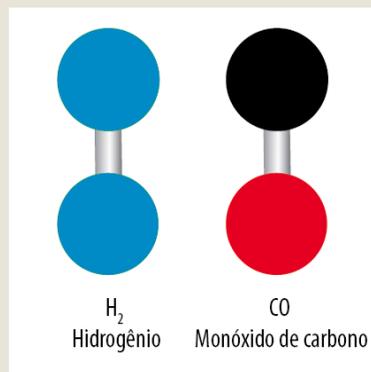
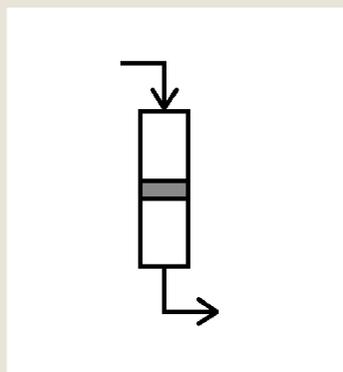
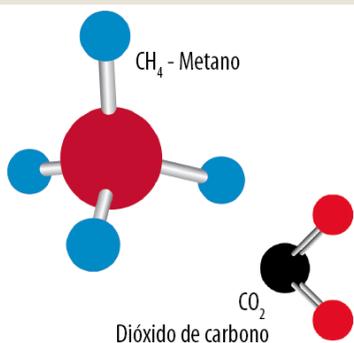


Reforma Seca de Biogás simulado com utilização de óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al



Biogás

Reator Catalítico

Gás de síntese

ISSN 2177-0395

Outubro, 2017

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 05

Reforma Seca de Biogás simulado com utilização de óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al

Jéssica de Souza Silva
André Luiz Alvarenga Marinho
Fábio Bellot Noronha
Grace Ferreira Ghesti
Emerson Léo Schultz
Itânia Pinheiro Soares

Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2017

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº.

Ed. Embrapa Agroenergia.

Caixa Postal 40315.

CEP 70770-901, Brasília, DF.

Fone: + 55 (61) 3448-158

Fax: + 55(61)3448-1589

www.embrapa.br

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Comitê Local de Publicações

Presidente: *Alexandre Alonso Alves*

Secretária-executiva: *Marcia Mitiko O. Esquiagola*

Membros: *André Pereira Leão*

Bruno Galvêas Laviola

Emerson Leo Schultz

Luciane Chedid Melo Borges

Maria Iara Pereira Machado

Patrícia Verardi Abdelnur

Rosana Falcão

Sílvia Belém Gonçalves

Supervisão editorial e revisão de texto

Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica

Maria Iara Pereira Machado

Editoração eletrônica e capa

Maria Goreti Braga dos Santos

1ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

Reforma seca de biogás simulado com utilização de óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al / por Jéssica de Souza Silva ... [et al.]. – Brasília, DF : Embrapa Agroenergia, 2017.

18 p. – (Boletim de pesquisa e desenvolvimento / Embrapa Agroenergia, INSS 2177-0395, 5).

Disponível no endereço eletrônico: <http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>

1. Reforma de biogás – óxidos mistos. 2. Coprecipitação. 3. Lavagem. 4. Secagem. 5. Calcinação. I. Silva, Jéssica de Souza. II. Série.

CDD - 660

© Embrapa 2017

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	7
Introdução.....	8
Materiais e Métodos	9
Resultados e Discussão.....	12
Conclusões.....	15
Referências	16

Reforma Seca de Biogás simulado com utilização de óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al

*Jéssica de Souza Silva*¹
*André Luiz Alvarenga Marinho*²
*Fábio Bellot Noronha*³
*Grace Ferreira Ghesti*⁴
*Emerson Léo Schultz*⁵
*Itânia Pinheiro Soares*⁶

Resumo

Catalisadores à base de óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al foram utilizados para avaliar a reforma seca de biogás. Os óxidos mistos foram preparados por coprecipitação, seguido pelas etapas de filtração, lavagem, secagem e calcinação. Foram utilizados os teores de cobalto 0%, 5%, 10% e 15% (m/m). Os catalisadores sem cobalto (Ni-Al) e com 15% de cobalto desativaram em 30 minutos de reação. A conversão inicial de CH₄ foi de 78,4% e 90,9% para os óxidos com 5% e 10% de cobalto, respectivamente. Entretanto, a conversão de CH₄ diminuiu durante as 24 horas de reação, devido à desativação dos catalisadores. A conversão inicial de CO₂ foi maior que a de CH₄, em virtude da ocorrência da reação reversa de deslocamento. Por isso, a

¹ Engenheira de energia, mestranda em Materiais de Integridade da Engenharia, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

² Engenheiro químico, doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

³ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

⁴ Química, doutora em Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

⁵ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

⁶ Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

razão H_2/CO foi menor que 1. Os resultados mostram que óxidos mistos Co-Ni-Al possuem potencial para aplicação na reforma seca de biogás.

Termos para indexação: reforma seca, biogás, gás de síntese, óxidos mistos.

Dry reforming of simulated biogas using Ni-Al e Co-Ni-Al mixed oxides

Abstract

Catalysts of Ni-Al and Co-Ni-Al mixed oxides were evaluated in the dry reforming of biogas. The mixed oxides were prepared by coprecipitation, followed by filtration, washing, drying and calcination. The cobalt content of the catalysts were 0%, 5%, 10% and 15% (w/w). The catalysts without cobalt (Ni-Al) and with 15% of cobalt deactivated at 30 minutes of reaction. The initial conversion of CH₄ was 78.4% and 90.9% for the mixed oxides with 5% and 10% of cobalt, respectively. However, the conversion of CH₄ decreased during the 24h of reaction, because of the deactivation of the catalysts. The initial conversion of CO₂ was higher than the conversion of CH₄, because of the reverse shift reaction. Therefore, the H₂/CO ratio was lower than 1. The results show that the Co-Ni-Al mixed oxides have potential for application in the dry reforming of biogas.

Index terms: *dry reforming, biogas, syngas, mixed oxides.*

Introdução

O biogás, constituído principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), é obtido pela digestão anaeróbia de efluentes industriais, dejetos de animais e lodo de esgoto. O processo é realizado na ausência de oxigênio em equipamentos conhecidos como biodigestores. O CH_4 é um gás combustível e, por isso, o biogás é muito usado para geração de energia. No entanto, o biogás possui potencial para geração de produtos de maior valor agregado pela sua conversão em gás de síntese por processos de reforma. Esses processos incluem a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e a reforma autotérmica (SAIMURA et al., 2017; LUNEAU et al., 2017). O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), que possui diversas aplicações, como a produção de metanol, hidrogênio e hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (YANG et al., 2014; OLAH et al., 2013; SPATH; DAYTON, 2003). Além disso, o uso do gás de síntese em células a combustível também vem sendo estudado.

O processo de reforma mais empregado industrialmente para produção de gás de síntese é a reforma a vapor do gás natural, uma tecnologia usada em larga escala para produção de hidrogênio, na qual metano reage com vapor de água, na presença de um catalisador, em temperaturas acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$, pressões em torno de 20 bar e razões vapor:carbono ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$) de 2,5-3 (ARMOR, 1999). A reação de reforma a vapor resulta em uma razão molar igual a 3 H_2 para 1 CO (ALVES et al., 2013). Na reforma a vapor do biogás, o metano reage com H_2O e CO_2 (ROY et al., 2015). No processo de reforma seca do biogás, o metano reage com dióxido de carbono, enquanto na reforma autotérmica do biogás ocorre uma combinação da reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial catalítica (CHARISIOU et al., 2016; LUNEAU et al., 2017; ARAKI et al., 2010).

Catalisadores à base de níquel, como $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, são os mais empregados na reforma a vapor de metano, devido ao baixo custo e maior disponibilidade (SON et al., 2013). Catalisadores de metais

nobres, especialmente ródio e rutênio, também podem ser usados. Esses são mais estáveis, porém são bem mais caros (SIMSEK et al., 2011). Catalisadores de níquel também são usados na reforma seca (ZANGANEH et al., 2013). Catalisadores de Ni-Al obtidos de hidróxidos duplos lamelares foram usados na reforma a vapor de etanol (MAS et al., 2008).

Cobalto é outro metal ativo para reações de reforma de metano, principalmente suportado em MgO, quando apresenta considerável atividade para reforma seca de metano (RUCKENSTEIN; WANG, 2000; OMATA et al., 2004; BUDIMAN et al., 2012). Catalisadores à base de cobalto apresentam estabilidade e resistência à formação de coque, provavelmente devido à maior afinidade de Co por espécies contendo oxigênio (TANIOS et al., 2017).

Catalisadores contendo cobalto e níquel, como Co-Ni/Al₂O₃ e óxidos mistos de Ni-Co-Mg-Al obtidos de compostos tipo hidrotalcita, são muito promissores para reforma seca de metano, pois combinam a atividade do níquel com a resistência do cobalto na deposição de carbono (FOO et al., 2012; TANIOS et al., 2017).

Sendo assim, neste trabalho, catalisadores de Ni-Al e Co-Ni-Al foram preparados e avaliados na reforma seca de biogás, para produção de gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono).

Materiais e Métodos

Preparo dos catalisadores

Hidróxidos duplos lamelares de Ni-Al e Co-Ni-Al foram preparados pelo método da coprecipitação, baseando-se no trabalho de Villanueva (2005). Foi utilizada razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ igual a 0,25 e teores de

cobalto de 5%, 10% e 15% (m/m). Hidróxido de sódio foi usado como agente precipitante.

Foram preparadas duas soluções: solução A, com nitrato de cobalto hexaidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de níquel hexaidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{VETEC}]$ e nitrato de alumínio nonaidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Fluka Analytical}]$; e solução B, com hidróxido de sódio (NaOH - VETEC) e carbonato de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{VETEC}$).

A solução A foi inserida numa bureta e adicionada à solução B em aproximadamente 2 mL/min, sob agitação de 750 rpm e 30 °C. Após a adição, a mistura continuou sob agitação por 30 minutos e, posteriormente, foi mantida em repouso por 21 horas. A suspensão obtida foi filtrada a vácuo e lavada para remover os íons Na^+ . Por fim, o sólido foi seco em estufa, a 110 °C, por 18 horas, moído e peneirado com granulometria $<0,425$ mm.

A calcinação da amostra ocorreu em mufla, EDG, modelo 7000 3P Inox, com a seguinte programação (VILLANUEVA, 2005):

- Aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, a uma taxa de 5 °C.min⁻¹, mantendo essa temperatura por 1 hora.
- Aquecimento de 150 °C até 300 °C, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, mantendo essa temperatura por 1 hora.
- Aquecimento de 300 °C até 750 °C, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹, mantendo essa temperatura por 2 horas.

Caracterização dos catalisadores

A composição química dos catalisadores foi determinada por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios da marca Shimadzu, modelo EDX-720, o qual assiste à faixa de elementos do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$), com tubos de raios X com alvo de ródio.

Análises termogravimétricas dos catalisadores após a reação de reforma seca do metano foram realizadas em um equipamento TA

Instruments (SDT Q600). Essas medidas visaram determinar a natureza e a quantidade de carbono formada na superfície do catalisador durante as reações. O procedimento consistiu no aquecimento de aproximadamente 10 mg de amostra sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 1.000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, monitorando a variação de massa.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados a 800 °C e pressão atmosférica, utilizando-se um reator de quartzo. A massa de catalisador utilizada nos experimentos foi de 20 mg, diluída em 30 mg de carvão de silício, evitando, assim, a formação de pontos quentes no leito catalítico.

Primeiramente, as amostras foram reduzidas in situ da temperatura ambiente até 750 °C, sob taxa de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após o processo de redução, ocorreu a purga do sistema por 30 minutos, sob fluxo de N₂ (30 mL.min⁻¹).

A mistura reacional foi composta por 50 mL.min⁻¹ de CH₄ e 50 mL.min⁻¹ de CO₂, ambos de pureza 99,99% (White Martins), totalizando 100 mL.min⁻¹ e razão molar CH₄/CO₂ igual a 1,0. O efluente do reator foi analisado em linha, utilizando um cromatógrafo Agilent 6890A, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Carboxen 1010 (Supelco). A temperatura do injetor foi de 150 °C e análises em isoterma a 150 °C.

A conversão dos reagentes (X_R) e a seletividade dos produtos (S_p) foram calculadas a partir das equações 1 e 2, respectivamente, sendo n_{Ri} o número de mols do reagente R na entrada do reator, n_{Rf} o número de mols do reagente R na saída do reator, n_p o número de mols do produto P formado e n_{total} a soma do número de mols dos produtos formados em base seca.

$$X_R = \frac{n_{Ri} - n_{Rf}}{n_{Ri}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_p = \frac{n_p}{n_{total}} \times 100 \quad (2)$$

Resultados e Discussão

A composição química dos óxidos mistos com diferentes teores de Co está apresentada na Tabela 1. Os resultados de fluorescência de raios X mostram que os teores de Co foram um pouco abaixo dos valores nominais (Co: 5%, 10%, 15%).

Tabela 1. Composição química dos catalisadores.

Amostra	Composição química (% m/m)			
	Co	Al ₂ O ₃	Ni	Al/(Al + Co + Ni)
NiAl	0	14,4	66,5	0,20
5CoNiAl	4,1	14,5	62,6	0,21
10CoNiAl	8,3	15,0	57,5	0,23
15CoNiAl	12,3	14,5	53,2	0,24

A conversão inicial de metano e dióxido de carbono bem como a razão H₂/CO para os quatro catalisadores estudados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Conversão inicial de metano, dióxido de carbono e razão inicial de H_2/CO .

Catalisador	Conversão CH_4 (%)	Conversão CO_2 (%)	Seletividade CO	Seletividade H_2	Razão H_2/CO
NiAl	83,3	84,6	48,7	51,3	0,95
5CoNiAl	78,4	81,3	48,5	51,5	0,94
10CoNiAl	90,9	92,5	49,3	50,7	0,97
15CoNiAl	95,0	95,1	49,5	50,5	0,98

Considerando os dados apresentados que são referentes ao início das reações, poderíamos julgar que os catalisadores com 10% e 15% de cobalto seriam os mais promissores para a reforma. No entanto, esse perfil sofreu variação ao longo das 24 horas de monitoramento da reação. Os catalisadores sem cobalto e com 15% de cobalto desativaram em 30 minutos de reação, ocorrendo bloqueio do leito catalítico.

Na Figura 1, são mostrados os dados da conversão de metano e dióxido de carbono e a seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono durante a reforma seca do metano, utilizando os catalisadores com 5% e 10% de cobalto.

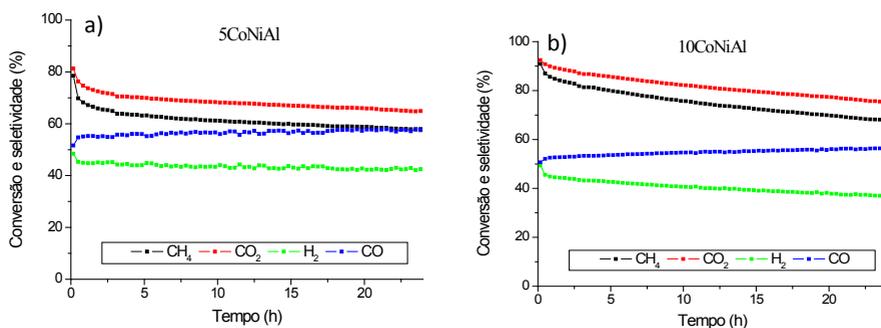


Figura 1. Conversão de metano e dióxido de carbono, além da seletividade de hidrogênio e monóxido de carbono obtidos na reforma seca do metano para os catalisadores a) 5CoNiAl e b) 10CoNiAl ($T = 800$ °C, Razão $CH_4/CO_2 = 1,0$).

O aumento do teor de 5% para 10% de cobalto favoreceu o aumento da conversão inicial de reagentes, entretanto o mesmo perfil de desativação ao longo das 24 horas de reação é observado para ambos catalisadores. A razão H_2/CO decaiu conforme o catalisador foi desativando ao longo do teste de estabilidade. Nota-se que a conversão do CO_2 foi maior do que a do metano, indicando a presença da reação reversa de deslocamento ($H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$) (CHEN et al., 2000; SERRANO-LOTINA; DAZA, 2014).

A Figura 2 apresenta as curvas de variação de massa em função da temperatura da análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG) dos resíduos de reação. Foram identificados picos de oxidação em torno de 560 °C, associados a espécies mais estáveis de carbono, como carbono grafitico ou nanotubos de carbono de parede múltipla (KITIYANAN et al., 2000). A Tabela 3 mostra a quantidade de carbono formada ao longo da reação para os catalisadores 5CoNiAl e 10CoNiAl.

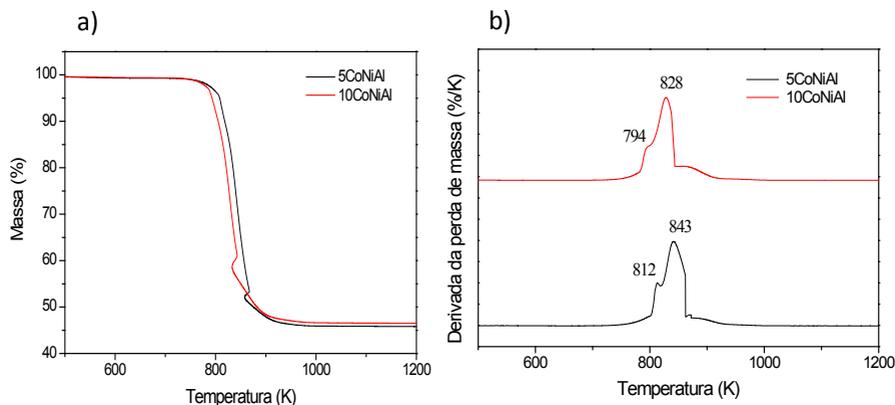


Figura 2. Curvas dos resíduos de reação a) ATG b) TGD.

Tabela 3. Quantidade de carbono formada (determinada por meio das análises de ATG), após a reforma seca do metano a 800 °C.

Amostras	Taxa de formação de carbono ($\text{mgC} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
5CoNiAl	56,4
10CoNiAl	55,6

Conclusões

A conversão inicial de metano foi de 78,4% e 90,9% para os óxidos mistos com 5% e 10% de cobalto, respectivamente. A conversão de CH_4 para esses catalisadores diminuiu durante as 24 horas de reação, em virtude da desativação dos catalisadores, provavelmente pela deposição de carbono, visto que os catalisadores apresentaram uma taxa de formação de carbono da ordem de $56 \text{ mgC} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A conversão inicial de CO_2 foi maior que a de CH_4 , pela ocorrência da reação reversa de deslocamento, resultando em uma razão H_2/CO menor que 1. Os catalisadores sem cobalto (Ni-Al) e com 15% de cobalto desativaram em 30 minutos de reação, ocorrendo o bloqueio do leito catalítico. Os resultados indicam que ajustes na formulação dos óxidos mistos Co-Ni-Al devem ser realizados para torná-los mais ativos para reforma seca de biogás e diminuir a deposição de carbono, tais como a adição de outros metais.

Referências

ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R. ; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ARAKI, S.; HINO, N.; MORI, T.; HIKAZUDANI, S. Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, Amsterdam, v. 19, p. n. 5, 477-481, 2010.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.

BUDIMAN, A. W.; SONG, S.-H.; CHANG, T.-S.; SHIN, C.-H.; CHOI, M.-J. Dry Reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development. **Catalysis Surveys from Asia**, New York, v. 16, n. 4, p. 183-197, 2012.

CHARISIOU, N. D.; BAKLAVARIDIS, A.; PAPADAKIS, V. G.; GOULA, M. A. Synthesis Gas Production via the Biogas Reforming Reaction Over Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni/CaO-Al₂O₃ Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, Dordrecht, v. 7, n. 4, p. 725-736, 2016.

CHEN, C.-S.; CHENG, W.-H.; LIN, S.-S. Mechanism of CO formation in reverse water-gas shift reaction over Cu/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Letters**, Bussum, v. 68, n. 1-2, p. 45-48, 2000.

FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T.-H.; ADESINA, A. A. Syngas production from CH₄ dry reforming over Co-Ni/Al₂O₃ catalyst: coupled reaction-deactivation kinetic analysis and the effect of O₂ co-feeding on H₂:CO ratio. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 37, n. 22, p. 17019-17026, 2012.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W. E.; HARWELL, J. H.; RESASCO, D. E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 317, n. 3-5, p. 497-503, 2000.

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

MAS, V.; DIEUZEIDE, M. L.; JOBBÁGY, M.; BARONETTI, G.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Ni(II)-Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursors for ethanol steam reforming: Activation treatments and kinetic studies. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133-135, p. 319-323, 2008.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; PRAKASH, G. K. S. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO-2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 135, n. 2, p. 648-650, 2013.

OMATA, K.; NUKUI, N. HOTTAIS, T.; YAMADA, M. Cobalt-magnesia catalyst by oxalate co-precipitation method for dry reforming of methane under pressure. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 5, n. 12, p. 771-775, 2004.

ROY, P. S.; PARK, C. S.; RAJU, A. S. K., KIM, K. Steam-biogas reforming over a metal-foam-coated (Pd-Rh)/(CeZrO₂-Al₂O₃) catalyst compared with pellet type alumina-supported Ru and Ni catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxon, v. 12, p. 12-20, 2015.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Effect of calcination conditions on the species formed and reduction behavior of the cobalt-magnesia catalysts. **Catalysis Letters**, Bussum, v. 70, n. 1-2, p. 15-21, 2000.

SAIMURA, A.; SHIRATORI, Y.; KITAOKA, T. Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide. **Journal of Materials Science**, New York, v. 52, n. 1, p. 314-325, 2017.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Long-term stability test of Ni-based catalyst in carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 474, p. 107-113, 2014.

SIMSEK, E.; AVCI, A. K.; ÖNSAN, I. Investigation of catalyst performance and microstructured reactor configuration for syngas production by methane steam reforming. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 157-163, 2011.

SON, I. H.; LEE, S. J.; SOON, A.; ROH, H.-S.; LEE, H. Steam treatment on Ni/ γ -Al₂O₃ for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 134-135, p. 103-109, 2013.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. **Preliminary screening: technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2003. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>>. Acesso em: abr. 2014.

TANIOS, C.; BSAIBES, S.; GENNEQUIN, C.; LABAKI, M.; CAZIER, F.; BILLET, S.; TIDAHY, H. L.; NSOULI, B.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Co-Mg-Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 17, p. 12818-12828, 2017.

VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e Caracterização de Hidrotalcitas Mg/Al Calcinadas e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol**. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

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

ZANGANEH, R.; REZAEI, M.; ZAMANIYAN, A. Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO-MgO nanocrystalline solid solution catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n. 7, p. 3012-3018, 2013.

Embrapa

Agroenergia

MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**



CGPE 13988