

Obtenção de gás de síntese por reforma a seco do metano em unidade piloto

Obtaining syngas by dry reforming of methane in a pilot unit

Lígia Gomes Oliveira^{1,2}, Luana Pereira de Souza^{1,2}, Bruna Machado¹, Sérgio Vitor Cavalcanti Trevisan^{1,2}, Lázaro José Gasparrini¹, Helton José Alves^{1,2}

¹ Laboratório de Materiais e Energias Renováveis, LABMATER/UFPR, Universidade Federal do Paraná, Rua Pioneiro, n.2153, bloco IV, Jardim Dallas, CEP: 85.950-000, Palotina, Paraná, Brasil

² Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, Rua Pioneiro, n.2153, bloco IV, Jardim Dallas, CEP: 85.950-000, Palotina, Paraná, Brasil
e-mail: helquimica@gmail.com

RESUMO

A reforma a seco do metano (RS) é um processo catalítico endotérmico que ocorre entre 700 e 900 °C, capaz de converter CH₄ e CO₂ (biogás) em H₂ e CO (gás de síntese). Trabalhos têm sido elaborados visando o desenvolvimento de catalisadores ideais para a RS, buscando resolver os problemas encontrados, como é o caso da desativação do catalisador por formação de coque, que reduz o desempenho da produção do gás de síntese e pode obstruir o leito catalítico. Em trabalhos anteriores do Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR, foi desenvolvido o catalisador 20Ni/Si-MCM-41 que possui bom desempenho na conversão de CH₄ e CO₂ e baixa tendência à formação de coque ($\approx 10 \text{ mgC.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$), tratando-se de um material com carga nominal de Ni de 20% (m/m), suportado em uma peneira molecular a base de sílica mesoporosa (Si-MCM-41) de elevada área específica ($\approx 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Entretanto, somente ensaios em unidades experimentais utilizando o catalisador em pó haviam sido realizados para testar a eficiência do material. Neste trabalho, foi utilizada uma unidade piloto contendo um reator contínuo de leito fixo, com o objetivo de avaliar a atividade do catalisador granulado e sua estabilidade na RS, de forma a subsidiar a construção futura de um reformador em escala industrial. Realizou-se quatro experimentos prévios com variação da composição reacional de 40-70% CH₄:30-60% CO₂, 3 g do catalisador 20Ni/Si-MCM-41 no leito catalítico, temperatura de 800 °C e vazão dos produtos de 36 L.h⁻¹ a 1 atm. Os testes envolvendo variações nas composições de entrada com duração de 4 horas indicaram melhores resultados para a mistura 50% CH₄:50% CO₂. Também foi realizado um ensaio de 17 horas afim de verificar a estabilidade do catalisador, avaliar a formação de coque durante o tempo de reação e o desempenho da unidade piloto.

Palavras-chave: hidrogênio, sílica mesoporosa, Si-MCM-41.

ABSTRACT

Dry reforming of methane (DRM) is an endothermic catalytic process that occurs between 700 and 900 °C, capable of converting CH₄ and CO₂ (biogas) into H₂ and CO (syngas). Works have been undertaken in view of developing ideal catalyst for DRM, endeavoring to resolve the problems encountered, such as the case of catalyst deactivation due to coke formation, which reduces the performance of syngas production and may block the catalyst layer. In previous works by the Laboratory of Renewable and Materials Energies (LABMATER) at the UFPR, the catalyst 20Ni / Si-MCM-41 was developed, which has a good performance in the conversion of CH₄ and CO₂ and a low tendency to coke formation ($\approx 10 \text{ mgC.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$), being a material with a nominal Ni load of 20% (m / m), supported on a molecular sieve based on mesoporous silica (Si-MCM-41) with a high specific surface ($\approx 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). However, only tests in experimental units using the catalyst in the powdered form have been performed to test the efficiency of the material. In this work, a pilot unit containing a continuous fixed bed reactor was used, with the objective of evaluating the activity of the granular catalyst and its stability in DRM, in order to subsidize the future construction of a reformer on an

industrial scale. Four preliminary experiments were performed with a varying reaction composition of 40-70% CH₄: 30-60% CO₂, 3 g of the catalyst 20Ni/Si-MCM-41 in the catalyst layer, temperature of 800 °C and a flow rate of the products of 36 Lh⁻¹ at 1 atm. The tests involving variations in the entry compositions with a duration of 4 hours indicated better results for a mixture 50%CH₄:50%CO₂. Another test of 17 hours was performed, in order to verify the stability of the catalyst and evaluate coke formation during the reaction time and the performance of the pilot unit.

Keywords: hydrogen, mesoporous silica, Si-MCM-41.

1. INTRODUÇÃO

A reforma a seco do metano (CH₄) tem se mostrado uma alternativa para a geração de energia limpa, pois utiliza o CH₄ e CO₂, como matéria prima para obtenção do gás de síntese, que por sua vez é composto por H₂ e CO (Equação 1), podendo ser empregado na produção de diversos compostos em refinarias e/ou no enriquecimento em H₂ por meio de sua purificação. O gás de síntese pode ser obtido a partir de matérias primas ricas em hidrocarbonetos como carvão e gás natural, ou pela rota da biomassa, como é o caso do biogás [4,10], envolvendo principalmente os processos de gaseificação ou de reforma catalítica [5].

O processo de reforma do biogás ocorre sob pressão atmosférica em temperaturas entre 600 e 900 °C, deste modo, a reação requer catalisadores seletivos e resistentes a agentes causadores de desativação e envenenamento, o que exige o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes, estáveis e de baixo custo [4]. A obtenção do H₂ via reforma do biogás, pode ser uma alternativa promissora para geração de energia limpa com elevada eficiência, principalmente, porque o hidrogênio renovável pode ser empregado em células a combustível, produzindo apenas água em sua combustão [2,10].



Um desafio para a reforma a seco do metano reside no desempenho do catalisador, problema que está relacionado à desativação dos catalisadores pelo depósito de coque em sua superfície [14,15].

Diante o exposto, foi desenvolvido por AGUIAR *et al* [3], no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR, Setor Palotina, um catalisador de Ni suportado com sílica mesoporosa do tipo MCM-41 que possui alta resistência e seletividade. O estudo variou a carga nominal de Ni em 10, 20 e 50 % (m/m), para facilitar o entendimento, os catalisadores foram nomeados como Ni/Si-MCM-41. Para os testes reacionais foram adotadas as seguintes condições: granulometria do catalisador abaixo de 210 µm, composição de entrada de 50%CH₄:50%CO₂, velocidade espacial de 30 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹, temperatura de reação de 700 °C. No leito reacional adicionou-se uma mistura homogeneizada de 0,3 g de catalisador e 2,25 g de sílica gel 60 para cromatografia, o tempo de reação foi de 4 horas. Os resultados obtidos de conversão foram de 35% de CH₄ e 50% de CO₂ para 10%Ni/Si-MCM-41, 93% de CH₄ e 95% de CO₂ para 20%Ni/Si-MCM-41 e 75 % de CH₄ e 70% de CO₂ para 50%Ni/Si-MCM-41. Já os resultados de rendimento foram de 10% de H₂ e 20% de CO para 10%Ni/Si-MCM-41, 38% de H₂ e 22,5% de CO para 20%Ni/Si-MCM-41 e 37% de H₂ e 22,5% de CO [3]. Os autores constataram que o catalisador 20%Ni/Si-MCM-41 apresentou o melhor resultado.

Neste sentido, o catalisador 20%Ni/Si-MCM-41 foi selecionado e passou por um processo de adaptação para a reforma a seco em uma nova e maior unidade piloto, utilizando-o de forma granulada com diâmetro entre 355 e 500 µm e 3,0 g de catalisador no leito reacional. Além do aumento na escala de 10 vezes em relação à massa do catalisador usada no reator, foi estudada a variação da composição dos gases de entrada (CH₄ e CO₂), sendo baseada na composição do biogás *in natura*, que consiste essencialmente em teores de CH₄ de 40-70% e de CO₂ de 30-60% [16].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente trabalho foram preparados catalisadores com teor metálico 20% de Ni impregnados ao suporte mesoporoso Si-MCM-41, estudado anteriormente por AGUIAR *et al.*, [3], e posteriormente granulado com tamanhos dos grânulos variando entre 355 - 500 µm.

A granulação dos catalisadores é importante para dar resistência e evitar entupimento do leito. Para a granulação pesou-se 2 g de catalisador em pó e misturou-o a 2% de estearato de magnésio (Mg(C₁₈H₃₅O₂)₂), material ligante, a mistura foi adicionada ao molde da prensa, o molde é feito de aço inox, cilíndrico com 9 mm de diâmetro interno, e na sequência, foi aplicado uma pressão de 159 MPa, obtendo assim pellets com dimensões de 9 mm de diâmetro por 2 mm de altura. Posteriormente os pellets foram calcinados em forno do tipo mufla com a rampa de 20 °C/min até 400 °C, por 30 minutos. Após calcinação, desagregou-se em pistilo

e os grânulos obtidos passou por seleção em peneiras com diâmetro entre 355 e 500 μm .

Após a obtenção dos catalisadores granulados, foram realizados os testes reacionais, experimentos prévios com variação da composição reacional de 40, 50, 60 e 70 % para o CH_4 e 30, 40, 50 e 60 % para o CO_2 , 3 g do catalisador 20Ni/Si-MCM-41, temperatura de 800 $^\circ\text{C}$ e vazão dos produtos de 36 L h^{-1} , sob pressão atmosférica.

Os ensaios reacionais foram realizados em uma unidade piloto (Figura 1b), disponível no LABMATER/UFPR. O esquema da unidade piloto (Figura 1a) está sendo representado da seguinte maneira: os gases (nitrogênio, hidrogênio, metano e dióxido de carbono) utilizados passam por controladores digitais de vazão e chegam no reator através de tubos de aço inox (8) e são conectados a um misturador de gases (12) através de engate rápido (11). Após a mistura, os gases CH_4 e CO_2 (ambos com pureza 99,99 % da White Martins) são aquecidos no forno de pré-aquecimento (13), e em seguida é aquecida no forno reator (21) e posterior segue para o reator tubular de aço inox 316 apresenta diâmetro externo de 1/2" (23) onde ocorre a reação de reação.

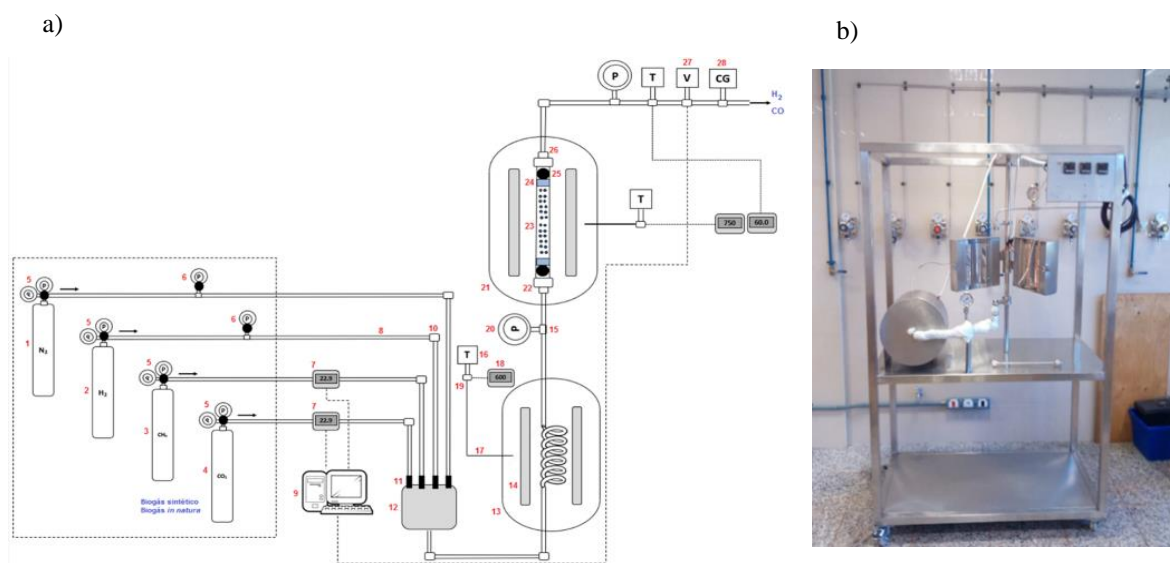


Figura 1: Esquema de unidade piloto para conversão do biogás em gás de síntese (a) e imagem da unidade piloto (b).

No reator, foram adicionados 3 g do catalisador granulado e posteriormente passou-se um fluxo de gás nitrogênio (gás inerte) por 30 minutos com uma vazão de 40 m s^{-1} , para eliminar o oxigênio presente na linha.

Após purgar a linha com N_2 (pureza > 99,999%), iniciou-se o processo de ativação do catalisador, utilizando o H_2 (pureza > 99,999%) para redução do NiO para Ni metálico, mais uma vez foi inserido o fluxo de N_2 para eliminar o gás, e por fim, a reação teve início.

As variações nas proporções de entrada foram nomeadas a seguir.

Tabela 1: Proporções de entrada de gases para cada ensaio reacional

ENSAIO	CH_4 (%)	CO_2 (%)
R1	40	60
R2	50	50
R3	60	40
R4	70	30

Para estes ensaios foram avaliados conversão dos gases de entrada, fração molar, rendimento do H_2/CO e a razão molar para cada condição reacional.

O tempo de reação foi de 4 horas, sendo as amostras coletadas a cada uma hora e analisadas por

cromatografia gasosa. Os resultados do produto gasosos foram utilizados da quarta hora, pois é quando já existe uma estabilidade na reação.

O cromatógrafo utilizado para análise do produto gasoso foi o cromatógrafo à gás Agilent 7890A (colunas HP-PLOT/U e HP Mol. sieve 30 m x 0,530 mm x 20,00 μm , split a 100 mL/min, 3,9 mL/min de Ar na fase móvel, volume de injeção na coluna de 0,01 μL , utilizando detector TCD), os gases de arraste usados no equipamento foram argônio, hidrogênio e ar sintético (pureza > 99,999% da Air Liquide).

2.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados antes e após os ensaios, pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG).

Para análise de MEV foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, da Central de Microscopia Eletrônica da UFPR – Setor Palotina. As amostras, em forma de pó granulado, foram espalhadas sobre o porta amostra de alumínio contendo uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (sputtering).

As análises de DRX, foram realizadas por em um Difratorômetro Bruker, modelo D2-PHASER, utilizando as amostras na forma de pó e as análises realizadas no intervalo de 2θ entre 5° e 70° , com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando-se a 30 kV, 10 mA e varredura contínua de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

As análises de ATG foram realizada com objetivo de determinar a perda de massa dos catalisadores coqueificados. A razão de aquecimento utilizada nos ensaios termogravimétricos foi de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$ até atingir 900° C e ar sintético (pureza > 99,999%) como agente oxidante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios reacionais

O catalisador 20%Ni- Si-MCM-41 foi aplicado na reforma a seco do metano e os resultados de: conversão, rendimento e fração molar estão representados na Figura 2.

Os resultados de conversão (Figura 2a) indicam que para todas as condições de entrada a conversão foi superior a 88% para o CH_4 e 85% para o CO_2 . Isso indica que mesmo com as variações nas composições de entrada dos gases, o catalisador possui boa eficiência no processo de conversão.

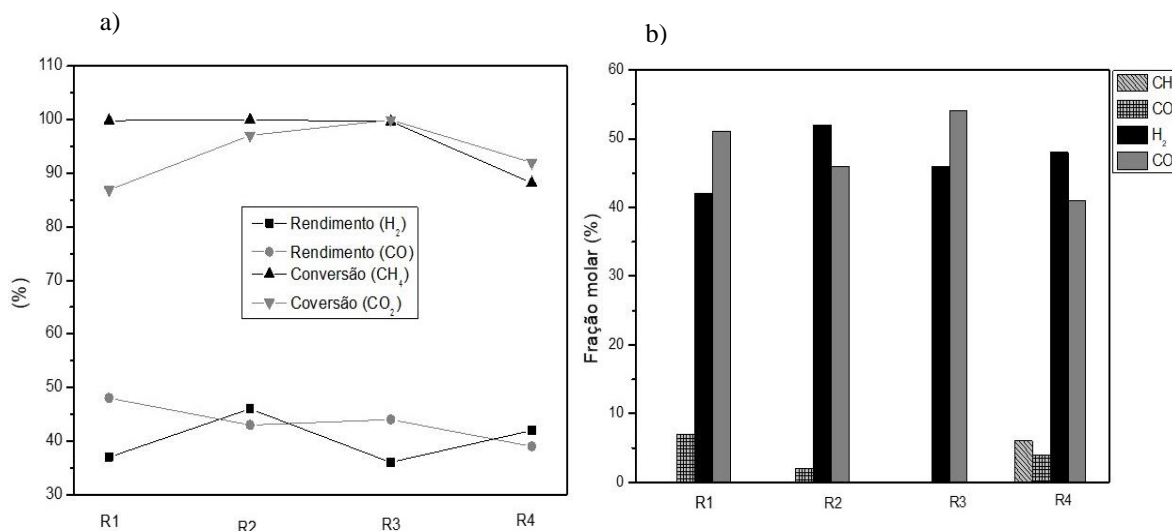


Figura 2: a) Conversão e rendimento e b) Fração molar dos gases obtidos nos testes catalíticos (4 horas) com o catalisador 20%Ni- Si-MCM-41

A fração molar dos gases de saída do reator está sendo representada na Figura 2b, para os quatro ensaios realizados, nota-se que apenas em R2 e R3 houve conversão próxima de 100% de CH_4 e CO_2 , conforme confirmado na Figura 2a, os demais ensaios apontaram presença dos gases de entrada não convertidos, porém com valores abaixo de 6% para o CH_4 e 7% para o CO_2 .

Traçando um comparativo das condições reacionais é possível observar que o melhor resultado está sendo apontado em R2, pois possui conversão satisfatória, o rendimento dos gases (Figura 2a) possuem valores próximos 46% (H_2) e 43% (CO) e fração molar de 52% e 46% para H_2 e CO, respectivamente. Nas demais condições as frações molares se afastam da estequiometria desejada, quando as frações molares do H_2 e CO se diferem significativamente isso pode indicar reações paralelas, como pode ser observado em R1, R3 e R4.

Dentre as reações paralelas que podem ocorrer no processo de reforma a seco do metano estão: deslocamento gás-água (water-gas shift), onde o CO reage com H_2O para formar CO_2 e H_2 , desta forma é possível observar maior fração molar do H_2 frente ao CO e o deslocamento gás-água inversa que ocorre quando o H_2 reage com o CO_2 e forma CO e H_2O [3, 4]. Neste sentido, é possível comprovar os bons resultados da condição reacional R2, pois seguem a estequiometria da reação.

3.2 Reação de estabilidade (17 horas)

Após as reações variando os catalisadores e proporções de entrada dos gases, foi escolhida uma condição reacional para avaliar a estabilidade do catalisador, o teste ocorreu com duração máxima de 17 horas e a condição reacional foi a R1, pois esta obteve o pior resultado como visto anteriormente. Esta escolha se justificou pelo fato de que é de interesse deste trabalho conhecer o desempenho do reator em condições adversas.

Como pode ser observado nas Figuras 3a e b, a reação permaneceu estável, sendo que a conversão dos gases de entrada foi de aproximadamente 100% para CH_4 e 98% para o CO_2 . O rendimento foi de aproximadamente 50% para H_2 e 38% para o CO, sendo favorável para a formação do H_2 . Na Figura 3a observa-se resultados conversão próximos de 100% para o CH_4 , assim como em R1, e 99% para o CO_2 , o que difere de R1 (Figura 3a) que obteve conversão abaixo de 90%.

A Figura 3b aponta os resultados das frações molares dos gases na saída do reator, pode-se observar que não foi identificado o CH_4 nos resultados e apenas uma pequena fração de CO_2 , sendo o rendimento obtido para o H_2 de 50% (Figura 3a) e de 38% para o CO. Com o baixo rendimento do CO, mesmo com a conversão em quase 100% dos reagentes, o que pode indicar formação de H_2O e/ou coque.

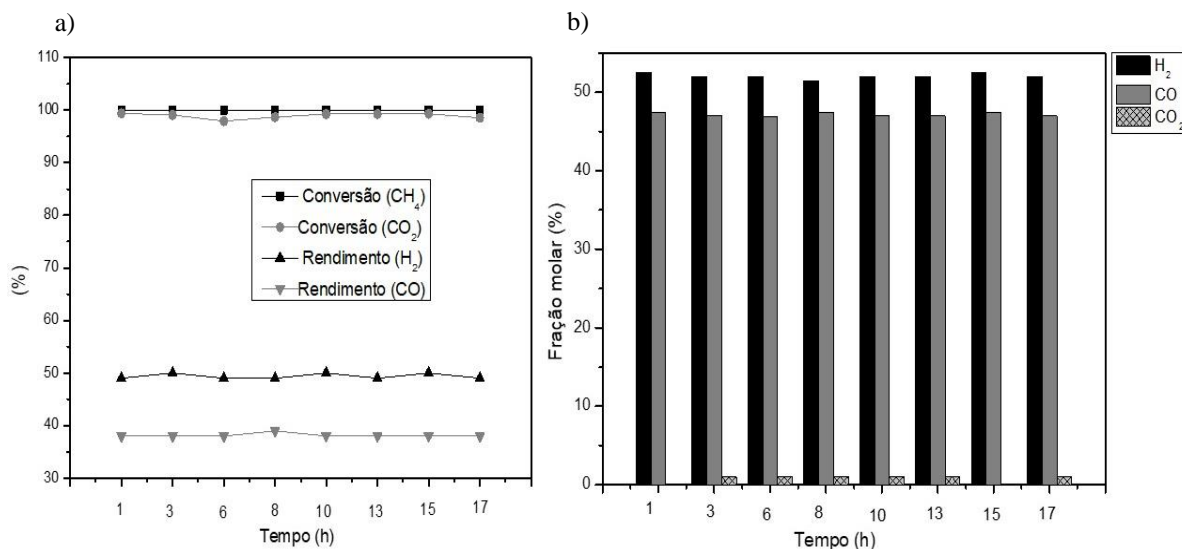


Figura 3: a) Conversão e rendimento e b) Fração molar dos gases obtidos nos testes catalíticos (17 horas) com o catalisador 20%Ni- Si-MCM-41.

Durante as 17 horas de reação não houveram oscilações expressivas nos resultados, o que ressalta o bom desempenho do catalisador e a estabilidade do reator. O trabalho realizado por AGUIAR *et al.*, [3], demonstrou que o catalisador 20%Ni- Si-MCM-41 também obteve boa estabilidade catalítica.

3.3 Caracterização dos catalisadores

Os resultados de MEV são apresentados na Figura 4, onde mostra a morfologia dos catalisadores 20% de Ni,

antes, e após as reações de 4 e 17 horas, respectivamente. Os catalisadores apresentaram partículas esféricas, com a deposição de pequenas espécies sobre as superfícies destas partículas, provavelmente associados com a presença de óxido de níquel de acordo foram observados anteriormente por AGUIAR *et al* [2].

Na Figura 4b, pode-se observar semelhança com a Figura 4a, indicando que o material não sofreu degradação durante a reação, nem formação aparente de coque, porém, na Figura 4c é possível visualizar a aglomeração das partículas, o que pode indicar formação de coque.

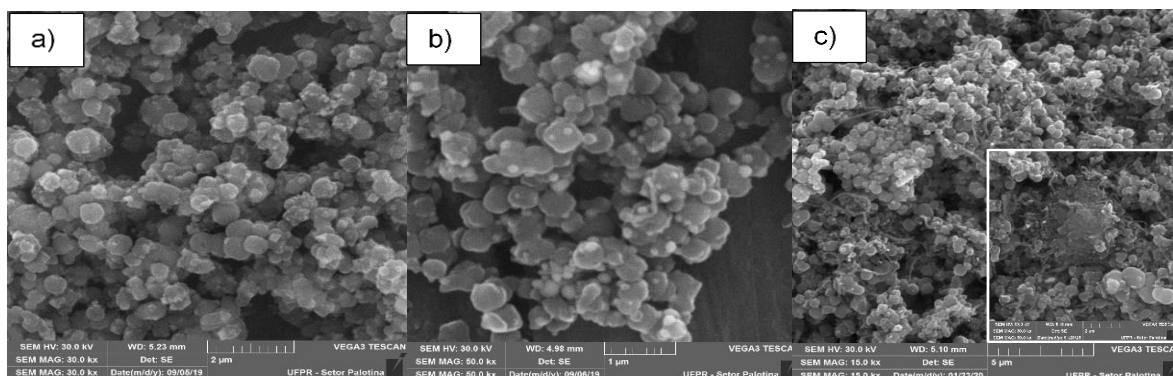


Figura 4: MEV dos catalisadores de 20%Ni- Si-MCM-41: a) antes da reação; b) após as reações (4 horas) e c) após a reação 17 h.

Os resultados das análises de DRX estão expostos na Figura 5.

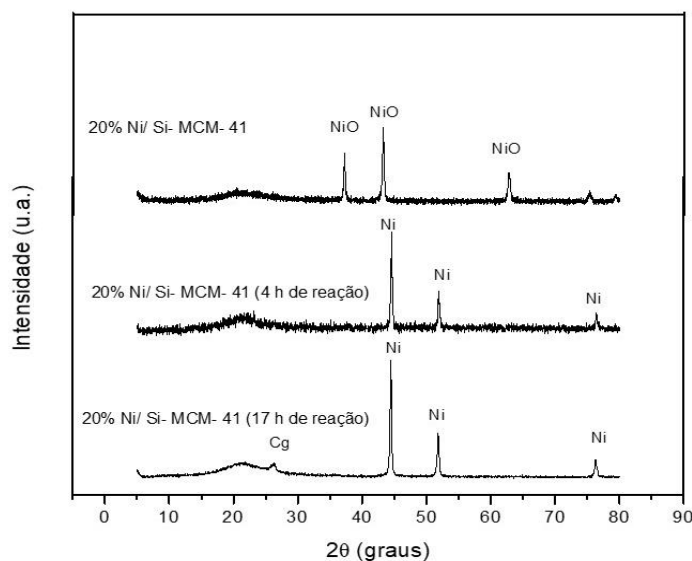


Figura 5: DRX do catalisador de 20%Ni- Si-MCM-41 antes da reação, após 4 e 17 h de reação.

O difratograma (Figura 5) do catalisador ensaiado antes da reação revelou a presença de picos cristalinos em 37,28°, 43,30° e 62,92°, atribuídos ao NiO [6]. A análise realizada com o catalisador utilizado na reação de 4 horas indicou picos cristalinos localizados em 44,51°, 51,85° e 76,37°, associados ao Ni metálico [8], o que comprova a ausência de coque, porém para a reação de 17 horas, além dos picos associados ao Ni, foi observado um pico em 26,59°, o que indica formação de carbono grafite. A fase grafite deveria fornecer uma série de picos, sendo o mais intenso correspondente ao plano 002 ($2\theta = 26,6^\circ$) [7], porém foi observado apenas o pico principal, o que comprova baixa formação de coque na reação de 17 horas.

A análise termogravimétrica (Figura 6), realizada em atmosfera oxidante (ar sintético), não registrou perda de massa para o catalisador após a reação de 4 horas, indicando que não havia coque, porém houve um aumento de massa até 700 graus, devido o Ni passar por um processo de redução *in situ* e a análise ter sido realizada em atmosfera oxidante, acredita-se que ocorreu a oxidação do níquel metálico (Ni) para óxido de níquel (NiO). No resultado da reação de 17 horas é visível a perda de massa de 7% entre 500 e 600 graus, visto que a formação de carbono foi de $4,42 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

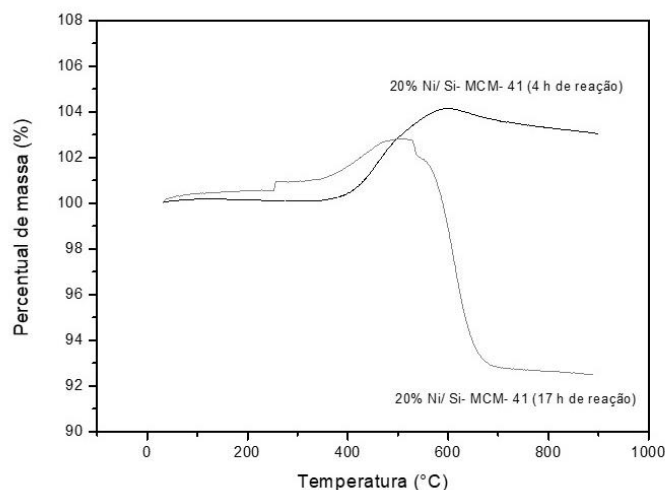


Figura 6: ATG do catalisador 20%Ni- Si-MCM-41 após as reações 4 e 17 horas.

4. CONCLUSÕES

A variação de composição de mistura gasosa na alimentação da unidade piloto, revelou que a faixa ideal para obtenção seletiva de H₂ (48% a 50%) e CO (49% a 51%), com conversões dos reagentes acima de 97%, está entre 50 e 60% de CH₄ e 40 e 50% de CO₂. A análise de ATG em atmosfera oxidante (ar sintético) não registrou perda de massa para o catalisador após 4 h de reação, indicando ausência de coque. Porém, após 17 h de reação foi sendo observada perda de massa de 7% atribuída à formação de coque, mas a formação de coque é relativamente baixa, fazendo um comparativo com outros trabalhos de pesquisa do grupo LABMATER, de BACH [17] que utilizou catalisador com 10% de teor de Ni suportado com Alumina e promovido com 5% de Mg e SCHAFFNER [18] que utilizou catalisador com 10% de teor de Ni suportado com Alumina sem promotor obtiveram perdas de massa de 10,12% e 8,33%, respectivamente, para os testes feitos com apenas 4 horas de reação. O coque apresentado no teste de estabilidade pode ser confirmado nas micrografias de MEV e por DRX devido à presença de um pico cristalino atribuído ao carbono. A DRX dos catalisadores ensaiados antes da reação revelou a presença de picos cristalinos associados ao óxido de níquel, e após as reações de 4 e 17 h, confirmou a presença de picos atribuídos à fase ativa do catalisador, ou seja, níquel metálico obtido pela ativação *in situ* do catalisador com H₂ no leito catalítico, não sendo observadas alterações ocasionadas pela sinterização ou mudanças estruturais da fase ativa.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Companhia Paranaense de Energia - Copel. O projeto é parte do P&D ANEEL (PD 2866-0470/2017)

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ABDIN, Z., ZAFARANLOO, A., RAFIEE, A., *et al.*, "Hydrogen as an energy vector", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 120, pp. 109620, 2020.
- [2] ABE, J.O., AJENIFUJA, E., POPOOLA., O.M."Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation." *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, pp. 15072-15086 (2019).
- [3] AGUIAR, M., CAZULA, B.B., COLPINI, L.M.S., *et al.*, "Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 60, pp. 32003-32018, 2019.
- [4] ALVES, H.J., JUNIOR, C.B., NICKLEVICZ, R.R., *et al.*, "Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 13, pp. 5215–5225, 2013.
- [5] ANDERSSON, R., "Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS₂-based catalysts". Tese de D.Sc., KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2015.

- [6] CAI, W., ZHANG, L.Y., REN, Y., *et al.*, “Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring”, *Materials*, v. 7, n. 3, pp. 2340-2355, 2014.
- [7] CARUSO, F., JABLONSKI, E.L., GRAU, J. M., *et al.* “Crystallinity of coke on platinum-rhenium/alumina reforming catalyst during the commercial cycle”, *Applied catalysis*, v. 51, n. 1, pp. 195-202, 1989.
- [8] CORREIA, G.B., “Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel para óptica não linear”. Tese de M.Sc., UFPE, Recife, PE, Brasil, 2008.
- [9] FUKUROZAKI, S.H., “Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudo dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica”. Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, 2011.
- [10] RATHOD, V., BHALE, P.V., “Experimental investigation on biogas reforming for syngas production over an alumina based nickel catalyst”, *Energy Procedia*, v. 54, pp. 236-245, 2014
- [11] 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 CO₂ capture and sequestration”, *Energy Conversion and Management*, v. 74, pp. 492-504, 2013.
- [12] SANTOS, F.M., SANTOS, F., “Combustível ‘hidrogênio’”. *Millenium*, pp. 252-270, 2005.
- [13] VARGAS, R.A. *et al.*, “Hidrogênio: o vetor energético do futuro”, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2006.
- [14] ZHANG, R.J., Xi A., G.F., *et al.*, “Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming”. *Jornal de Combustível Química e Tecnologia*, v. 43, n. 11, pp. 1359-1365, 2015.
- [15] SCHWENGBER, C.A., SILVA, F.A., SCHAFFNER, R.A., *et al.*, “Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, pp. 3688-3695, 2016.
- [16] RYCKEBOSCH, E., DROUILLON, M., VERVAEREN, H., “Techniques for transformation of biogas to biomethane”, *Biomass And Bioenergy*, v. 35, n. 5, pp.1633- 1645, 2011.
- [17] BACH, V.R., “Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano”, Tese de M.Sc., UFPR, Palotina, PR, 2016.
- [18] SCHAFFNER, R.D.A. “Catalisadores Ni/Al₂O₃ para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino”, Tese de M.Sc., UFPR, Palotina, PR, 2018.

ORCID

Lígia Gomes Oliveira	https://orcid.org/0000-0002-0851-1302
Luana Pereira de Souza	https://orcid.org/0000-0002-6119-2494
Bruna Machado	https://orcid.org/0000-0003-1305-6671
Lázaro José Gasparrini	https://orcid.org/0000-0002-0015-5489
Sérgio Vitor C. Trevisan	https://orcid.org/0000-0002-5605-1363
Helton José Alves	https://orcid.org/0000-0001-6942-1020