

REGIME CINÉTICO DE UM CATALISADOR NI/AL₂O₃ EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO*

Marcio de Moraes Tavares ¹

Marcela dos Passos Galluzzi Baltazar ²

Karina Tamião Campos Roseno ³

Rita Maria de Brito Alves ⁴

Martin Schmal ⁵

Jorge Alberto Soares Tenório ⁶

Resumo

Catalisador monolítico comercial de níquel foi selecionado com o objetivo de se determinar o regime cinético da reação de oxidação parcial do metano (OPM). As estruturas cristalinas deste catalisador foram identificadas por DRX. A composição química superficial e o estado químico dos elementos presentes na superfície da amostra foram determinados por EDX. A técnica de microscopia (MEV) com emissão de campo foi utilizada neste trabalho com as finalidades de análise morfológica do catalisador antes de sua utilização nas reações de oxidação parcial. Análises de TG-DTA foram realizadas com o objetivo de se estudar o comportamento térmico do catalisador. A área superficial e a área metálica foram determinadas por BET e Quimissorção, respectivamente. A temperatura de redução do catalisador foi determinada através de TPR. Foi utilizada uma unidade experimental para realização de testes catalíticos. Antes das reações, os catalisadores pulverizados na faixa granulométrica < 0,150 mm foram submetidos a uma etapa de redução para ativar os sítios de níquel metálico. As análises dos produtos de saída do reator e das cargas reagentes foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um Cromatógrafo VARIAN CP3800. Foi determinado o regime cinético na OPM utilizando as massas de catalisador 65, 80 e 95 mg.

Palavras-chave: Regime Cinético; Catalisadores; Níquel; Alumina; Oxidação Parcial.

KINETIC REGIME OF AN NI/AL₂O₃ CATALYST IN PARTIAL METHANE OXIDATION REACTIONS

Abstract

Commercial monolithic nickel catalyst was selected with the objective of determining the kinetic regime of the partial oxidation reaction of methane (OPM). The crystalline structures of this catalyst were identified by XRD. The surface chemical composition and the chemical state of the elements present on the sample surface were determined by EDX. The microscopy technique (SEM) with field emission was used in this work with the purpose of morphological analysis of the catalyst before its use in partial oxidation reactions. TG-DTA analyzes were performed with the objective of studying the thermal behavior of the catalyst. The surface area and the metallic area were determined by BET and Chimimetry, respectively. The catalyst reduction temperature was determined by TPR. An experimental unit was used to carry out catalytic tests. Before the reactions, the pulverized catalysts in the granulometric range <0.150 mm were subjected to a reduction step to activate the metallic nickel sites. Analyzes of the reactor output products and the reagent loads were performed by gas chromatography using a VARIAN CP3800 Chromatograph. The kinetic regime at OPM was determined using the catalyst masses 65, 80 and 95 mg.

Keywords: Kinetic regime, catalysts, nickel, alumina, partial oxidation.

* Contribuição técnica ao 72º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 17º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, parte integrante da ABM Week, realizada de 02 a 06 de outubro de 2017, São Paulo, SP, Brasil.

- ¹ *Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Mecânica, Doutorando em Engenharia Química, Coord. do Curso de Eng. Civil e de pós graduação em Eng. de Segurança do Trabalho da UNAERP, Guarujá, SP, Brasil (mtavares@unaerp.br).*
- ² *Engenheira Química e Doutora em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo, SP, Brasil (mgalluzzi@usp.br).*
- ³ *Engenheira Química, Mestre e Doutora em Engenharia Química, Pós-doutorado pela Escola Politécnica, Professor-Doutor da UNISANTA, SP, Brasil (ktamiao@gmail.com).*
- ⁴ *Engenheira Química, Mestre e Doutora em Engenharia Química, Pós-doutorado pela Escola Politécnica, Professor-Doutor do Departamento de Engenharia Química da USP, SP, Brasil (rmbalves@usp.br).*
- ⁵ *Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Química, Professor titular da COPPE, Professor Emérito da UFRJ, RJ, Brasil (schmal@peq.coppe.ufrj.br)*
- ⁶ *Engenheiro Metalurgista, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor Livre-Docente pela Escola Politécnica, SP, Brasil (jtenorio@usp.br).*

1 INTRODUÇÃO

Por razões técnicas e econômicas, a reação de oxidação parcial do metano (OPM), apresentada na Equação (1.1), é uma rota vantajosa para a produção de hidrogênio. O processo requer menos energia que a reação de reforma a vapor e a razão H₂/CO teórica é adequada para síntese de metanol e Fisher-Tropsch [1; 2].



A reação catalítica de OPM permaneceu praticamente inexplorada desde 1929 até os anos 1990 [3]. PRETTRE et al. (1946) [4] estudaram a reação de OPM em reator de leito fixo contendo catalisador suportado com 10% de níquel. Utilizando um leito catalítico de 120 mm de comprimento, estes autores puderam determinar o perfil de temperatura e puderam observar que ocorria uma rápida elevação da mesma nas proximidades da entrada do reator. Estes autores atribuíram essa elevação da temperatura ao calor desprendido pela reação altamente exotérmica de oxidação total do metano:



Na parte inicial do reator, a parcela de metano não consumida provavelmente seguia pelo leito e reagia com os gases de combustão (CO₂ e H₂O) formados na reação de oxidação total por meio das reações endotérmicas de reforma seca e reforma a vapor, respectivamente, conforme as reações a seguir.



Estas reações são endotérmicas, o que explicaria a diminuição da temperatura na saída do reator. PEÑA E FIERRO (2001) [5] também afirmam que a reação geral de oxidação parcial do metano ocorre através de dois processos consecutivos (a reação de oxidação total do metano e as reações de reforma). Em relação às de reforma, as reações de oxidação são mais rápidas, no entanto, ainda se encontram problemas no processo de oxidação direta em sua aplicação industrial[6].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Monolitos comerciais de Níquel com canais cilíndricos lisos utilizados no topo do reator (RT-01). As caracterizações foram efetuadas em equipamentos pertencentes ao Laboratório de Caracterização de Materiais LAREX do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da POLI/USP, coordenado pelo Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.

2.1 Caracterização dos catalisadores:

A análise qualitativa das estruturas cristalográficas presentes no catalisador foi realizada por **DRX**. Os difratogramas foram obtidos em um Difrátômetro Rigaku, modelo Miniflex – 300, utilizando a amostra do catalisador RT01 na forma de pó.

A composição química superficial e o estado químico dos elementos presentes na superfície da amostra foram determinados por **EDX**. Utilizou-se um equipamento PANalytical®, modelo épsilon 3-XL. A análise de fisissorção de nitrogênio foi conduzida num sistema NOVA 1000e Quantachrome Instruments®, a partir da qual a área superficial foi determinada por (**BET**). Os testes para calcular a **área**

metálica do catalisador foram realizados no aparelho Micrometrics modelo ChemiSorb 2750 do IQSC - USP. Análises de microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (**MEV-EDS**) foram realizadas como medidas semi-quantitativas da composição química superficial e avaliação da dispersão da fase ativa na superfície do catalisador. A análise da redução à temperatura programada (**TPR-H₂**) foi realizada no IQSC (Instituto de Química de São Carlos – USP). Para a análise de **TG-DTA** utilizou-se um equipamento SHIMADZU DTG-60H e as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 1000°C à taxa de 10°C/min sob vazão de 100 ml/min de uma mistura de 20% O₂/N₂.

2.2 Determinação do regime cinético

A determinação do regime cinético da reação de oxidação parcial do metano foi realizada à temperatura de 650°C e a unidade experimental utilizada no trabalho é ilustrada na Figura 1.

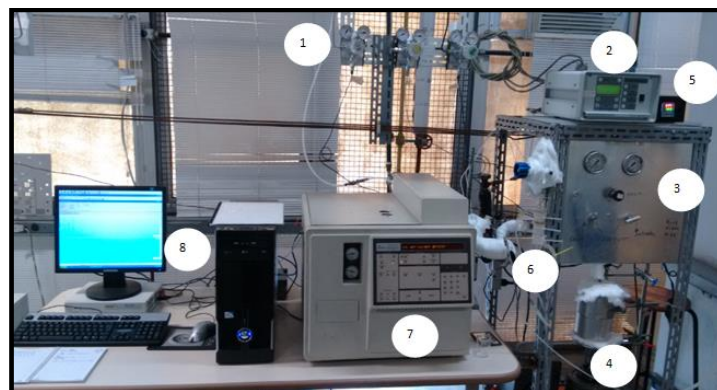


Figura 1 – Unidade experimental acoplada ao sistema de análise (cromatografia gasosa in situ) utilizada nas reações de oxidação parcial do metano.

Os seguintes componentes são destacados: 1 – linhas e válvulas de alimentação de gases; 2 – controlador de fluxo (mass flow meter); 3 – painel de válvulas by-pass ou reator; 4 – reator inserido no forno resistivo; 5 – controlador de temperatura; 6 – condensador; 7 – cromatógrafo VARIAN CP3800; 8 – computador para análise e tratamento dos dados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos catalisadores

3.1.1 - DRX

O difratograma do catalisador RT-01 é apresentado na figura 2. Os picos referentes aos principais planos cristalográficos estão identificados com os respectivos índices de Miller e a identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS. O difratograma do catalisador RT-01 revelou a existência de quatro fases. O pico 2 apresentado no difratograma é relativo à alumina na fase γ . Os picos menos intensos (1, 5, 6, 8, 9, 10 e 11) são relativos ao NiO, indicando menor cristalinidade do óxido neste catalisador. É possível verificar ainda no difratograma a existência de $Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$ representada pelo pico 3 e $K_2Al_9O_{29,5}$ representada pelo pico 5.

Os picos muito intensos visualizados no difratograma caracterizam o material sintetizado como altamente cristalino.

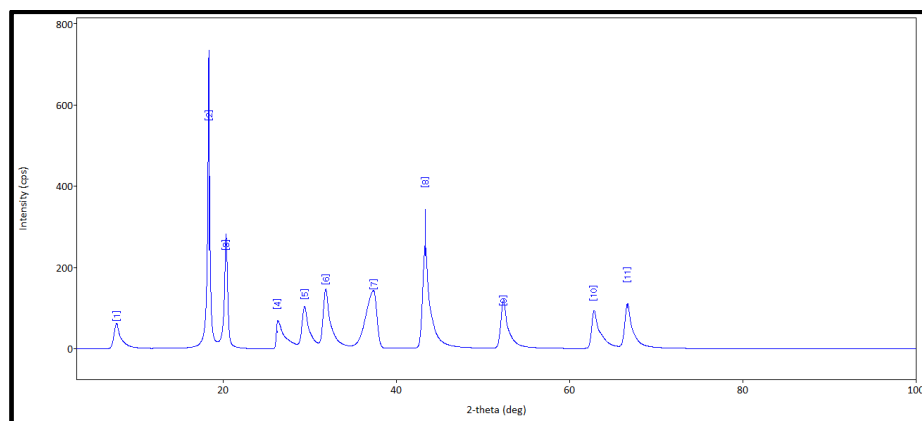


Figura 2 - Difratograma do catalisador RT-01

Através da técnica de refinamento de Rietveld, foi possível determinar os parâmetros e o volume de célula unitária da estrutura do catalisador RT-01. A Tabela 1 reúne as informações cristalográficas deste catalisador.

Tabela 1 – Informações cristalográficas do catalisador RT-01.

Fase	Teor mássico	Parâmetros de célula unitária (Å)			Volume da célula unitária (Å ³)
		a	b	c	
NiO	26	4,1765	4,1765	4,1765	72,852
Al ₂ O ₃	62,5	8,715	5,062	9,702	426,7
Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂	9,7	12,530	12,530	12,530	1967,3
K ₂ Al ₉ O _{29,5}	1,61	5,1	5,1	34,59	792,0

Os parâmetros cristalográficos empregados no cálculo do tamanho médio de cristalito através da equação de Scherrer e o resultado obtido são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cristalográficos utilizados no cálculo de tamanho de cristalito do catalisador .

Fase	Índices de Miller (h, k, l)	2θ (°)	FWHM (°)	Tamanho do cristalito (nm)
NiO	(2, 0, 0)	43,281	0,724	11,72
Al ₂ O ₃	(0, 0, 2)	18,302	0,210	38,05
Al ₂ Ca ₃ H ₁₂ O ₁₂	(2, 2, 0)	20,270	0,360	22,26
K ₂ Al ₉ O _{29,5}	(1, 1, 0)	31,807	0,724	11,33

O tamanho de cristalito calculado apresentou coerência com os valores apresentados na literatura.

3.1.2 EDX

Na tabela 3 encontra-se os resultados normalizados a 100% da amostra de catalisador RT-01.

Tabela 3 – Composição química de superfície do catalisador RT-01

Fator	Composição (%)											
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Sr
1,644	0,153	38,127	0,329	0,274	0,316	0,775	3,154	19,581	0,238	0,169	36,871	0,013

Os catalisadores possuem concentrações significativas de óxidos, conforme apresentado no espectro de EDX (Figura 3), onde ele não enxergará o oxigênio, somente o metal ligado a ele, por exemplo.

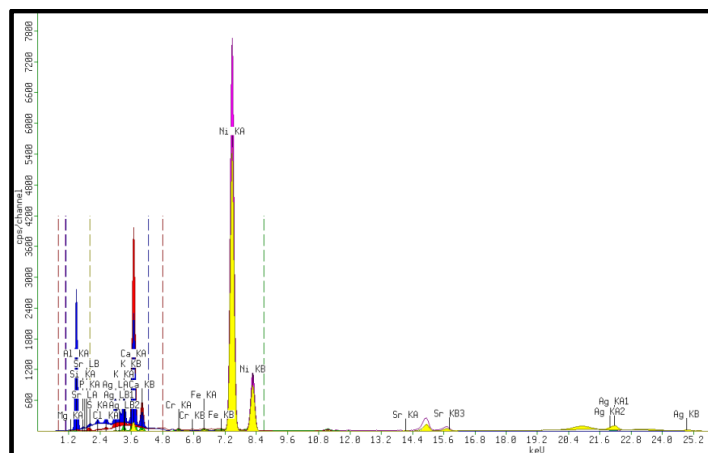


Figura 3 - Espectros Ni/Al₂O₃ RT - 01 obtidos por EDX.

Sendo assim, a opção normalizada significa que, dentro do espectro de elementos que ele realmente pode detectar, se tem aquelas porcentagens relativas mostradas.

3.1.3 Caracterização textural

A Tabela 4 apresenta os valores de superfície específica, volume e diâmetro médio de poros para o catalisador RT - 01.

Tabela 4 – Propriedades texturais do catalisador RT-01

Amostra	Superfície específica BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
RT - 01	21,614	0,03	39,528

De acordo com SCHMAL (2011) [7], o catalisador é um material sem porosidade interna, o que implica em baixa superfície específica e consequentemente afeta a atividade catalítica devido à limitação de contato entre os reagentes e os sítios ativos.

A Figura 4 apresenta as isotermas de Adsorção-Dessorção de N₂ para o catalisador Ni/Al₂O₃ RT – 01.

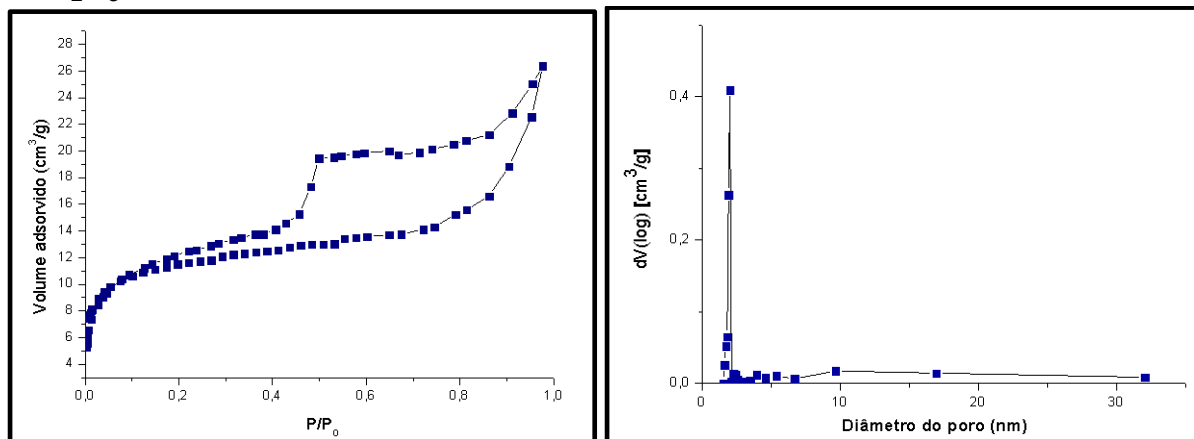


Figura 4 – Esquerda: Isotermas de adsorção/dessorção do Ni/Al₂O₃ obtidos pelo método BET./ Direita: Distribuição BJH do tamanho de poros

Em comparação com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) as isotermas obtidas para os materiais foram do tipo IV - sólidos mesoporosos [7]. Os valores de volume e o diâmetro dos poros foram de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $39,528 \text{ nm}$, respectivamente. O suporte Al_2O_3 apresentou área superficial de $21,614 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.1.4 Quimissorção

As quimissorções dos catalisadores sem interação com o suporte de Al_2O_3 e reduzidos a diferentes temperaturas são apresentados na tabela 5. Foram calculados a partir da estequiometria de adsorção de H_2 nas partículas superficiais de Ni.

Os dados apresentados na tabela 5 mostram que a baixa dispersão resultou em um baixo diâmetro das partículas.

Tabela 5 – Propriedades obtidas através da quimissorção de hidrogênio a 750 e 650 °C.

T Redução (°C)	Tempo (h)	%Redução Ni	Área met. (m^2/gcat)	Dispersão (%)	d_p (nm)
750	1	48,4	8,97	7,8	12,33
650	1	38,3	12,6	13,9	6,92

Os valores de volume de H_2 adsorvido por grama de catalisador foram convertidos em mol de H_2 por grama de níquel presente na amostra, assumindo-se que o catalisador em pó possui 36,871% (RT – 01) em massa de níquel, a proporção nominal.

3.1.5 MEV

Através das análises de MEV pôde-se observar que a Al_2O_3 está presente em maior quantidade, o que se justifica pelo fato da mesma ser o suporte do catalisador metálico $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e estar de acordo com a distribuição uniforme de tamanho de poros.

As informações cristalográficas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6 – Informações cristalográficas do catalisador RT-01.

Elemento	Número atômico	Conc. (a)	Conc. (b)
O	8	58,0	69,1
Ni	28	26,3	4,2
Al	13	14,1	21,7
Ca	20	1,6	2,9
N	7	-	2,0

É possível notar na Figura 7 que ocorre a presença do níquel (pontos brilhantes) nos espectros de EDS.

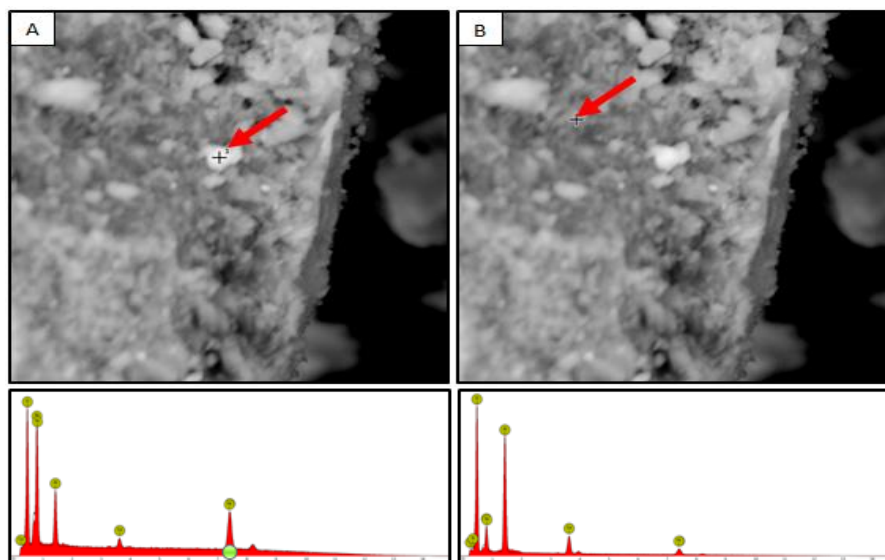


Figura 7 – MEV-EDS do Ni / Al₂O₃ RT - 01. Os espectros de EDS estão na mesma ordem correspondente às imagens de MEV apresentadas. Os pontos marcados com “+” indicam os locais em que as análises de EDS foram realizadas.

Os sinais de alumínio e oxigênio no espectro são bem evidentes nos pontos mais escuros, evidenciando a presença da alumina no suporte.

A análise de EDS no ponto indicado na Figura 7A revelou uma quantidade relativa de 58% de oxigênio, 26,3% de níquel, 14,1% de alumínio e 1,6% de cálcio. Pode-se, dessa forma, inferir que amostra in natura se apresenta oxidada e houve interferência de alumina no ponto de leitura do EDS (metálico). Na figura 7 B o ponto cinza representa o suporte do catalisador com 69,1% de oxigênio, 4,2 % de níquel, 21,7% de alumínio, 2,9% de cálcio e 2,0% de nitrogênio.

3.1.6 TPR

O perfil de redução do catalisador Ni/ Al₂O₃ RT - 01 realizado à taxa de 10°C/min da temperatura ambiente a 1000°C e mantido isotérmico por uma hora pode ser visualizado na Figura 8.

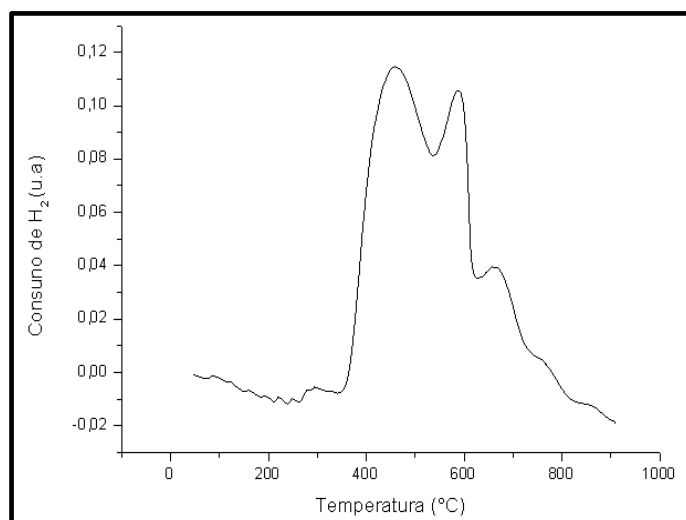


Figura 8 – Isotherma de TPR do Ni / Al₂O₃ RT - 01.

A quantidade de hidrogênio, em função da temperatura, representado graficamente por picos, corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo de H₂. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H₂ consumido na redução da espécie em questão [9].

O perfil TPR apresenta três picos de consumo de H₂ (picos de redução principais) em 350 - 540°C pode ser atribuído a espécies NiO com fraca interação com catalisador e o segundo pico em 540 - 630°C, o que pode caracterizar a redução de óxido de níquel com um certo grau de interação com o suporte [10]. O grau de redução do níquel foi de 48,4% a 750°C e 38,3% a 650°C (Tabela 7).

Tabela 7 – Picos de redução do catalisador RT-01.

Picos de redução	Temperatura inicial (°C)	T de máxima intensidade	Temperatura final (°C)	Grau de red. do Ni (%)
1	350	460	540	38,3
2	540	600	630	-
3	640	660	750	48,4

O pico entre 640 e 750 °C é atribuído a espécies de aluminato de níquel [11]. No trabalho realizado por Molina e Poncelet (1998) [12], verificou-se que a temperatura de calcinação influencia diretamente na redução do níquel, deslocando o pico de redução para temperaturas mais elevadas, no catalisador calcinado a 700 °C contendo aproximadamente 10% de metal ocorreu um pico a 700°C referente ao aluminato de níquel.

3.1.7 TG/DTA

O catalisador RT-01 possui grande quantidade de material orgânico e, neste sentido, a análise termogravimétrica do material foi realizada com o intuito de se identificar as temperaturas de decomposição da amostra. As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 9. Através da análise da curva de TG, uma perda de massa total de 25,6% pôde ser constatada. Por meio da diferenciação dessa curva, obteve-se a curva de DTG, uma importante ferramenta de análise do comportamento térmico dos materiais por ressaltar até mesmo sutis variações de massa. A curva de DTG mostrada na Figura 9 permite distinguir três regiões distintas de perda de massa.

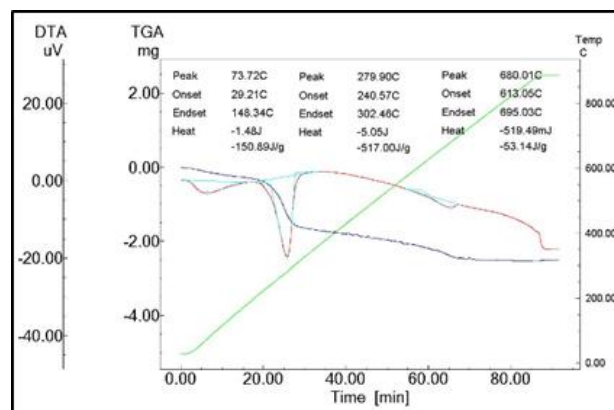


Figura 9 – Análise de TG-DTA do catalisador RT-01.

As faixas de temperatura, temperaturas de máxima perda de massa, quantidades eliminadas em cada região e calores de reação estão especificadas na Tabela 8. Em temperaturas inferiores a 148,34°C ocorre principalmente a desidratação do catalisador e a eliminação de compostos orgânicos voláteis. Na faixa de 148,34°C a 613,05°C, a perda de massa se deve à decomposição e queima da maior parte do material orgânico (perda de hidróxidos – OH⁻).

Tabela 8 – Faixas de temperatura, perda de massa e calor de reação do catalisador Ni/Al₂O₃ RT-01.

Regiões de perda de massa	Temperatura inicial (°C)	T de máx.perda de massa (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Calor de reação
1	29,21	73,72	148,34	3,07	-1,48 J -150,89 J/g
2	148,34	279,90	302,46	16,36	-5,05 J -517,00 J/g
3	613,05	680,01	695,03	6,14	-519,49 J -53,14 J/g

A pequena perda de massa identificada em temperaturas em torno de 680,01°C está relacionada à decomposição de aluminatos ou compostos orgânicos residuais. Um patamar na curva de TG é estabelecido em temperaturas superiores a 650°C, o que pode indicar a estabilização da estrutura do catalisador.

3.2 Determinação do regime cinético

No presente trabalho, a verificação do regime cinético foi conduzida com o objetivo de se realizar um estudo dos fenômenos de difusividade envolvidos na reação de OPM nas respectivas condições de análise. O estudo foi realizado no catalisador de Ni/Al₂O₃ e a redução do mesmo ocorreu à vazão de 50ml/min de H₂ durante 1 hora à 600°C – determinada pela TPR realizada - e taxa de 10°C/min. A reação propriamente dita foi realizada à temperatura de 650°C com carga reacional com composição CH₄/O₂ = 2/1. As vazões de gás foram variadas em 200, 285,7, 371,4, 457,1 e 542,8 mL/min, enquanto a massa de catalisador (W) variou em 35, 50, 65, 80 e 95 mg, na mesma ordem. Dessa forma, a razão W/F (tempo espacial) foi mantida constante em 1,8.10⁻⁴ gcat.min.cm⁻³. Os valores de conversão são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Conversão para a reação de OPM catalisada por Ni/Al₂O₃ RT-01.

W _{cat.} (g)	W/v ₀ (g.min.cm ⁻³)	v ₀ (cm ³ /min)	x CH ₄ (%)
0,035	1,8E-04	200,0	63,04
0,050	1,8E-04	285,7	71,70
0,065	1,8E-04	371,4	79,44
0,080	1,8E-04	457,1	81,53
0,095	1,8E-04	542,8	79,46

No gráfico apresentado na Figura 10, é possível visualizar que em vazões volumétricas acima de 371,4 cm³/min. (referente à massa de catalisador de 65 mg), a conversão é praticamente constante (em torno de 79%), no entanto abaixo deste valor a conversão é alterada linearmente com a vazão volumétrica, chegando a 63% na menor vazão (correspondente à massa de 35 mg de catalisador).

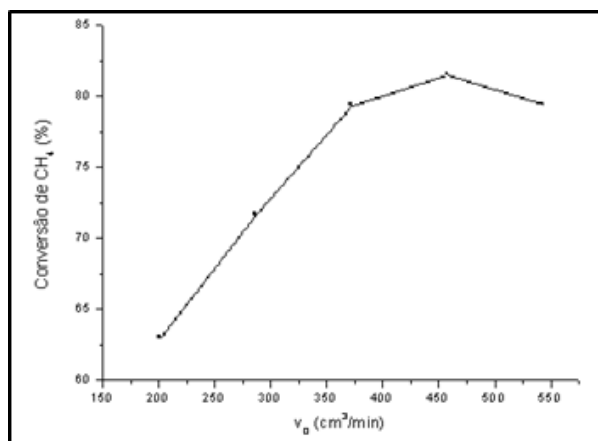


Figura 10 – Verificação do regime cinético da reação de OPM. T = 650°C , P = 1 atm, razão CH₄/O₂ = 2/1: Conversão versus vazão volumétrica.

Dessa forma, pode-se sugerir que em vazões inferiores a 371,4 cm³/min, mantendo-se constante a razão W/F em 1,8.10⁻⁴ gcat.min.cm⁻³, os efeitos de transferência de massa são consideráveis, enquanto que em vazões superiores estes efeitos são menos expressivos.

Os valores de conversão são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Seletividade aos produtos para a reação de OPM catalisada por Ni/Al₂O₃ RT-01.

W _{cat.} (g)	W/v ₀ (g.min.cm ⁻³)	v ₀ (cm ³ /min)	Seletividade H ₂	Seletividade CO ₂
0,035	1,8E-04	200	73,2	26,8
0,050	1,8E-04	285,7	69,35	30,65
0,065	1,8E-04	371,4	73,8	26,19
0,080	1,8E-04	457,1	71,19	28,8
0,095	1,8E-04	542,8	75,97	24,03

A distribuição dos produtos em função da vazão v₀ é apresentada na Figura 11.

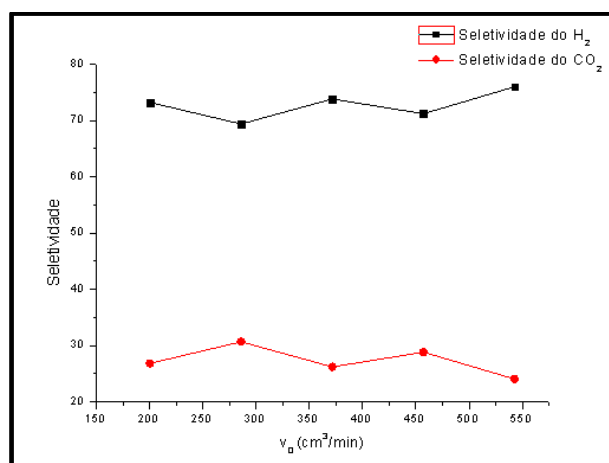


Figura 11 – Verificação do regime cinético da reação de OPM. T = 650°C , P = 1 atm, razão CH₄/O₂ = 2/1: Distribuição dos produtos versus vazão volumétrica.

É possível observar que a seletividade não é significativamente afetada pela alteração da vazão, e a razão H₂/CO₂ é de 0,38 em média.

De um modo geral, o catalisador apresentou atividade para a reação de OPM e as conversões alcançadas estão de acordo com os valores reportados na literatura estudada.

4 CONCLUSÃO

Em certa reação heterogênea que contém um sólido, é formado sobre a superfície do catalisador um filme cuja espessura depende das condições hidrodinâmicas do reator e é através deste que os reagentes devem fluir para alcançar a superfície do catalisador, onde ocorre a reação com formação de produtos, que retornam ao seio do fluido. No caso de existir uma barreira difusional provocada pelo filme, a transferência de massa através do mesmo é lenta e assim, a etapa limitante do processo será a difusão externa.

Neste trabalho foi realizada caracterização de um catalisador comercial de níquel suportado em alumina e determinado o regime cinético na reação de oxidação parcial do metano.

O catalisador apresentou conversão acima de 79% quando utilizado massa a partir de 65 mg (de acordo com os valores reportados na literatura estudada) o que indica boa atividade para a reação de OPM.

5. REFERÊNCIAS

- [1] SILVA, C. R. B., CONCEIÇÃO, L., RIBEIRO, N. F. P., et al., "Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts", *Catalysis Communications* (2011), v. 12, pp. 665-668.
- [2] CAO, L., CHEN, Y., LI, W., 1997, "Effect of La₂O₃ added to NiO/Al₂O₃ catalyst on partial oxidation of methane to syngas", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, pp. 467-471.
- [3] LIANDER, H., 1929, "The utilization of natural gases for the ammonia process", *Faraday Society*, v. 25, pp. 462-472.
- [4] PRETTRE, M., EICHNER, C., PERRIN, M., 1946, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen", *Faraday Society*, v. 42, pp. 335-339.
- [5] PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G., 2001, "Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides", *Chemical Reviews*, v. 101, n. 7, pp. 1981-2017.
- [6] NAPOLITANO, M. C., 2005, Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada. Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia, MG, Brasil.
- [7] SCHMAL, M., *Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química*. Synergia Editora, 2011.
- [8] XIONG, J., BORG, Ø., BLEKKAN, E. A., et al., 2008, "Hydrogen chemisorption on rhenium-promoted γ -alumina supported cobalt catalysts", *Catalysis Communications*, v. 9, n. 14, pp. 2327-2330.
- [9] JUNIOR, R. A. F., "Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de cobre e cromo". Dissertação, Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- [10] CHEN, L.-C., LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106(3-4), 639-649 doi:10.1016/j.apcatb.2011.06.028, 2011.
- [11] XU, Z.; LI, Y, ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R, DUAN, Z., Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis A: General*. v. 210 p. 45-53, 2001.
- [12] MOLINA, R.; PONCELET, G.; α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study. *Journal of Catalysis*. v. 173, p. 257-267, 1998.