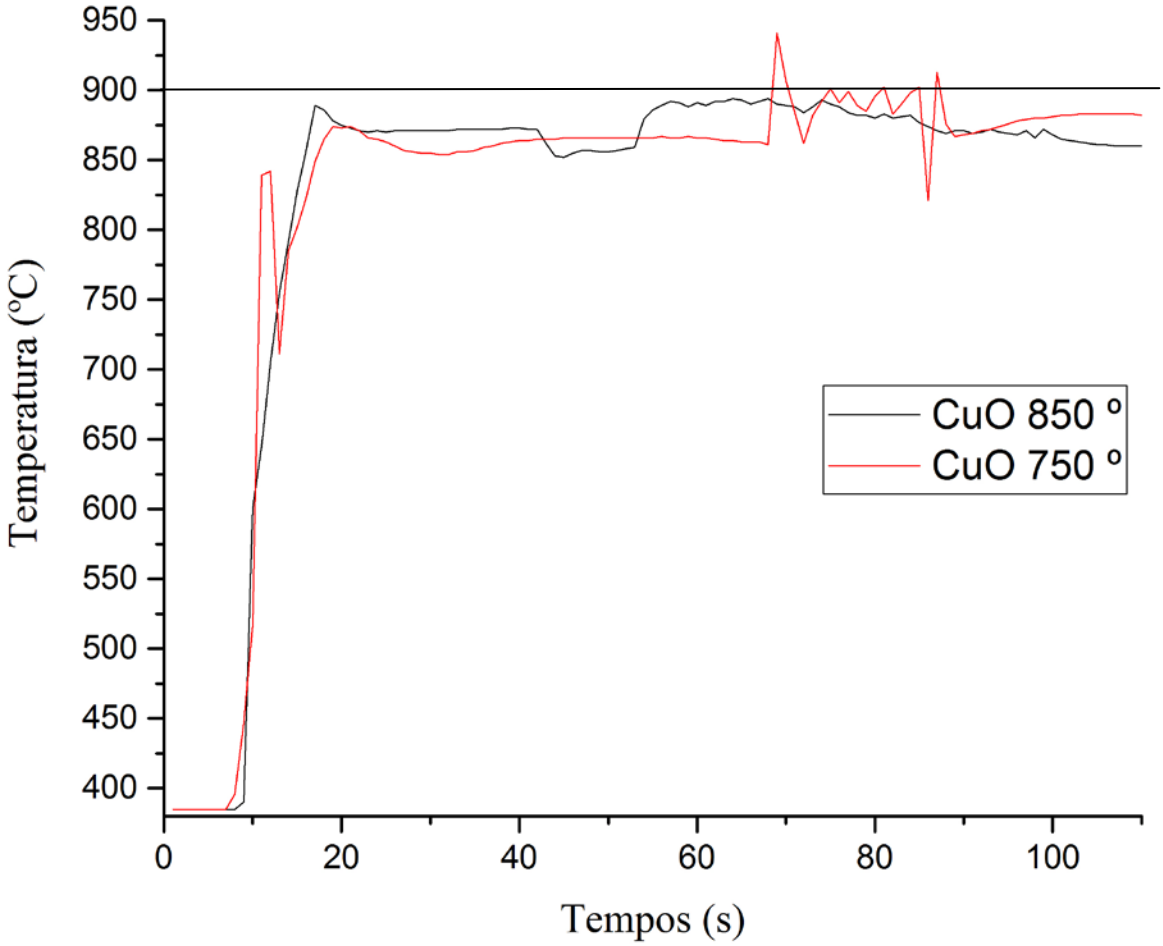
5.4.1.1 Óxido de cobre (CuO)

O Óxido de Cobre, estabilizado em zeólitas, como catalisador na oxidação seletiva de metano foi estudado por Groothaert, M. H e all[131] e seu uso como ativador de metano é apontado como promissor[132]. Ele é susceptor de MO à temperatura ambiente com d_p entre 0,21 m (25 ºC) e 0,12 m (1.100 ºC)[15] e o

testado foi obtido através de calcinação a 500 ºC de $Cu(NO_3)_2$.

A Figura 17 mostra o comportamento apresentado por este material, que se aqueceu rapidamente até cerca de 850 ºC, mas não superou muito este patamar. Ele se fundiu em uma forma perolizada irregular, desenvolveu plasma dentro do tubo de quartzo e chegou a fundir-se parcialmente com o tubo.

Figura 17 - Gráfico das temperaturas do CuO calcinado a 750 e 850 ºC por 1 h.



Fonte: Autor da dissertação

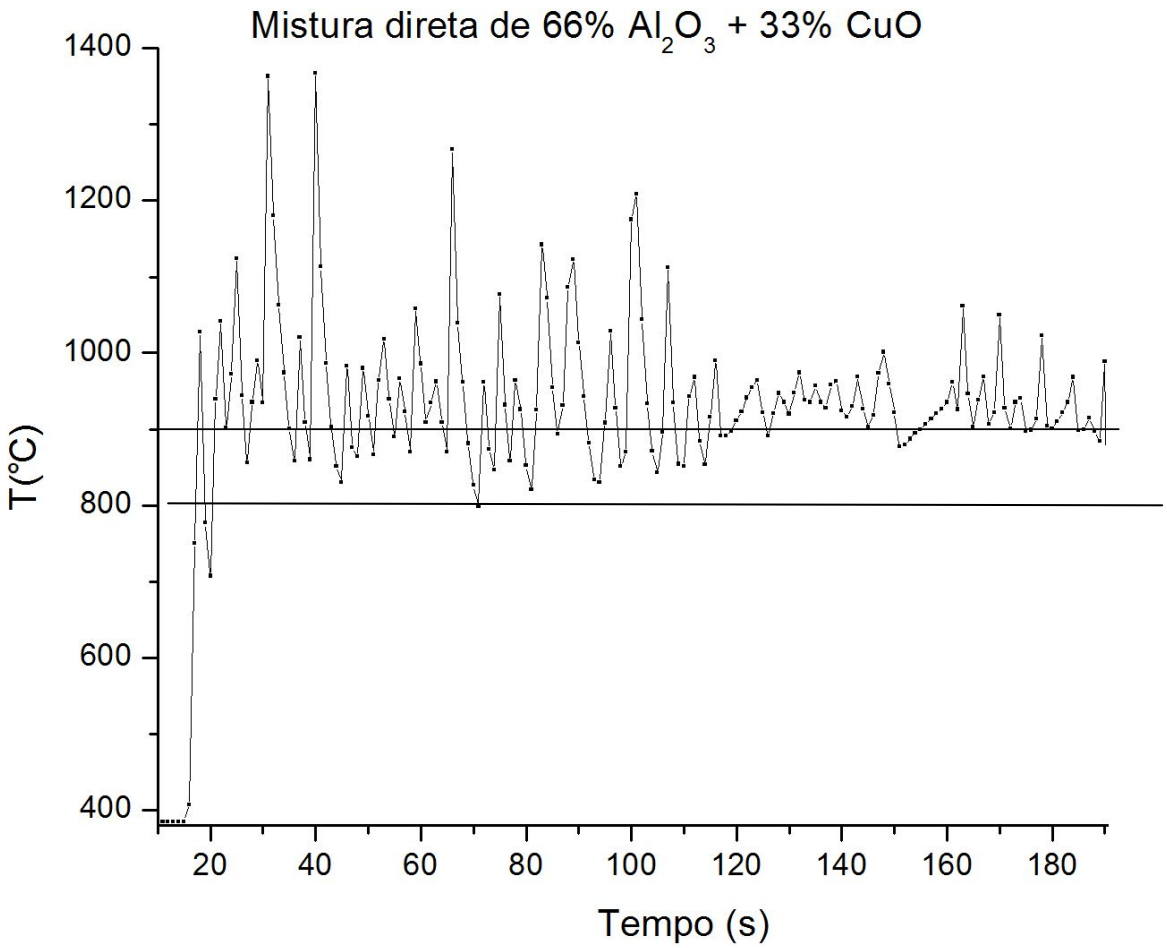
Verificou-se que o material converte MO em calor muito rapidamente no início, mas - após atingir uma temperatura acima de 850 ºC - ele perolizou e sua absorvidade se reduziu, a ponto de somente manter este patamar de temperatura, com o forno funcionando com 100% da potência.

5.4.1.2 Alumina e Alumina + CuO

A Alumina é uma das substâncias mais utilizadas como suporte para catalisadores, na forma de pós, tablets, espuma e outras[155], e acima de 900 ºC ela absorve MO. Por isso foi testada, e seu comportamento está reportado na Figura 18.

Os testes confirmaram que a Alumina pura não apresenta absorção/conversão, mas uma mistura de 33% de CuO com 66% de Al_2O_3, em poucos segundos, a temperatura superou os 1.000 ºC, comprovando a alta eficiência do CuO como susceptor mesmo em mistura com outro material.

Figura 18 - Gráfico das temperaturas do CuO 33% + Al_2O_3 66%.



Fonte: Autor da dissertação

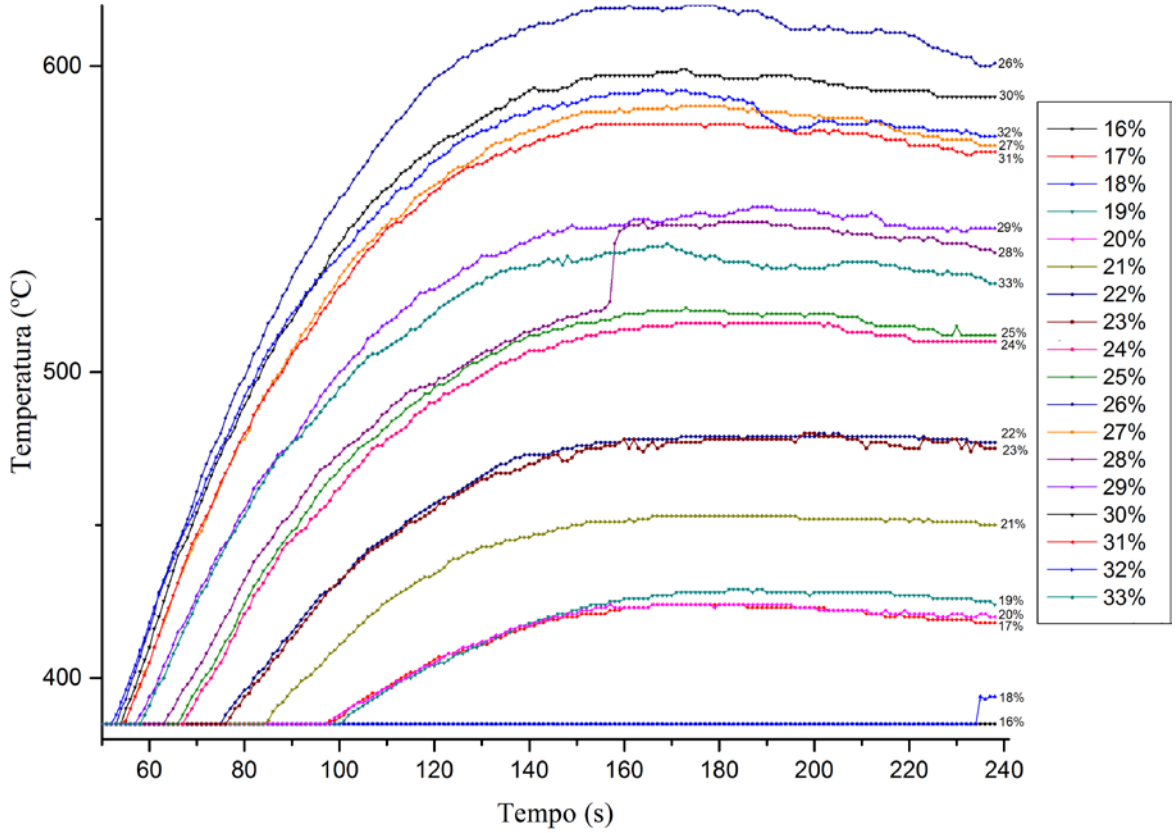
Observou-se que a temperatura pode subir de ~830 a ~1.350ºC (elevação de ~500 ºC) no tempo de apenas um ciclo, mostrando que o material tem alta

capacidade de conversão das MO em calor.

Entretanto, após cerca de 110 s de operação, essa eficiência decaiu. Isto permite hipotizar que esta temperatura provocou alteração na estrutura cristalina do CuO, reduzindo sua absorvidade, coerentemente com o observado no ensaio anterior. Foi então testado o Al_2O_3 com crescentes proporções de CuO, sendo que após cada teste, acrescentava-se CuO ao material usado e fazia-se novo teste.

A Figura 19 mostra os perfis obtidos:

Figura 19 - Gráfico das temperaturas de misturas CuO + Al_2O_3.



Fonte: Autor da dissertação

Observou-se que não há um aumento na temperatura final proporcional ao teor de CuO. Comparando-se com o resultado obtido anteriormente (Al_2O_3 66% + CuO 33%), o comportamento é bem diferente e em quase todas as misturas, após ~150 s de irradiação, a eficiência de absorção caiu, reduzindo sua temperatura máxima.

Pode-se concluir, pelo comportamento reportado nas Figuras 17 e 18 que:

- o CuO, quando submetido a intensa irradiação, sofre alguma

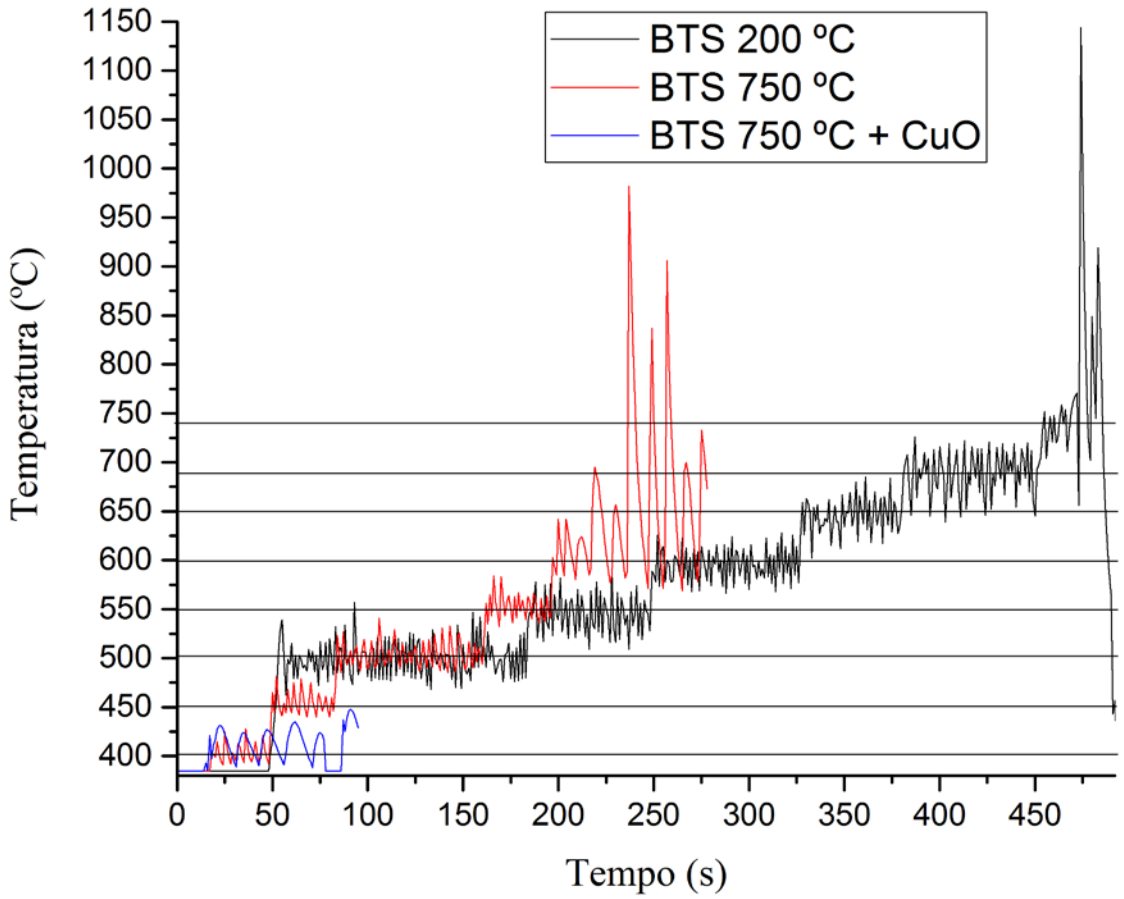
modificação em sua estrutura que resulta em redução na sua eficiência como susceptor.

- é possível que haja interação entre o Al_2O_3 e o CuO quando irradiados, pois quando puro, o CuO dificilmente chega a 900 ºC, como observado no ensaio 5.4.1, mas misturado ao Al2O3 em proporção 1:2 sua eficiência é inicialmente alta resultando em uma absovidade que sugere ter também a contribuição da Alumina, mas também decai progressivamente.

5.4.1.3 Catalisador BTS (CuO : ZnO : Al_2O_3)

Sendo que o catalisador BTS tem ZnO e CuO - que é um susceptor - em sua composição podia-se supor que bem provavelmente convertesse MO em calor. Por isso foram testadas amostras pulverizadas em almofariz e previamente submetidas a 200 e a 750 ºC por uma hora.

Figura 20 - Gráficos das temperaturas do BTS, previamente calcinado a 200 e 750 ºC.



Fonte: Autor da dissertação

A suposição foi confirmada, sendo que o BTS comportou-se como susceptor e verificou-se que, dependendo do tratamento a que é submetido, seu comportamento se modifica. Quando seco a 200 ºC mostrou-se um conversor de energia estável em várias temperaturas até 700 ºC mas, ao se aumentar o patamar para 750 ºC, a eficiência da conversão aumentou muito, a ponto de fundir o material e a parede do tubo de quartzo. O BTS calcinado a 750 ºC teve comportamento semelhante ao anterior até o setup em 550 ºC mas, acima deste, também incandesceu, faíscou e se fundiu.

Misturado com CuO em uma proporção de 50%, ele se fundiu incandescendo a um setup menor que 400 ºC.

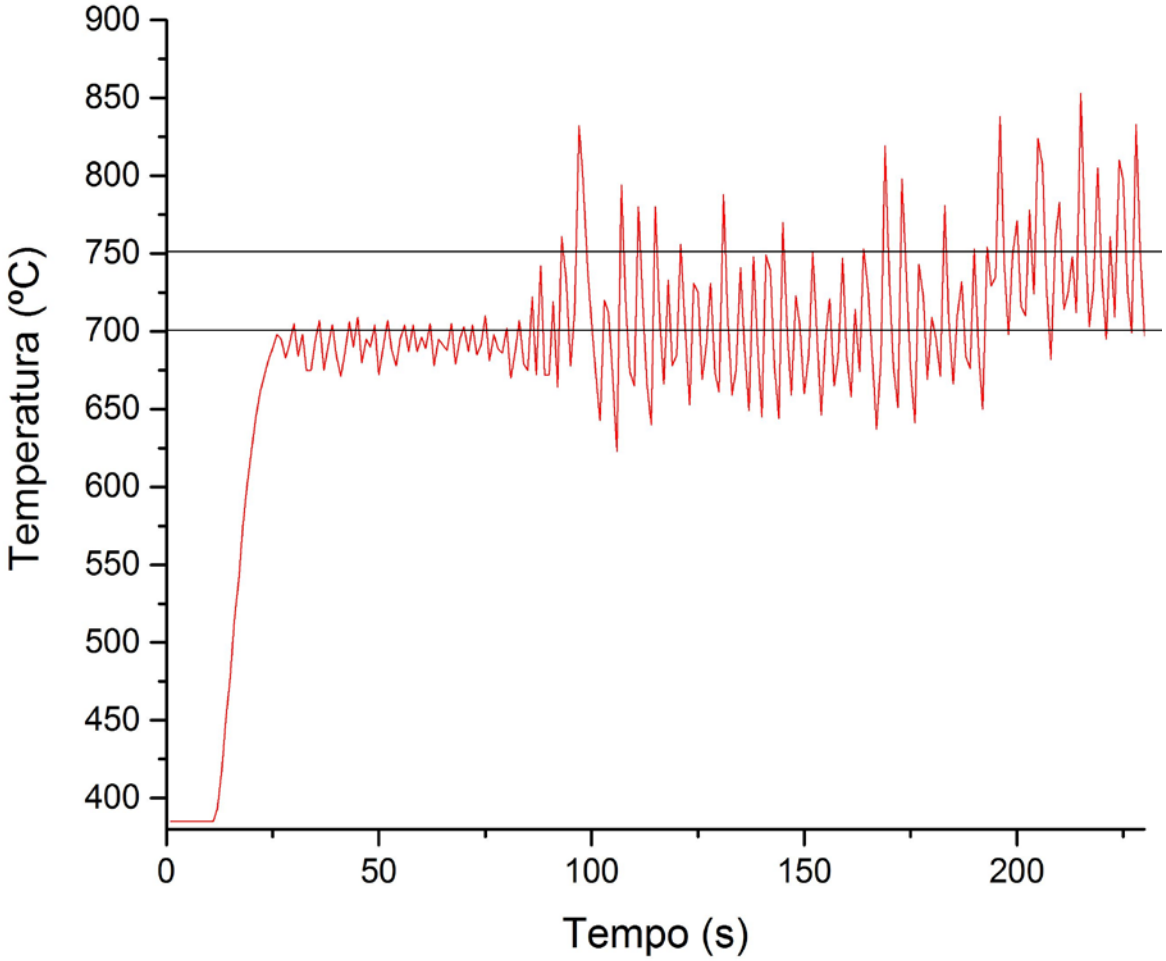
5.4.3 Zeólita ZSM-5

Abdelsayed V. *et al*.[119] compararam o desempenho de catalisadores com base em H-ZSM-5 submetidos a dois tipos de aquecimento, verificando que com MO eles apresentaram menor formação de carbono, maior estabilidade térmica e maiores taxas de formação de hidrocarbonetos e produtos aromáticos, que com aquecimento convencional.

Sendo, então, um material de interesse, cujos estudos começam a ser realizados, testou-se amostras de ZSM-5.

A amostra secada a apenas 200 ºC não apresentou absorção significativa de de MO. Entretanto, a calcinada a 700 ºC por uma hora - para ser convertida de sua forma amoniacal (NH_4-ZSM-5) para sua forma protonada (H-ZSM-5) - mostrou ser um susceptor eficiente, mantendo suas características em temperaturas até 700 ºC. Porém, superando a temperatura de ~725 ºC, ela se fundiu (perolizou) e, aparentemente, passou a converter ainda mais MO, conforme se observa na figura 21:

Figura 21 - Gráficos das temperaturas da H-ZSM-5, previamente calcinada a 200 ºC.

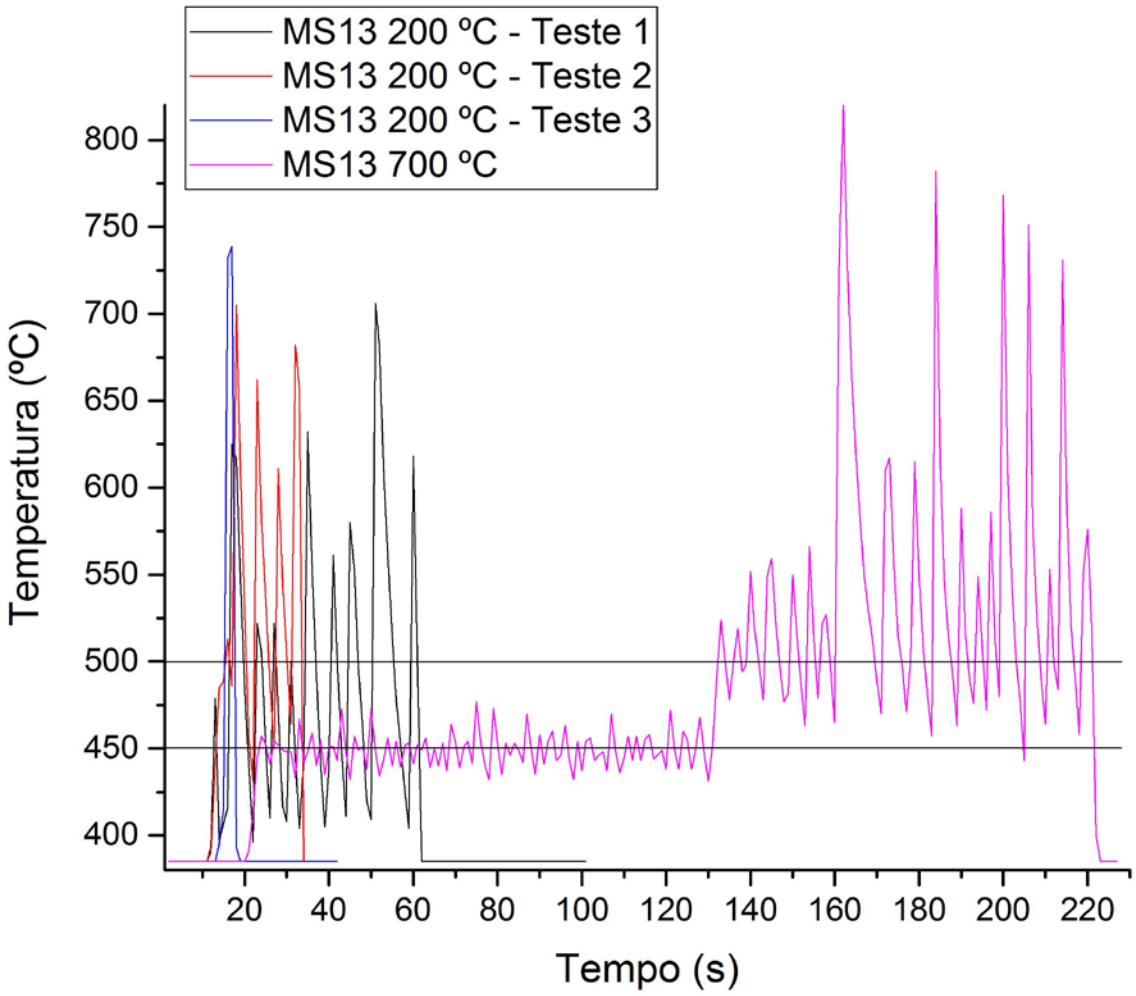


Fonte: Autor da dissertação

5.4.4 Zeólita 13X (MS13)

Esta zeólita foi testada da mesma forma que a ZSM-5, ou seja, amostras previamente secas a 200 ºC e calcinadas a 700 ºC por uma hora, e o perfil de temperatura é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Gráficos das temperaturas da MS13, previamente calcinada a 200 e 700 ºC.



Fonte: Autor da dissertação

Observou-se que quando previamente submetida a 200 ºC, eata zeólita é susceptor muito eficiente, aquecendo até cerca de 300 ºC/ciclo. Quando previamente calcinada a 700 ºC, mostrou ser um susceptor moderado a 450 ºC, porém a 500 ºC tornou-se altamente eficiente, a ponto de, após cerca de 1,5 minutos de irradiação, gerar arco de plasma.

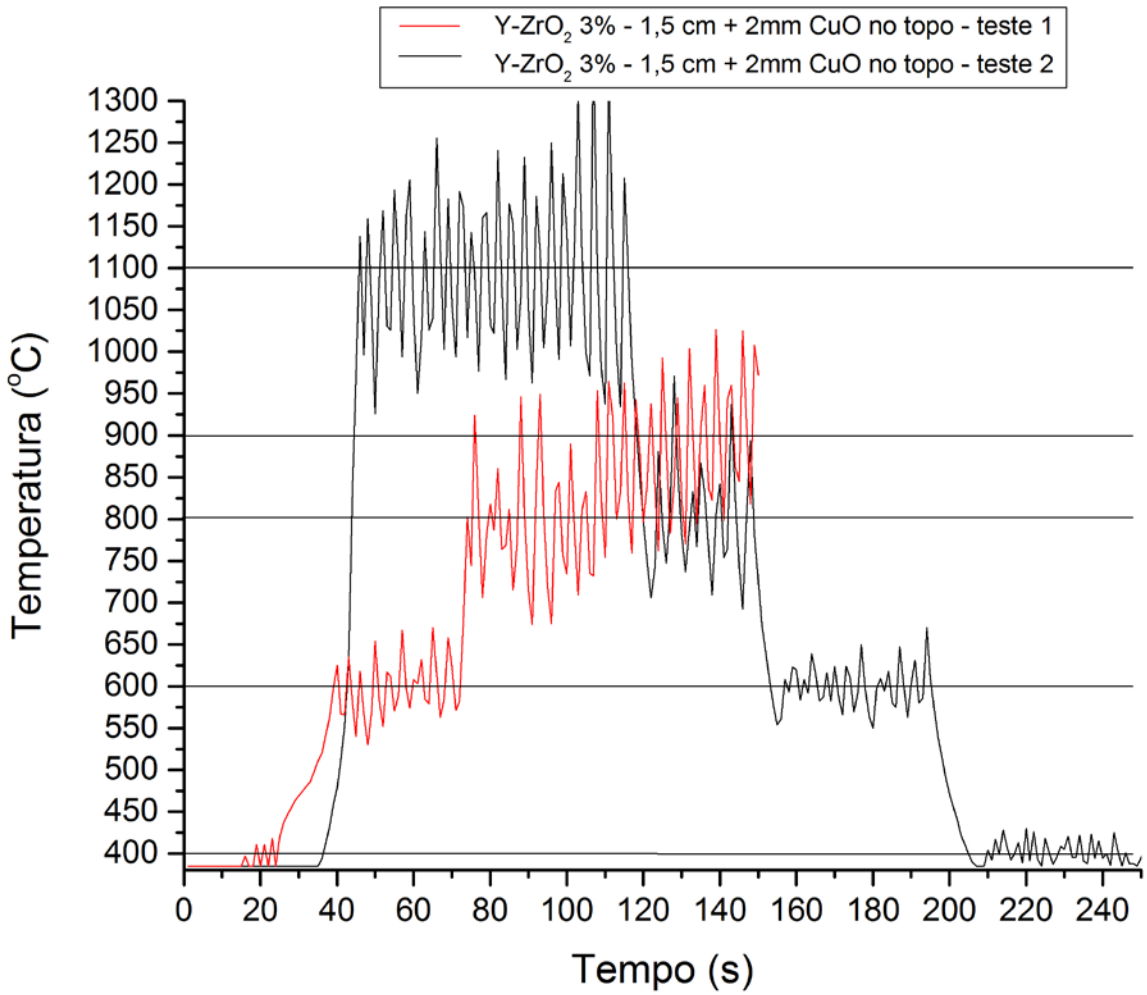
Ao que parece, o fato dela ter Na e SiO_2 em sua composição, que têm propriedades de fundente, a calcinação a 700 ºC provoca mudanças estruturais que modificam sua interação com as MO em temperaturas até 450 ºC, mas estas são recuperadas a partir de 500 ºC.

5.4.5 Y-ZrO_2 3%

Zircônia estabilizada com Ytrio é um susceptor que pode ser utilizado até na sinterização de Alumina[133], mas é usada também como suporte de catalisadores de Ni para reforma a seco de metano, sob aquecimento convencional[134-136] podendo portanto ser estudada sob aquecimento por MO.

Este material tem d_p de 5,68 m a 200 ºC, 0,039 m a 600 ºC, e 0,004 cm a 1.200 ºC[15] e os testes realizados comprovaram que em 400 ºC a conversão já é bem significativa, aumentando à medida que se aumenta a temperatura, passando de uma variação de aproximadamente 80 ºC/ciclo a 400 ºC para 350 ºC/ciclo a 1.100 ºC:

Figura 23 - Gráficos das temperaturas da Y-ZrO_2 em contato CuO.



Fonte: Autor da dissertação

Os testes confirmaram que este material, à temperatura ambiente, não absorve MO. Foi então colocada uma pequena quantidade de CuO no tubo (~2 mm de altura), sobre a lã de quartzo e sobre o CuO foi colocado o material (1,5 cm de altura). Ao iniciar a irradiação, o CuO se aqueceu e transferiu calor para o Y-ZrO_2, o que provocou a redução de sua d_p, e este passou então a absorver MO.

O mesmo teste foi realizado com o CuO colocado na parte de cima, com os mesmos resultados.

Também se testou colocando uma pastilha de CuO presa a um fio metálico dentro do tubo, sobre o material. Irradiou-se até que a temperatura atinjisse 400 ºC e retirou-se o CuO. Também neste caso, os resultados foram os mesmos, ou seja, o material, uma vez aquecido, permaneceu absorvendo sem necessidade de um susceptor que o aquecesse.

5.4.7 Zeólita MS5A

Este material não apresentou absorção de MO seja *in natura* que seco, a 200 ºC ou calcinado a 700 ºC.

6 CONCLUSÃO

A construção do forno foi baseada nas simulações feitas com software especializado mas, devido à falta de informações detalhadas do magnetron, não apresentou a condição ressonante esperada, entretanto os sucessivos testes demonstraram que ele é adequado para ensaios de catalisadores suportados em susceptores por conta da grande energia que se acumula em seu interior e se concentra no eixo axial, ou seja, a quantidade de energia que retorna ao magnetron não compromete a sua disponibilidade para o leito catalítico.

Os testes iniciais demonstraram que o controle de temperatura escolhido, rotineiramente utilizado em fornos convencionais (PID) não se mostrou adequado. Após a reprogramação do sistema de controle, apresentou desempenho satisfatório para ensaios de catalisadores a alta temperatura quanto à sensibilidade e responsividade.

Os testes de materiais que podem ser utilizados como suportes de catalisadores mostraram que, tendo eles absortividade, o forno é plenamente adequado para uso na avaliação de catalisadores heterogêneos, podendo sustentar estavelmente uma condição operacional que permita avaliar o desempenho do catalisador à temperatura desejada, dentro da faixa para o qual foi projetado.

Verificou-se, também, que podem ser utilizados materiais que absorvem MO somente em altas temperaturas, pois estas podem ser atingidas associando-se temporariamente um susceptor que, tendo promovido o aquecimento inicial para se atingir a temperatura viável, pode ser retirado e a operação em alta temperatura se mantem estável.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar diferentes catalisadores que tenham susceptores como suporte, em reações de catálise heterogênea, contando com Cromatógrafo a Gás para analisar qualitativa e quantitativamente o desempenho, particularmente, na oligomerização de metano.

- Estudar suportes de catalisador que apresentam absortividade somente em altas temperaturas, uma vez que pode ser utilizado um susceptor para elevar a temperatura inicial ao ponto de operação.

- Estudar catalisadores suportados em susceptores que são funcionais em temperaturas abaixo de 385 ºC, mediante troca do sensor ótico de temperatura.

- Verificar a possibilidade de se trocar o relê de estado sólido para um modelo que suporte a operação em ciclos menores que 0,3 s e o magnetron por um de menor potência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018.

[2] MCFARLAND, Eric. Unconventional chemistry for unconventional natural gas. **Science**, v. 338, n. 6105, p. 341–342, 2012.

[3] IBRAHIM, A.A., AL-FATESH, A.S., KHAN, W.U., SOLIMAN, M.A., AL OTAIBI, R.L., FAKEEHA, A.H. Thermo-catalytic methane decomposition: A review of state of the art of catalysts. ***J. Chem. Soc. Pakistan*** 37, 1269–1297, 2015.

[4] CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. ***Tetrahedron*** 51, 10403–10432, 1995.

[5] STRAUSS, C. R. & TRAINOR, R. W. Developments in microwave-assisted organic chemistry. ***Aust. J. Chem.*** 48, 1665–1692, 1995.

[6] MAJETICH, G. & HICKS, R. Use of microwave heating to promote organic reactions. ***J. Microw. Power Electromagn. Energy*** 30, 27–45, 1995.

[7] De La HOZ, A. & LOUPY, A. ***Microwaves in Organic Synthesis****: Third Edition*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2013.

[8] ZHAO, J. & YAN, W. **Microwave-assisted Inorganic Syntheses**. in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* 173–195, Elsevier, 2011.

[9] BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. ***Nanoscale*** 2, 1358–1374, 2010.

[10] LEONELLI, C. & KOMARNENI, S. Inorganic syntheses assisted by microwave heating. ***Inorganics*** 3, 388–391, 2015.

[11] MINGOS, D. M. P. Microwave syntheses of inorganic materials. ***Adv. Mater.*** 5, 857–859, 1993.

[12] TIERNEY, J. P. & LIDSTRÖM, P. ***Microwave Assisted Organic Synthesis***, Blackwell Publishing, 2005.

[13] YAHAYA, B., IZMAN, S., KONNEH, M. & REDZUAN, N. Microwave hybrid heating of materials using susceptors -A brief review**. *Adv. Mater. Res.*** 845, 426–430, 2014.

[14] VARGAS, E., PANTOYA, M. L., SAED, M. A. & WEEKS, B. L. Advanced susceptors for microwave heating of energetic materials. ***Mater. Des.*** 90, 47–53, 2016.

[15] BHATTACHARYA, M. & BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. ***Energy*** 97, 306–338, 2016.

[16] MARÚN, C., CONDE, L. D. & SUIB, S. L. Catalytic Oligomerization of Methane via Microwave Heating. ***J. Phys. Chem****. A* 103, 4332–4340, 1999.

[17] TSE, M. Y., DEPEW, M. C. & WAN, J. K. S. Applications of high power micro wave catalysis in chemistry. ***Res. Chem. Intermed.*** 13, 221–236, 1990.

[18] WAN, J., TSE, M., HUSBY, H. & DEPEW, M. High-power pulsed microwave catalytic processes: Decomposition of methane. ***J. Microw. Power Electromagn. Energy*** 25, 32–38, 1990.

[19] HAMZEHLOUIA, S., JAFFER, S. A. & CHAOUKI, J. Microwave Heating-Assisted Catalytic Dry Reforming of Methane to Syngas. ***Sci. Rep.*** 8, 1–7, 2018.

[20] SUN, J., WANG, W., YUE, Q., MA, C., ZHANG, J., ZHAO, X., SONG, Z. Review on microwave-metal discharges and their applications in energy and industrial processes. ***Appl. Energy*** 175, 141–157, 2016.

[21] GOURARI, S., ROUSSY, G., THIEBAUT, J. M. & ZOULALIAN, A. Etude d'une réaction catalytique en présence d'un rayonnement microonde. ***Chem. Eng. J.*** 49, 79–88, 1992.

[22] BAMWENDA, G., MOORE, E. & WAN, J. K. S. Production of acetylene by a microwave catalytic reaction of water and carbon. ***Res. Chem. Intermed.*** 17, 243–262, 1992.

[23] BAMWENDA, G., DEPEW, M. C. & WAN, J. K. S. Acetylene from benzene: A novel and selective microwave assisted cracking synthesis. ***Res. Chem. Intermed.*** 19, 553–564, 1993.

[24] IOFFE, M. S., POLLINGTON, S. D. & WAN, J. K. S. High-Power Pulsed Radio-frequency and Microwave Catalytic Processes: Selective Production of Acetylene from the Reaction of Methane over Carbon. ***J. Catal.*** 151, 349–355, 1995.

[25] ROUSSY, G. THIEBAUT, J. M., SOUIRI, M., MARCHAL, E., KIENNEMANN, A., MAIRE, G. Controlled oxidation of methane doped catalysts irradiated by microwaves. ***Catal. Today*** 21, 349–355, 1994.

[26] SEYFRIED, L., GARIN, F., MAIRE, G., THIEBAUT, J. M. & ROUSSY, G. Microwave Electromagnetic-Field Effects on Reforming Catalysts. ***J. Catal.*** 148, 281–287, 1994.

[27] CHEN, C., HONG, P., DAI, S. & KAN, J. Microwave effects on the oxidative coupling of methane over proton conductive catalysts. ***J. Chem. Soc. Faraday Trans.*** 91, 1179, 1995.

[28] LANDINI, L., ARAÚJO, S. G. DE & LUGÃO, A. B. Application of Microwave Technology in Rare Earth Elements – a Short Inquiry. *2007* ***Int. Nucl. Atl. Conf. - INAC***, 2007.

[29] POLLINGTON, S. D., IOFFE, M. S., WESTERGAARD, M. & WAN, J. K. S. A high-power X-band pulsed microwave induced catalytic decomposition of methane with integral acoustic measurements. ***Res. Chem. Intermed.*** 21, 59–68, 1995.

[30] ZANTHOFF, H.; BAERNS, M. Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification. ***Ind. Eng. Chem. Res.***, 29, 2−10, 1990.

[31] CHRISTIAN ENGER, B., LØDENG, R. & HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. ***Appl. Catal. A Gen.*** 346, 1–27, 2008.

[32] SUN, K., GINOSAR, D. M., HE, T., ZHANG, Y., FAN, M., CHEN, R. Progress in Nonoxidative Dehydroaromatization of Methane in the Last 6 Years. ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 57, 1768–1789, 2018. 1.

[33] TANG, P., ZHU, Q., WU, Z. & MA, D. Methane activation: the past and future. ***Energy Environ. Sci.*** 7, 2580–2591, 2014.

[34] JULIÁN, I., RAMÍREZ, H., HUESO, J. L., MALLADA, R. & SANTAMARÍA, J. Non-oxidative methane conversion in microwave-assisted structured reactors. ***Chem. Eng. J.***, 2018.

[35] GANGURDE, L. S., STURM, G. S. J. J., DEVADIGA, T. J., STANKIEWICZ, A. I. & STEFANIDIS, G. D. Complexity and Challenges in Noncontact High Temperature Measurements in Microwave-Assisted Catalytic Reactors. ***Ind. Eng. Chem. Res.*** 56, 13379–13391, 2017.

[36] GONZÁLEZ, P. J. P. ***Control de la Temperatura en Sistemas de Calentamiento por Microondas***. 2015. (PhD Thesis) Universitat Politècnica di València.

[37] WANG, W. *et al.* Quantitative measurement of energy utilization efficiency and study of influence factors in typical microwave heating process. ***Energy*** 87, 678–685, 2015.

[38] HORIKOSHI, S., WATANABE, T., NARITA, A., SUZUKI, Y. & SERPONE, N. The electromagnetic wave energy effect(s) in microwave-assisted organic syntheses (MAOS). ***Sci. Rep.*** 8, 5151, 2018.

[39] KREIDER, P. & LIPIŃSKI, W. High-Temperature Gas–Solid Reactions in Industrial Processes. ***Rev. Mineral. Geochemistry*** 84, 499–514, 2018.

[40] KARAKAYA, C. & KEE, R. J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. ***Prog. Energy Combust. Sci.*** 55, 60–97, 2016.

[41] SRILATHA, K., BHAGAWAN, D., SHIVA KUMAR, S. & HIMABINDU, V. Sustainable fuel production by thermocatalytic decomposition of methane – A review. ***South African J. Chem. Eng.*** 24, 156–167, 2017.

[42] GALADIMA, A. & MURAZA, O. Advances in Catalyst Design for the Conversion of Methane to Aromatics: A Critical Review. ***Catalysis Surveys from Asia***, v. 23, n. 3, p. 149–170, 2019.

[43] SCHWACH, P., PAN, X. & BAO, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. ***Chem. Rev.*** 117, 8497–8520, 2017.

[44] ROSYADI, I. SUYITNO, S. ILYAS, A. X. FAISHAL, A. BUDIONO, A. YUSUF, M. I. Producing hydrogen-rich syngas via microwave heating and co-gasification: a systematic review. ***Biofuel Research Journal***, v. 9, n. 1, p. 1573–1591, 2022.

[45] MEREDITH, R. J. ***Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*****.** The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 1998.

*[*46] GUPTA, M. & WAI LEONG EUGENE, W. ***Microwaves and Metals*****.** John Wiley & Sons (Asia), 2007.

[47] VON HIPPEL A. R. ***Dielectrics and waves*****.** Massachusetts, USA: MIT Press; 1954.

[48] BALANIS CA. ***Advanced engineering electromagnetics*****.** New York, USA: John Wiley & Sons; 1989.

[49] KIRBY, B. W. ***Alternative Crucibles for U-Mo Microwave Melting*****.** Pacific Northwest National Laboratory, 2017.

[50] WALKIEWICZ, J.W., KAZONICH, G. & MCGILL, S.L. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. Mining, ***Metallurgy & Exploration*** 5, 39–42, 1988.

[51] HORIKOSHI, S., SCHIFFMANN, R. F., FUKUSHIMA, J. & SERPONE, N. *Microwave Chemical and Materials Processing: A Tutorial* (Springer Singapore, 2018.

[52] Zhao, C., VLEUGELS, J., GROFFILS, C., LUYPAERT, P. & VAN DER BIEST, O. Hybrid sintering with a tubular susceptor in a cylindrical single-mode microwave furnace. ***Acta Mater.*** 48, 3795–3801, 2000.

[53] LEE, W.-C., LIU, K.-S. & LIN, I.-N. Microwave sintering $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ piezoelectric ceramics. ***Ferroelectrics*** 262, 293–298, 2001.

[54] SURIAPPARAO, D. V. & VINU, R. Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. ***J. Anal. Appl. Pyrolysis*** 113, 701–712, 2015.

[55] AMOS, R. D. An accurate ab initio study of the multipole moments and polarizabilities of methane. ***Mol. Phys.*** 38, 33–45, 1979.

[56] ZHAN, C. G., NICHOLS, J. A. & DIXON, D. A. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. ***J. Phys. Chem. A*** 107, 4184–4195, 2003.

[57] PAGANINI, M. C., CHIESA, M., MARTINO, P., GIAMELLO, E. & GARRONE, E. EPR Study of the Surface Basicity of Calcium Oxide. 2: The Interaction with Alkanes. ***J. Phys. Chem. B*** 107, 2575–2580, 2003.

[58] COLE, T., PRITCHARD, H., DAVIDSON, N. MCCONNELL, H. Structure of the methyl radical. ***Mol. Phys*.** 1, 406−409, 1958.

[59] LÜ, R. & LIN, J. A interpretation of stepwise bond dissociation energies of CH_4. ***Comput. Theor. Chem.*** 1037, 10–13, 2014.

[60] DIXON, D. A.; FELLER, D.; PETERSON, K. A. Accurate Calculations of the Electron Affinity and Ionization Potential of the Methyl Radical. ***J. Phys. Chem*. A**, 101, 9405−9409, 1997.

[61] HORN, R., IHMANN, K., IHMANN, J., JENTOFT, F. C., GESKE, M., TAHA, A. PELZER, K., SCHLÖGL, R. Molecular beam mass spectrometer equipped with a catalytic wall reactor for in situ studies in high temperature catalysis research. ***Rev. Sci. Instrum.*** 77, 2006.

[62] OLAH, G. A. & SCHLOSBERG, R. H. Chemistry in Super Acids. I. Hydrogen Exchange and Polycondensation of Methane and Alkanes in FSO_3H-SbF_5 (“Magic Acid”) Solution. Protonation of Alkanes and the Intermediacy of CH_5^+ and Related Hydrocarbon Ions. The High Chemical Reactivity of “Paraffins” in Ionic Solution Reactions. ***J. Am. Chem. Soc.*** 90, 2726–2727, 1968.

[63] WHITE, E. T., TANG, J. & OKA, T. CH_5^+: The infrared spectrum observed. ***Science***, v. 284, n. 5411, p. 135–137, 1999

[64] SCHREINER, P. R. Does CH_5^+ have (a) ’structure?’ A tough test for experiment and theory. ***Angew. Chemie - Int.*** 39, 3239–3241, 2000.

[65] FAU, G., GASCOIN, N. & STEELANT, J. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 108, 1–11, 2014.

[66] AASBERG-PETERSEN, K., DYBKJÆR, I., OVESEN, C. V., SCHJØDT, N. C., SEHESTED, J., THOMSEN, S. G. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. ***J. Nat. Gas Sci. Eng.*** 3, 423–459, 2011.

[67] VAN DE LOOSDRECHT, J. & NIEMANTSVERDRIET, J. W. . ***Chemical Energy Storage***, Synthesis Gas to Hydrogen, Methanol, and Synthetic Fuels, p. 443–458, 2012.

[68] HOLMEN, A., OLSVIK, O. & ROKSTAD, O. A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. ***Fuel Process. Technol.*** 42, 249–267, 1995.

[69] ROKSTAD, O., OLSVIK, O., JENSSEN, B. & HOLMEN, A. ***Ethylene, Acetylene and Benzene from Methane Pyrolysis***, in Novel Production Methods for Ethylene, Light Hydrocarbons and Aromatics, vol 5 1992.

[70] BENGAARD, H. S., NØRSKOV, J. K., SEHESTED, J., CLAUSEN, B. S., NIELSEN, L. P., MOLENBROEK, A. M., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. ***J. Catal.*** 209, 365–384, 2002.

[71] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic Steam Reforming. in ***Catalysis: Science and Technology*** 5, 1–117, 1984.

[72] ACHENBACH, E. & RIENSCHE, E. Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. ***J. Power Sources*** 52, 283–288, 1994.

[73] ABILD-PEDERSEN, F., LYTKEN, O., ENGBÆK, J., NIELSEN, G., CHORKENDORFF, I., NØRSKOV, J. K. Methane activation on Ni(1 1 1): Effects of poisons and step defects. ***Surf. Sci.*** 590, 127–137, 2005.

[74] JONES, G. JAKOBSEN, J. G., SHIM, S. S., KLEIS, J., ANDERSSON, M. P., ROSSMEISL, J., ABILD-PEDERSEN, F., BLIGAARD, T., HELVEG, S., HINNEMANN, B., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. CHORKENDORFF, I., SEHESTED, J., NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. ***J. Catal.*** 259, 147–160, 2008.

[75] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., CHRISTENSEN, T. S. & DYBKJAER, I. Steam reforming of liquid hydrocarbons. ***Stud. Surf. Sci. Catal.*** 113, 81–95, 1998.

[76] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTIANSEN, L. J. Internal steam reforming in fuel cells and alkali poisoning. ***Applied Catalysis A, General***, v. 126, n. 2, p. 381–390, 1995.

[77] TRIANTAFYLLOPOULOS, N. C. & NEOPHYTIDES, S. G. The nature and binding strength of carbon adspecies formed during the equilibrium dissociative adsorption of CH_4 on Ni-YSZ cermet catalysts. ***J. Catal.*** 217, 324–333, 2003.

[78] TAKEGUCHI, T. TAKEGUCHI, T., KANI, Y., YANO, T., KIKUCHI, R., EGUCHI, K., TSUJIMOTO, K., UCHIDA, Y., UENO, A., OMOSHIKI, K., AIZAWA, M. Study on steam reforming of CH_4 and C2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. ***J. Power Sources*** 112, 588–595, 2002.

[79] WEI, J. & IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. ***J. Catal.*** 224, 370–383, 2004.

[80] TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. ***Catal. Today*** 37, 233–238, 1997.

[81] KIM, H., LU, C., WORRELL, W. L., VOHS, J. M. & GORTE, R. J. Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells. ***J. Electrochem. Soc.*** 149, A247, 2002.

[82] TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. ***Catal. Today*** 49, 3–10, 1999.

[83] GORTE, R. J. & VOHS, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. ***J. Catal.*** 216, 477–486, 2003.

[84] KHARTON, V. V., FIGUEIREDO, F. M., NAVARRO, L., NAUMOVICH, E. N., KOVALEVSKY, A. V., YAREMCHENKO, A. A., VISKUP, A. P., CARNEIRO, A., MARQUES, F. M.B., FRADE, J. R. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. ***J. Mater. Sci.*** 36, 1105–1117, 2001.

[85] HOU, Z., YOKOTA, O., TANAKA, T. & YASHIMA, T. Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO 2 reforming of methane**.** ***Appl. Surf. Sci.*** 233, 58–68, 2004.

[86] NICHIO, N. N., CASELLA, M. L., SANTORI, G. F., PONZI, E. N. & FERRETTI, O. A. Stability promotion of Ni/α-Al_2O_3 catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals. Application in methane reforming processes. ***Catal. Today*** 62, 231–240, 2000.

[87] SHABAKER, J. W., HUBER, G. W. & DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. ***J. Catal.*** 222, 180–191, 2004.

[88] XU, J. & SAEYS, M. Improving the coking resistance of Ni-based catalysts by promotion with subsurface boron. ***J. Catal.*** 242, 217–226, 2006.

[89] NIKOLLA, E., SCHWANK, J. & LINIC, S. Promotion of the long-term stability of reforming Ni catalysts by surface alloying. ***J. Catal.*** 250, 85–93, 2007.

[90] NIKOLLA, E., HOLEWINSKI, A., SCHWANK, J. & LINIC, S. Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst. ***J. Am. Chem. Soc.*** 128, 11354–11355, 2006.

[91] BESENBACHER, F.; CHORKENDORFF, I.; CLAUSEN, B. S.; HAMMER, B.; MOLENBROEK, A. M.; NØRSKOV, J. K.; STENSGAARD, I. Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming. **Science**, v. 279, n. 5358, p. 1913–1915, 1998.

[92] WEI, J. & IGLESIA, E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. ***J. Phys. Chem. B*** 108, 4094–4103, 2004.

[93] KIKUCHI, E., TANAKA, S., YAMAZAKI, Y. & MORITA, Y. Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts - 1. the Catalytic Activity in Methane-Steam Reaction**. *Bull Jpn Pet Inst*** 16, 95–98, 1974.

[94] WEI, J. & IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. ***J. Catal.*** 225, 116–127, 2004.

[95] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. & BAK HANSEN, J. H. CO_2-reforming of methane over transition metals. ***Journal of Catalysis*** 144, 38–49, 1993.

[96] WANG, S. G., LIAO, X. Y., HU, J., CAO, D. B., LI, Y. W., WANG, J., JIAO, H. Kinetic aspect of CO_2 reforming of CH_4 on Ni(111): A density functional theory calculation. ***Surf. Sci.*** 601, 1271–1284, 2007.

[97] VERYKIOS, X. E. Mechanistic aspects of the reaction of CO_2 reforming of methane over Rh/Al_2O_3 catalyst. ***Appl. Catal. A Gen.*** 255, 101–111, 2003.

[98] PAKHARE, D. & SPIVEY, J. A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts. ***Chem. Soc. Rev.*** 43, 7813–7837, 2014.

[99] GRONCHI, P., CENTOLA, P. & DEL ROSSO, R. Dry reforming of CH_4 with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO_2 and La_2O_3. ***Appl. Catal. A Gen.*** 152, 83–92, 1997.

[100] DJINOVIĆ, P., BATISTA, J. & PINTAR, A. Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO_2 using a novel and thermally stable $Rh\text{-}CeO_2$ catalyst. ***Int. J. Hydrogen Energy*** 37, 2699–2707, 2012.

[101] OLIVOS-SUAREZ, A. SZÉCSÉNYI, À., HENSEN, E. J. M., RUIZ-MARTINEZ, J., PIDKO, E. A., GASCON, J. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. ***ACS Catal.*** 6, 2965–2981, 2016.

[102] HORN, R. & SCHLÖGL, R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis. ***Catal. Letters*** 145, 23–39, 2015.

[103] GAO, Y. NEAL, L., DING, D., WU, W., BAROI, C., GAFFNEY, A. M., LI, F. Recent Advances in Intensified Ethylene Production - A Review. ***ACS Catal.*** 9, 8592–8621, 2019.

[104] SINEV, M. Y. Modeling of oxidative transformations of light alkanes over heterogeneous catalysts. *Russ.* ***J. Phys. Chem. B*** 1, 412–433, 2007.

[105] DEROUANE, E. G., PARMON, V., LEMOS, F. & RAMÔA RIBEIRO, F. ***Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities*****.** *NATO Science series II* 191, Springer Netherlands, 2005.

[106] SPIVEY, J. J. & HUTCHINGS, G. Catalytic aromatization of methane. ***Chem. Soc. Rev.*** 43, 792–803, 2014.

[107] ARUTYUNOV, V. S. & STREKOVA, L. N. The interplay of catalytic and gas-phase stages at oxidative conversion of methane: A review. ***J. Mol. Catal. A Chem.*** 426, 326–342, 2017.

[108] ZENG, Z.-Y., CHEN, J. & LIN, J.-H. Unexpectedly Promoting Effect of Carbon Nanotubes Grown During the Non-oxidative Coupling of Methane over Copper Catalysts. ***Front. Res. Today*** **1**, 1007, 2018.

[109] CHOUDHARY, T. V., AKSOYLU, E., & GOODMAN, D. W. Nonoxidative activation of methane. ***Catalysis Reviews - Science and Engineering*****,** *45*(1), 151–203, 2003.

[110] GUÉRET, C., DAROUX, M. & BILLAUD, F. Methane pyrolysis: thermodynamics. ***Chem. Eng. Sci.*** 52, 815–827, 1997.

[111] HOLMEN, A., ROKSTAD, O. A., & SOLBAKKEN, A. High-Temperature Pyrolysis of Hydrocarbons. 1. Methane to Acetylene. ***Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*****,** *15*(3), 439–444, 1976.

[112] SUN, Q., TANG, Y., & GAVALAS, G. R. Methane pyrolysis in a hot filament reactor. ***Energy and Fuels***, *14*(2), 490–494, 2000.

[113] KASSEL, L. S. THE THERMAL DECOMPOSITION OF METHANE 1. ***Journal of the American Chemical Society***, *54*(10), 3949–3961, 1932.

[114] OLSVIK, O., & BILLAUD, F. Thermal coupling of methane. A comparison between kinetic model data and experimental data. ***Thermochimica Acta***, *232*(1), 155–169, 1994.

[115] IBRAHIM, A. A. *et al.* Thermo-catalytic methane decomposition: A review of state of the art of catalysts. ***J. Chem. Soc. Pakistan*** 37, 1269–1297, 2015.

[116] ERMAKOVA, M. A., ERMAKOV, D. Y. & KUVSHINOV, G. G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and

filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts. ***Appl. Catal. A Gen.*** 201, 61–70, 2000.

[117] ZHANG, T. & AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. ***Appl. Catal. A Gen.*** 167, 161–172, 1998.

[118] DOMINGUEZ, A., FIDALGO, B., FERNANDEZ, Y., PIS, J. & MENENDEZ, J. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO_2-free hydrogen production. ***Int. J. Hydrogen Energy*** 32, 4792–4799, 2007.

[119] ABDELSAYED, V., SHEKHAWAT, D. & TEMPKE, R. S. Zeolites interactions with microwaves during methane non-oxidative coupling. ***Catal. Today*** 365, 88–102, 2021.

[120] AL-HASSANI, A. A., ABBAS, H. F. & WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production via decomposition of methane over activated carbons as catalysts: Full factorial design. ***Int. J. Hydrogen Energy*** 39, 7004–7014, 2014.

[121] WAN, J. K. S., CHEN, Y. G., LEE, Y. J. & DEPEW, M. C. Highly effective methane conversion to aromatic hydrocarbons by means of microwave and RF-induced catalysis. ***Res. Chem. Intermed.*** 26, 599–619, 2000.

[122] LU, Y. H., LI, K. & Lu, Y. W. Microwave-assisted direct synthesis of butene from high-selectivity methane. ***R. Soc. Open Sci.*** 4, 2017.

[123] BAI, X. *et al.* Microwave catalytic synthesis of ammonia from methane and nitrogen. ***Catal. Sci. Technol.*** 8, 6302–6305, 2018.

[124] ZHANG, F. *et al.* Process of CH_4-CO_2 reforming over Fe/SiC catalyst under microwave irradiation. ***Sci. Total Environ.*** 639, 1148–1155, 2018.

[125] JIE, X. *et al*. Rapid Production of High-Purity Hydrogen Fuel through Microwave-Promoted Deep Catalytic Dehydrogenation of Liquid Alkanes with Abundant Metals. ***Angew. Chemie*** - *Int. Ed.* 56, 10170–10173, 2017.

[126] JIE, X. *et al*. Size-Dependent Microwave Heating and Catalytic Activity of Fine Iron Particles in the Deep Dehydrogenation of Hexadecane. ***Chem. Mater.*** 34, 4682–4693, 2022.

[127] BOGDAL, D. Chapter 1 Interaction of microwaves with different materials. in ***Tetrahedron Organic Chemistry Series*** **25**, 1–11, 2005.

[128] PALMA, V. BARBA, D., CORTESE, M., MARTINO, M., RENDA, S., MELONI, E. Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes. ***Catalysts*** 10, 2020.

[129] SERP, P. & FIGUEIREDO, J. L. ***Carbon Materials for Catalysis*****.** John Wiley & Sons, 2008.

[130] BOTAS, J. A., SERRANO, D. P., GUIL-LÓPEZ, R., PIZARRO, P. & GÓMEZ, G. Methane catalytic decomposition over ordered mesoporous carbons: A promising route for hydrogen production. ***Int. J. Hydrogen Energy*** 35, 9788–9794, 2010.

[131] GROOTHAERT, M. H., SMEETS, P. J., SELS, B. F., JACOBS, P. A. & SCHOONHEYDT, R. A. Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ-oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites. ***J. Am. Chem. Soc.*** 127, 1394–1395, 2005

[132] AMIN, A. M., CROISET, E. & EPLING, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. ***Int. J. Hydrogen Energy*** 36, 2904–2935, 2011.

[133] HEUGUET, R., MARINEL, S., THUAULT, A. & BADEV, A. Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina. ***J. Am. Ceram. Soc.*** 96, 3728–3736, 2013.

[134] IBRAHIM, A. A. *et al.* Dry Reforming of Methane with Ni Supported on Mechanically Mixed Yttria-Zirconia Support. ***Catal. Letters*****,** 2022.

[135] PATEL, R. *et al.* Optimizing yttria-zirconia proportions in Ni supported catalyst system for H_2 production through dry reforming of methane. ***Mol. Catal.*** 510, 111676, 2021.

[136] BELLIDO, J. D. A. & ASSAF, E. M. Effect of the Y_2O_3–ZrO_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. *Ap****pl. Catal. A Gen.*** 352, 179–187, 2009.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.