

Reação de metano com dióxido de carbono sobre catalisadores NiO/MgO-Beta

Aline Simoura de Jesus¹, Marcelo da Silva Batista²

¹Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei - Departamento de Engenharia Química, aline.simoura@yahoo.com.br,

²Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei - Departamento de Engenharia Química, marcelobatista@ufsj.edu.br

Resumo – Metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) são gases de efeito estufa que podem ser convertidos em gás de síntese para a produção de produtos químicos oxigenados e de hidrocarbonetos. Neste trabalho foi investigada a reação de CH₄ com CO₂ (reforma seca do metano – RSM) para a produção de gás de síntese usando catalisadores de Ni suportados em zeólita Beta com diferentes teores de dopante MgO (10% em massa de Ni e 0, 5, 10, 20 e 90% em massa de MgO). Os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente, caracterizados por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX) e avaliados na RSM. Os resultados mostraram que os catalisadores apresentaram composições químicas semelhantes aos teores nominais e tamanhos de cristalitos entre 17-22 nm. Os ensaios catalíticos mostraram que a adição de MgO à zeólita Beta aumentou a conversão de metano e de dióxido de carbono, melhorou a estabilidade catalítica e produziu H₂ e CO com razão próxima da unidade. O catalisador NiO/10MgO-Beta (10% m/m de MgO) apresentou altas conversões de CH₄ (95%) e de CO₂ (97%) e a melhor estabilidade catalítica. De forma geral, os catalisadores NiO/MgO-Beta mostraram-se promissores ao uso na RSM.

Palavras-chave: Reforma seca do metano, gás de síntese, gases de efeito estufa, zeólita beta, catalisador.

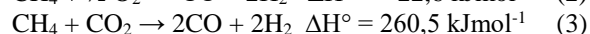
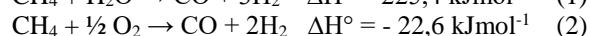
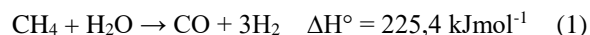
Abstract – Methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) are greenhouse gases that can be converted into synthesis gas for the production of oxygenated chemicals and hydrocarbons. This work investigated the reaction of CH₄ with CO₂ (dry reforming methane - DRM) for production of synthesis gas using Ni catalysts supported on Beta zeolite with different content of dopant MgO (10 wt.% of Ni and 0, 5, 10, 20 and 90 wt.% of MgO). The catalysts were prepared by incipient impregnation, characterized by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffractometry (XRD) and evaluated in DRM. The results showed that the catalysts presented chemical compositions similar to nominal contents and crystallite sizes between 17-22 nm. Catalytic tests showed that the addition of MgO on Beta zeolite increased the conversions of methane and carbon dioxide, improved catalytic stability and produced H₂ and CO with ratio close to unity. The NiO/10MgO-Beta catalyst (10 wt.% MgO) showed high conversions of CH₄ (95%) and CO₂

(97%) and better catalytic stability. In general, NiO/MgO-Beta catalysts were shown to be promising for use in DRM.

Keywords: Dry reforming of methane, syngas, greenhouse gases, beta zeolite, catalyst.

I. INTRODUÇÃO

Durante a última década, houve uma atenção crescente no uso do gás natural - GN como um combustível fóssil alternativo e, conseqüentemente, aumentou-se o interesse nas reações de reforma do metano: reforma a vapor do metano - RVM (Equação 1), oxidação parcial do metano - OPM (Equação 2) e reforma seca do metano - RSM (Equação 3) [1].



As reações de reforma do metano apresentam como produto final o gás de síntese (H₂ + CO), que segundo autores [2] é uma importante alimentação para a indústria petroquímica, como, por exemplo, na síntese do metanol e na síntese de Fischer-Tropsch. Embora o método comercial mais empregado pela indústria de produção de gás de síntese seja a RVM, esse processo produz uma elevada razão H₂/CO para os processos de síntese de metanol e Fischer-Tropsch.

A OPM apresenta alguns benefícios, tais como: alta taxa de conversão e alta seletividade. No entanto, essa reação é exotérmica e de difícil controle devido à formação de pontos quente no reator [2].

A RSM destaca-se por apresentar características como: a remoção de gases de efeito estufa - GEE (CH₄ e CO₂), possibilidade de uso de biogás, um combustível limpo que é tipicamente produzido a partir da degradação anaeróbia da biomassa, e no fato dessa reação apresentar uma baixa razão de produção de gás de síntese (H₂/CO = 1), que é adequada para a síntese de produtos químicos oxigenados e de hidrocarbonetos na síntese de Fischer-Tropsch [3,4,5].

No entanto, a maior desvantagem no uso da RSM está na formação de coque e, conseqüente, na desativação do catalisador devido à elevada carga de carbono na alimentação do reator [6,7].

JESUS, A.S.; BATISTA, M.S.

Reação de metano com dióxido de carbono sobre catalisadores NiO/MgO-Beta

©Revista Ciência e Tecnologia, Campinas, v. 20, n. 36, p. 87-92, jan./jun. 2017 - ISSN: 2236-6733

Embora se saiba que na RSM os catalisadores de metais nobres apresentam bom desempenho catalítico em termos da atividade, seletividade e resistência à deposição de carbono [6,8,9], catalisadores à base de Ni têm sido preferidos como uma boa substituição aos metais nobres, devido ao seu comparável desempenho catalítico, baixo custo e ampla disponibilidade [6,9,10]. No entanto, sabe-se que os catalisadores à base de Ni apresentam elevada tendência à deposição de carbono [6,8,11].

Sabe-se que a desativação de catalisadores à base de metais de transição ocorre via deposição de coque e pode ser atenuada com a adição de suportes baseados em metais alcalinos, em destaque o MgO, ou com desenvolvimento de catalisadores de Ni altamente dispersos [7,12]. Os suportes básicos utilizados na reforma seca do metano promovem a gaseificação das espécies de carbono, resultando na supressão da deposição de carbono e evitando a sinterização [13,14].

O suporte do catalisador desempenha um papel chave no aumento da atividade catalítica, pois deve apresentar propriedades como: alta estabilidade térmica, alta área superficial e capacidade de manter a dispersão do níquel durante a reação. Para RSM, o suporte γ -alumina é o mais usado devido à sua estabilidade térmica e alta área específica [15]. No entanto, as zeólitas oferecem áreas específicas mais elevadas, estrutura microporosa e afinidade com o CO₂ [16,17]. Em 2013, H. Fakeeha *et al.* [17] estudaram três catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/HZSM-5 e Ni/Y na RSM. Segundo os autores, o catalisador Ni/H-ZSM-5 mostrou maior estabilidade e melhor resistência ao coque em baixa temperatura. A ordem de estabilidade dos catalisadores mencionados foi: Ni/H-ZSM-5 > Ni/ γ -Al₂O₃ > Ni/Y.

Na reforma seca do metano sabe-se que as zeólitas melhoram significativamente tanto a atividade quanto a seletividade catalítica devido às suas propriedades, tais como: estrutura microporosa, área superficial elevada e elevada afinidade na absorção do CO₂ [18].

Pinheiro *et al.* [19] avaliou catalisadores de Ni, Pt e Ni-Pt suportados em zeólita do tipo Y, zeólita Beta e em Al₂O₃. Esses autores relataram que os catalisadores suportados na zeólita Beta apresentaram elevada estabilidade e melhor atividade catalítica, quando comparado com o suporte zeolítico do tipo Y. Entre os metais ativos foi relatado que a presença de Pt sobre a zeólita beta conduziu à elevada atividade catalítica e melhor estabilidade em comparação com as atividades dos catalisadores Ni-Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Ni-Pt/ZSM-5.

Embora a literatura tenha destacado alguns efeitos positivos do MgO quando adicionado ao catalisador Ni/Al₂O₃ [20], o mesmo estudo para o catalisador NiO/zeólita-Beta modificado com MgO ainda não foi realizado e as informações são incipientes sobre o uso da zeólita Beta na RSM. Esse trabalho foi realizado com o intuito de investigar o efeito da adição de MgO sobre catalisadores NiO/Beta na atividade e seletividade a hidrogênio e monóxido de carbono na reação de RSM. A estrutura e outras propriedades físico-químicas dos

catalisadores NiO/MgO-Beta também foram investigadas pelas análises de fluorescência de raios X e difratometria de raios X.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Preparo dos Catalisadores

A zeólita comercial NH₄-Beta (Beta Products Standard da Tricat, SiO₂/Al₂O₃ razão molar de 24,5) foi calcinada a 650 °C por 2 h para remover qualquer composto volátil e, então, usada no preparo dos suportes. Os suportes de MgO-Beta foram preparados com diferentes teores de MgO (0, 5, 10 e 20 % em massa), via método de impregnação incipiente, usando o precursor Mg(NO₃)₂·6H₂O. Os suportes foram secados a 110 °C por 8 h, seguidos de calcinação a 650 °C por 1 h, com rampa de 10 °C/min. O suporte de MgO mássico foi obtido por calcinação de nitrato de magnésio. Em todos os suportes foram adicionados 10% em massa de níquel, via impregnação incipiente, usando Ni(NO₃)₂·6H₂O. Após a impregnação, os catalisadores foram secados a 110 °C por 8 h, seguido de calcinação a 800 °C por 2 h. Os catalisadores foram identificados como NiO/MgO, NiO/5MgO-Beta, NiO/10MgO-Beta, NiO/20MgO-Beta e NiO/Beta.

B. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX). A técnica de FRX permite a análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes no catalisador. A análise de FRX foi realizada em um equipamento Shimadzu EDX 720/800HS usando 200 mg de catalisador e fluxo de 200 mL/min de He. As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm). A velocidade do goniômetro foi de 2° (2 θ)/min e o ângulo variando de 10 a 80° (2 θ). As fases cristalinas foram determinadas através da correlação com os padrões de difração do banco de dados do JCPDS. A partir dos dados obtidos, calculou-se o tamanho médio dos cristais usando a equação de Scherrer (Equação 4).

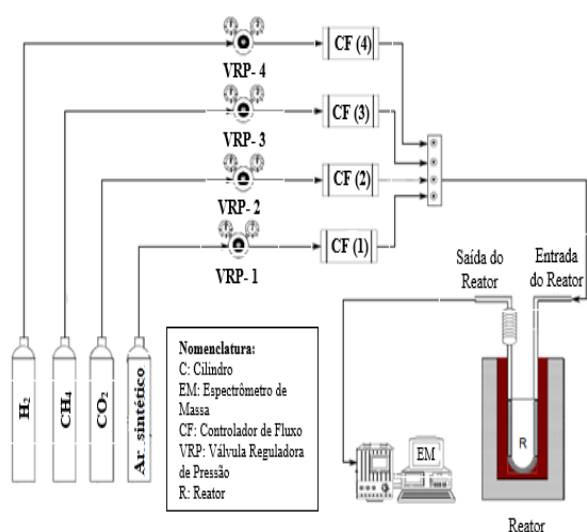
$$D = \frac{(K \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (4)$$

O tamanho do cristal foi obtido pela largura do pico mais intenso à meia altura (β), usando comprimento de onda 0,1542 nm (λ), e a dispersão esférica representada por 0,9 (K) [21].

C. Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa a 800 °C e com pressão próxima à atmosférica, no aparato experimental representado na Figura 1.

Figura 1 – Representação do aparato experimental utilizado nos testes catalíticos.



Fonte: Autores.

A reação de reforma do CH₄ com CO₂ foi realizada em um reator tubular de quartzo em formato de “U” com diâmetro interno de 10 mm e leito fixo (lã de quartzo), contendo 50 mg de catalisador. O reator foi colocado num forno elétrico equipado com controle PID de temperatura. Antes da reação, o catalisador foi ativado por redução “in situ” com fluxo de H₂ (30 mL/min), da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se nesta temperatura por 1 h. Os testes catalíticos foram realizados sob fluxo de CH₄ e CO₂, em mistura estequiométrica de CH₄ (25 mL/min) e CO₂ (25 mL/min). Os fluxos da mistura gasosa foram ajustados por controladores eletrônicos (Brooks Instrument 0254). A composição do gás na saída do reator foi analisada em um espectrômetro de massa (Pfeiffer Vacuum, modelo Thermo-Star GSD 320T). Neste trabalho, as conversões de metano e dióxido de carbono foram calculadas de acordo com as equações 5 e 6.

$$X_{CH_4}(\%) = \left(\frac{F_{CH_4, \text{entra}} - F_{CH_4, \text{sai}}}{F_{CH_4, \text{entra}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Tabela 1 – Composição química dos catalisadores obtida por FRX.

Catalisadores	Composição Nominal (%)			Composição Experimental (%)		
	NiO	MgO	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	NiO	MgO	SiO ₂ +Al ₂ O ₃
NiO/MgO	10	90	-	9,6	90,3	-
NiO/Beta	10	-	90	11,8	-	88,2
NiO/5MgO-Beta	10	5	85	11,3	5,9	82,8
NiO/10MgO-Beta	10	10	80	11,1	12,2	76,7
NiO/20MgO-Beta	10	20	70	12,4	20,6	67,0

Na Tabela 2 observa-se que para os catalisadores contendo zeólita Beta, os tamanhos dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer estão entre 17-22 nm. Nota-se que o catalisador NiO/Beta apresentou o menor cristalito devido à elevada área superficial da

$$X_{CO_2}(\%) = \left(\frac{F_{CO_2, \text{entra}} - F_{CO_2, \text{sai}}}{F_{CO_2, \text{entra}}} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde X é a conversão dos reagentes, F_{entra} (CH₄ e CO₂) são os fluxos molares de alimentação do reator e F_{sai} (CH₄ e CO₂) são os fluxos molares no efluente do reator.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Caracterização dos Catalisadores

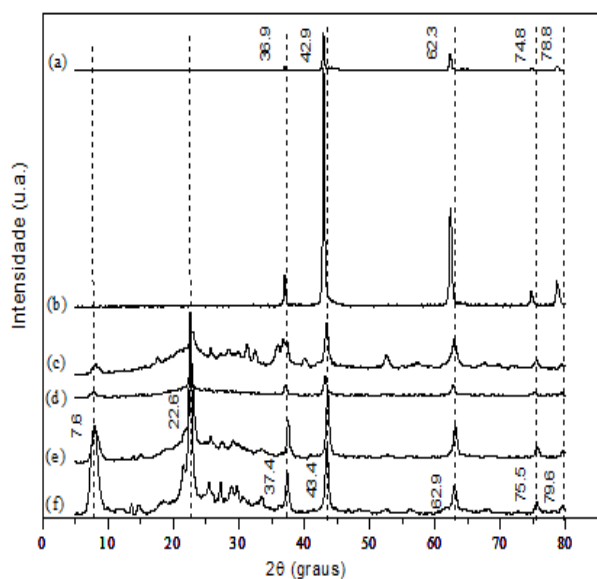
Na Tabela 1 são mostradas as composições químicas nominais e experimentais dos catalisadores, obtidas por fluorescência de raios X. Note que os teores de níquel e MgO da maioria dos catalisadores são muito semelhantes aos seus teores nominais (10% em massa de Ni e 0, 5, 10, 20 e 90% em massa de MgO). A sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃) estão presentes na composição química da zeólita Beta e a soma desses compostos corresponde aproximadamente ao teor de zeólita no catalisador.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de difratometria de raios X de MgO (a), NiO/MgO (b), NiO/20MgO-Beta (c), NiO/10MgO-Beta (d), NiO/5MgO-Beta (e) e NiO/Beta. Em geral, os resultados de DRX mostram que as amostras preparadas apresentaram picos da zeólita Beta, NiO e MgO. Para os catalisadores NiO/20MgO-Beta, NiO/10MgO-Beta, NiO/5MgO-Beta e NiO/Beta pode-se observar a presença de picos característicos da zeólita beta em 2θ = 7,9° e 2θ = 22,6° (JCPDS PDF 48-0074). Nota-se o deslocamento dos picos do NiO para menores ângulos de Bragg com o aumento do teor de MgO na zeólita beta. A intensidade dos picos de MgO (2θ = 36,9°, 42,9°, 62,3°, 74,8° e 78,8°, JCPDS PDF 01-1235) são muito menores e desprezíveis quando comparados com os picos de NiO (2θ = 37,4°, 43,4°, 62,9°, 75,5° e 79,6°, JCPDS PDF 04-0835). O maior pico do NiO está em 2θ = 43,4° e, esse resultado está de acordo com a literatura [15,22].

zeólita beta (cerca de 600 m²/g), o que aumenta a dispersão metálica e, conseqüentemente, leva a formação de cristalitos menores [23]. Por outro lado, o catalisador NiO/MgO apresentou cristalitos de NiO de maior tamanho devido à aglomeração dos cristais,

ocasionado pela menor área superficial do óxido de magnésio em comparação com o suporte Beta [23].

Figura 2 – Resultados de DRX dos catalisadores (a) MgO, (b) NiO/MgO, (c) NiO/20MgO-Beta, (d) NiO/10MgO-Beta, (e) NiO/5MgO-Beta e (f) NiO/Beta.



Fonte: Autores.

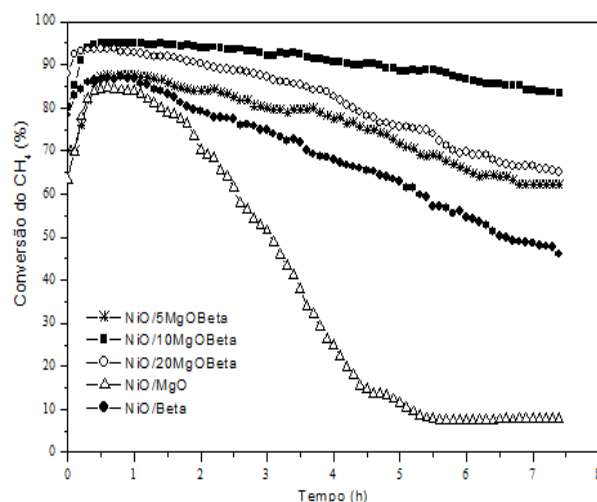
Tabela 2 – Tamanho médio dos cristallitos dos catalisadores baseados nos dados de DRX e usando a equação de Scherrer.

Amostra	Diâmetro médio das Partículas (nm)
NiO/MgO	30,11
NiO/Beta	16,91
NiO/5MgO-Beta	21,96
NiO/10MgO-Beta	20,51
NiO/20MgO-Beta	17,69

As Figura 3 e 4 mostram o efeito do aumento do teor de MgO (0, 5, 10 e 20% m/m) nas conversões do CH₄ e CO₂, respectivamente, para os catalisadores NiO/Beta, NiO/5MgO-Beta, NiO/10MgO-Beta e NiO/20MgO-Beta, na reação de reforma seca do metano (RSM). De forma geral, observa-se um aumento na atividade catalítica no início da reação para todos os catalisadores. Essa ativação dos catalisadores durante o início da RSM pode ser atribuída à formação de H₂ “in situ”, que pode completar o processo de redução do Ni²⁺ a Ni⁰, aumentando a atividade durante a reação [23,24]. No entanto, os valores obtidos para a conversão não excedem os dados do equilíbrio termodinâmico (95% para CH₄ e 97% para CO₂) relatados na literatura [25], verificando a autenticidade dos dados medidos. Por outro lado, a comparação desses resultados com outros catalisadores na literatura [22,26] mostra um desempenho catalítico similar ou superior das amostras de zeólita Beta contendo óxido de magnésio.

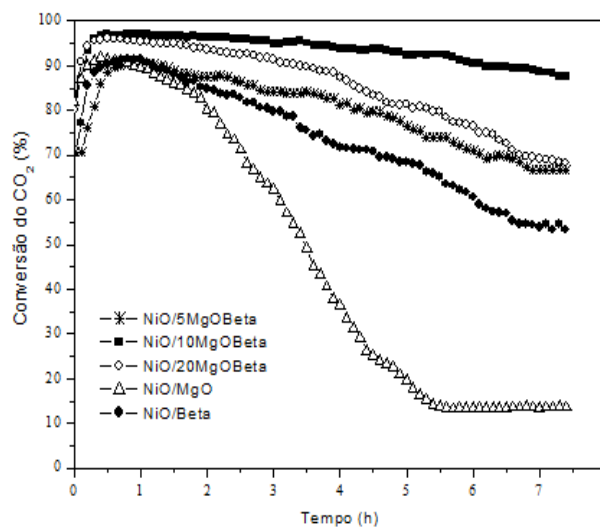
Logo, nota-se que a introdução de MgO aumentou a atividade catalítica, especialmente para o catalisador NiO/10MgO-Beta. Note que para o catalisador NiO/10MgO-Beta as conversões de CH₄ e de CO₂ são significativamente maiores e mais estáveis comparada com os demais catalisadores.

Figura 3 – Conversão de CH₄ a 800 °C sobre os catalisadores NiO/MgO, NiO/20MgO-Beta, NiO/10MgO-Beta, NiO/5MgO-Beta e NiO/Beta (alimentação de CO₂/CH₄ = 1:1).



Fonte: Autores.

Figura 4 – Conversão de CO₂ a 800 °C sobre os catalisadores NiO/MgO, NiO/20MgO-Beta, NiO/10MgO-Beta, NiO/5MgO-Beta e NiO/Beta (alimentação de CO₂/CH₄ = 1:1).



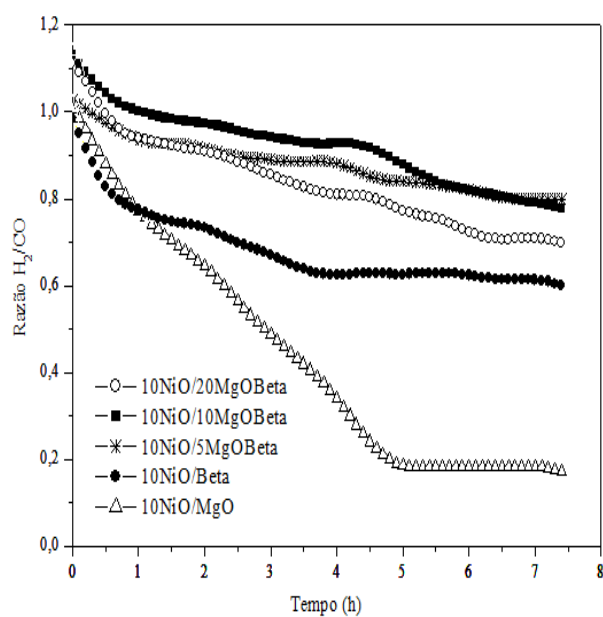
Fonte: Autores.

Ruckenstein *et al.* [27] relataram resultado similar para o catalisador NiO/MgO preparado na razão de NiO/MgO (1:1 em massa) apresentando alta conversão, seletividade e estabilidade na reação da RSM. Entretanto, nota-se que o catalisador NiO/MgO sem a zeólita exibiu alta conversão de CH₄ (84 %) e CO₂ (90 %), mas teve uma redução drástica da atividade catalítica que se estabilizou em valores abaixo de 15 %.

Essa baixa atividade pode ser atribuída à formação de carbono filamentososo que é mais agressivo que o grafítico ou pirolítico produzido nos catalisadores do tipo MgO-Beta [28,29]. Este fato mostra que a introdução do MgO aumentou a atividade e a estabilidade do catalisador. Dessa forma, nota-se o potencial do catalisador NiO/10MgO-Beta na RSM em consequência de uma melhor dispersão do metal ativo e maior área específica que NiO/MgO, obtendo maior atividade quando comparado com os demais catalisadores do tipo MgO-Beta.

Visando utilizar o gás de síntese para obtenção de compostos petroquímicos, a razão H₂/CO é um parâmetro chave e a relação H₂/CO desejada na RSM é próxima da unidade [26,30].

Figura 5 – Razão molar H₂/CO em função do tempo na reação do metano com dióxido de carbono a 800 °C.



Fonte: Autores.

Na Figura 5 são mostrados os últimos resultados dos parâmetros calculados, que correspondem à razão de gás de síntese (H₂/CO) produzida. Nota-se que a adição de MgO sobre os catalisadores Ni/MgO-Beta produz uma razão H₂/CO próxima da unidade. Enquanto que para o catalisador Ni/Beta esse valor está entre 0,7-0,8 e, em contraste, o catalisador NiO/MgO apresentou uma proporção H₂/CO muito inferior, após 1 h de reação. Assim, a adição de MgO apresentou um efeito positivo, melhorando a razão de gás de síntese na RSM.

IV. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que os catalisadores apresentaram composições químicas semelhantes aos teores nominais e, que o método de impregnação incipiente pode ser usado na preparação desses materiais. Nos catalisadores, os cristallitos de níquel sobre o suporte podem apresentar tamanhos entre 17-22 nm. A adição de MgO na zeólita

Beta proporcionou melhora no desempenho catalítico e na estabilidade do catalisador na reação de RSM. Foi observado também o aumento das conversões de metano e dióxido de carbono e, o gás de síntese foi produzido com razão H₂/CO próxima de um, sendo interessante para a fabricação de produtos químicos oxigenados e de hidrocarbonetos na indústria petroquímica.

Entre os catalisadores preparados com diferentes teores de MgO (0, 5, 10 e 20 % m/m) destaca-se o potencial do NiO/10MgO-Beta, contendo 10 % de NiO e 10 % de MgO, devido às suas maiores conversões de CH₄ (95 %) e de CO₂ (97 %), melhor estabilidade catalítica e razão entre hidrogênio e monóxido de carbono próxima de um. De forma geral, os catalisadores NiO/MgO-Beta mostraram-se promissores ao uso na RSM.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Projeto CAPES/BRANETEC (Nº 009/2012) por apoio financeiro a esta pesquisa e ao Nanolab/REDMAT da Universidade Federal de Ouro Preto pelas análises de FRX.

REFERÊNCIAS

- [1] LI, X. *Diversification and localization of energy systems for sustainable development and energy security*, Energy Policy, v. 33, p. 2237-2243, 2005.
- [2] ASENCIOS, Y. J. O; ASSAF, E. M. *Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content*, Fuel Processing Technology, v. 106, p. 247-252, 2013.
- [3] FIDALGO, B; DOMÍNGUEZ, A.; PIS, J.J.; MENÉNDEZ, J.A. *Microwave-assisted dry reforming of methane*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4337-4344, 2008.
- [4] HAGHIGHI, M.; SUN, Z.-Q.; WU, J.-H.; BROMLY, J.; WEE, H.L.; NG, E.; WANG, Y.; ZHANG, D.-K. *On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char*, Proceedings of the Combustion Institute, v. 31, p. 1983-1990, 2007.
- [5] SAJJADI, S.M.; HAGHIGHI, M.; ESLAMI, A. A.; RAHMANI, F. *Hydrogen production via CO₂-reforming of methane over Cu and Co doped Ni/Al₂O₃ nanocatalyst: impregnation versus sol-gel method and effect of process conditions and promoter*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 67, p. 601-617, 2013.
- [6] AY, H.; ÜNER, D. *Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental. v. 179, p. 128-138, 2015.
- [7] USMAN, M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. *Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, p. 710-744, 2015.

- [8] WAANG, S.; LU, G.Q.M. *CO₂ Reforming of Methane on Ni Catalysts: Effects of the Support Phase and Preparation Technique*, Applied Catalysis B Environmental, v. 16, p. 269-277, 1998.
- [9] BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E. *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 6052-6056, 2010.
- [10] OCSACHOQUE, M.; M.; POMPEO, F.; GONZALEZ G. *Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming*, Catalysis Today, v. 172, p. 226-231, 2011.
- [11] KANG, K. M.; KIM, H.-W.; SHIM, I.-W.; KWAK, H.-Y. *Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane*, Fuel Processing Technology, v. 92, p. 1236-1243, 2011.
- [12] FARIAS, F.E.M.; FERNANDES, F.A.N.; SALES, F.G. *Effect of operating conditions on Fischer-Tropsch liquid products produced by unpromoted and potassium-promoted iron catalyst*, Latin American Applied Research, v. 40, p. 161-167, 2010.
- [13] LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. *Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: influence of support*, Applied Catalysis A: General, v. 400, p. 156-165, 2011.
- [14] ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, F.; GÜRKAYNAK, M. *Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 12147-12160, 2010.
- [15] IZQUIERDO, U.; BARRIO, V.L.; BIZKARRA, K.; GUTIERREZ, A.M.; ARRAIBI J.R.; GARTZIA, L.; BAÑUELOS, J.; LOPEZ-ARBELOA, I.; CAMBRA, J.F. *Ni and Rh-Ni catalysts supported on Zeolites L for hydrogen and syngas production by biogas reforming processes*, The Chemical Engineering Journal, v. 238, p. 178-188, 2014.
- [16] FRONTERA, P.; MACARIO, A.; ALOISE, A.; CREA, F.; ANTONUCCI, P.L.; NAGY, J.B. *Catalytic dry-reforming on Ni-zeolite supported catalyst*, Catalysis Today, v. 179, p. 52-60, 2012.
- [17] FAKEEHA, A. H.; KHAN, W. U.; ALFATESH, A. S.; ABASAEED, A. E. *Stabilities of zeolite-supported Ni catalysts for dry reforming of methane*, Chinese Journal of Catalysis, v. 34, p. 764-768, 2013.
- [18] PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. *Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane*, Applied Catalysis A: General, v. 355, p. 156-168, 2009.
- [19] PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. *Structural characterization of highly stable Pt-Ni supported zeolites and its catalytic performance for methane reforming with CO₂*, Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, p. 205-208, 2008.
- [20] MIN, J.-E.; LEE, Y.-J.; PARK, H.-G.; ZHANG, C.; JUN, K.-W. *Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 26, p. 375-383, 2015.
- [21] TAVARES, E. C. G. **Hidrodesoxigenação Catalítica de Fenol usando o Upgrade de Bio-óleo para Produção de Biocombustível**. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal de São João Del-Rei, 2013.
- [22] RAHMANI, F.; HAGHIGHI, M.; VAFAEIAN, Y.; ESTIFAEI, P. *Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method*, Journal of Power Sources, v. 272, p. 816-827, 2014.
- [23] 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.
- [24] NUERNBERG, G.; FAJARDO, H.; MEZALIRA, D. Z.; CASARIN, T.; PROBST, L.; CARRENO, N. *Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance*, Fuel, v. 87, p. 1698-1704, 2008.
- [25] PAKHARE, D.; SPIVEY, J. *A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts*. Chemical Society Reviews, v. 43, p. 7813-7837, 2014.
- [26] MORADI, G.; KHEZELI, F.; HEMMATI, H. *Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 33, p. 657-665, 2016.
- [27] RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. *Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors*, Journal of Catalysis, v. 161, p. 55-61, 1996.
- [28] CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. *Methane steam reforming on supported and non-supported molybdenum carbides*, Chemical Engineering Journal, v. 106, p. 97-103, 2005.
- [29] SEHESTED, J. *Four challenges for nickel steam-reforming catalysts*, Catalysis Today, v. 111, p. 103-110, 2006.
- [30] TANG, M.; XU, L.; FAN, M. *Effect of Ce on 5 wt % Ni/ZSM-5 catalysts in the CO₂ reforming of CH₄ reaction*, International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 15482-15496, 2014.

JESUS, A.S.; BATISTA, M.S.

Reação de metano com dióxido de carbono sobre catalisadores NiO/MgO-Beta

©Revista Ciência e Tecnologia, Campinas, v. 20, n. 36, p. 87-92, jan./jun. 2017 - ISSN: 2236-6733