

RODOLFO DE ANDRADE SCHAFFNER

CATALISADORES Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA A REFORMA A SECO DO METANO: EFEITO DA  
TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO SUPORTE E USO DE PROMOTOR  
ALCALINO

CASCVEL  
PARANÁ – BRASIL  
MARÇO - 2018

RODOLFO DE ANDRADE SCHAFFNER

CATALISADORES Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA A REFORMA A SECO DO METANO: EFEITO DA  
TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO SUPORTE E USO DE PROMOTOR  
ALCALINO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia de Energia na Agricultura da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia.

Orientador: Helton José Alves

Coorientador: Leandro da Conceição

CASCADEL

PARANÁ – BRASIL

MARÇO - 2018.

Ficha de identificação da obra elaborada através do formulário de Geração Automática Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Schaffne, Rodolfo de Andrade.

Catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino/ Rodolfo de Andrade Schaffner. --- Cascavel (PR), 2018.

72 f.:il.

Orientador: Helton José Alves.

Coorientador: Leandro da Conceição.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, 2018, Programa de Pós-Graduação em Energia de Engenharia na Agricultura.

Inclui Bibliografia

1. Reforma a seco. 2. Gás de síntese. 3. Biogás. I. Alves, Helton José. II. Conceição, Leandro da. III. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

RODOLFO DE ANDRADE SCHAFFNER

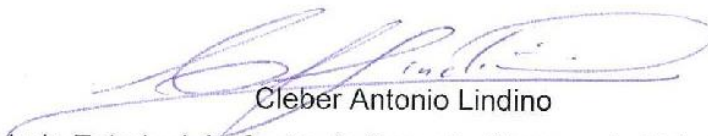
**“CATALISADORES Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA A REFORMA A SECO DO METANO: EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO SUPORTE E USO DE PROMOTOR ALCALINO”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biocombustíveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



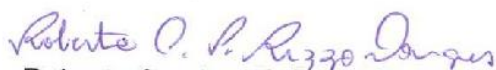
Orientador(a) - Helton José Alves

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Cleber Antonio Lindino

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus de Curitiba (UTFPR)



Rosana Balzer

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)

Cascavel, 22 de março de 2018

SCHAFFNER, Rodolfo de Andrade. UNIOESTE - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Mar. 2017. **Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino.** Professor Orientador: Dr. Helton José Alves. Professor coorientador: Leandro da Conceição

## RESUMO

A grande produção de resíduos e dejetos advindos da atividade rural deve ser gerenciada de forma eficiente sendo que em muitos casos o tratamento por meio de biodigestão anaeróbia é o método mais eficaz, pois gera ao produtor uma possível fonte de renda adicional, o biogás. O biogás é representado pela mistura rica em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> e pode ser usado diretamente para a geração de energia térmica ou mecânica, porém esta mistura pode ser utilizada como insumo para obtenção de outros produtos de maior valor, como gás de síntese (mistura rica em H<sub>2</sub> e CO) e em outros compostos a partir deste, ou purificado para obtenção de hidrogênio. Nos processos de reforma a reação ocorre na presença de catalisadores, e em altas temperaturas (600-1200 °C). Dessa forma, muitos pesquisadores buscam catalisadores mais eficientes e estáveis para estes processos, afim de minimizar as condições operacionais. Este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados do estudo da conversão de biogás a gás de síntese, utilizando a reforma a seco (RS) do metano, por meio de reações utilizando catalisadores de níquel de alta eficiência, suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foram estudadas várias temperaturas de calcinação do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350, 500, 650 e 800°C), além da adição de Mg como promotor (5% em massa). Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N<sub>2</sub>, difratometria de raios X, dessorção a temperatura programada de amônia e termogravimetria. Os testes catalíticos foram executados a 700 °C, com velocidade espacial 30 L h<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup>, pressão atmosférica e composição da mistura reagente (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>) 1:1. Verificou-se que as variáveis estudadas interferem nas características físico-químicas e de atividade do catalisador final Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no qual o aumento das temperaturas de calcinação gerou aumento das áreas superficiais e volume de poros, e também se verificou um aumento da acidez nas faixas mais baixas de calcinação, e redução em temperaturas maiores, o que influenciou na atividade dos catalisadores que mostraram maior atividade em maiores índices de acidez, e em geral melhor formação de H<sub>2</sub> e CO.

**PALAVRAS-CHAVE:** reforma a seco, gás de síntese, biogás

SCHAFFNER, Rodolfo de Andrade. UNIOESTE - State University of Western Paraná. Mar.2017. **Catalysts Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the dry reforming of methane: effect of the calcination temperature of the support and use of alkaline promoter.** Teacher advisor: Dr. Helton José Alves. Teacher coadvisor: Leandro da Conceição.

## ABSTRACT

The large production of waste and waste from rural activity must be managed effectively, and cases of treatment by biodigestion are generated more effectively, through the generation of a source of additional income, biogas. Biogas is represented by the mixture rich in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> and can be used directly by a high temperature or mechanical energy generation, but it is a mixture that can be used as a source of energy of greater value, as synthesis gas. H<sub>2</sub> and CO) and in other compounds therefrom, or purified for the choice of hydrogen. In the reform processes it occurs in the presence of catalysts, at high temperatures (600-1200 °C). For evaluation, many issues that seek more efficient and stable catalysts for these processes, a tertiary operating cities. This work aims to present the results of the study of the conversion of biogas to silica gas using a reforming of the heat measurement system using a high efficiency nickel catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Several calcination temperatures of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support (350, 500, 650 and 800 ° C) were studied, as well as the addition of Mg as a promoter (5% by mass). The catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physiotherapy, X-ray diffraction, desorption at the programmed ammonia temperature and thermogravimetry. The testes were run at 700 ° C, with a spatial distribution of 30 L h<sup>-1</sup> gct<sup>-1</sup>, 1:1 atmosphere and reagent (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>). The physical-chemical and activity characteristics of the final Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were studied in the increase of the calcination temperatures generated by the surface areas and pore volume, as well as an increase in the acidity in the lower bands of calcination, and decrease in higher, the greater activity of H<sub>2</sub> and CO catalysts.

**KEYWORDS:** dry reforming, syngas, biogas

## ÍNDICE

<b>1 Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>4</b>
2.1 Objetivo Geral .....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
<b>3 Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
3.1 Biogás.....	5
3.2 Gás de Síntese .....	7
3.3 Tecnologias empregadas na reforma do metano .....	10
3.4 Catalisadores da reforma a seco do metano .....	13
3.5 Suporte e sua influência na atividade catalítica.....	16
3.6 Aluminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	17
3.7 Acidez e basicidade da alumina.....	21
3.8 Promotores .....	22
3.9 Desativação de catalisadores em processos de reforma .....	24
<b>4 Materiais e Métodos</b> .....	<b>26</b>
4.1 Preparo dos catalisadores .....	26
4.2 Fisissorção de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).....	28
4.3 Difração de Raios X (DRX) .....	30
4.4 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ) .....	31
4.5 Termogravimetria.....	31
4.6 Reator de reforma a seco .....	32
<b>5 Resultados e Discussão</b> .....	<b>36</b>
5.1 Testes iniciais de atividade .....	36
5.2 Fisissorção de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).....	32
5.3 Difração de Raios X (DRX) .....	41
5.4 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD- $\text{NH}_3$ ) .....	43
5.5 Ensaios reacionais.....	46
5.6 Termogravimetria .....	51
5.7 Difractometria de Raios X (DRX) após ensaios reacionais .....	53
<b>6 Conclusão</b> .....	<b>55</b>
<b>7 Referências Bibliográficas</b> .....	<b>56</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a produtividade rural vem crescendo acentuadamente em função das novas tecnologias que foram sendo desenvolvidas. Em contrapartida, as operações agrícolas têm se mostrado como grandes geradoras de resíduos em todo o mundo e, em países como o Brasil, no qual a pecuária também é exercida em grande amplitude, é necessário ter um gerenciamento de resíduos eficiente.

Neste contexto, a tecnologia da digestão anaeróbica em biodigestores é uma das possibilidades para o combate da poluição gerada por estas atividades e ao mesmo tempo, agrega valor as propriedades rurais. A digestão anaeróbica resulta na produção de biogás e biofertilizante.

O biogás, composto majoritariamente de metano e dióxido de carbono (55-75% e 25-45%, respectivamente), é uma importante biomassa gasosa que pode ser convertida diretamente em energia térmica, mecânica ou elétrica, entretanto, outras formas alternativas de utilização do biogás para conversão em produtos de elevado valor agregado têm sido motivo de diversas pesquisas e desenvolvimento. Uma das alternativas é a conversão do biogás em gás de síntese.

O gás de síntese é uma mistura de  $H_2$  e  $CO$ , podendo ser obtido tanto por processos de gaseificação e pirólise como por processos termoquímicos, dentre eles a reforma do metano (MARCOS, 2016).

Entre os processos de reforma do metano mais conhecidos estão: a reforma a vapor (RV), a reforma oxidativa parcial (ROP), reforma autotérmica (RA) e reforma a seco (RS) (ANDERSSON *et al.*, 2014). Em geral estes processos de conversão do metano a gás de síntese ocorrem em altas temperaturas (600 – 1200 °C) e pressões baixas, na presença de catalisador.

Os processos de reforma, em especial a RS do metano, são favoráveis do ponto de vista ambiental e energético. O gás de síntese obtido por este processo, é indicado para produção de combustíveis sintéticos como gasolina e diesel, pela sua razão molar  $H_2/CO$  ser próximo a 1, além disso, pode ser usado para obtenção de hidrogênio renovável, por meio de purificação, uma vez que este tem sua principal fonte o gás natural. Porém, um dos principais desafios para que a RS se torne um processo industrial difundido é a busca por catalisadores comerciais capazes de



operar de forma estável sem sofrer desativação em curto espaço de tempo devido à deposição de carbono (coque) e sinterização, além de serem seletivos e viáveis economicamente (THEOFANIDIS *et al.*, 2015).

Os catalisadores baseados em níquel, e particularmente níquel suportado em alumina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), têm sido reconhecidos como os mais efetivos nas reações de RS do metano, devido ao seu baixo custo e alta atividade. A  $\alpha$ -alumina é completamente anidra e muito estável e é preparada via tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio, em temperaturas acima de 1000 °C. Porém, existem aluminas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, chamadas de aluminas de transição, que podem ser obtidas via tratamentos térmicos em temperaturas menores, o que torna possível a obtenção de diferentes catalisadores com o “mesmo” material.

Além disso, tratamentos térmicos na alumina e/ou a adição de elementos promotores no catalisador podem modificar as suas propriedades ácidas e, desta forma, minimizar problemas com reações paralelas indesejáveis, como a desativação dos catalisadores por deposição de coque, por exemplo, um dos maiores desafios encontrados no processo de reforma a seco, além de possibilitar uma melhora na atividade e estabilidade catalítica (LI *et al.*, 2013, BERROCAL, 2005).

Os promotores aumentam a dispersão do metal ativo sobre o suporte, melhorando a interação metal-suporte, o qual modifica a basicidade dos catalisadores em direção a um estado mais básico (WURZLER *et al.*, 2015). Nesse sentido, tais mudanças na composição dos catalisadores têm sido realizadas com o objetivo de promover a oxidação do carbono adsorvido uma vez que estes promotores favorecem a adsorção de moléculas de água e a mobilidade dos grupos –OH sobre a superfície do catalisador, acelerando a oxidação do carbono (CORDEIRO, 2015).

A calcinação da alumina em diferentes temperaturas pode levar à formação de distintas fases cristalinas e modificar os grupos ligados à sua superfície, resultando nas mudanças ácido-base do catalisador final. Estas propriedades dependem da presença de grupos hidroxila (-OH) ou moléculas de água em coordenação com íons alumínio e oxigênio, contudo, a remoção dos grupos –OH gera sítios ativos denominados ácidos de Lewis. Esta propriedade de deficiência eletrônica confere a esses centros habilidade de processar reações químicas, fator que torna as aluminas de transição mais ativas em termos de atividade catalítica (CORDEIRO, 2015).

Atualmente ainda não existe um catalisador comercial para a produção de gás de síntese via RS do metano, tornando assim um interessante assunto de estudo.

Considerando estes aspectos, o presente trabalho propôs a estudar os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados com três tipos de aluminas, sendo selecionada uma dessas e então calcinadas em diferentes temperaturas (350, 500, 650 e 800 °C) e sem calcinação, além da adição de óxido magnésio como promotor, e a utilização destes no processo de RS do metano na presença de CO<sub>2</sub>, avaliando a influência frente à atividade catalítica, propriedades físico-químicas, e deposição de coque.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Realizar a reforma do metano na presença de dióxido de carbono utilizando catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , com aluminas calcinadas em diferentes temperaturas, visando a produção de gás de síntese.

### 2.2 Objetivos específicos

- Preparar catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Mg como promotor) com propriedades estruturais e ácido-base distintas;
- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre as propriedades físico-químicas, ácido-base e desempenho dos catalisadores frente a reforma a seco do metano;
- Buscar o desenvolvimento de um catalisador de baixo custo que seja estável e ativo na RS do metano de forma a poder viabilizar tecnicamente o uso do biogás rural como matéria-prima para a obtenção de gás de síntese e/ou hidrogênio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biogás

O biogás está se tornando uma fonte alternativa de geração de energia muito promissora devido ao seu baixo custo de produção e potencial de produção de forma descentralizada. Muitos países já estão utilizando em grande escala, sendo aplicado como combustível veicular, como na Suécia, ou para a geração combinada de energia elétrica no caso da Alemanha (PRIEBE *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2016).

O biogás pode ser produzido a partir de digestão anaeróbia utilizando a biomassa residual localmente disponível, a partir de várias fontes, como resíduos animais, esgotos domésticos, efluentes industriais, resíduos agrícolas entre outros. Em alguns países da Europa é muito comum a produção de culturas energéticas com potencial de produção de biogás. No caso de países como o Brasil, esta prática não se torna viável uma vez que não existem políticas públicas que incentivem este tipo de produção, como na Europa (SGROI *et al.*, 2015; BARTOLI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2016).

A digestão anaeróbica da matéria orgânica complexa para a produção do biogás envolve quatro etapas principais, sendo estas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (ZHANG; HU; LEE, 2016).

Na hidrólise, as enzimas extracelulares produzidas pelas bactérias reduzem os polímeros orgânicos complexos, como amido e proteínas, em monômeros, como açúcares e aminoácidos, durante esta reação as proteínas são hidrolisadas em aminoácidos, os lipídios em ácidos graxos de cadeia longa e os carboidratos em açúcares. Na acidogênese, os compostos reduzidos são convertidos em ácidos graxos voláteis, como ácido butírico e ácido propiônico, com a ajuda de bactérias fermentativas. Na acetogênese, esses ácidos graxos voláteis são convertidos em ácido acético, gás carbônico e hidrogênio gasoso, que são utilizados como substratos diretos, para produção de metano. Na metanogênese, o ácido acético é então convertido em metano e dióxido de carbono pelas bactérias metanogênicas (JAIN *et al.*, 2015). Um esquema simplificado do processo de biodigestão anaeróbia pode ser observado na Figura 1.

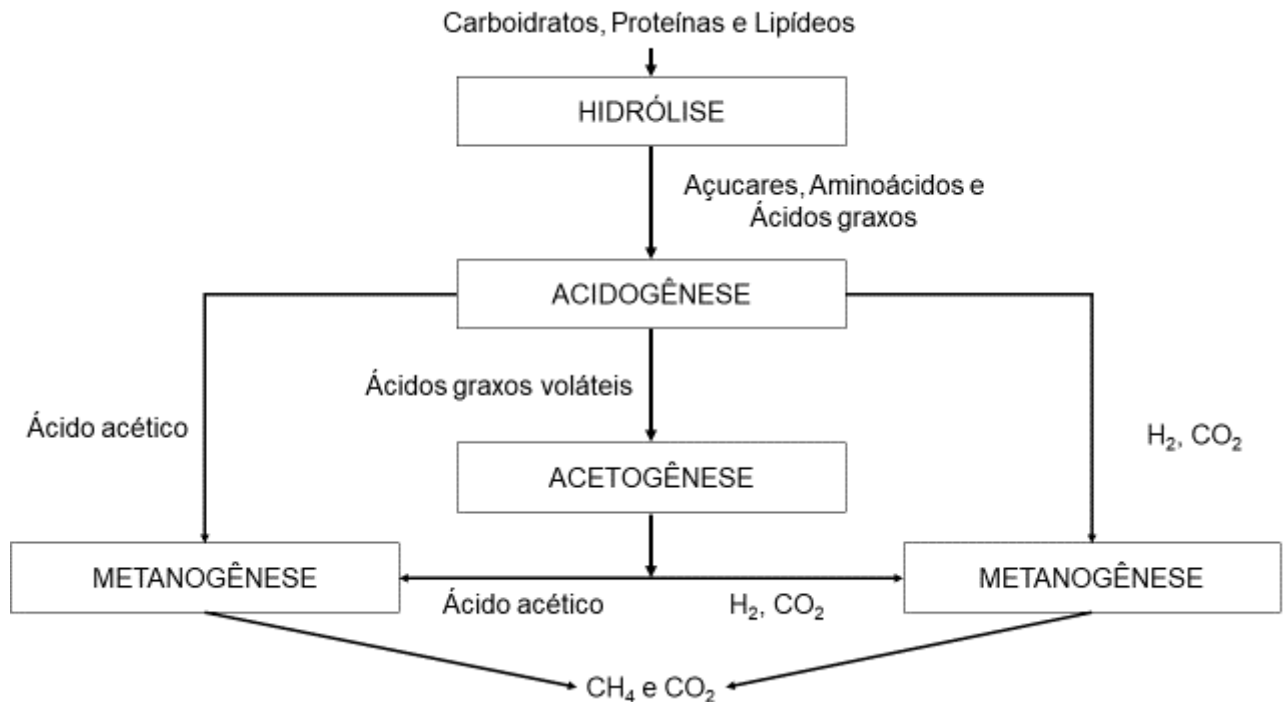


Figura 1. Processo de biodigestão anaeróbia. Fonte JAIN *et al.*, 2015

A natureza das matérias-primas e as condições operacionais utilizadas durante a digestão anaeróbica determinam a composição química do biogás. Biogás “in natura” consiste essencialmente em metano (40-75%) e dióxido de carbono (15-60%). Vestígios de outros componentes, tais como água (5-10%), sulfureto de hidrogênio (0,005-2%), siloxanos (0-0,02%), hidrocarbonetos halogenados (<0,6%), amônia (<1%), oxigênio (0-1%), monóxido de carbono (<0,6%) e nitrogênio (0-2%) podem estar presentes e geram problemas quando não removidos (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011; YANG *et al.*, 2014; GUTIERREZ; XIA; MURPHY, 2016).

Existem diversas formas de aproveitamento do biogás, sendo a forma mais trivial a queima direta em caldeiras. Porém, a conversão em eletricidade, em combustível veicular e produção de gás de síntese via processos de reforma vem sendo objeto de estudos e pesquisa em todo o mundo (RATHOD; BHALE, 2014; LEONZIO, 2016). Nos dois últimos casos, tratam-se de usos mais nobres para o biogás, e, portanto, agrega-se maior valor a ele como combustível ou como matéria prima, respectivamente.

No uso do biogás em processos de reforma, para produção de gás de síntese, o mesmo deve estar isento de  $H_2S$ , devido à corrosão nos equipamentos e ao envenenamento do catalisador (LI *et al.*, 2010). Já existem tecnologias disponíveis para a obtenção de biometano a partir do biogás, o que possibilita seu uso nos processos de reforma que necessitam de baixo teor de  $CO_2$ , uma vez que o gás natural é a principal matéria-prima utilizada (ALVES *et al.*, 2013).

### 3.2 Gás de síntese

O gás de síntese, também conhecido como *syngas*, é um gás rico em  $H_2$  e  $CO$ , além de outros gases em menor quantidade, que variam conforme a matéria prima e o método utilizado para sua obtenção. Relatos mostram que a descoberta do gás de síntese foi feita em 1780, quando o físico italiano Felice Fontana passou vapor de água em carvão, em temperatura acima de  $500\text{ }^\circ C$  (LIU, *et al.*, 2009). Com o passar do tempo, novas técnicas de obtenção e aplicações para o gás de síntese foram surgindo, porém, foi durante a I e II guerras mundiais, devido à escassez de recursos, que tecnologias mais avançadas foram inventadas, a partir principalmente da gaseificação do carvão (ANDERSSON, 2015).

O gás de síntese é atrativo como um combustível para motores de combustão interna, caldeiras e turbinas a gás e como matéria-prima química para a produção de amônia, metanol, álcoois superiores, detergentes e combustíveis de hidrocarbonetos sintéticos (XIE *et al.*, 2016; MUJEEBU, 2016). Estas rotas de utilização do gás de síntese serão abordadas posteriormente.

A vasta disponibilidade e flexibilidade da base de recursos são pontos favoráveis para o uso atual e futuro do gás de síntese e de seus derivados, fazendo assim com que países os quais estas fontes estão amplamente disponíveis, o processo se apresente como uma alternativa para a diminuição da dependência de petróleo importado, aumentando assim sua segurança energética (ANDERSSON, 2015).

Alguns autores (CHACARTEGUI *et al.*, 2013; YOHANESS *et al.*, 2015) fazem a diferenciação da qualidade do gás de síntese em função do seu poder calorífico em que o de menor e de médio poder calorífico são normalmente destinados à utilização

em motores de combustão interna adaptados, turbinas a gás ou para queima direta em fornos e caldeiras e o terceiro é empregado em processos mais refinados. O gás de síntese de elevado poder calorífico se apresenta atualmente como uma fonte potencialmente promissora e versátil na obtenção de combustíveis sintéticos.

Dois rotas principais de conversão química são bem definidas e descritas na literatura para a conversão de gás de síntese em combustíveis. (1) A produção de hidrocarbonetos alifáticos lineares, incluindo o metano por metanação, por meio da reação de síntese de Fischer-Tropsch (FTS) que pode ser catalisada pelos metais de transição suportados, como Ru, Fe e Co. (2) Produção de metanol e éter dimetílico (DME) por hidrogenação. Ambas as rotas acima foram implementadas com sucesso na indústria para a produção de combustíveis sintéticos. Tanto o metanol como o DME podem ser utilizados como combustíveis sintéticos, no entanto, DME fornece uma maior relação H/C, e é mais inofensivo que o metanol (SARAVANAN *et al.*, 2017)

A produção do gás de síntese em grande escala vem sendo obtida por duas rotas principais, a partir de gaseificação ou reforma, e pode ser produzido a partir de diversas fontes, incluindo gás natural, carvão, biomassa, biogás, ou qualquer outra matéria-prima desde que esta contenha hidrocarbonetos em sua composição (SALKUYEH, 2013; ALVES *et al.*, 2013). A gaseificação de carvão e biomassa é uma tecnologia de conversão termoquímica para produzir gás de síntese. O gás produzido por esta rota é constituído principalmente por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, também contém alguns contaminantes como o alcatrão, o enxofre (S) e a amônia (NH<sub>3</sub>) (SARIOGLAN *et al.*, 2017).

A proporção destes gases componentes depende de uma série de parâmetros, tais como matéria-prima utilizada (umidade e composição), agente gaseificador (vapor, oxigênio ou ar) e as condições reacionais (temperatura e pressão) em conjunto com o tipo de gaseificador utilizado (ALVES *et al.*, 2013, BACH, 2016).

A Figura 2 mostra um esquema das etapas do processo de gaseificação da biomassa. Dentro do reator a biomassa entra em contato com o agente gaseificador, perde umidade, aquece, sofre pirólise, oxida e se reduz por toda extensão até chegar ao final na forma de combustível gasoso e resíduos de carvão e alcatrão (OLIVEIRA, 2008).

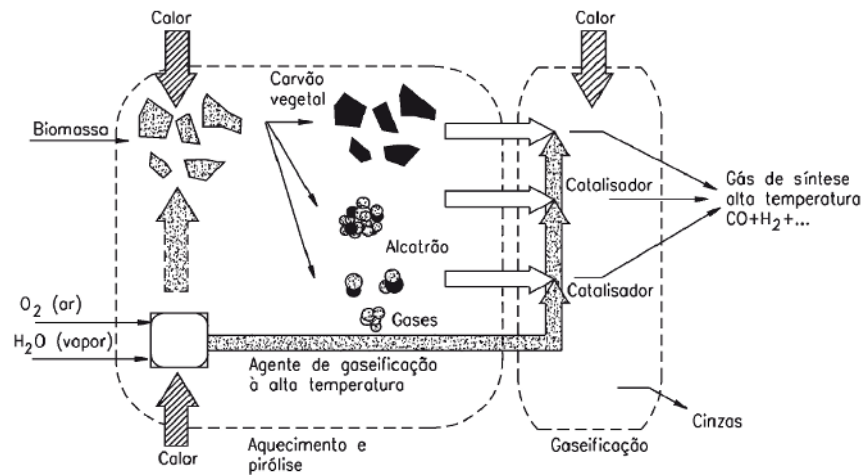


Figura 2. Processos envolvidos na Gaseificação da biomassa. Fonte KRAUSE, 1990.

Para alcançar os benefícios econômicos e ambientais da gaseificação da biomassa, é interessante a adição de um combustível de alto valor calorífico, como o carvão, para fornecer uma fonte de calor para a gaseificação da biomassa, levando à reforma do alcatrão e à conversão de carvão. Além disso, o uso de carvão com biomassa pode melhorar a estabilidade do processo de gaseificação e reduzir a possibilidade de escassez sazonal da biomassa (PENG *et al.*, 2017).

Além do processo de gaseificação, o gás de síntese pode também ser produzido a partir do processo de reforma, utilizando vapor de água, oxigênio ou dióxido de carbono (AYODELE *et al.*, 2015), por quatro rotas distintas: reforma a vapor (RV) do metano, oxidação parcial do metano (OPM), reforma autotérmica (RA) do metano e reforma a seco (RS) do metano. Em geral estes processos de reforma podem ser aplicados ao biogás purificado. As principais reações envolvidas nos processos de reforma do metano estão apresentadas na Tabela 1.



Tabela 1. Reações químicas envolvidas nos processos de reforma do metano

Eq.	Reação	Entalpia de reação $\Delta H_{298}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Nome da reação
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206,00	Reforma de metano com vapor d'água
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,00	Deslocamento gás-água ( <i>Water-Gas Shift</i> )
3	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	+75,00	Decomposição do metano
4	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172,00	Boudouard
5	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,00	Redução do CO
6	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-802,00	Combustão
7	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247,00	Reforma a seco
8	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38,00	Oxidação Parcial
9	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}x\text{O}_2 + y\text{CO}_2 + (1-x-y)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (y+1)\text{CO} + (3-x-y)\text{H}_2$	~0	Reforma autotérmica
10	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+165,0	Metanação

Fonte: Adaptado de ALVES et al., (2013)

### 3.3 Tecnologias empregadas na reforma do metano

#### 3.3.1 Reforma a vapor (RV)

A RV é o principal método usado industrialmente para a produção de gás de síntese. Trata-se de um processo altamente endotérmico, favorecido por baixas pressões e altas temperaturas (650-850 °C) (DE-GIULIANO *et al.*, 2017).

Neste processo o metano reage com vapor d'água (Equação 1 – Tabela 1) formando o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). Através da estequiometria da reação um mol de H<sub>2</sub>O produz 3 mols de H<sub>2</sub>, porém com um excesso de vapor, a reação de deslocamento gás-água (Equação 2 – Tabela 1) tende a ser favorecida, aumentando assim o rendimento de H<sub>2</sub>. A razão de H<sub>2</sub>/CO geralmente é acima de 3:1. Além disso, o excesso de H<sub>2</sub>O ajuda na redução de coque formado, pois favorece a reação inversa

da redução do CO (Equação 5) (DE-GIULIANO *et al.*, 2017; KECHAGIOPOULOS; ANGELI; LEMONIDOU, 2017).

Apesar desse processo ser o mais utilizado industrialmente, ele apresenta grandes custos econômicos com energia, por ser muito endotérmico, além de favorecer muitas reações paralelas (Equações 3, 4, e 5) devido a altas temperaturas, que levam a desativação do catalisador por sinterização (perda da atividade por redução da área superficial ativa) e por deposição de coque (carbono depositado na superfície do catalisador) (SOUSA *et al.*, 2012; DE-GIULIANO *et al.*, 2017).

### 3.3.2 Oxidação parcial do metano (OPM)

O processo de OPM tem se apresentado como uma boa opção para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese, pois tem um custo operacional menor que a RV, isto por que a reação é exotérmica (Equação 8), ou seja, parte da energia térmica necessária para a reação é suprida, reduzindo assim o consumo energético total (OMATA *et al.*, 2012; PIREZ *et al.*, 2016).

Na reforma OPM, dois mecanismos podem ser usados, o indireto, no qual se produz inicialmente H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (Equação 6), que em contato com o CH<sub>4</sub> restante, reagem na RV (Equação 1) e na RS (Equação 7) e, o método direto onde se produz H<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> por meio da reação direta do CH<sub>4</sub> com oxigênio (O<sub>2</sub>) (Equação 8), neste caso a reação ocorre sob a pressão atmosférica e temperaturas entre 700 e 900 °C. Em geral, é produzido um gás de síntese com uma razão H<sub>2</sub>:CO próxima a 2:1 (DANTAS *et al.*, 2012; PIREZ *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

Em alguns casos, com uma redução da seletividade, pode ocorrer a combustão completa do CH<sub>4</sub> (Equação 6) reação exotérmica e ocasionalmente pode levar a formação de pontos quentes no leito do reator, aumentando a possibilidade de sinterização e formação de coque na superfície do catalisador (DANTAS *et al.*, 2012; ALVES *et al.*, 2013).

### 3.3.3 Reforma autotérmica (RA)

Na RA (Equação 9) ocorre a RV (Equação 1) e a OPM (Equação 8) juntas, geralmente a temperaturas mais altas, entre 1000 e 1200 °C. Essa reação requer menor quantidade de energia, pois a OPM é um processo exotérmico, reduzindo assim os gastos energéticos (DANTAS *et al.*, 2012; XUE *et al.*, 2017)

A combinação destas reações pode melhorar o controle da temperatura do reator, além de reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização e por deposição de carbono (SILVA, 2009; JAMPA *et al.*, 2017)

As principais vantagens nessa reforma referem-se à menor quantidade de O<sub>2</sub>, comparado a ROP isolada, e a razão H<sub>2</sub>/CO no gás de síntese pode ser facilmente ajustada pelo controle da razão de H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> alimentado, podendo ser direcionado para o produto desejado (ALVES *et al.*, 2013; XUE *et al.*, 2017).

### 3.3.4 Reforma a seco (RS)

Entre os vários processos para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese, a RS do metano (Equação 7), que é a reação de CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>, vem ganhando grande atenção nos últimos anos, tanto por razões ambientais como comerciais. O dióxido de carbono é um subproduto de muitos processos industriais, como por exemplo, as usinas de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis, que emitem uma grande quantidade de CO<sub>2</sub>, gases de aterros sanitários e de tratamentos anaeróbio de água residual, são ricos em ambos CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Uma vez que o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> estão disponíveis em grandes quantidades e a baixo custo, a reforma seca foi avaliada cerca de 20% mais barata, em termos de custo operacional, que os outros processos de reforma (KUMAR *et al.*, 2017).

A RS do metano torna-se atraente do ponto de vista ambiental, uma vez que consome dois gases do efeito estufa (CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), porém, por ser uma reação endotérmica, se faz necessário altas temperaturas e baixas pressões (atmosférica). Em geral as temperaturas usadas são de 600 a 900 °C, utilizam uma razão CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

entre 1:1 e 1,5:1, gerando uma razão de  $H_2/CO$  de 1:1 (estequiométrica) (OYAMA *et al.*, 2012; LUISETTO *et al.*, 2015).

A reação principal (Equação 7) pode ser acompanhada por várias reações paralelas indesejáveis, como a metanação (Equação 10), deslocamento gás-água inversa (Equação 2), decomposição de monóxido de carbono por meio da reação de Boudouard (Equação 4) e pela reação de decomposição do metano (Equação 3) (BEREKETIDOU e GOULA, 2012; LUISETTO *et al.*, 2015).

Como neste processo não ocorre a reação de carbono e  $H_2O$  (Equação 6 inversa) como na RV, existe uma grande tendência a desativação do catalisador por deposição de coque sobre a superfície ativa. Para minimizar a formação de coque, faz-se necessário adequar as condições do processo como temperatura, vazão, tipo do catalisador, dentre outros (ABDOLLAHIFAR *et al.*, 2014; ALIPOUR *et al.*, 2014; KATHIRASER *et al.*, 2015).

### **3.4 Catalisadores na reforma a seco do metano**

A concepção de catalisador heterogêneo para a RS é uma combinação de um metal ativo, no qual estes metais são depositados sobre um suporte, que confere ao catalisador porosidade, maior resistência mecânica e proporciona uma maior distribuição do componente ativo possibilitando a obtenção de área superficial específica mais elevada, ou também em alguns casos, o suporte pode desempenhar um papel importante no mecanismo reacional, possuindo atividade catalítica, sendo estes considerados bifuncionais. Além disso, promotores podem ser adicionados, normalmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que não possuem atividade catalítica, porém interferem na acidez e basicidade do catalisador, minimizando a deposição de carbono e a sinterização de metal ativo (SHISHIDO *et al.*, 2004). A natureza das espécies envolvidas, a dispersão e o tamanho das partículas do metal e suas interações com o suporte determinam decisivamente o comportamento dos catalisadores (MEHDI *et al.*, 2015).

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável termicamente, resistente ao atrito, possuir boa atividade e baixo custo. A atividade é uma medida da eficiência do

catalisador em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido (sítios catalíticos) e a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Além disso, um bom catalisador também deve ser seletivo para a reação de interesse (WANG. *et al.*, 2016).

Neste cenário, o desenvolvimento de catalisadores, seletivos para a reforma a seco, com alta resistência à deposição de carbono e à boa estabilidade térmica, é fundamental para sua implementação em escala industrial. Os catalisadores que contêm metal nobre, como Pt, Ru e Rh, apresentam alta atividade e seletividade para a reação de reforma a seco além de boa estabilidade para a deposição de coque (DJINOVIC; BATISTA; PINTAR, 2012). No entanto, seu alto custo e baixa disponibilidade os tornam economicamente não competitivos em comparação com outros materiais à base de metais de transição. Entre os metais de transição não preciosos, os catalisadores à base de Ni são os mais ativos, mas também altamente propensos à formação de carbono, pois, juntamente com a capacidade de formar a ligação C-H, o Ni possui uma alta interação com o carbono (LUISETTO *et al.*, 2015; CHARISIOU *et al.*, 2016).

#### 3.4.1 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os catalisadores de níquel são empregados industrialmente em reações de reforma a vapor de metano (RV) para a produção de hidrogênio e gás de síntese. Neste contexto, Sehested (2006) expõe quatro desafios que os catalisadores de níquel enfrentam: atividade, envenenamento por enxofre, formação de carbono e sinterização. Devido às semelhanças nos parâmetros reacionais utilizados para a RS e a RV, os mesmos desafios podem ser considerados na RS. Estudos recentes têm sido realizados para melhorar as propriedades dos catalisadores de níquel frente à reação de RS, como pode observado na Tabela 2 o catalisador de Ni suportado em alumina é objeto de estudo de muitos pesquisadores, é possível notar estudos com diferentes condições de sínteses que levam a resultados bem variados, partindo de materiais semelhantes.

Na busca de catalisadores ativos e estáveis à base de Ni, várias abordagens foram exploradas para suprimir a deposição de carbono, como pode ser observado

na Tabela 3. A adição de um segundo metal, como Co, Cu e Sn, resulta na formação ligas menos sensíveis ao coque (LUISETTO; TUTI; BARTOLOMEO, 2015). A dispersão e o tamanho das partículas de Ni também influenciam na formação de coque, Kim *et al.*, (2000) e Martinez *et al.*, (2004), em estudos utilizando catalisadores de níquel suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  observaram que a formação de coque filamentososo só ocorre na presença de partículas de Ni acima de 7 nm, e o aumento gradual do diâmetro dessas partículas equivalem a maior formação de coque.

Tabela 2. Trabalhos científicos sobre reforma a seco do metano utilizando catalisadores de Ni suportados em alumina

Cat.	Impreg.	Temp Calcinação (°C)		Área Esp. BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Conver. (%)		$\text{H}_2/\text{CO}$	Ref.
		Sup	Cat		$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$		
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	úmida	750	600	161	$\cong 80$	$\cong 80$		ZHANG <i>et al.</i> , 2015
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	úmida	800	450	132	$\cong 20$	$\cong 30$	0,4	LUISETTO <i>et al.</i> , 2017
Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	úmida	550	-	-	$\cong 90$	$\cong 90$	0,9	POMPEO <i>et al.</i> , 2007
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	coimpreg	-	500	164	$\cong 10$	$\cong 15$	0,5	RAY <i>et al.</i> , 2017
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	coprecip	-	700	188	$\cong 70$	$\cong 80$	0,9	SHAMSKAR <i>et al.</i> , 2017
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	sol-gel	550	550	119	$\cong 85$	$\cong 90$	0,8	AGHAMOHAMMADI <i>et al.</i> , 2017
Ni/ $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	úmida	900	600	40	$\cong 90$	$\cong 95$	1,4	MAHONEY <i>et al.</i> , 2014
Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	úmida	500	-	121	$\cong 15$	$\cong 10$	0,5	SENGUPTA e DEO., 2015
Ni/ $\gamma$ -Al-Ce	úmida	500	550	85	$\cong 60$	$\cong 60$	0,8	TALKHONCHEH <i>et al.</i> , 2017
Ni/MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$	coprecipi	-	500	286	$\cong 80$	-		JANG <i>et al.</i> , 2018

Tabela 3. Trabalhos científicos sobre reforma a seco do metano utilizando catalisadores de Ni em diferentes suportes

Catalisador	Temp. (°C)	Conver (%)		Razão $\text{H}_2/\text{CO}$	Referência
		$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$		
Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	600	$\cong 23$	$\cong 30$	0,6	RAY <i>et al.</i> , 2017
NiO/ $\text{SiO}_2$		$\cong 90$	$\cong 90$	-	
NiO/ $\text{TiO}_2$		>10	>10	-	
NiO/MA*	750	$\cong 90$	$\cong 90$	-	ZHANG <i>et al.</i> , 2015
NiO/ $\text{ZrO}_2$		$\cong 90$	$\cong 90$	-	
NiO/MgO		$\cong 90$	$\cong 90$	-	
Ni/H-ZSM-5	600	$\cong 58$	$\cong 36$	1,3	FAKEEHA <i>et al.</i> , 2013
Ni/Y-zeolite		$\cong 38$	$\cong 42$	1,2	
Ni-Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	800	40	$\sim 50$	0,9	LUISETTO <i>et al.</i> , 2017

No entanto, juntamente com as propriedades do metal ativo, o entendimento dos outros componentes e suas interações é de grande importância na concepção de catalisadores de alto desempenho (LUISETTO *et al.*, 2015; CHARISIOU *et al.*, 2016).

### 3.5 Suporte e sua influência na atividade catalítica

O suporte apresenta função estrutural, basicamente faz a manutenção da área específica do componente ativo e estabiliza a fase ativa sobre sua superfície. Além disso, o suporte não deve apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis e devem ter elevado ponto de fusão, para que não ocorra sinterização nas temperaturas típicas de reação (MEZALIRA, 2011). Na Tabela 4 são apresentados alguns suportes comumente utilizados.

Tabela 4. Materiais empregados como suportes catalíticos

<b>Tipo</b>	<b>Óxido</b>	<b>Ponto de fusão (°C)</b>
Básicos	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	2173
Anfóteros	ZrO <sub>2</sub>	2988
	CeO <sub>2</sub>	2873
	CrO <sub>3</sub>	2708
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2588
	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2318
	TiO <sub>2</sub>	2113
Neutros	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2408
	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2100
	CaSiO <sub>3</sub>	1813
Ácidos	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2318
	SiO <sub>2</sub>	1973
	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1818

Fonte: MONTENEGRO, 2013.

De modo geral, a escolha do suporte deve levar em conta vários fatores incluindo: Acidez e basicidade, área superficial específica, tipo de porosidade e interação metal suporte. O suporte precisa ainda apresentar características que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, e favoreça a remoção dos produtos formados (MEZALIRA, 2011; VICENTE *et al.*, 2014). Os suportes podem ainda influenciar na atividade e/ou seletividade do catalisador. Em alguns casos, a interação com o suporte e a fase ativa resulta na formação de compostos que podem possuir comportamento catalítico mais eficiente que o próprio componente ativo metálico (BERROCAL, 2005).

### **3.6 Aluminas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Atualmente a alumina é aplicada em diversas áreas, desde a área de produção energética até a área farmacêutica. Sua diversidade de aplicações está associada à sua vasta gama de propriedades, que por sua vez está relacionada à suas diferentes fases cristalinas, ou seja, os polimorfos metaestáveis da alumina também denominadas aluminas de transição. Estudos revelam a existência de pelo menos oito fases cristalográficas para a alumina calcinada livre de água, como mostra a Tabela 5 (ROSARIO, 2012).



Tabela 5. Fases Cristalinas da Alumina

<b>Fases</b>	<b>Sistema Cristalino</b>
$\alpha$	Hexagonal
$\gamma$	Tetragonal
	Espinélio (cub.)
$\eta$	Espinélio (cub.)
$\delta$	Ortorrômbico
	Tetragonal
$\theta$	Monoclínico
	Monoclínio
$\lambda$	Monoclínico
$\kappa$	Cúbica
	Hexagonal
$\kappa$	Hexagonal

Fonte: ROSÁRIO, 2012.

O amplo uso da alumina em catálise como suporte da fase ativa, sobretudo em processos de reforma, é devido ao seu baixo custo, considerável estabilidade térmica e dispersão do metal impregnado. Isso se deve, principalmente aos valores elevados de área superficial das estruturas cristalinas de transição (LI *et al.*, 2013). A  $\alpha$ -alumina é completamente anidra e muito estável, sendo preparada via tratamento térmico dos hidróxidos em temperaturas acima de 1000 °C. Porém, tratamentos térmicos em temperaturas menores produzem as aluminas de transição, as quais, apresentam diferentes propriedades morfológicas e texturais, interessantes para a catálise (BERROCAL, 2005).

As fases da  $Al_2O_3$  são formadas entre temperaturas de calcinação ambiente até cerca de 1000 °C. O que abre muitas oportunidades para aplicações em diversas áreas, uma vez que as propriedades de uma fase diferem em alguns aspectos das propriedades de outra. Na Figura 3 são apresentados Difractogramas de raios X (DRX) das diferentes fases cristalina da alumina e na Figura 4 é possível visualizar a transição das fases em função da temperatura, sendo que estas são irreversíveis com o resfriamento do material (SANTOS *et al.*, 2000, MONTEIRO, 2005).

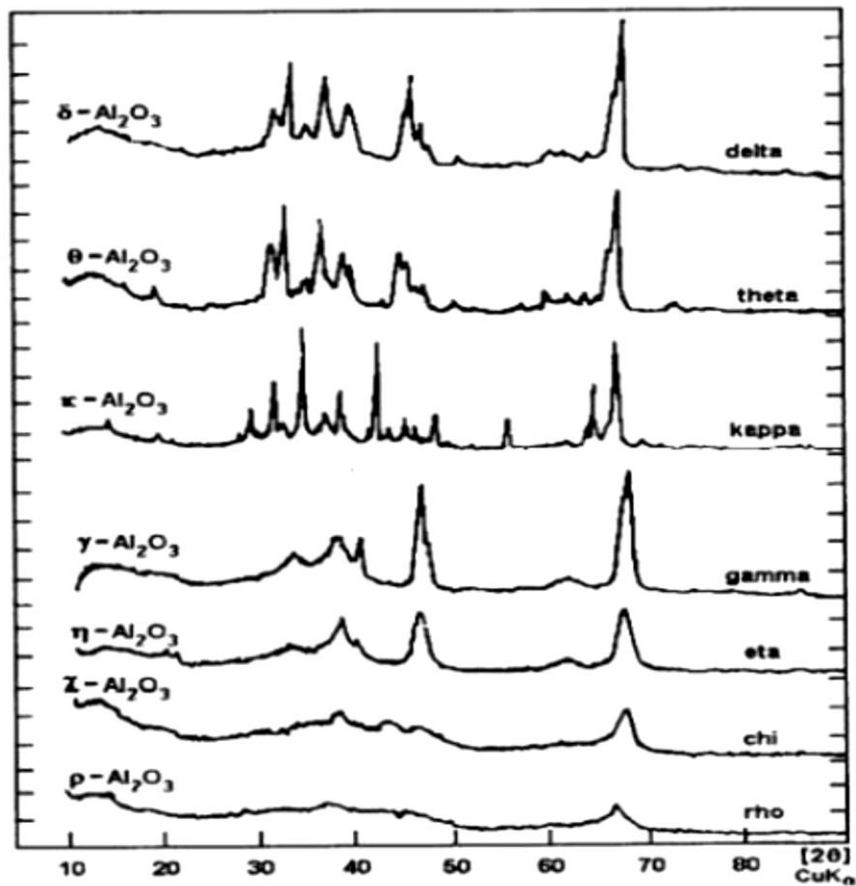


Figura 3. Difratogramas de raios X das diferentes fases da alumina. Fonte: MONTEIRO, 2005.

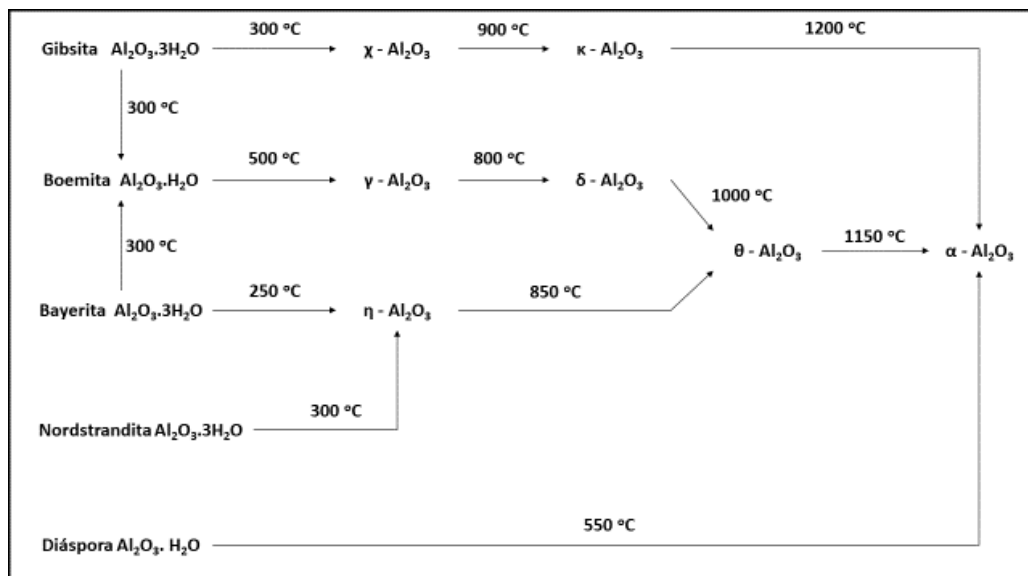


Figura 4. Transformações de fase do hidróxido de alumínio a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação. Fonte: ROSÁRIO, 2012.

A alumina em geral pode ser preparada por diversos tipos de processos químicos diferente, tanto em pequena escala como em grande escala. O método de obtenção mais utilizado é o Processo Bayer, criado pelo austríaco Karl Josef Bayer em 1888. O processo consiste em retirar da bauxita, matéria-prima em grande abundância no mundo, a alumina (CASTRO, 2005, SALEM *et al.*, 2014).

O tipo de alumina formada no final do processo Bayer varia de acordo com o tipo de bauxita. Isso ocorre porque há diferentes tipos e concentrações de hidratos de alumina presentes na bauxita. Logo, há uma sequência de transformações seguidas pelos hidratos de alumina durante a desidratação em função da temperatura, assim os diferentes tipos de hidratos de alumínio definirão a sequência das transformações. Analisando a Figura 4, é possível concluir que todas as aluminas de transição podem ser produzidas a partir da gibsite, sendo está o único hidróxido de alumínio que produz cristais de  $\chi$ -alumina por tratamentos térmicos, é possível observar que a  $\kappa$ -alumina é formada apenas a partir do aquecimento de  $\chi$ -alumina e a  $\gamma$ -alumina pode ser produzida apenas por meio da boemita, esta última leva a formação da  $\delta$ -alumina. A  $\theta$ -alumina é formada a partir da  $\delta$ -alumina e da  $\eta$ -alumina, que é obtida pelo tratamento da bayerita ou nordstrandita. A  $\alpha$ -alumina, a fase mais estável, pode ser obtida por todas as rotas (CASTRO, 2005, SALEM *et al.*, 2014).

A estrutura do suporte desempenha um papel importante na atividade catalítica independentemente do metal presente na fase ativa. Sendo assim, estudos têm procurado comparar as diferentes fases da alumina empregadas na RS do metano, a fim de obter melhores desempenhos catalíticos e menores deposições de carbono. Bychkov *et al.*, (2013), por exemplo, investigaram os suportes de alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com Ni impregnado e relataram maior atividade catalítica e menor deposição de carbono para o catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A menor deposição de carbono foi atribuída ao menor tamanho de partícula de Ni (2 nm) quando suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em comparação com  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,4 nm e 3,1 nm, respectivamente), em que, segundo o autor pequenas partículas de Ni favorecem uma menor deposição carbono pela reação de decomposição do CH<sub>4</sub>.

### 3.7 Acidez e basicidade da alumina

Embora propriedades como baixo grau de cristalinidade, elevados valores de área superficial e porosidade aberta tornarem as aluminas de transição mais ativas que a  $\alpha$ -alumina, a acidez e a basicidade destes materiais são os principais parâmetros determinantes de sua atividade catalítica (IVANOVA, 2012).

As propriedades ácido-básicas dependem da presença de grupos hidroxila (-OH) ou moléculas de água em coordenação com íons alumínio e oxigênio, como consequência dos elevados valores de área superficial específica das estruturas cristalinas. Essa característica aumenta a quantidade de íons alumínio e/ou oxigênio insaturados na superfície, ou seja, íons que possuem ligações abertas. Por esta razão, as aluminas de transição adsorvem maior quantidade de água como forma de compensação energética. Contudo, a remoção dos grupos -OH gera sítios ativos denominados ácidos de Lewis. Esta propriedade de deficiência eletrônica confere a esses centros habilidade de processar reações químicas, fator que torna as aluminas de transição mais ativas em termos de atividade catalítica (CORDEIRO, 2015). A Figura 5 representa os sítios ácidos e básicos de Lewis considerados como os centros catalíticos na superfície da alumina.

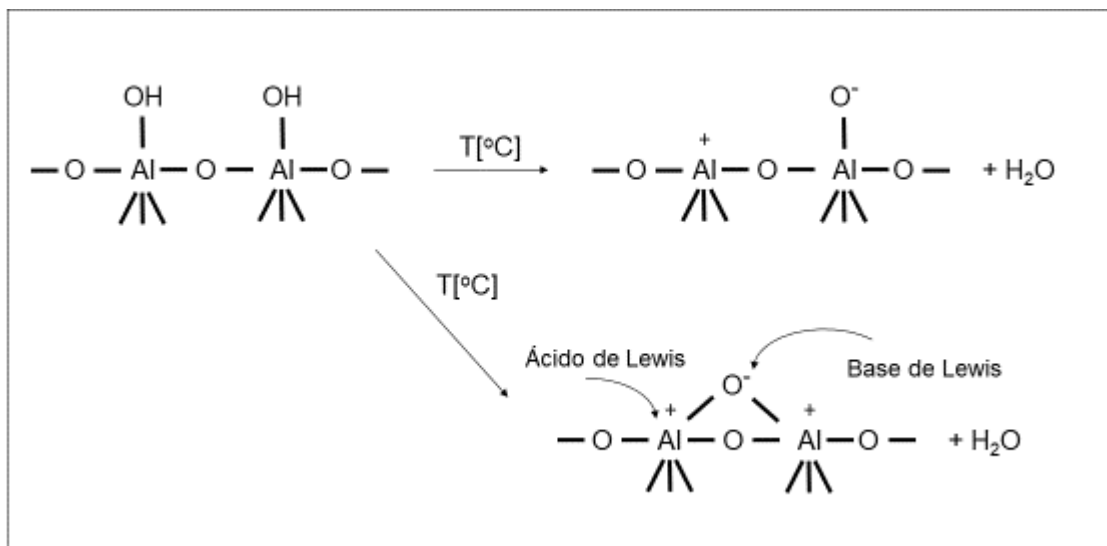


Figura 5. Sítios ácidos e básicos na superfície da alumina. Fonte: SILVA, 1996.

Uma forma de entender como funciona os sítios ácidos e básicos na superfície da alumina é utilizando a  $\gamma$ -alumina como exemplo, a  $\gamma$ -alumina é uma forma cristalina metaestável com elevada área superficial (resultante de partículas muito pequenas,

porém conectadas), e que em condições comuns não se converte em sua fase mais estável ( $\alpha$ -alumina); sua superfície possui sítios ácidos e básicos e, quando exposta a mistura atmosférica, a superfície da  $\gamma$ -alumina é coberta com moléculas de água adsorvidas (Figura 6 (a)), desta forma apresentando baixa acidez, conforme a temperatura de aquecimento aumenta, levando a uma desidratação adicional, a acidez irá aumentar e vai atingir o máximo, pois tem-se diferentes sítios ácidos de Lewis (íons  $\text{Al}^{3+}$ ) e sítios ácidos de Brønsted (íons  $\text{OH}^-$ ), de maior intensidade, e sítios básicos de Lewis (íons  $\text{O}^{2-}$ ), coexistindo (Figura 6 (b)). A coexistência dos sítios ácidos e básicos de Lewis é devido a rigidez da estrutura da  $\gamma$ -alumina, que os impede de formar complexos, imediatamente. Então, à medida que as condições de calcinação se tornam mais agressivas e a água adicional é removida da alumina, a alumina desidroxilada é formada, com sítios de Lewis apenas, levando a uma diminuição gradual da acidez (Figura 6 (c)).

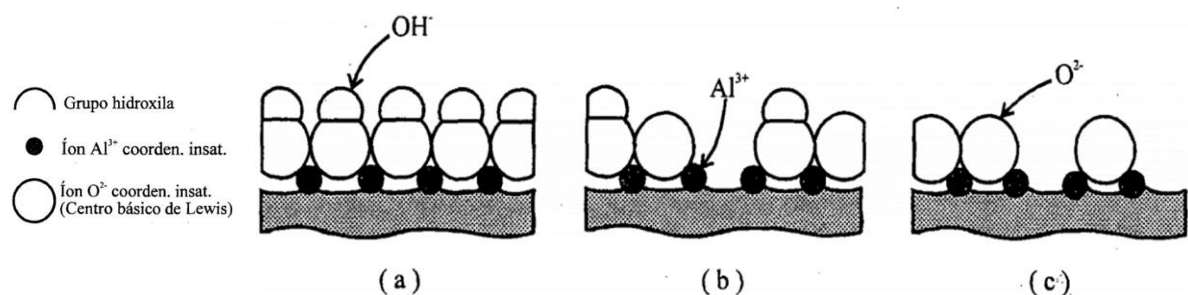


Figura 6. Representação esquemática da superfície da  $\gamma$ -alumina: círculo preto. (a) A superfície da alumina hidroxilada é coberta por grupos  $\text{OH}^-$  que atuam como ácidos de Brønsted moderados, (b), aquecendo a 400°C produz-se parcialmente alumina desidroxilada, na qual, sítios ácidos (íons  $\text{Al}^{3+}$ ) e sítios básicos (íons  $\text{O}^{2-}$ ) de Lewis e sítios ácidos de Brønsted (íons  $\text{OH}^-$ ) coexistem, (c) A 900°C, a alumina desidroxilada é formada, com sítios ácidos e básicos de Lewis. Fonte: SILVA, 1996.

### 3.8 Promotores

Apesar do suporte alumina ter propriedades interessantes para a utilização em catálise, os sítios ácidos da alumina promovem a deposição de carbono, gerando assim um efeito negativo na estabilidade e atividade do catalisador. Uma estratégia possível para evitar tal deposição de carbono é por meio da modificação das propriedades ácido-básicas do suporte com o uso de promotores alcalinos, como óxidos de metais alcalinos e óxidos de metais nobres (DIEUZEIDE *et al.*, 2015).

Os promotores catalíticos podem ou não estar presentes no catalisador sob a forma de pequenas partículas, que minimizam a sinterização das partículas da fase

catalítica ativa e melhoram a resistência mecânica do catalisador (DIEUZEIDE *et al.*, 2015). São substâncias que apresentam pouca ou nenhuma atividade catalítica, mas que quando adicionado ao catalisador acarretam uma melhoria na atividade, estabilidade e/ou seletividade para a reação desejada, por meio de efeitos estruturais de superfície (OSORIO-VARGAS *et al.*, 2015). Os promotores aumentam a dispersão do metal ativo sobre o suporte, melhorando a interação metal-suporte, o qual modifica a basicidade dos catalisadores em direção a um estado mais básico (WURZLER *et al.*, 2015).

Nesse sentido, tais mudanças na composição dos catalisadores têm sido realizadas com o objetivo de promover a oxidação do carbono adsorvido, uma vez que estes promotores favorecem a adsorção de moléculas de água e a mobilidade dos grupos –OH sobre a superfície do catalisador, acelerando a oxidação do carbono (CORDEIRO, 2015).

A interação metal-promotor desempenha as funções de melhorar a dispersão metálica na superfície de metal que está associado com a nucleação e o crescimento dos filamentos carbonáceos responsáveis pela formação de coque. O promotor mantém o tamanho de partícula metálica pequena no processo de redução e de reforma propriamente dita, além promover a gaseificação do coque formado. Alguns promotores, como Ag, por exemplo, possuem a capacidade de alterar o tipo do coque formado sobre a superfície do metal de filamento de carbono encapsulado para espécies carbonáceas amorfas (YU *et al.*, 2015).

Além dos promotores referenciados acima, o magnésio, na forma de óxido (MgO), tem obtido destaque na catálise quando empregado no processo de reforma a seco do metano com o intuito de alterar as propriedades ácido-básicas do catalisador prevenindo assim a formação de coque (THEOFANIDIS *et al.*, 2015; JEONG *et al.*, 2006). Além disso, com a adição de Mg ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o grau de interação entre o níquel e o suporte é modificado pela formação da espécie MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fazendo assim com que ocorra uma melhor dispersão do metal sobre o suporte, podendo aumentar sua atividade catalítica (PENKOVA *et al.*, 2011).

### 3.9 Desativação do catalisador em processos de reforma

Como já citado, o catalisador pode perder sua atividade de diversas formas, entre elas o envenenamento, causado quando impurezas se fixam a superfície do catalisador, obstruindo assim o acesso aos sítios ativos (YANG, 2017).

Outra forma do catalisador perder sua atividade pode ser por meio da sinterização, que geralmente ocorre a temperaturas acima de 500 °C; como os processos de reforma em geral são conduzidos a temperaturas superiores a esta, esse problema deve ser considerado (ALMEIDA, 2012; OCHOA *et al.*, 2017). No processo de sinterização, as partículas do catalisador começam a formar fase líquida, podendo levar a aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas no suporte ou a redução/fechamento dos poros no interior do catalisador, o que gera uma redução na área específica do catalisador (ALVES *et al.*, 2013; OCHOA *et al.*, 2017).

Além dos problemas já citados, a formação de coque tende a ser um dos problemas mais comuns dos processos de reforma, pois a deposição deste sobre a superfície do catalisador inibe o contato dos reagentes com a fase ativa, resultando na desativação do catalisador e pode também levar a um aumento da pressão interna do reator por entupimento. A formação do carbono elementar ocorre através da reação de Boudouard (Equação 4), já o coque resulta da condensação ou decomposição de hidrocarbonetos, e pode ser formado por hidrocarbonetos de elevado peso molecular (ALMEIDA, 2011; OCHOA *et al.*, 2017).

Há casos em que se podem depositar várias formas de carbono nos catalisadores, como ocorre no processo de reforma a seco, no qual se observa o aparecimento de carbono catalítico e pirolítico. A formação do carbono pirolítico ocorre em altas temperaturas, quando metais são expostos a hidrocarbonetos pesados que surgem na fase gasosa em reações paralelas (LUNEAU *et al.*, 2017). O carbono catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento (ALMEIDA, 2011; OCHOA *et al.*, 2017). As Equações 3 e 4, exibidas abaixo, são as reações envolvidas na formação de coque, durante a RS.

Eq.3	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	+75,00	Decomposição do metano
Eq.4	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172,00	Boudouard



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram escolhidas 3 aluminas comerciais, com características diferentes, uma alumina básica da marca VETEC (99%), uma alumina nanométrica da marca EVONIK (99%) e uma alumina ácida fornecida pela empresa Hytron, sendo esta última utilizada como suporte de catalisadores empregados nos reformadores fabricados pela empresa. O teste foi feito em condições estudadas anteriormente pelo grupo de pesquisa em Catálise e Produção de Biocombustíveis (LabCatProBio) (SCHAFFNER, 2015, SCHWENGBER *et al.*, 2016, BACH, 2016), onde as aluminas foram previamente calcinadas a 800 °C e impregnadas conforme descrição no item 4.1, sendo avaliadas suas atividades catalíticas na reação de reforma a seco levando em consideração, como resultados, a produção de gás de síntese e a conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Após os testes preliminares de atividade uma das aluminas foi selecionada para a realização do trabalho completo.

### 4.1 Preparo dos catalisadores

O precursor de Ni utilizado foi o nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] (Sigma-Aldrich, 98%) e o cloreto de magnésio hexahidratado MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Anidrol, 99%) como fonte de magnésio.

Para determinação da quantidade de metal necessário para impregnação, utilizou-se a Equação 13 (MEZALIRA, 2011).

$$\text{Eq 13.} \quad m_{sal} = \frac{\%_{met} \cdot m_{sup} \cdot MM_{sal}}{MM_{met} \cdot (100 - \%_{met})}$$

Sendo:

%<sub>met</sub> = porcentagem do metal;  
 m<sub>sal</sub> = massa do sal metálico (g);  
 m<sub>sup</sub> = massa do suporte (g);  
 MM<sub>sal</sub> = massa molar do sal metálico (g mol<sup>-1</sup>);  
 MM<sub>met</sub> = massa molar do metal (g mol<sup>-1</sup>).

Após a determinação das quantidades utilizadas no preparo dos catalisadores, com o intuito de obter-se 10% (% mássica) de níquel, peneirou-se as aluminas, para o teste inicial, em malha de 0,106 e 0,050 mm de abertura e o material que ficou entre as peneiras foi seco em estufa a 110 °C por 24 h seguido de calcinação a 800 °C por 4 h, estas aluminas serviram como referência para comparação de resultados. A alumina selecionada para o trabalho completo foi dividida em cinco amostras, nas quais 4 foram calcinadas nas temperaturas de 350 °C, 500 °C, 650 °C e 800°C e uma amostra não sofreu calcinação, para servir de comparação. Na sequência as aluminas foram impregnadas com Ni (10% em massa) da seguinte forma: foi adicionado 25 mL da solução de nitrato de níquel junto com 10 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um balão no rotaevaporador. A solução foi mantida sob agitação de 80 rpm a 60 °C por 30 min, na sequência a temperatura foi elevada para 90 °C e o sistema de vácuo acionado para evaporar a água da solução.

Os catalisadores com Mg, foram preparados da mesma forma descrita acima, primeiramente impregnados com a solução de cloreto de magnésio, a fim de se obter 5% (m/m) de Mg, e após secagem em estufa, impregnados com o nitrato de níquel (10% em massa). O teor de Mg foi escolhido conforme resultados de estudos anteriores feitos pelo grupo de pesquisa (BACH, 2016).

Os suportes impregnados foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas, passados novamente em malha de 0,106 mm e levado para calcinação a 800 °C, utilizando as seguintes condições: taxa de aquecimento de 3,0 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C por 60 min, 3,0 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C por 60 min e 5 °C min<sup>-1</sup> até 800 °C por 4 horas. Todas as metodologias usadas, bem como as rampas de calcinação, foram resultados de trabalhos desenvolvidos previamente pelo grupo de pesquisa GCatProBio (SCHAFFNER, 2015, SCHWENGBER *et al.*, 2016, BACH, 2016).

Para facilitar a discussão, os catalisadores foram denominados conforme consta na Tabela 6.

Tabela 6. Nomeclatura dos catalisadores

<b>Catalisador</b>	<b>Denominação</b>
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nano	Ni-Al Nano
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alcalina	Ni-Al Alcalina
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 350°C	Ni-Al 350
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 500°C	Ni-Al 500
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 650°C	Ni-Al 650
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 800°C	Ni-Al 800
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sem calcinação	Ni-Al S/C
Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 350°C	Ni/Mg-Al 350
Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 500°C	Ni/Mg-Al 500
Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 650°C	Ni/Mg-Al 650
Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Calcinado a 800°C	Ni/Mg-Al 800
Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sem calcinação	Ni/Mg-Al S/C

## 4.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A área específica de um material é definida como a área total das partículas por unidade de massa. A área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros são avaliados por meio da obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, em que é possível identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos (microporosa, mesoporosa ou macroporosa).

Nesta análise, realizada no LabCatProBio, da UFPR – Setor Palotina, as amostras foram previamente submetidas a um tratamento a 200 °C por 4 horas sob vácuo para a retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), o qual é adsorvido fisicamente, produzindo uma alteração na pressão, que é então registrada e transformada em volume adsorvido por meio de calibração. Com o aquecimento, as moléculas de nitrogênio são dessorvidas devido à perda de contato entre as mesmas e a amostra. Tanto a adsorção como a dessorção de N<sub>2</sub> geram sinais que são registrados em forma de picos. A área dos picos é proporcional à massa de N<sub>2</sub> dessorvido.

A área específica dos catalisadores foi obtida pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e o diâmetro e o volume de poros foram obtidos pelo método BJH (*Barret-Joyer-Halenda*), em um analisador da marca *Quantachrome*, modelo Nova 2000e.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) no documento organizado por Thommes *et al.*, (2015), apresenta uma classificação das isotermas de adsorção/dessorção de gases (Figura 7) e das histereses (Figura 8) que podem ser observadas segundo a sua forma.

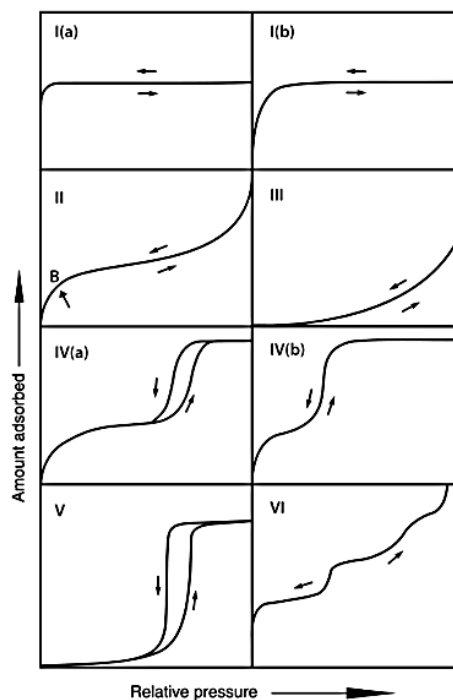


Figura 7. Tipos de isotermas de adsorção/ dessorção. Fonte: THOMMES *et al.*, 2015

Nas isotermas (Figura 7) o traço inferior mostra a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso.

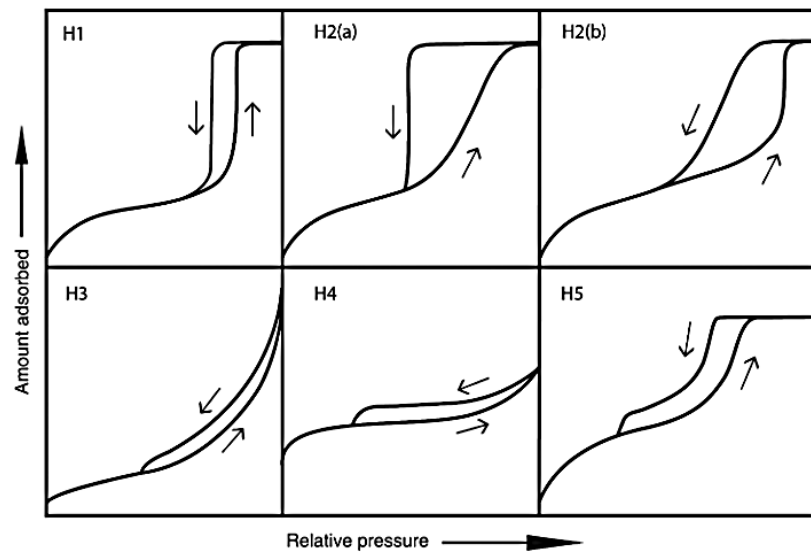


Figura 8. Histereses características de materiais mesoporosos. Fonte: THOMMES *et al.*, 2015

As histereses (Figura 8) são atribuídas às diferenças entre os processos de condensação e evaporação do gás adsorvido em estruturas mesoporosas. Ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (MEZALIRA, 2011).

### 4.3 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos catalisadores e a análise das fases cristalinas presentes no material foram feitas por meio de DRX, em um Difratorômetro Bruker, modelo *D2-PHASER*, utilizando as amostras na forma de pó e as análises realizadas no intervalo de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $70^\circ$ , com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando-se a 30 kV, 10 mA e varredura contínua de  $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$  (RIBEIRO *et al.*, 2015).

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada baseada na análise comparativa com a literatura relacionada ao tema (PENKOVA *et al.*, 2011). As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo.

#### 4.4 Dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH<sub>3</sub>)

A fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nos catalisadores utilizou-se a técnica de DTP-NH<sub>3</sub>, que permite a obtenção de resultados satisfatórios por meio de análises simples e reprodutíveis. A técnica fornece informações sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos ativos do composto. A amônia é utilizada por ser uma molécula pequena de elevada força básica, reagindo com os sítios de Brønsted e de Lewis sem se decompor. No método de DTP, a molécula de NH<sub>3</sub> é adsorvida sobre a amostra e então se procede à dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás que evolui da amostra (MENDES, 2012).

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito *CHEMBET 3000* da *QuantaChrome Instruments* no laboratório de catálise do DEQ/UEM, com detector de condutividade térmica, no qual cerca de 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>, por 60 min. Em seguida realizou-se a redução do catalisador *in situ*, e na sequência, adsorção de amônia a 100 °C. Após a adsorção foi realizada a dessorção numa taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até 700 °C. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas cromatográficas, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo.

#### 4.5 Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TG) foi realizada com objetivo de mensurar a perda de massa dos catalisadores coqueificados em função do aumento da temperatura, onde em atmosfera oxidante, o carbono reage e produz CO<sub>2</sub>, de modo que as perdas de massa podem ser monitoradas (DENARI *et al.*, 2012).

O equipamento analítico é composto basicamente por uma termobalança, em que permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida ou

resfriada. A razão de aquecimento utilizada foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ar sintético como agente oxidante. Os ensaios de termogravimetria dos catalisadores coqueificados foram realizados na UNIOESTE – Campus Toledo.

#### 4.6 Reator de reforma a seco

O sistema para reforma a seco, esquematizado na Figura 9, é composto por 3 cilindros de gases, sendo eles: hidrogênio, nitrogênio e a mistura de gás carbônico e metano com razão molar 1:1. Os cilindros são adaptados com reguladores de pressão, sendo que a tubulação ligante é de  $\frac{1}{4}$ " de aço inox 316. Saindo dos cilindros os gases passam pelo regulador de posto (1), o qual ajusta a pressão e vazão para entrada no reator. A união da tubulação para o reator é feita por meio de engates rápidos. Os gases passam por uma válvula de via única (2) a qual impede o retorno dos gases e por um misturador (3). Após a mistura os gases entram no forno elétrico pré-aquecedor (5) que é responsável pelo pré-aquecimento dos gases em temperaturas de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abaixo da temperatura reacional, nele o gás percorre seis metros de tubulação em contato com o calor gerado pelas resistências elétricas. Após o pré-aquecimento a mistura passa para o forno reformador (6) e pelo reator tubular em formato de —"U" (7) no qual ocorre a reação propriamente dita. O forno pré-aquecedor e o reformador são constituídos por resistências controladas por controladores digitais (4) que por sua vez estão conectados a termopares do tipo K. A vazão de saída dos gases é monitorada com auxílio de um bolhômetro e os gases de reforma são coletados por ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso (8).

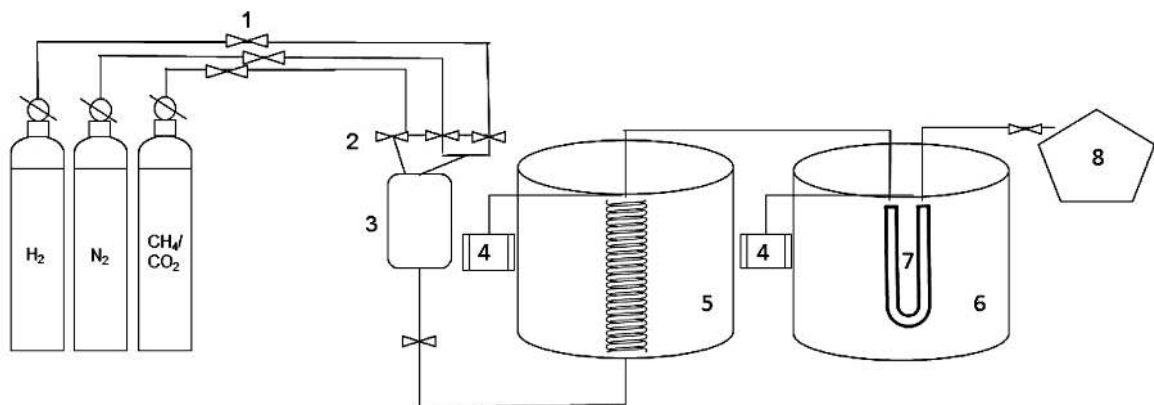


Figura 9. Esquema do reator para a reforma a seco. Fonte: SCHWENGBER, 2014.

#### 4.6.1 Preparo do leito reacional

O reator tubular com formato de “U” em aço inox 1/4” apresenta dimensões de 25 cm de altura e 5 cm de distância entre as extremidades como mostrado na Figura 10. O posicionamento do termopar está o mais próximo possível do local no qual é acondicionado o catalisador (0,6 g), para que a temperatura seja controlada no leito catalítico. Durante a reação, o forno é levantado e o reator fica localizado no centro.

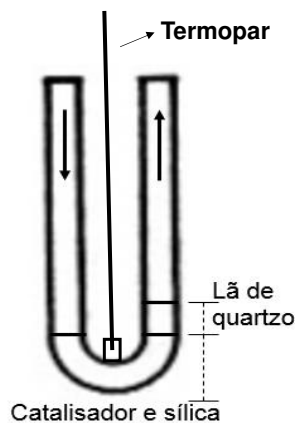


Figura 10. Esquema do reator tubular com formato de “U”.

Nas reações, o catalisador é misturado com sílica gel 60 (1,0 g) para cromatografia (Macherey-Nagel) granulometria de 35-70 mesh, o material é passado em peneiras de 106  $\mu\text{m}$  para controle, e a mistura é então transferida pelas extremidades do reator com auxílio de um funil, garantindo que ocupe toda a parte curvada do reator, a lã de quartzo é adicionada na extremidade de saída dos gases de reforma para que o catalisador não saia do leito reacional.

#### 4.6.2 Ativação do catalisador

Esta é a etapa final do processo de preparação do catalisador, pois ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica, a fim de torna-los ativos para a reação química. O processo foi realizado *in situ* para evitar contato do metal com o oxigênio do ar, o que causaria uma imediata oxidação, desativando o catalisador.

A redução ocorreu em todos os testes catalíticos utilizando um fluxo de  $\text{H}_2$  (pureza > 99,999% da Air Liquide) de 60  $\text{mL min}^{-1}$  por aproximadamente 10 horas. A



temperatura de ativação no forno reacional foi a mesma da temperatura reacional e o forno pré-aquecedor foi programado para operar a uma temperatura de 100 °C inferior. O mesmo padrão foi adotado para todas as reações.

Após o tempo de ativação, passou-se um fluxo de N<sub>2</sub> (pureza > 99,999 da Air Liquide), por 30 min a 60 mL min<sup>-1</sup>. O N<sub>2</sub> é utilizado por ser um gás inerte à maioria dos reagentes, e é usado com a finalidade de remover o H<sub>2</sub> presente na linha de gás, antes de iniciar a reação de reforma.

#### 4.6.3 Ensaios reacionais

Nos testes catalíticos preliminares foi utilizada uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> com uma razão molar 1:1 (pureza de 99,50%). A temperatura utilizada foi 700 °C e para o VHSV (vazão volumétrica dos reagentes por massa de catalisador no reator) 30 L h<sup>-1</sup> gcat<sup>-1</sup>. Estas faixas foram escolhidas com base em testes preliminares descritos na literatura (AL-FATESH, 2015), (RAHEMI *et al.*, 2014), (SHARIFI *et al.*, 2014) e (AYODELE *et al.*, 2015) e em trabalhos do grupo de pesquisa realizados anteriormente (BACH, 2016; SCHWENGBER *et al.*, 2016; SCHAFFNER, 2015), os quais levam em consideração os limites operacionais do reator.

A conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, a fração molar de H<sub>2</sub> e CO, e a razão H<sub>2</sub>/CO foram escolhidas como respostas.

A massa de catalisador utilizada em cada reação foi padronizada em 0,6 g, misturado com 1,0 g de sílica gel. Como padrão foi adotado a temperatura do forno pré-aquecedor 100 °C abaixo da temperatura do forno reformador. As reações foram realizadas em pressão atmosférica.

Para a medida da vazão dos gases reagentes e dos produtos de reação foi utilizado um bolhômetro (adaptação de uma bureta graduada), e com o auxílio de um cronômetro determinava-se o tempo de deslocamento do gás em um volume conhecido, sendo possível conhecer sua vazão em L h<sup>-1</sup>. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

#### 4.6.4 Coleta e análise dos produtos gasosos

A coleta e o armazenamento dos gases reacionais para as posteriores análises no cromatógrafo a gás foram realizados com ampolas gasométricas de 35 mL. A ampola é constituída por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência.

O produto gasoso foi avaliado em um micro cromatógrafo a gás modelo C2V-200, Thermo Scientific, com um nano detector TCD e colunas do tipo Plot - MS5A (Molecular Sieve 5A) e do tipo Bond-U (divivylbenzene type U). O gás de arraste utilizado foi Argônio. No qual os componentes gasosos são dessorvidos na coluna cromatográfica de acordo com seu respectivo tempo de retenção e analisados no detector, resultando na área do pico. Para o cálculo da composição dos componentes, foi aplicado o método de padrão externo, utilizado uma mistura padrão da White Martins para determinação da fração molar, vazão molar, conversão e rendimento.

As conversões do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram calculadas com base na vazão molar, conforme Equação 14.

$$\text{Eq. 14} \quad X = \frac{v_o - v_f}{v_o}$$

Na qual:

$v_o$  = vazão molar inicial

$v_f$  = vazão molar final (saída)

A fração molar ( $F_i$ ) média de produtos foi calculada de acordo com a Equação 15, para cada componente na corrente de saída, sendo  $v$  a vazão molar média da espécie ao longo do teste catalítico.

$$\text{Eq. 15} \quad F_i = \frac{v_1}{\sum_1^n v_i}$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Testes iniciais de atividade

Na Tabela 7 e na Figura 11 são apresentados os resultados de fração molar e conversão, respectivamente, dos testes iniciais, sendo escolhida a alumina utilizada na sequência do trabalho.

Tabela 7. Frações molares obtidas nos testes iniciais para os catalisadores Ni-Al nano, Ni-Al básico e Ni-Al Ácida (Ni-Al 800).

Catalisador	Fração molar de H <sub>2</sub> (%)	Fração molar de CO (%)
Ni/Al Nano	45,23	30,56
Ni/Al Alcalina	37,55	42,59
Ni/Al 800	27,63	20,85

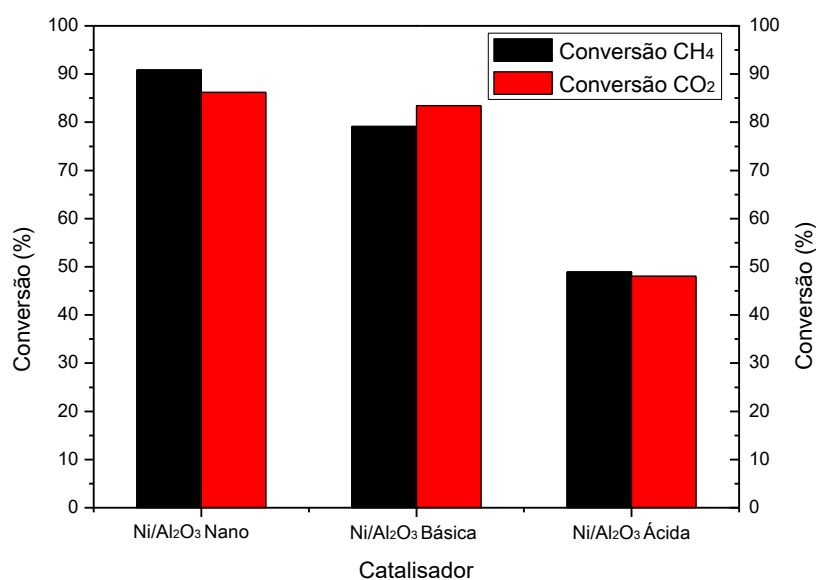


Figura 11. Conversões obtidas nos testes iniciais para os catalisadores Ni-Al nano, Ni-Al básico e Ni-Al Ácida (Ni-Al 800).

Como pode ser visualizado na Tabela 7 e Figura 11 o catalisador Ni-Al Nano apresentou maior fração de H<sub>2</sub> enquanto o catalisador Ni-Al Básica a maior fração de CO, ambos apresentaram conversões altas, acima de 80%, sendo que o Ni-Al Nano

obteve melhor desempenho. Neste teste o catalisador sintetizado com a alumina ácida (Ni-Al 800) foi o que apresentou menor produção de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO) e a menor taxa de conversão dos gases reagentes, abaixo de 50%, desta forma, estudar este catalisador e buscar melhorar o desempenho dele avaliando a influência da calcinação do suporte, e a adição do promotor, sobre as propriedades do catalisador final é interessante, e pode levar a resultados similares aos obtidos pelos outros catalisadores Ni-Al Nano e Ni-Al Básico, em especial este último, que apresentou elevada conversão, alto teor de H<sub>2</sub> e CO e razão molar H<sub>2</sub>/CO mais próximo a 1, indicando alta seletividade a reação de RS e menos reações secundárias.

## 5.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de fisissorção de N<sub>2</sub> obtidos para os catalisadores e suporte, resultados referentes a alumina ácida, escolhida após os testes iniciais de atividade.

Tabela 8. Propriedades texturais dos catalisadores e suporte

<b>Catalisador</b>	<b>Área Específica (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) (BJH)</b>	<b>Raio de Poro (Å) (BJH)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S/C	199,5	0,620	36,46
Ni/Al S/C	122,9	0,275	15,69
Ni/Al 350	122,0	0,489	58,16
Ni/Al 500	117,6	0,499	49,42
Ni/Al 650	118,0	0,517	49,53
Ni/Al 800	99,7	0,523	58,10
Ni/Mg-Al S/C	101,9	0,428	58,17
Ni/Mg-Al 350	100,0	0,426	58,02
Ni/Mg-Al 500	104,6	0,444	58,13
Ni/Mg-Al 650	101,3	0,480	58,13
Ni/Mg-Al 800	90,71	0,430	70,62

Ao analisar a Tabela 8, observa-se que uma diminuição da área específica e volume de poros, e conseqüente aumento no diâmetro dos poros na maior parte dos catalisadores sintetizados, quando comparados com o material suporte. Esta redução, é atribuída à retração estrutural que bloqueia os microporos durante a calcinação, de

acordo com Tan *et al.*, (2015). Além disso, o processo de calcinação, é responsável por decompor alguns componentes presentes no catalisador, geralmente com a liberação de produtos gasosos, além de ser um indicativo da incorporação de níquel nos poros internos e na superfície do suporte (PERNICONE *et al.*, 1979).

A Figura 12 e 13 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores produzidos neste trabalho.

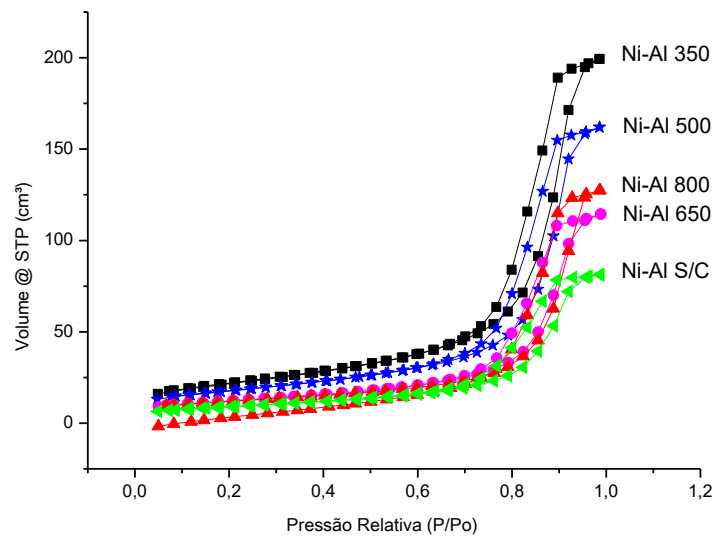


Figura 12. Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800

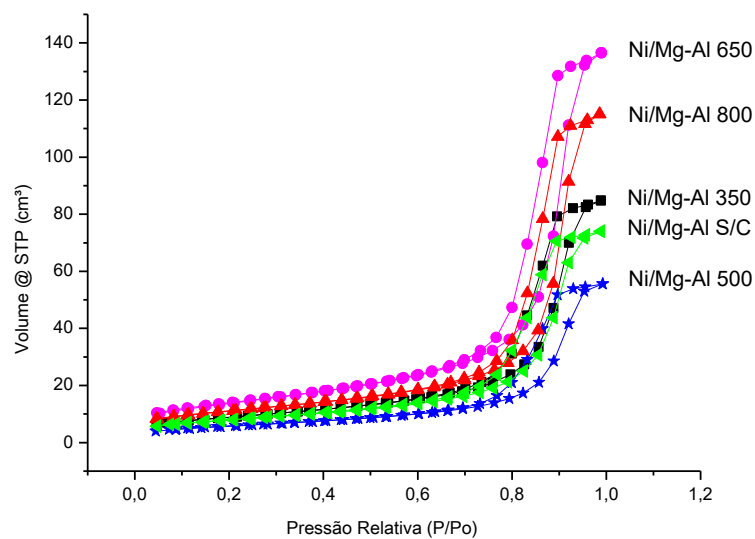


Figura 13. Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas obtidas para os materiais podem ser classificadas como sendo do tipo IVa, apresentando poros com diâmetro médio entre  $3 \text{ nm} < \varnothing \leq 10 \text{ nm}$ . As isotermas do tipo IVa apresentam curvas de dessorção e adsorção não sobrepostas uma a outra, recebendo o nome de histerese, como pode ser observado em todas as amostras das Figuras 12 e 13.

As histereses presentes nas isotermas de adsorção/dessorção das amostras analisadas são do tipo H1, por apresentarem um ramo vertical e paralelo ao longo de uma extensa faixa de valores da ordenada, encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas (THOMMES *et al.*, 2015).

Como pode ser notado na Figura 14 as distribuições do volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros concentrados em uma faixa entre 20 e 200 Å de diâmetro, com predominância de mesoporos (de 20 a 500 Å, segundo a IUPAC).

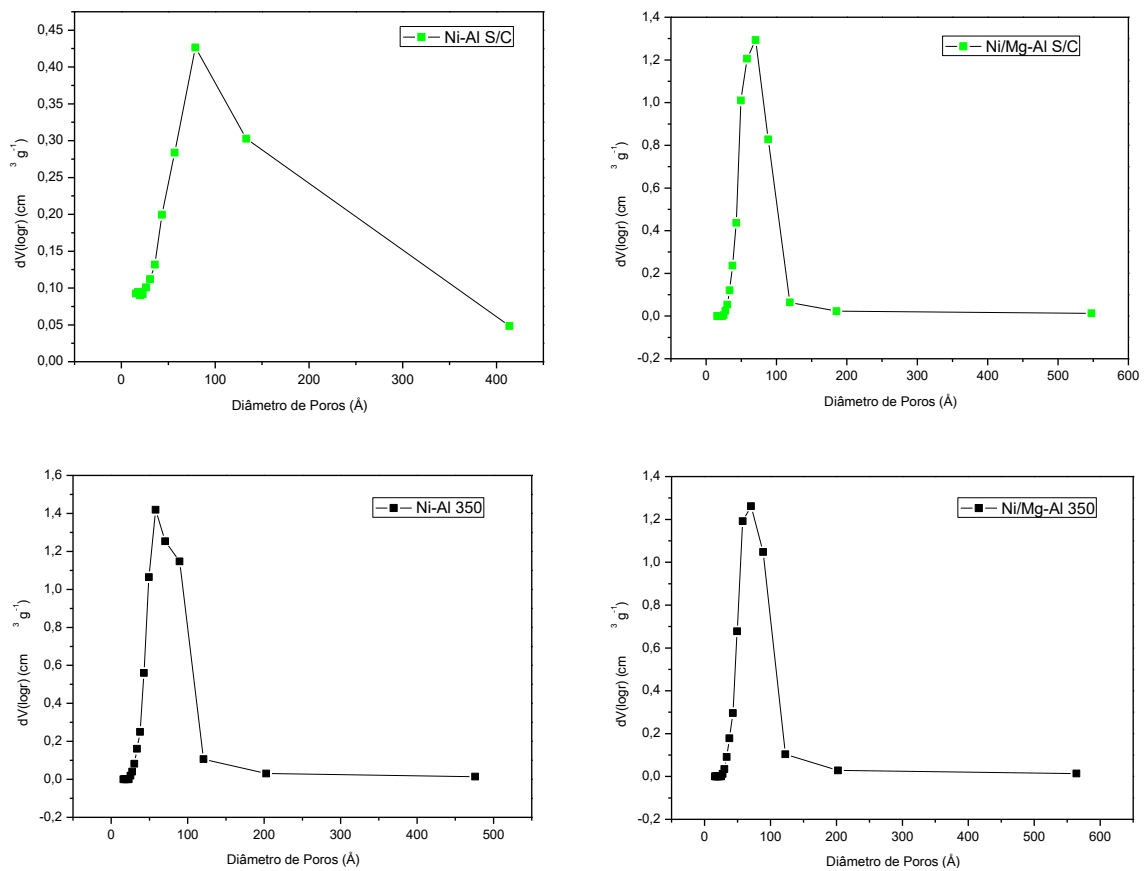


Figura 14a. Distribuição do volume de poros ( $dV(\log D)\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) nos catalisadores.

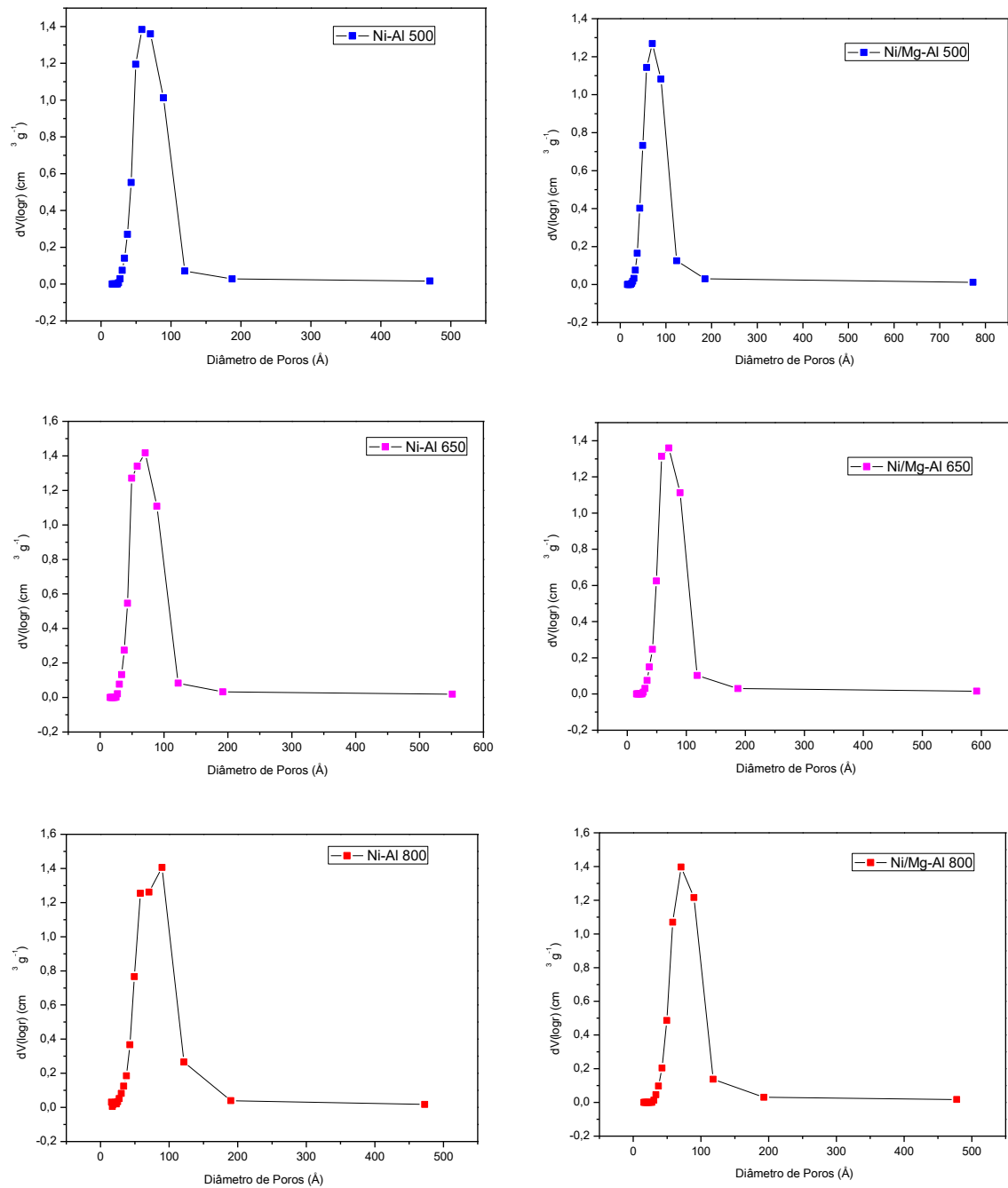


Figura 154b. Distribuição do volume de poros ( $dV(\log D)\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) nos catalisadores.

Vale destacar que o volume de poros por massa de material reduziu após a impregnação do metal ativo, comprovando a efetiva incorporação do mesmo no suporte, que por sua vez também contribuiu para a redução da área específica.

### 5.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 15 apresenta os difratogramas da alumina com e sem calcinação.

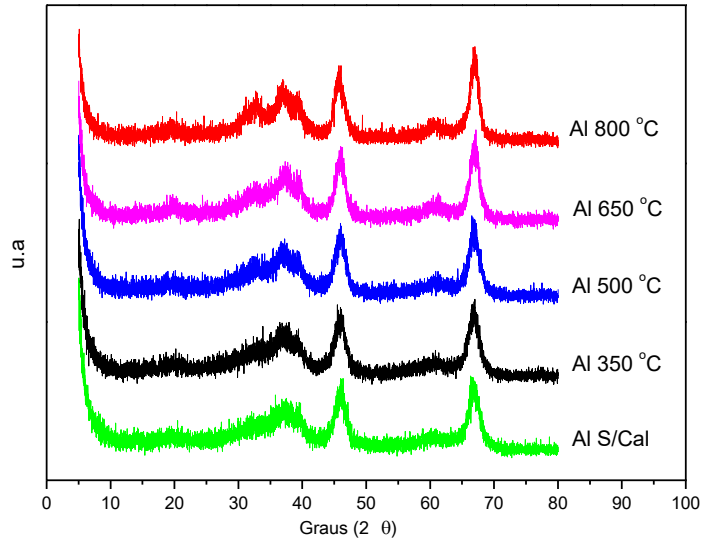


Figura 16. Difratogramas da alumina calcinada em diferentes temperaturas.

As Figuras 16 e 17 apresentam os difratogramas dos catalisadores produzidos.

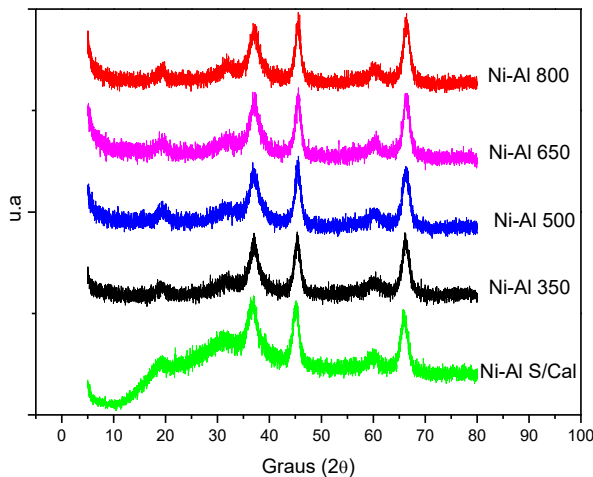


Figura 17. Difratogramas dos catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800.

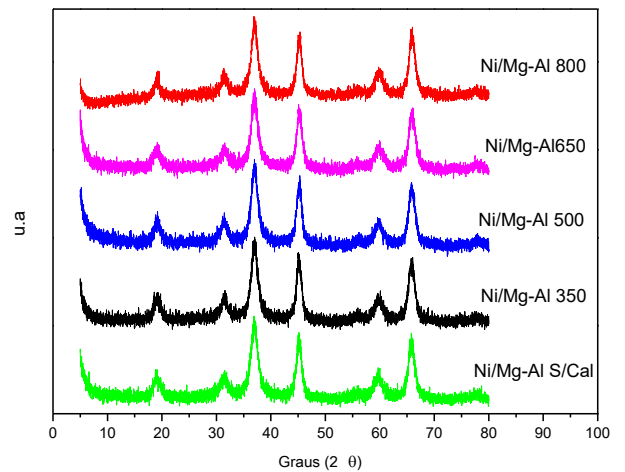


Figura 18. Difratogramas dos catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800.

Como observado, o difratograma do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com e sem calcinação apresentam picos de difração em  $38^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$  característico da  $\gamma$ -alumina (ALIPOUR *et al.*, 2014). De acordo com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se a



formação de um pequeno pico em  $30^\circ$ , que fica bem evidente na alumina calcinada a  $800^\circ$ , este pico é comumente encontrado na alumina delta, que pode ser obtida calcinando a  $\gamma$ -alumina em altas temperaturas, desta forma pressupõe que o material pode estar em mudança de fase, este pico também foi observado por Salem *et al.*, 2014, em seu trabalho de síntese de aluminas por um método Pechini modificado.

Os picos de difração da alumina seguem para os catalisadores, porém com uma maior intensidade. Fator que se deve à maior cristalinidade, e também, à formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e/ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (XU *et al.*, 2001). Em todos os catalisadores percebe-se o surgimento de picos de difração a  $19^\circ$ , a  $31^\circ$  e  $60^\circ$  também correspondentes a fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e/ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Quando se compara o difratograma dos catalisadores sem o Mg com os que contém o promotor nota-se que o aumento observado na intensidade dos picos deste último, pelo incremento da cristalinidade da amostra, e atribuído exclusivamente à formação de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

A formação da fase de espinélio está de acordo com o trabalho desenvolvido por Richardson e Twigg (1998), que estudaram os sólidos  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Conforme os autores, embora possa haver a formação de ambos os espinélios, há uma formação preferencial de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  na temperatura que os catalisadores foram calcinados ( $800^\circ\text{C}$ ). Além disso, segundo Penkova *et al.*, 2011, para catalisadores dopados com teores de MgO inferiores a 28%, a coexistência dos espinélios  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é possível, enquanto que em quantidade de Mg superiores a este valor, apenas  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  é formado, mantendo o excesso de Mg e Ni na forma de MgO e NiO. O que justifica o não surgimento das fases MgO e NiO no difratograma dos catalisadores. A ausência de picos para o óxido de níquel pode ser devida aos cristalitos formados possuírem tamanhos inferiores a 2 nm, indicando elevada dispersão metálica no suporte.

O pico encontrado no difratograma da alumina calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , aparentemente não influenciou nos difratogramas dos catalisadores, também não se observou variação significativa em relação as diferentes temperaturas de calcinação.

#### 5.4 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

As Figuras 18 e 19 mostram os perfis de dessorção de amônia para os catalisadores sintetizados. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (GREENHALGH *et al.*, 2010).

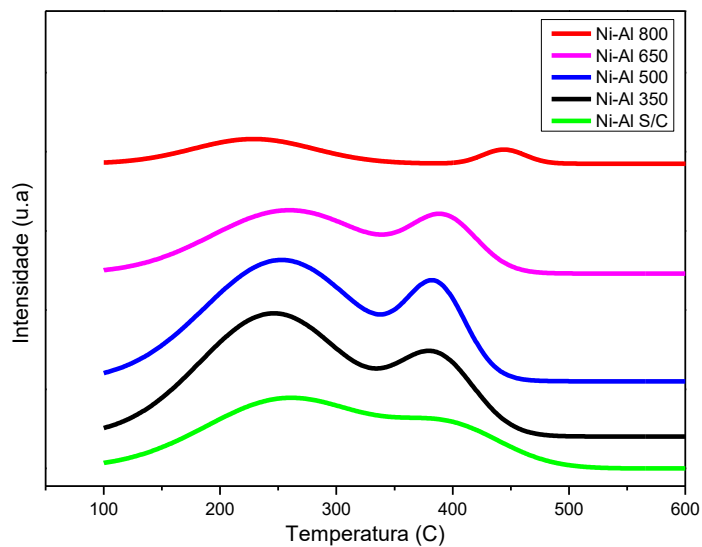


Figura 19. Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800.

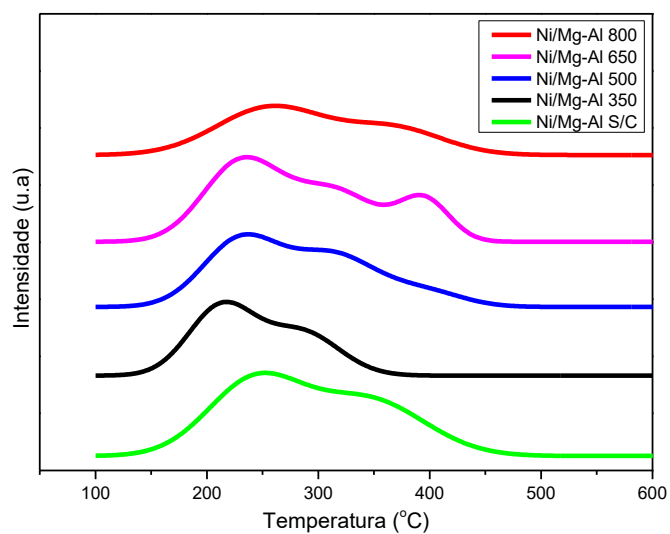


Figura 20. Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800.

Observa-se que para os catalisadores sem magnésio (Figura 18), o catalisador sem calcinação gerou a formação de dois picos de dessorção de amônia que se sobrepõe e se estende de 100 °C até aproximadamente 500 °C. Com o aumento da temperatura de calcinação do suporte os picos vão se separando e no tratamento a 800 °C observa-se 2 picos bem definidos, o primeiro se inicia em 100 °C e vai até 380 °C e o segundo se inicia a 390 °C e vai até 500 °C. A maior quantidade de amônia dessorvida foi para o catalisador tratado a 350 °C, 0,226 mmolNH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, e o menor para o tratamento a 800°C, 0,130 mmolNH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, com uma redução de 57,61% da acidez quando comparados entre si.

Observa-se que para os catalisadores com magnésio (Figura 19), o catalisador sem tratamento, apresenta 2 picos que se sobrepõe formando uma banda que inicia em 150 °C e vai até 450 °C, os catalisadores com tratamentos seguiram a mesma tendência, porém com uma menor intensidade, no catalisador com tratamento a 650 °C, percebe-se que o segundo pico ganha intensidade. A maior quantidade de amônia dessorvida foi para o catalisador sem tratamento térmico, 0,289 mmolNH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, e o menor para o tratamento a 800°C, 0,169 mmolNH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>, com uma redução de 58,68% da acidez quando comparados entre si.

A ampla faixa de temperatura de dessorção observada nos catalisadores contendo Mg indica uma distribuição heterogênea de sítios ácidos (SILVA, 2014).

Na Tabela 9 estão apresentadas as temperaturas de dessorção e a acidez em mmol NH<sub>3</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> dos catalisadores.

Tabela 9. Temperaturas de dessorção e acidez em mmol NH<sub>3</sub> gcat<sup>-1</sup> dos catalisadores

<b>Catalisador</b>	<b>Acidez (mmol NH<sub>3</sub> gcat<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Ni-Al S/C	0,226	281 e 442
Ni-Al 350	0,319	246 e 386
Ni-Al 500	0,298	252 e 386
Ni-Al 650	0,261	259 e 392
Ni-Al 800	0,130	232 e 445
Ni/Mg-Al S/C	0,289	242 e 344
Ni/Mg-Al 350	0,193	213 e 284
Ni/Mg-Al 500	0,231	230, 313 e 395
Ni/Mg-Al 650	0,235	230, 312 e 394
Ni/Mg-Al 800	0,169	257 e 367

Nos catalisadores sem promotor, percebe-se os picos de sítios ácidos fracos e de maior força estão bem separados, enquanto que os catalisadores com promotor, tem uma menor faixa de temperatura entre os picos e, no caso dos catalisadores Ni/Mg-Al 500 e Ni/Mg-Al 650, 3 picos de dessorção, indicando uma melhor distribuição dos sítios ácidos na superfície do catalisador.

Observando a acidez total, percebe-se a influência da temperatura de calcinação, os catalisadores sem calcinação e calcinados a 800 °C, apresentaram uma menor acidez em relação aos outros catalisadores. Para o catalisador Ni-Al S/C, a baixa acidez pode ser atribuída à maior quantidade de água quimissorvida na superfície (Maciver, 1963). Por outro lado, a baixa acidez dos catalisadores Ni-Al 800 e Ni/Mg-Al 800 pode ter sido causada pela menor área superficial, o que corrobora com os resultados de Cho *et al.*, 2009, que estudaram o efeito da temperatura de calcinação nas características físico/químicas de catalisadores de Pd suportados em aluminas e observaram que a forte acidez diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que o sítio ácido forte está intimamente relacionado com a área superficial ou o grau de cristalização do suporte.

Como esperado, os catalisadores com adição de Mg apresentaram menor acidez. Porém não se observou a mesma tendência de redução de acidez com o

aumento da temperatura de calcinação, neste caso percebeu-se um comportamento contrário, com o aumento da acidez conforme aumento da temperatura de calcinação, essa tendência foi observada nas temperaturas 350, 500 e 650, porém em 800°C tem um grande decréscimo na acidez, esse comportamento é semelhante ao encontrado por Ros *et al.*, 2013, em seu trabalho de modelagem dos efeitos de calcinação nas propriedades das aluminas de transição, sendo que os autores afirmam que durante os estágios iniciais de desidratação, a acidez da alumina aumenta e, com desidratação adicional, a acidez atingiria o máximo. Então, à medida que as condições de calcinação tornam-se mais agressivas e a água adicional é removida da alumina, a acidez sofre uma diminuição gradual. Esse efeito pode ter acontecido nos catalisadores sem promotor, porém de forma menos expressiva, aonde o ponto máximo de acidez pode ter sido alcançado em temperaturas mais baixas, entre as calcinações de 350 e 500°C. No trabalho de Silva, 1996, no estudo de aluminas e misturas aluminas-cerinas, é descrito este fenômeno, pois em temperaturas ambiente a superfície da alumina é coberta por moléculas de água adsorvidas, apresentando acidez moderada, porém conforme ocorre o aumento da temperatura de calcinação, levando a uma desidratação a acidez irá aumentar, pois tem-se diferentes sítios ácidos de Lewis (íons  $\text{Al}^{3+}$ ) e sítios ácidos de Brønsted (íons  $\text{OH}^-$ ), além de sítios básicos de Lewis (íons  $\text{O}^{2-}$ ), coexistindo, então, à medida que as condições de calcinação se tornam mais agressivas e a água adicional é removida, a alumina sofre desidroxilação, eliminando os sítios ácidos de Brønsted, levando a uma diminuição gradual da acidez

## 5.5 Ensaios reacionais

### 5.5.1 Conversão de $\text{CO}_2$ e $\text{CH}_4$

A influência da temperatura de calcinação do suporte no catalisador  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  e a adição de Mg, na reação de reforma a seco do metano na presença de  $\text{CO}_2$  foi avaliada. A conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , e a fração molar média de produtos  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , obtidos para 4 horas de reação foram os parâmetros de resposta considerados. A razão molar dos reagentes  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  foi mantida em 1:1.

As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados de conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  para os ensaios com os catalisadores sem e com promotor, respectivamente. Em ambos

os gráficos é possível observar claramente o efeito da temperatura de calcinação sob as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

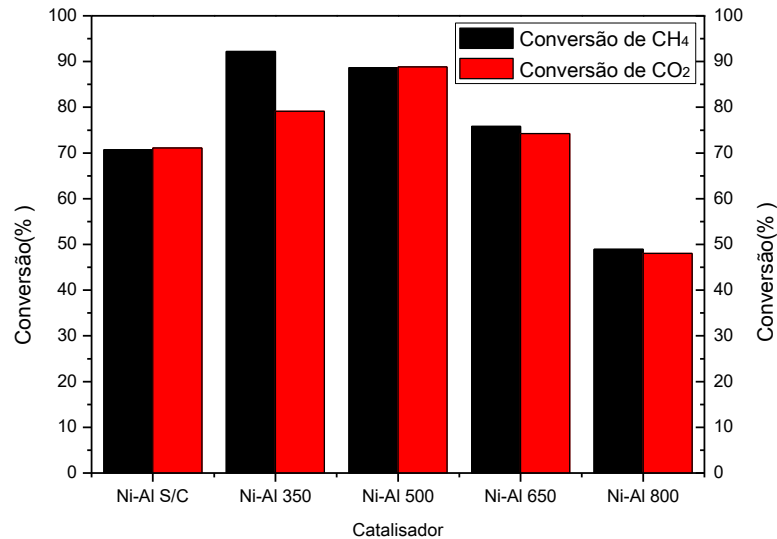


Figura 21. Conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> obtidas nos testes catalíticos com os catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800.

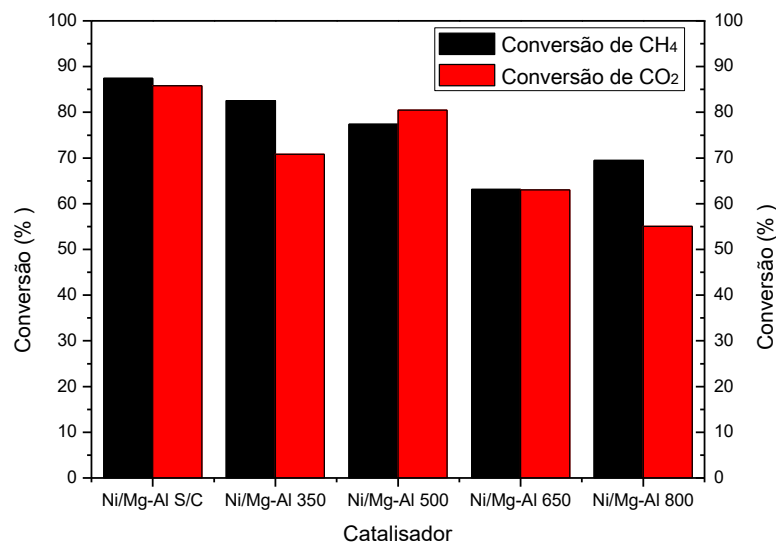


Figura 22. Conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> obtidas nos testes catalíticos com os catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800.

Avaliando os resultados para os catalisadores sem o Mg (Figura 20), percebe-se que as maiores conversões de CH<sub>4</sub> (92 e 88%) e de CO<sub>2</sub> (79 e 88%) foram encontradas para os catalisadores Ni-Al 350 e Ni-Al 500, respectivamente, valores próximos ao exibido pelo catalisador Ni-Al nano (91 e 86%) nos testes iniciais, enquanto que o catalisador Ni-Al 800 se mostrou o menos eficaz, com apenas 48% de conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Desta forma, é possível associar os resultados com o

teor de acidez dos catalisadores, apresentados nos resultados de TPD, aonde os maiores índices de acidez corroboram com os maiores valores de conversão.

Ao avaliar a Figura 21, na qual os resultados de conversão para os catalisadores com promotor são apresentados, observa-se que o catalisador Ni/Mg-Al S/C apresentou as maiores conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (87 e 85%, respectivamente), e os catalisadores Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800 apresentaram as menores conversões (63, 63% e 69, 55%) de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Novamente é perceptível uma tendência na relação da acidez com a conversão, sendo que as maiores conversões (Ni/Mg-Al S/C) e menores (Ni/Mg-Al 800) equivalem aos maiores e menores índices de acidez e área específica. Neste caso, percebe-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma redução nas taxas de conversões. Comparando os dois grupos de resultados, percebe-se um melhor desempenho dos catalisadores sem promotor, que pode ser explicado pela competição do Mg e Ni na superfície do suporte, resultando em menores quantidades de sítios ativos em contato com os reagentes.

### 5.5.2 Fração molar de H<sub>2</sub> e CO

As frações molares de H<sub>2</sub> e CO estão apresentadas nas Figuras 22 e 23. Na Figura 22 é possível observar que as maiores frações molares de H<sub>2</sub> foram encontradas para os catalisadores Ni-Al 350 (47%) e Ni-Al 500 (44%), valores próximos ao encontrado para o catalisador Ni-Al nano que exibiu melhor resultado nos testes iniciais. O catalisador Ni-Al 800 apresentou uma menor produção de H<sub>2</sub>, sendo 27%, estes dados cooperam com os resultados de conversão de CH<sub>4</sub>.

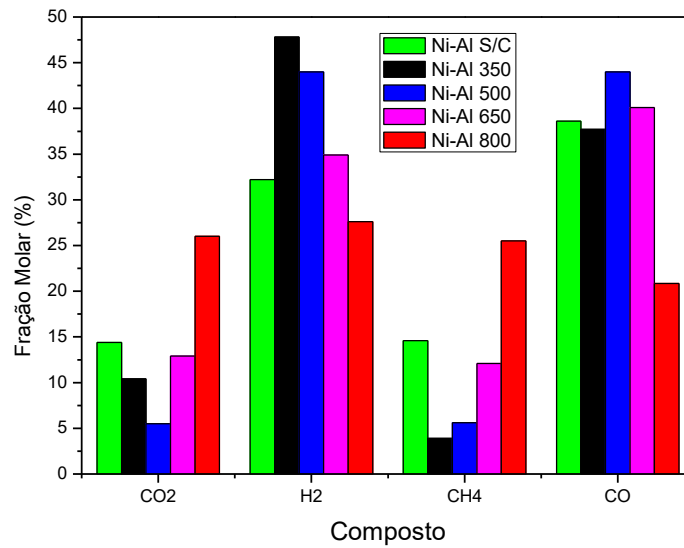


Figura 23. Frações molares dos compostos obtidos nos testes catalíticos com os catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800.

Em relação a fração molar de CO, o catalisador Ni-Al 500 e Ni-Al 650, sendo 44 e 40% respectivamente, apresentaram melhor desempenho, valores próximos ao catalisador Ni-Al Básica (43%), e o Ni-Al 800 a menor produção (20,85%). Comparando com os resultados de conversão, percebe-se que o catalisador Ni-Al 350 tem melhor atividade, porém menor seletividade para a reação desejada, pois produziu menores quantidades de CO.

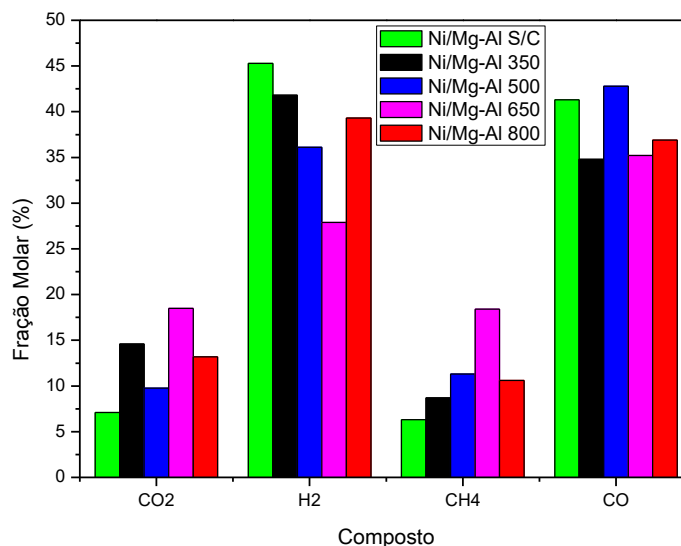


Figura 24. Frações molares dos compostos obtidos nos testes catalíticos com os catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800.



Avaliando a Figura 23, podemos observar que os catalisadores Ni/Mg-Al S/C e Ni/Mg-Al 350, foram os que tiveram os melhores percentuais de produção de H<sub>2</sub>, sendo 45 e 41%, respectivamente, colaborando assim com os resultados de conversão de CH<sub>4</sub>, porém a menor produção foi observada para o catalisador Ni/Mg-Al 650, sendo 27%, e o catalisador Ni/Mg-Al 800, que obteve baixos valores de conversão, apresentou boa seletividade para a produção de H<sub>2</sub> (39%). Para a produção de CO, os melhores resultados foram encontrados para os catalisadores Ni/Mg-Al 500 e Ni/Mg-Al S/C, 42 e 41%, respectivamente, que também obtiveram os melhores valores de conversão de CO<sub>2</sub>, o catalisador Ni/Mg-Al 350, apresentou a menor taxa de CO, 34%.

### 5.5.3 Razão Molar H<sub>2</sub>/CO

Como citado anteriormente, a razão de H<sub>2</sub>/CO contida no gás de síntese varia de acordo com as condições das matérias primas e condições reacionais utilizadas, e que para cada aplicação é requerido uma razão específica entre hidrogênio e monóxido de carbono. Deste modo, a Figura 24 apresenta os resultados de razão molar dos produtos obtidos da reação de RS.

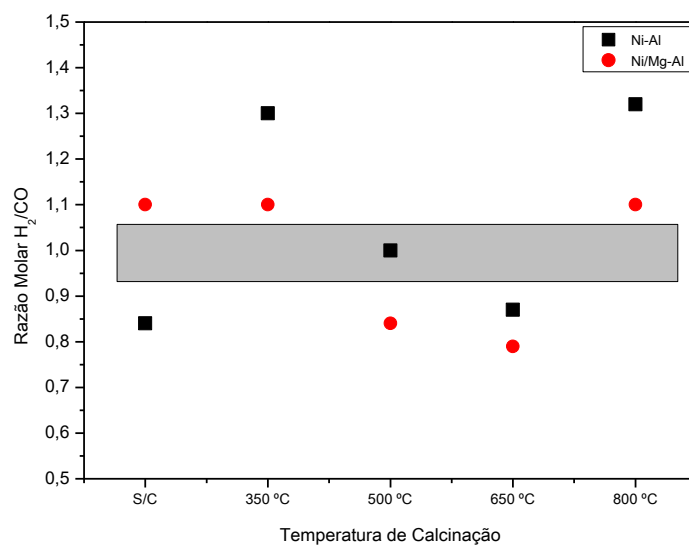


Figura 25. Razão molar H<sub>2</sub>/CO obtidos nos testes catalíticos com os catalisadores.

Como pode ser observado na Figura 24, o catalisador Ni-Al 500 apresentou uma razão estequiométrica de H<sub>2</sub>/CO (1:1), indicando melhor seletividade catalítica em relação aos outros catalisadores, inclusive os catalisadores Ni-Al básico e Ni-Al nano, dos testes iniciais. Não foi possível observar influência significativa da temperatura de calcinação ou da adição de promotor nos resultados.

Foi observado em alguns casos, como do catalisador Ni-Al S/C, Ni-Al 650, Ni/Mg-Al 500 e Ni/Mg-Al 650, nos quais a produção de CO foi maior que de H<sub>2</sub>, fator provavelmente relacionado com a reação paralela de deslocamento gás-água inversa (Equação 2), na qual o CO<sub>2</sub> reage com H<sub>2</sub> formado produzindo CO e H<sub>2</sub>O (ALIPOUR *et al.*, 2014).

## 5.6 Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria possibilitaram a verificação quantitativa de coque sobre a superfície dos catalisadores em estudo. As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica e suas derivadas.

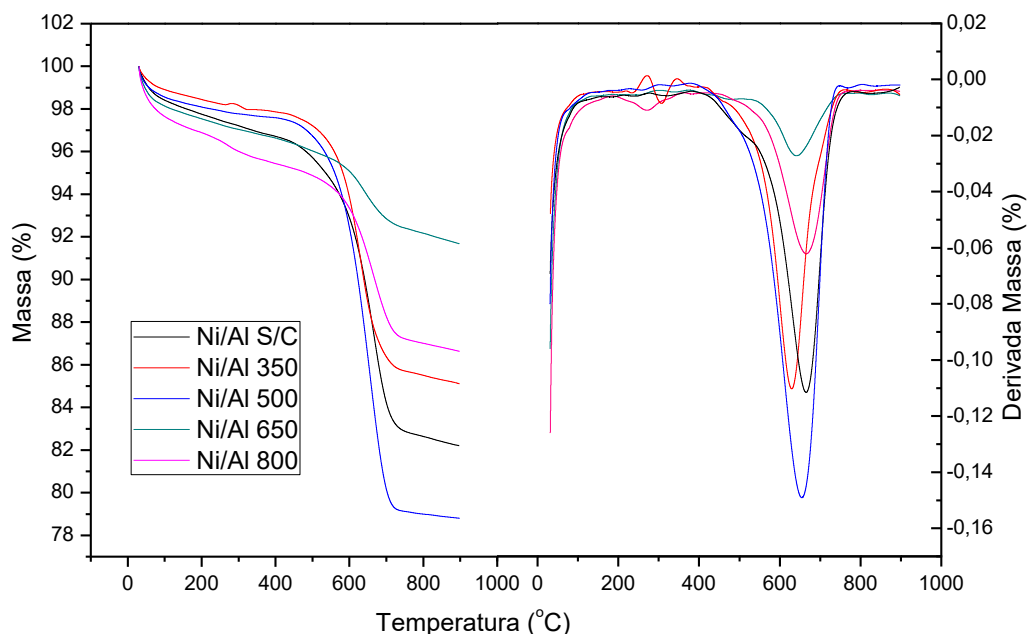


Figura 26. Curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica para os catalisadores Ni-Al S/C, Ni-Al 350, Ni-Al 500, Ni-Al 650 e Ni-Al 800, após testes catalíticos.

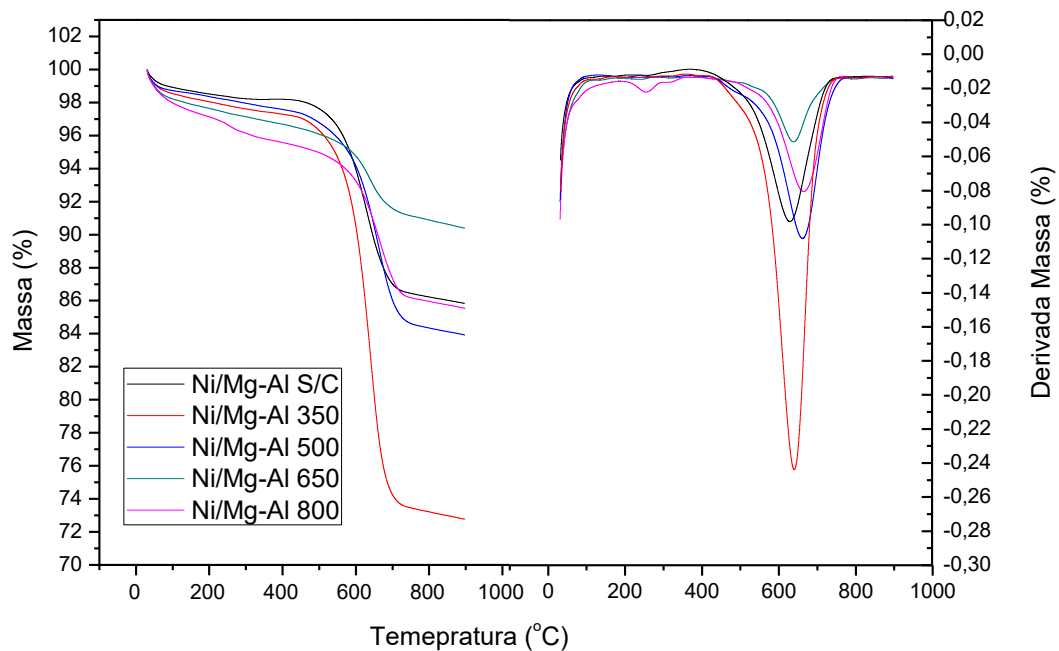


Figura 27. Curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica para os catalisadores Ni/Mg-Al S/C, Ni/Mg-Al 350, Ni/Mg-Al 500, Ni/Mg-Al 650 e Ni/Mg-Al 800, após testes catalíticos.

De acordo com os perfis de TG, a perda de massa inicialmente, é semelhante para ambas as amostras, que é atribuída a dessorção térmica do  $H_2O$  e  $CO_2$  adsorvidos fisicamente e a remoção de espécies carbonosas facilmente oxidáveis (TSYGANOK *et al.*, 2003). Na segunda zona, inicialmente ambas as amostras têm pouca perda de massa decorrente da oxidação do carbono amorfo (MAHBOOB *et al.*, 2017). A partir das curvas de DTG, foi possível observar que em geral a reação de perda de massa ocorre principalmente em uma etapa e numa estreita faixa de temperatura (500-700 °C), em alguns casos como nos catalisadores Ni/Al 800, Ni/Mg-Al 350 e Ni/Mg-Al 800 foi observado reações menores que ocorrem simultaneamente ou próximas à reação principal.

Observa-se pela Figura 25, que nos catalisadores sem promotor, o catalisador que obteve menor perda de massa, ou seja, menor quantidade de coque formado foi o Ni-Al 650, o qual apresentou 8,33% de perda. Para o catalisador Ni-Al 800 obteve-se 13,37% de perda de massa, enquanto que nos catalisadores Ni-Al 350 e Ni-Al S/C apresentaram 14,90% e 17,79% de perda, respectivamente, e o que perdeu a maior quantidade foi o Ni-Al 500, 21,20%, nas mesmas condições reacionais.

No caso dos catalisadores com promotor (Figura 25) o catalisador que obteve menor perda de massa, ou seja, menor quantidade de coque formado, novamente foi o com tratamento térmico a 650 °C, o qual apresentou 9,62% de perda. Para o catalisador sem tratamento obteve-se 14,17% de perda de massa, enquanto que nos tratamentos a 800 °C e 500 apresentaram 14,47% e 16,08% de perda, respectivamente, e o que perdeu a maior quantidade foi o com tratamento a 350 °C, 27,23%, nas mesmas condições reacionais.

No caso dos catalisadores Ni-Al 650 e Ni/Mg-Al 650, que obtiveram menores valores de perda de massa, ou seja, menor formação de coque, ambos apresentaram uma atividade baixa ou mediana, e com acidez intermediária, em relação aos outros catalisadores. O resultado está de acordo com trabalhos reportados na literatura (JEONG *et al.*, 2006; BOBADILLA *et al.*, 2014; PENKOVA *et al.*, 2011; ALIPOUR *et al.*, 2014), nos quais a redução da acidez dos catalisadores, principalmente pela adição de promotores, minimizou as reações paralelas de decomposição do CH<sub>4</sub> (Equação 3) e a reação de Boudouard (Equação 4), principais responsáveis pela formação de carbono, logo pode-se entender que, uma menor atividade catalítica também impacta nas reações paralelas e leva a menor formação de produtos indesejáveis, colaborando para os resultados encontrados.

O mesmo aspecto pode ser observado para o catalisador Ni-Al 500, que apresentou uma maior perda de massa nos catalisadores sem promotor, indicando assim, maior teor de coque, neste caso o catalisador apresentou alta atividade e acidez. No caso do catalisador Ni/Mg-Al 350, que obteve a maior perda de massa, nos catalisadores com promotor, foi obtida uma acidez baixa, e alta atividade, porém a fração molar de CO encontrada, foi ligeiramente inferior à de H<sub>2</sub>, sugerindo que a reação de Boudouard (Equação 4) ocorreu simultaneamente à de reforma a seco (Equação 7), no qual o CO reage formando carbono e CO<sub>2</sub>.

## 5.7 Difractometria de raios X (DRX) após reação

Afim de verificar a influência da calcinação da alumina na estrutura cristalina do material após a reação, foi realizada análise de DRX nos catalisadores Ni-Al 350 e Ni-Al 800, após a reação. Os resultados estão apresentados na Figura 27.

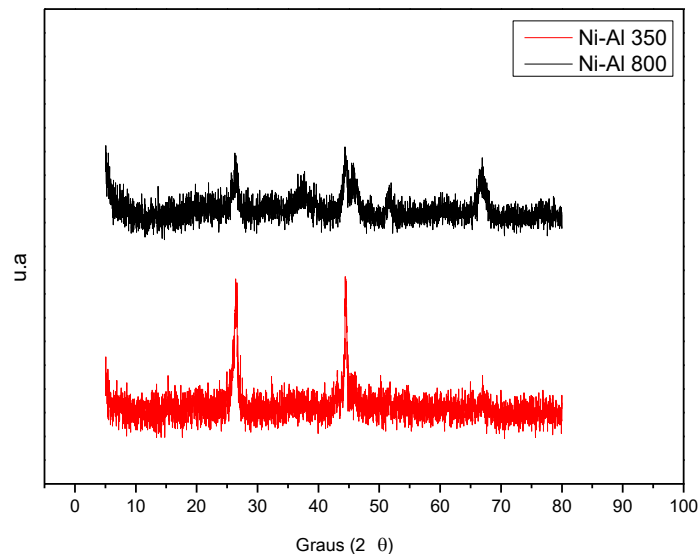


Figura 28. Difratogramas dos catalisadores Ni-Al 350 e Ni-Al 800, após testes catalíticos.

Foi possível observar a presença de dois picos novos, em 26° e 44°, quando comparada aos difratogramas dos suportes e catalisadores antes da reação.

O primeiro pico em 26° corresponde a sílica presente na amostra, devido a mistura feita com este material antes das reações (LAWTON *et al.*, 1992, BARBOSA *et al.*, 2012). O segundo pico, em 44°, também foi encontrado por Carreño *et al.*, 2002 e Tanabe, 2010, em estudos sobre catalisadores suportados, e os mesmos o identificaram como sendo do Ni metálico. A presença desse pico indica que as partículas metálicas estão sofrendo sinterização, o que pode levar a desativação do catalisador, e como observado o catalisador Ni-Al 350, apresenta maior quantidade dessa fase (SCHMAL, 2011).

## 6. CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com aluminas calcinadas em diferentes temperaturas (350, 500, 650 e 800°C) se mostrou eficiente, possibilitando um aumento significativo na atividade do catalisador e melhoria em suas propriedades em relação aos resultados obtidos durante os testes iniciais.

Foi observado que a variação de temperatura de calcinação do suporte influencia de forma mais expressiva na acidez, pois percebeu-se que esta, aumenta com a ampliação da temperatura de calcinação, porém em 800°C é reduzida consideravelmente.

Percebeu-se que a área específica é reduzida com o aumento da temperatura de calcinação, em contrapartida o volume de poros aumenta. Não foi possível observar grande influência sobre a cristalinidade dos catalisadores.

Os catalisadores Ni-Al 350 e Ni/Mg-Al S/C apresentaram maior conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, assim como altos teores de H<sub>2</sub> e CO, porém o único catalisador que apresentou razão H<sub>2</sub>/CO igual a 1 foi o Ni-Al 500, indicando que reações paralelas ocorreram simultaneamente à de reforma a seco nos demais catalisadores, fator indesejável no processo.

Por fim, foi possível alcançar altas taxas de conversão e fração molar de H<sub>2</sub>/CO, valores iguais ou superiores aos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básico, e nesse aspecto os catalisadores com maior acidez apresentaram melhor desempenho, em especial o catalisador Ni-Al 500 que se mostrou mais efetivo, desta forma é possível afirmar que a atividade dos catalisadores foi afetada pela temperatura de calcinação do suporte.

O gás de síntese resultante da reação de reforma a seco se mostra promissor para a produção de uma variedade de produtos, como combustíveis sintéticos, metanol, H<sub>2</sub> de elevada pureza, amônia, etc. Além disso, possibilita a utilização de diversas matérias-primas, incluindo o biogás parcialmente tratado, gás este simulado no presente estudo, tornando-o uma fonte de energia alternativa, agregando valor e dando a ele um destino mais nobre.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHIFAR, M.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A. Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst synthesized using ultra sound energy. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1845–1851, 2014.

Aghamohammadi, S., Haghighi, M., Maleki, M., Rahemi, N. Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion, **Molecular Catalysis**, v. 431, p. 39–48, 2017.

ANDERSSON, R.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Higher alcohols from syngas using a K/Ni/MoS<sub>2</sub> catalyst: Trace sulfur in the product and effect of H<sub>2</sub>S-containing feed. **Fuel**, v. 115, p. 544–550, 2014.

AL-FATESH, A. Suppression of carbon formation in CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by addition of Sr into bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, v. 27, n. 1, p. 101–107, 2015.

ALMEIDA, J. C. **Catalisadores Ni/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/BaO-SiO<sub>2</sub> para Reforma do metano com CO<sub>2</sub>**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst in dry reforming of methane. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 633–638, 2014.

ALVES, H. J.; JUNIOR, C. B.; NICKLEVICZ, R. R.; ARAÚJO, C. H. C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215–5225, 2013.

ANDERSSON, R. Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS<sub>2</sub>-based catalysts. **School of Chemical Science and Engineering**, Department of Chemical Engineering and Technology. Sweden, 2015.

AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 198–207, 2015.

BACH, V. R. **Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à Reforma a seco do metano**, 121 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2016.

BALTES, C.; VUKOJEVIC, S.; SCHUTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334–344, 2008.

BARBOSA, A. S.; DOS SANTOS, E. R. F.; LEITE, R. C. N.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo da influência da fonte de sílica na síntese do precursor zeolítico MCM-22. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, p. 180–184, 2012.

BARTOLI, A.; CAVICCHIOLI, D.; KREMMYDAS, D.; ROZAKIS, S.; OLPER, A. The impact of different energy policy options on feedstock price and land demand for maize silage: The case of biogas in Lombardy. **Energy Policy**, v. 96, p.351-363, 2016.

BERKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A. Biogas reforming for syngas production overnickel supported on ceria-alumina catalysts. **CatalToday**, v.195. p. 93-100, 2012.

BERROCAL, G. J. P. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de Níquel suportado em Óxido de Zircônio e Alumínio**, Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

B. Bhushan, ed., **Springer Handbook of Nanotechnology**. Springer, 2 ed., 2007.

BOBADILLA, L. F.; PENKOVA, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Influence of the acid e base properties over NiSn/MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5704–5712, 2014.

BYCHKOV, V. Y., TYULENIN, Y. P., FIRSOVA, A. A., SHAFRANOVSKY, E. A., GORENBERG, A. Y., KORCHAK, V. N. Carbonization of nickel catalysts and its effect on methane dry reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 71-79, 2013.

CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v.48, p. 163-171, 2002.

CASTRO, R.H.R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. São Paulo, 92 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHACARTEGUI, R.; SÁNCHEZ, D.; ESCALONA, J. M. M. DE; MUÑOZ, A.; SÁNCHEZ, T. Gas and steam combined cycles for low calorific syngas fuels utilisation. **Applied Energy**, v. 101, p. 81–92, 2013.

CHARISIOU, N. D.; SIAKAVELAS, G.; PAPAGERIDIS, K. N.; BAKLAVARIDIS, A.; TZOUNIS, L.; AVRAAM, D. G.; GOULA, M. A. Syngas production via the biogas dry reforming reaction over nickel supported on modified with CeO<sub>2</sub> and/or La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumina catalysts. **Journal Of Natural Gas Science And Engineering**, v. 31, p.164-183, 2016.



CHO, K. M.; PARK, S.; SEO, J. G.; YOUN, M. H.; NAM, I.; BAECK, S.; CHUNG, J. S.; JUN, K.; SONG, I. K. Effect of calcination temperature of alumina supports on the wax hydrocracking performance of Pd-loaded mesoporous alumina xerogel catalysts for the production of middle distillate. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 307–14, 2009.

CHU, Z.; CHEN, H.; YU, Y.; WANG, Q.; FANG, D. Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from syngas. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 366, p.48-53, 2013.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**, 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

DANTAS, S. C.; RESENDE K. A.; ÁVILA-NETO C. N.; NORONHA F. B.; BUENO J. M. C.; HORI C. E. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on supported nickel catalysts: An experimental and modeling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 407-413, 2012.

DANTAS, S. C.; RESENDE, K. A.; ROSSI, R. L.; ASSIS, A. J.; HORI, C. E. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on supported nickel catalysts: An experimental and modeling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 407 - 413, 2012.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, 48 p. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

DI GIULIANO, A.; GIRR, J.; MASSACESI, R.; GALLUCCI, K.; COURSON, C. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p.13661-13680, 2017.

DIEUZEIDE, M. L., Laborde, M., Amadeo, N., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 157-166, 2016.

DJINOVIC, P.; BATISTA, J.; PINTAR, A. Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO<sub>2</sub> using a novel and thermally stable Rh–CeO<sub>2</sub> catalyst. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p.2699-2707, 2012.

FAKEEHA, A. H.; KHAN, U. W.; AL-FATESH, A. S.; ABASAEED, A. E. Stabilities of zeolite-supported Ni catalysts for dry reforming of methane. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 34, n. 4, p.764-768, 2013.

FORNERO, E. L.; BONIVARDI, A. L.; BALTANÁS, M. A. Isotopic study of the rates of hydrogen provision vs. methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over Cu–Ga–Zr catalysts. **Journal Of Catalysis**, v. 330, p.302-310, 2015.

FIGUEIREDO, R. T.; MART, A.; L, M. Spectroscopic Evidence of Cu – Al Interactions in Cu – Zn – Al Mixed Oxide Catalysts Used in CO Hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 146–152, 1998.

**Hytron - Tecnologia em Hidrogênio**. Disponível em: <https://www.hytron.com.br/>.

GREENHALGH, B.; FEE, M.; DOBRI, A.; MOIR, J.; BURICH, R.; CHARLAND, J.-P.; STANCIULESCU, M. DeNO<sub>x</sub> activity–TPD correlations of NH<sub>3</sub>-SCR catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 333, p. 121-127, 2010.

GUTIERREZ, E. C.; XIA, A.; MURPHY, J. D. Can slurry biogas systems be cost effective without subsidy in Mexico? **Renewable Energy**, v. 95, p.22-30, 2016.

IGP ENERGY. **Aplicações do metanol no cenário mundial**. 2016. Disponível em: <<https://igpenergy.com/methanol-overview>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

IVANOVA, A. S. Aluminum oxide and system based on it: properties and applications. **Kinet. Catal.**, v. 53, p. 425-439, 2012.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p.142-154, 2015.

JAMPA, S.; JAMIESON, A.M.; CHAISUWAN, T.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; WONGKASEMJIT, S. Achievement of hydrogen production from autothermal steam reforming of methanol over Cu-loaded mesoporous CeO<sub>2</sub> and Cu-loaded mesoporous CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 22, p.15073-15084, 2017.

JANG, W.; JUNG, Y.; SHIM, J.; ROH, H.; YOON W. L. Preparation of a Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with high activity and resistance to potassium poisoning during direct internal reforming of methane in molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 378, p. 597-602, 2018.

JEONG, H., KIM, K. I., KIM, D., SONG, I. K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 43-48, 2006.

KATHIRASER, Y.; OEMAR, U.; SAW, E.T.; LI, Z.; KAWI, S. Kinetic and mechanistic aspects for CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p.62-78, 2015.

KECHAGIOPOULOS, P. N.; ANGELI, S. D.; LEMONIDOU, A. A. Low temperature steam reforming of methane: A combined isotopic and microkinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p.238-253, 2017.

KIM, J. H.; SUH, D. J.; PARK, T. J., KIM, K. L. Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni–alumina aerogel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 197, n. 2, p.191-200, 2000.

KRAUSE, G. G. **Avaliação da Tecnologia de Sistemas Integrados Gaseificação – Ciclo Combinado para geração termelétrica no Brasil**. Dissertação de mestrado. PPE/ COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro, 1990.

KUMAR, S.; KUMAR, B.; KUMAR, S.; JILANI, S. Comparative modeling study of catalytic membrane reactor configurations for syngas production by CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Journal Of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 20, p.336-346, 2017.

LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C. D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 3788-3798, 1996.

LEONZIO, G. Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: simulation and environmental impact. **Journal Of Cleaner Production**, v. 131, p.364-375, 2016.

LI, L.; HOWARD, C.; KING, D. L. Regeneration of Sulfur Deactivated Ni-Based Biomass Syngas Cleaning Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 99354, n. 5, p. 10144–10148, 2010.

LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 137-145, 2013.

LIMA, A. A. G.; NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Composition effects on the activity of Cu ± ZnO ± Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, p. 31–43, 1998.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMINI, V. **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies**. American Institute of Chemical Engineers, 2009.

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6518–6530, 2003.

LIU, Y.; LIU, C.; LI, C.; HUANG, W. CO hydrogenation to higher alcohols over Cu/Zn/Al catalysts without alkalis or Fischer–Tropsch elements: The effect of triethanolamine content. **Catalysis Communications**, v. 76, p.29-32, 2016.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, v. 38, 2014

LUISETTO, I.; SARNO, C.; DE FELICIS, D.; BASOLI, F.; BATTOCCHIO, C.; TUTI, S.; LICOCCIA, S.; DI BARTOLOMEO, E. Ni supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p.130-140, 2017.

LUISETTO, I.; TUTI, S.; BATTOCCHIO, C.; LO MASTRO, S.; SODO, A. Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO<sub>3</sub> content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p.12-22, 2015.

LUNEAU, M.; GIANOTTI, E.; MEUNIER, F.C.; MIRODATOS, C.; PUZENAT, E.; SCHUURMAN, Y.; GUILHAUME, N. Deactivation mechanism of Ni supported on Mg-Al spinel during autothermal reforming of model biogas. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p.289-299, 2017.

LUNKENBEIN, T.; GIRGSDIES, F.; KANDEMIR, T.; THOMAS, N.; BEHRENS, M.; SCHLÖGL, R.; FREI, E. Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 41, p.12708-12712, 2016.

MA, Y.; GE, Q.; LI, W.; XU, H. Study on the sulfur tolerance of catalysts for syngas to methanol. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 1, p.6-10, 2008.

MACIVER, D. S.; TOBIN, H. H.; BARTH, R. T. **Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina**. *Journal Catalysis*, v. 2, p. 485-97, 1963.

Mahboob, S.; Haghghi, M.; Rahmani, F. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH<sub>4</sub>. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 38, p. 38-49, 2017.

MAHONEY, EG.; PUSEL, JM.; STAGG-WILLIAMS, SM.; FARAJI, S. Os efeitos da adição de Pt aos catalisadores de Ni suportados em seco (CO<sub>2</sub>) reformando o metano para o gás de síntese. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 6, p. 40-44, 2014.

MARCOS, F. C. F. **Estudo de catalisadores metálicos suportados em argilas naturais pilarizadas para a produção de metanol e dimetil éter a partir das reações de hidrogenação do CO e CO<sub>2</sub>**. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

MARTIN, O.; MARTÍN, A. J.; MONDELLI, C.; MITCHELL, S.; SEGAWA, T. F.; HAUERT, R.; DROUILLY, C.; CURULLA-FERRÉ, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub>Hydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 21, p.6261-6265, 2016.

MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBÃO, R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, n. 1-2, p.139-149, 2004.

MEHDI, S.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F. Sol-gel synthesis of Ni e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst used in hydrogen production via reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> greenhouse gases. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 9–21, 2015.

MENDES, A. C. L. **Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP – NH<sub>3</sub>) em catalisadores de níquel**, 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MESHKINI, F.; TAGHIZADEH, M.; BAHMANI, M. Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. **Fuel**, v. 89, n. 1, p.170-175, 2010.

MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MONTEIRO, M. A. F. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparadas pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini**. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2014.

MUJEEBU, M. A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review. **Applied Energy**, v. 173, p.210-224, 2016.

NISHIDA, K.; ATAKE, I.; LI, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water–gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 337, n. 1, p. 48–57, 2008.

OCHOA, A.; BARBARIAS, I.; ARTETXE, M.; GAYUBO, A. G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.; CASTAÑO, P. Deactivation dynamics of a Ni supported catalyst during the steam reforming of volatiles from waste polyethylene pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p.554-565, 2017.

OLIVEIRA, E. S. **GASEIFICAÇÃO DA MACAÚBA**, 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, ITAPETINGA, 2008.

OMATA, K.; KOBAYASHI, S.; Horiguchi, J.; KOBAYASHI, Y.; YAMAZAKI, Y.; YAMADA, M. Kinetic model of K-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative reforming of methane determined by genetic algorithm. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 170-177, 2012.

OSORIO-VARGAS, P.; FLORES-GONZÁLEZ, N. A.; NAVARRO, R. M. Improved stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by effect of promoters (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) for ethanol steam-reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 259, p. 27–38, 2015.

OYAMA, S. T.; HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; LEE, D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. **Int J Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10444–10459, 2012.

PENG, W.; GE, S.-B.; EBADI, A. G.; HISORIEV, H.; ESFAHANI, M. J. Syngas production by catalytic co-gasification of coal-biomass blends in a circulating fluidized bed gasifier. **Journal Of Cleaner Production**, p.327-345, 2017.

PENKOVA, A.; BOBADILLA, L.; IVANOVA, S. Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The role of MgO addition. **Applied Catalysis A, General**, v. 392, n. 1-2, p. 184–191, 2011.

PERNICONE, N., TRAINA F. Catalyst Activation by Reduction. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 3, p. 321-351, 1979.

PIREZ, C.; FANG, W.; CAPRON, M.; PAUL, S.; JOBIC, H.; DUMEIGNIL, F.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p.78-86, 2016.

POMPEO, F., NICHIO, N.N., SOUZA, M.M.V.M., DEBORAH V. C.; FERRETTI, O.A.; SCHMAL, M. Study of Ni and Pt catalysts supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 175-183, 2007.

PRIEBE, G. P. S.; KIPPER, E.; GUSMÃO, A. L.; MARCILIO, N. R.; GUTTERRES, M. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal Of Cleaner Production**, v. 129, p.410-416, 2016.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; AKBAR, A.; ALLAHYARI, S. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 50–59, 2014.

RATHOD, V.; BHALE, P. V. Experimental Investigation on Biogas Reforming for Syngas Production over an Alumina based Nickel Catalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p.236-245, 2014.

RAY, K.; SENGUPTA, S.; DEO, G. Reforming and cracking of CH<sub>4</sub> over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni, Ni-Fe and Ni-Co catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p.195-203, 2017.

RIBEIRO, C., SCHEUFELE, F. B., QUINONES, F. R. E., MÓDENES, A. N., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A., BORBA, C. E. Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye,

**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

RICHARDSON, J. T., TWIGG, M. V. Reduction of impregnated NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Association of Al<sup>3+</sup> ions with NiO. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, p. 57-64, 1998.

ROS, S.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M.; CALSAVARA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts. **Materials Characterization**, v. 80, p. 50-61, 2013.

ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da Influência dos Íons Mg<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup> na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass And Bioenergy**, v. 35, n. 5, p.1633-1645, 2011.

SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.

SALKUYEH, Y. K.; II, T. A. A. Combining coal gasification, natural gas reforming and external carbonless heat for efficient production of gasoline and diesel with CO<sub>2</sub> capture and sequestration. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 492–504, 2013.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.

SARAVANAN, K.; HAM, H.; TSUBAKI, N.; BAE, J. W. Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p.494-522, 2017.

SARIOGLAN, A.; DURAK-ÇETIN, Y.; OKUTAN, H.; AKGÜN, F. Decomposition of ammonia: The effect of syngas components on the activity of zeolite H $\beta$  supported iron catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 171, p.440-450, 2017.

SCHAFFNER, R. A. **Efeito da adição de Mg na atividade dos catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/MCM-41 na reforma a seco do metano**, (Trabalho de Conclusão de Curso) Universidade Federal do Paraná, 54 p., 2015.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. SYNERGIA EDITORA. Ed 1, p. 376, 2011.

SCHWENGBER, C. A. **Reforma a seco do Metano para Produção De Hidrogênio utilizando catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Uma alternativa para o Biogás**, 88 p.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2015.

SCHWENGBER, C. A.; DA SILVA, F. A.; SCHAFFNER, R. A.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; FERRACIN, R. J.; BACH, V. R.; ALVES, H. J. Methane dry reforming using Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p.3688-3695, 2016.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v.111, p.103–110, 2006.

SENGUPTA, S.; DEO, G. Modifying alumina with CaO or MgO in supported Ni and Ni-Co catalysts and its effect on dry reforming of CH<sub>4</sub>. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 10, p.67-77, 2015.

SGROI, F.; DI TRAPANI, A. M.; FODERÀ, M.; TESTA, R.; TUDISCA, S. Economic performance of biogas plants using giant reed silage biomass feedstock. **Ecological Engineering**, v. 81, p.481-487, 2015.

SHAMSKAR, F. R.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst in dry reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 7, p.4155-4164, 2017

SHARIFI, M.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F.; KARIMIPOUR, S. Syngas production via dry reforming of CH<sub>4</sub> over Co- and Cu-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol e gel methods. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 993–1004, 2014.

SHEN, W. J.; ICHIHASHI, Y.; ANDO, H.; MATSUMURA, Y.; OKUMURA, M.; HARUTA, M. Effect of reduction temperature on structural properties and CO/CO<sub>2</sub> hydrogenation characteristics of a Pd-CeO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, n. 1-2, p.231-239, 2001.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, H.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, p. 249–253, 2004.

SILVA, F. A. **Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água**, 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SILVA, M. A. M. **Aluminas e misturas alumínicas-cerinas como suporte para catalisadores heterogêneos: preparação e caracterização**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1996.



SILVA, R. B.; BRANDÃO, S.T.; LUCOTTI, A.; TOMMASINI, M.S.; CASTIGLIONI, C.; GROPPI, G.; BERETTA, A. Chemical pathways in the partial oxidation and steam reforming of acetic acid over a Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis Today**, v. 289, p.162-172, 2017.

SILVA, T. F. **Desenvolvimento de catalisadores para reforma e oxidação combinados do metano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. UFSCar, São Carlos-SP, 2009.

SOUSA, F. F.; SOUSA, H. A. S.; OLIVEIRA, A.C.; JUNIOR, M. C. C.; AYALA, A. P.; BARROS, E. D. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behavior of catalysts. **Journal Hydrogen Energy**, v. 37, p. 3201–3212, 2012.

TALKHONCHEH, S. K.; HAGHIGHI, M.; JODEIRI, N.; AGHAMOHAMMADI, S. Hydrogen production over ternary supported Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-clinoptilolite-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst via CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming: Influence of support composition. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 46, p. 699-709, 2017.

TAN, M., WANG, X., WANG, X., ZOU, X., DING, W., LU, X. Influence of calcination temperature on textural and structural properties, reducibility, and catalytic behavior of mesoporous -alumina-supported Ni–Mg oxides by one-pot template-free route. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 151-166, 2015.

THEOFANIDIS, S. A.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3028-3039, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p.1051-1069, 2015.

TSYGANOK, A. I.; INABA, M.; TSUNODA, T.; HAMAKAWA, S.; SUZUKI, K.; HAYAKAWA, T. Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 493-498, 2003.

VICENTE, J.; MONTERO, C.; EREÑA, J.; AZKOITI, M. J.; BILBAO, J.; GAYUBO, A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p.12586–12596, 2014.

WANG, L.; YANG, L.; ZHANG, Y.; DING, W.; CHEN, S.; FANG, W.; YANG, Y. Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p.723-728, 2010.

WANG, F.; XU, L.; ZHANG, J. Tuning the metal-support interaction in catalysts for highly efficient methane dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 511–520, 2016.

WAUGH, K. C. Methanol Synthesis. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 10, p.1153-1166, 2012.

WU, BIN.; ZHANG, X.; SHANG, D.; BAO, D.; ZHANG, S.; ZHENG, T. Energetic-environmental-economic assessment of the biogas system with three utilization pathways: Combined heat and power, biomethane and fuel cell. **Bioresource Technology**, v. 214, p.722-728, 2016.

WURZLER, G. T., RABELO, R. C. N., MATTOS, L. V., FRAGA, M. A., NORONHA, F. B. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 2015.

XIE, Y.; WANG, J.; CAI, X.; HUANG, Z. Pressure history in the explosion of moist syngas/air mixtures. **Fuel**, v. 185, p.18-25, 2016.

XU, Z.; LI, Y, ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R, DUAN, Z. Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210 p. 45–53, 2001.

XUE, Z.; SHEN, Y.; ZHU, S.; LI, P.; ZENG, Y.; XI, Z.; CAI, Y. Autothermal reforming of ethyl acetate for hydrogen production over Ni<sub>3</sub>La<sub>7</sub>O<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Energy Conversion And Management**, v. 146, p.34-42, 2017.

YANG, L., GE, X.; WAN, C.; YU, F.; LI, Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p.1133-1152, 2014.

YANG, X. An experimental investigation on the deactivation and regeneration of a steam reforming catalyst. **Renewable Energy**, v. 112, p.17-24, 2017.

YOHANESS, F.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, S. A. Methane enrichment of syngas (H<sub>2</sub>/CO) in a spark-ignition direct-injection engine: Combustion, performance and emissions comparison with syngas and Compressed Natural Gas. **Energy**, v. 90, p. 2006–2015, 2015.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J. Biogas from anaerobic digestion processes: Research updates. **Renewable Energy**, v. 98, p.108-119, 2016.

ZHANG, R. J.; XIA, G. F.; LI, M. F.; WU, Y.; NIE, H.; LI, D. D. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **Journal Of Fuel Chemistry And Technology**, v. 43, n. 11, p.1359-1365, 2015.