

Efeito de promotores básicos na atividade de catalisadores à base de níquel suportados em alumina na reforma seca do biogás

Debora Araujo de Souza¹, Mariana de Mattos Vieira Mello Souza¹, Robinson Luciano Manfro^{1*}

¹Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Email: robinson@eq.ufRJ.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A atividade e a estabilidade de catalisadores de níquel (20 % m/m) suportados em alumina com diferentes promotores básicos (10% m/m) - MgO (NiMgAl), CaO (NiCaAl), SrO (NiSrAl) e BaO (NiBaAl) - foram investigadas, durante reforma a seco do biogás. Os 4 catalisadores promovidos e um não promovido foram sintetizados utilizando a metodologia de impregnação úmida e caracterizados por DRX, FRX, fisissorção de N₂, TPR e por ATG. Os testes catalíticos foram realizados com 0,05g de massa de catalisador diluída em 0,25 g de carbeto de silício (SiC), empregando reator de leito fixo, com fluxo de alimentação composto por 100 mLmin⁻¹ de 10 % CH₄/He e 100 mLmin⁻¹ de 10 % CO₂/He. Os testes de temperatura foram executados variando a temperatura de 450 °C a 800 °C, com intervalos de 50 °C. Todos os catalisadores atingiram conversões acima de 90 % entre 700 e 800 °C, com desempenhos levemente superior para os catalisadores NiBaAl e NiSrAl. Os testes de estabilidade foram executados durante 30 h a 700 °C e os catalisadores NiMgAl e NiSrAl apresentaram as maiores conversões médias de CH₄ (~94%) e CO₂ (~95%) e razão molar média de H₂/CO iguais a 0,98 e 1,02, respectivamente.

Palavras-chave: Hidrogênio, Níquel, Promotor, Biogás, Reforma seca

ABSTRACT - The activity and stability of nickel catalysts (20 % wt) supported on alumina with different basic promoters (10% wt) - MgO (NiMgAl), CaO (NiCaAl), SrO (NiSrAl) and BaO (NiBaAl) - were investigated during dry reforming of biogas. The four promoted catalysts and one non-promoted catalyst were synthesized using the wet impregnation methodology and characterized by XRD, XRF, N₂ physisorption, TPR and by ATG. The catalytic tests were performed with 0.05 g of catalyst mass diluted in 0.25 g of silicon carbide (SiC), using a fixed bed reactor, with continuous flow, and feed rates of 100 mLmin⁻¹ for the mixtures 10 % CH₄/He and 10 % CO₂/He. For the temperature tests, performed ranging from 450 °C to 800 °C, in 50 °C intervals, all catalysts reached conversions above 90% between 700 and 800 °C, with slightly superior performances for the NiBaAl and NiSrAl catalysts. For the stability tests, performed for 30 h at 700 °C, the NiMgAl and NiSrAl catalysts presented the highest average conversions of CH₄ (~94%) and CO₂ (~95%) and average H₂/CO molar ratios equal to 0.98 and 1.02, respectively.

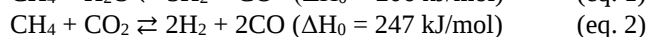
Keywords: Hydrogen, Nickel, Promoter, Biogas, Dry reforming

Introdução

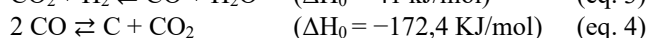
O biogás é um produto da digestão anaeróbica da biomassa residual de diversas fontes, sendo composto principalmente de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (1). É um recurso energético viável, sustentável e eficiente, que auxilia na minimização da quantidade de resíduos sólidos acumulados, podendo ser ainda valorizado por meio de sua transformação em gás de síntese (2).

Existem diversas tecnologias de conversão do biogás em gás de síntese (H₂ + CO), sendo a reforma a vapor do metano (eq.1) a mais bem estabelecida industrialmente para a geração de hidrogênio na síntese de amônia e metanol. Em contrapartida, a reforma a seco do metano tem ganhado notoriedade devido à sua relevância ambiental, já que consome dois dos principais gases de efeito estufa: CH₄ e CO₂ (eq.2). Esse método também satisfaz os requisitos de muitos processos de síntese de compostos oxigenados e hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer-Tropsch),

produzindo um gás de síntese com uma relação H₂/CO próxima de 1 (3).



A principal desvantagem da reforma a seco, porém, são as reações paralelas concorrentes que modificam a conversão de equilíbrio de CO₂ e CH₄, sendo elas: a reação reversa de deslocamento gás-água (RWGSR) (eq.3), a decomposição de monóxido de carbono (reação de Boudouard) (eq. 4) e a decomposição de metano (eq. 5)



Com isso, RWGSR pode tornar a conversão do CO₂ maior que a conversão de metano, formando um gás de

síntese com baixa razão molar H_2/CO . Por outro lado, as reações de decomposição do monóxido de carbono juntamente com a reação de decomposição do metano produzem coque, levando à desativação progressiva do catalisador e à obstrução do reator em função da deposição de coque (4).

Assim, o principal desafio é a busca por catalisadores que evitem ou minimizem a deposição de carbono sobre os catalisadores, que sejam termicamente estáveis e que mantenham a razão molar H_2/CO próxima a 1. Catalisadores compostos pelos metais nobres dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica, sobretudo, rutênio, ródio e platina, são relatados como os mais ativos para conversão do CH_4 e CO_2 e menos sensíveis à deposição de carbono. No entanto, sua aplicação é limitada pelo alto custo e disponibilidade limitada. Nesse panorama, os catalisadores à base de níquel, metal mais abundante e mais barato, são mais atraentes economicamente, ainda que problemas resultantes da rápida desativação do catalisador devido aos fenômenos de coqueificação e sinterização precisem ser contornados (5).

Os suportes catalíticos desempenham um papel vital, nesse sentido, sendo a gama-alumina ($\gamma-Al_2O_3$) a mais comumente examinada, devido à sua alta área superficial (6). Além disso, a modificação da $\gamma-Al_2O_3$ com metais alcalino-terrosos aumenta a alcalinidade do suporte, facilitando a quimissorção de CO_2 , aumentando a população de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido metálico e melhorando a dispersão do metal no suporte (7). Assim, os modificadores básicos, como magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), podem suprimir a deposição de coque reagindo o CO_2 com o C para formar CO. Neste estudo, portanto, a influência de vários metais alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr e Al) no desempenho catalítico, bem como suas propriedades físico-químicas, foram investigadas e comparadas.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Foram preparados quatro catalisadores contendo 20 % m/m de NiO e 10 % m/m de um dos promotores básicos escolhidos (MgO, CaO, SrO ou BaO) e suportados em $\gamma-Al_2O_3$. Além disso, foi também preparado um catalisador contendo 20 % m/m de NiO suportado em $\gamma-Al_2O_3$, sem a presença de qualquer promotor.

Os catalisadores foram sintetizados por meio da metodologia de impregnação úmida e foram chamados de NiMgAl, NiCaAl, NiSrAl, NiBaAl e NiAl, respectivamente. Quantidades adequadas de $\gamma-Al_2O_3$, do sal precursor de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e dos nitratos dos metais alcalino-terrosos (Mg, Ca, Sr e Ba) foram utilizadas com o objetivo de alcançar os teores desejados no material calcinado.

Os nitratos foram dissolvidos com água e, então, colocados em contato com a $\gamma-Al_2O_3$ (BASF). A mistura foi

adicionada em um balão que foi acoplado a um rotaevaporador (IKA RV 10 Digital) onde foi deixado em rotação (120 rpm) durante 1 h para homogeneização. Em seguida, o excesso de água foi removido por evaporação a 60 °C sob vácuo. Posteriormente, o catalisador foi seco em estufa a 110 °C por 24 h e, por fim, calcinado por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin⁻¹. As temperaturas de calcinação foram definidas com base nos resultados da análise termogravimétrica (TGA) dos nitratos dos metais alcalino-terrosos, observando-se o ponto em que ocorreu a conversão completa dos nitratos em óxidos. Dessa forma, para o catalisador com magnésio a temperatura de calcinação foi 500°C, enquanto para os demais catalisadores promovidos, a temperatura de calcinação foi 700°C.

Na síntese do catalisador sem promotor (NiAl) foram realizadas as mesmas etapas, porém sem a adição do nitrato de metal alcalino terroso. A calcinação ocorreu a 500 °C por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin⁻¹.

Caracterização dos catalisadores

Para determinação da composição química dos catalisadores sintetizados, foram realizadas análises de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio. Já a estrutura cristalina dos materiais foi identificada por medidas de difração de raio X (DRX), executadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $CuK\alpha$ (30 kV e 15mA). A faixa de análise foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de 0,05°, utilizando tempo de contagem de 2 segundos por passo. Como referência para identificação das fases, foi utilizada a base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Além disso, com os difratogramas de raios X foi determinado o diâmetro médio dos cristallitos de níquel por meio da equação de Scherrer e, então, a dispersão do níquel pôde ser estimada de acordo com equação de Anderson (8).

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de nitrogênio utilizando um equipamento TriStar 3000. A área específica foi obtida utilizando o método de BET e o volume de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. As amostras foram primeiramente reduzidas *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico de secagem a 300 °C sob vácuo, por um período de 24 h. Em seguida, após pesagem, iniciava-se a análise a -196 °C, e desta forma obteve-se as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 em diferentes pressões parciais de N_2 .

Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos através da análise de redução à temperatura programada (TPR). A amostra foi primeiramente pré-tratada a 150 °C por 30 min sob fluxo de argônio (30 mLmin⁻¹). Finalizado o

pré-tratamento, os catalisadores foram aquecidos da temperatura ambiente até 1000°C sob taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹ e vazão de 30 mLmin⁻¹ da mistura de 2% H₂/Ar. A quantidade de H₂ consumido durante a redução foi determinada usando um espectrômetro de massas QME-220 Prisma Plus (Pfeiffer), sendo a razão m/z = 2 usada para quantificação do H₂.

Para quantificar a taxa de produção de coque nos catalisadores foram realizadas análises termogravimétricas. Com o auxílio de um equipamento da marca TA, modelo SDT Q600, aproximadamente 10 mg de amostra dos catalisadores pós-reação foram aquecidas até 1000 °C com uma taxa de 10 °Cmin⁻¹, em fluxo de 100 mLmin⁻¹ de ar sintético.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando 50 mg de catalisador diluídos em 250 mg de SiC, resultando em um volume de leito igual a 0,25 mL. Antes de cada reação os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 800 °C durante 1 h, empregando uma mistura redutora composta por 33 % H₂/N₂ com vazão de 90 mLmin⁻¹. Os testes reacionais foram realizados utilizando 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CH₄/He e 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CO₂/He, isto é, com a razão molar CO₂/CH₄ = 1, resultando uma velocidade espacial GHSV (Gas Hourly Space Velocity) igual a 48.000 h⁻¹. Primeiramente, foi avaliado o efeito da temperatura, de 450 a 800 °C. A estabilidade dos catalisadores a 700 °C foi monitorada por 30h h de reação. Os produtos de reação foram analisados em linha por um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2014), equipado com coluna Carboxen 1010 e detector de condutividade térmica (TCD).

Resultados e Discussão

Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores está representada na Tabela 1. Considerando a natureza semiquantitativa da análise de FRX, os resultados apresentados mostraram boa aproximação em relação aos valores nominais.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores (% m/m).

Catalisador	NiO	MO*	Al ₂ O ₃
NiAl	19,4	-	80,6
NiMgAl	20,5	10,2	69,3
NiSrAl	21,1	13,0	65,9
NiBaAl	19,7	9,3	71,0
NiCaAl	18,0	9,7	72,3

*MO: MgO, CaO, SrO ou BaO

Propriedades Texturais

Os resultados de área específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos são apresentados na Tabela 2. Todos os catalisadores apresentam uma redução da área específica após a redução do catalisador calcinado. Como os catalisadores são reduzidos a 800 °C, é provável que esta etapa promova algum processo de sinterização parcial e, consequentemente, uma redução da área específica.

Avaliando os diferentes catalisadores, nota-se que a adição de promotores promove um bloqueio parcial dos poros do suporte, resultando na redução área específica e volume de poros, em comparação com o catalisador NiAl. Por outro lado, os catalisadores promovidos com Sr, Ba e Ca, apresentam aumento do tamanho de poro.

O catalisador promovido com MgO, contudo, a área BET, o volume e o tamanho do poro foram mais próximos aos valores obtidos com o catalisador não promovido. Uma possível razão para esse resultado pode estar relacionada à menor temperatura utilizada na etapa de calcinação, a qual pode ter reduzido a sinterização do catalisador e favorecido a formação de estruturas porosas, resultando em uma área superficial efetivamente maior no catalisador promovido com magnésio (9).

Tabela 2. Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros referente aos catalisadores calcinados e reduzidos.

Catalisador	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poro (Å)
NiAl	175/214	0,654/0,687	128/119
NiMgAl	140/168	0,520/0,506	129/118
NiSrAl	33/62	0,283/0,263	334/288
NiBaAl	37/43	0,283/0,280	306/286
NiCaAl	37/48	0,276/0,253	283/277

Reduzido/Calcinado

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos 5 catalisadores pós-redução *ex situ* (800 °C por 1 h) estão apresentados na Figura 1. Em todos os difratogramas dos catalisadores, observa-se a presença de picos de difração referentes ao níquel metálico (Ni⁰) nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,9° e 76,4° (JCPDS 04-0850), e a ausência de picos de difração referentes a fase do óxido de níquel, comprovando a eficiência do processo de redução dos catalisadores. Além disso, para os catalisadores NiMgAl, NiCaAl, NiSrAl, não foram identificadas fases contendo, respectivamente, magnésio, cálcio e estrôncio, o que indica boa dispersão destes óxidos na superfície da alumina. Enquanto isso, o catalisador NiBaAl apresenta

picos da fase espinélica BaAl_2O_4 (JCPDS 72-0387) nos ângulos 2θ iguais $19,5^\circ$, $28,2^\circ$ e $34,2^\circ$, o que demonstra a incorporação de Ba na estrutura da alumina (10).

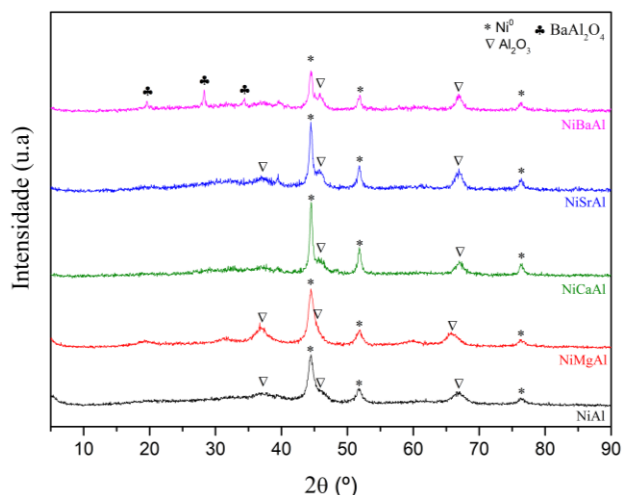


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores reduzidos a 800 °C por 1h.

A partir dos difratogramas dos catalisadores reduzidos e pós-reação foi possível calcular o diâmetro médio dos cristallitos de Ni^0 . Para isso, foi aplicada a equação de Scherrer utilizando o segundo pico de maior intensidade ($2\theta = 51,8^\circ$), associado ao plano (200), devido à ausência de interferência de outras fases cristalinas, o que garante maior precisão na determinação do tamanho de cristallito. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Tamanho médio de cristallitos de níquel metálico e dispersão metálica dos catalisadores reduzidos e pós-reação.

Catalisador	Pós-redução		Pós-reação	
	Cristalito (nm) ^a	Disp. (%) ^b	Cristalito (nm) ^a	Disp. (%) ^b
NiAl	$8,5 \pm 0,6$	11,9	$14,3 \pm 2,4$	7,0
NiMgAl	$7,2 \pm 0,4$	14,0	$8,1 \pm 1,3$	12,4
NiSrAl	$15,5 \pm 1,4$	6,5	$16,4 \pm 2,1$	6,1
NiBaAl	$15,5 \pm 1,8$	6,5	$14,8 \pm 2,3$	6,8
NiCaAl	$18,0 \pm 1,5$	5,6	$17,1 \pm 2,3$	5,9

^a Tamanho médio do cristallito de Ni^0

^b Dispersão metálica

O catalisador NiMgAl reduzido apresentou menor tamanho de cristallito e, consequentemente, obteve maior dispersão da fase metálica (14 %). Por outro lado, os catalisadores promovidos por Sr, Ba e Ca, apresentaram um

aumento no tamanho dos cristallitos em relação ao catalisador não promovido, o que pode estar relacionado a menor área específica (Tabela 2) apresentada por esses catalisadores e que pode contribuir para uma menor dispersão metálica, fato não observado no catalisador promovido por MgO.

A determinação do tamanho médio dos cristallitos de Ni^0 após a reação revelou que os catalisadores promovidos preservaram seus valores iniciais, se considerarmos as incertezas das medidas. Por outro lado, o catalisador não promovido (NiAl) apresentou um aumento de quase 70% do seu tamanho cristallito. Esse resultado indica que, de maneira geral, a adição de um promotor estabiliza as partículas de Ni e evita sua sinterização.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

A Figura 2 apresenta os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores. De acordo com a literatura, são reportados três tipos de espécies de níquel frequentemente observadas no suporte de alumina: NiO mássico (bulk) com menor interação com alumina com picos de redução abaixo de 400 °C; NiO com interação média com alumina, com picos de redução entre 400 °C e 700 °C; e NiO incorporado na alumina, formando aluminato de níquel (NiAl_2O_4) com picos de redução acima dos 700 °C (11). Com exceção do catalisador NiMgAl, os demais apresentam uma ampla faixa de redução do NiO, sugerindo a presença de mais de uma fase de NiO com distintos graus de interação com o suporte.

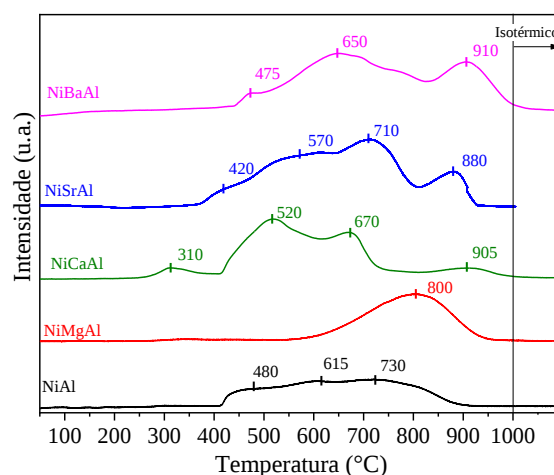


Figura 2. Perfis de redução dos catalisadores.

O grau de redução foi calculado e todos os catalisadores apresentaram um grau de redução total. Embora a presença dos promotores, contribuíram para a formação de fases de NiO de forte interação com alumina, isso não prejudicou a redutibilidade do NiO.

Testes Catalíticos – Efeito da temperatura

As Figuras 3 e 4 mostram que a elevação da temperatura de reação promoveu um aumento progressivo nas taxas de conversão de CH_4 e CO_2 , respectivamente, em todos os catalisadores. As conversões iniciais dos catalisadores variaram entre 13,2-19,4 % para o CH_4 e 20,1-23,3 % para o CO_2 , em 450 °C. A partir de 700 °C, foram obtidas conversões elevadas, tornando o aumento adicional de temperatura menos relevante para aumento da conversão. Este comportamento é consistente com a natureza endotérmica da reforma a seco do metano.

Entre os catalisadores avaliados, o NiBaAl apresentou as maiores conversões de CH_4 na faixa dos 450-700 °C. No intervalo dos 750-800 °C, no entanto, não houve diferenças significativas entre os catalisadores.

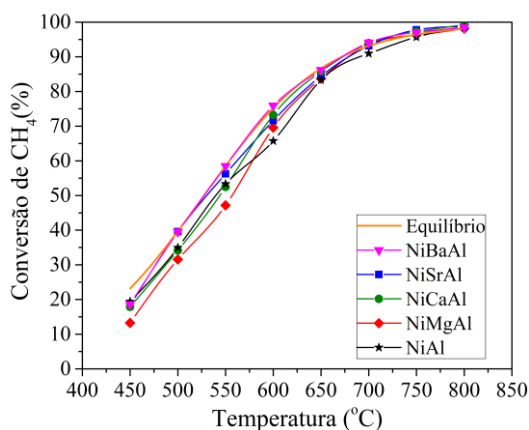


Figura 3. Conversão de CH_4 na reforma a seco do metano em função da temperatura.

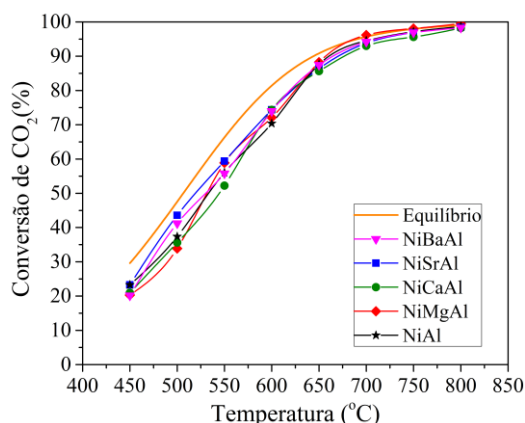


Figura 4. Conversão de CO_2 na reforma a seco do metano, em função da temperatura.

Já em relação ao CO_2 , observa-se que, acima de 700°C, o catalisador NiMgAl obteve o melhor desempenho, o que, como reportado na literatura (12), está associado à promoção, pelo Mg, do aumento da interação entre NiO e suporte e à sua influência na redutibilidade e nas propriedades eletrônicas do catalisador, podendo inclusive

aumentar sua basicidade, o que é benéfico para a absorção e ativação de CO_2 . Além disso, observa-se em toda a faixa de temperatura avaliada que a conversão de CO_2 foi superior em relação às conversões obtidas para o CH_4 , o que é atribuído à ocorrência da RWGS, conforme a Eq. 3.

A Figura 5 ilustra a variação da razão H_2/CO em função da temperatura para os catalisadores estudados. Os catalisadores NiMgAl, NiBaAl e NiSrAl apresentaram as razões mais próximas de 1,0 em temperaturas superiores a 750 °C. Embora a razão molar de H_2/CO na reação de reforma a seco do CH_4 seja teoricamente igual a 1 (Eq. 1), essa proporção é consistentemente inferior a 1 devido à ocorrência da RWGS.

À medida que a temperatura aumenta, a razão se aproxima de 1, devido ao maior favorecimento da reação de reforma, por ser mais endotérmica que a reação RWGS.

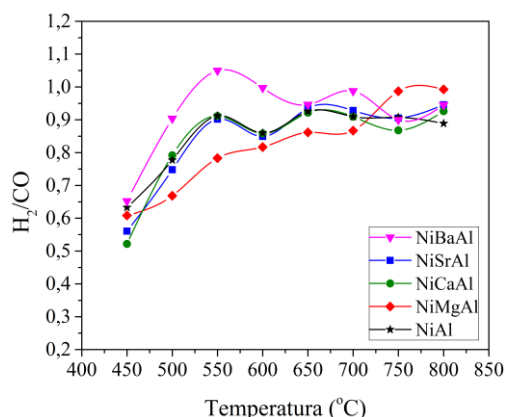


Figura 5. Razão H_2/CO obtida na reforma a seco do metano, em função da temperatura.

Testes Catalíticos – Estabilidade catalítica

Foi adotada a temperatura de 700 °C como condição para a avaliação da estabilidade dos catalisadores. Durante as 30 h de reação, os catalisadores NiMgAl e NiSrAl mantiveram as mais altas conversões médias de CH_4 e CO_2 , em torno de 94% e 95%, respectivamente, com variações próximas a 2% ao longo do tempo. Os catalisadores NiAl e NiBaAl também apresentaram boa atividade e ótima estabilidade, com conversões médias de CH_4 em torno de 92% e de CO_2 em torno de 94%, que se mantiveram ao longo do teste.

Em contraste, o NiCaAl apresentou a maior perda de atividade, com a conversão de CH_4 reduzindo de 93% para 87% ao final do teste. Este comportamento é atribuído ao efeito negativo do cálcio na decomposição do CH_4 , que ocorre de forma intensificada devido à formação de sítios catalíticos ativos que promovem essa reação indesejada (13). Essa característica resulta em maior deposição de carbono, acelerando a desativação.

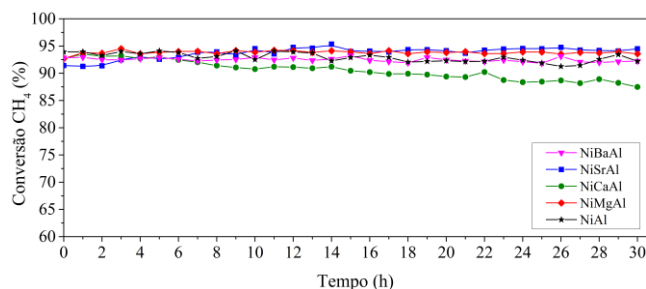


Figura 6. Conversão de CH₄ ao longo de 30 h.

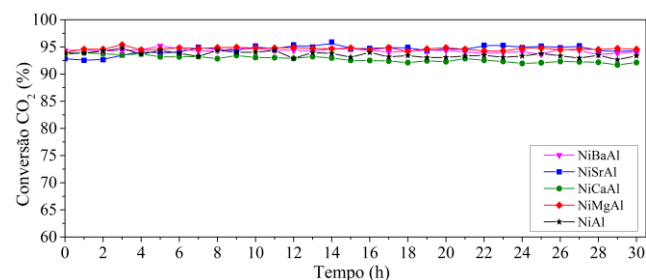


Figura 7. Conversão de CO₂ ao longo de 30 h.

Análise termogravimétrica (ATG)

Os catalisadores utilizados no teste de estabilidade foram submetidos a análise termogravimétrica e as taxas de produção de coque encontram-se na Tabela 4. O catalisador NiMgAl demonstrou a menor perda de massa (17,4%) representando uma taxa de formação de coque de 0,46 mmol de carbono por grama de catalisador por hora de reação por mol de carbono convertido ($\text{mmolC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molCconv}^{-1}$). Por outro lado, o catalisador não promovido (NiAl) apresentou a maior taxa de produção de coque. O NiBaAl foi o segundo catalisador a apresentar a menor taxa de formação de coque. Os catalisadores promovidos por SrO e CaO apresentaram taxas relativamente altas de formação de coque, indicando que esses promotores básicos não são eficazes na redução da deposição de coque sobre os catalisadores.

Tabela 4. Taxa de formação de coque ($\text{mmolC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molCconv}^{-1}$) durante as reações de estabilidade.

Catalisador	Taxa de formação de coque	% de perda de massa
NiAl	3,00	56,6
NiMgAl	0,46	17,4
NiSrAl	1,83	48,6
NiBaAl	0,69	24,4
NiCaAl	2,12	48,8

Conclusões

Todos os catalisadores apresentaram altas conversões de CH₄ e CO₂ nos testes catalíticos para as temperaturas entre

700 e 800 °C. O NiMgAl, contudo, destacou-se pelas maiores conversões de CH₄ e CO₂ ao longo das 30 h - acima de 94% e 95%, respectivamente - e pela baixa formação de coque. O NiBaAl, também apresentou elevada estabilidade, enquanto o NiSrAl se destacou na conversão de CO₂ devido à sua alta basicidade (resultados não apresentados). Em contrapartida, o catalisador promovido por CaO apresentou um efeito negativo, de forma que as conversões reduziram de 93% para 87% ao final do teste de estabilidade. O NiAl, apesar de alcançar valores elevados de conversão inicialmente, foi o mais afetado pela sinterização, como indicado pelo aumento expressivo dos cristaltos de níquel, e pela maior taxa de formação de coque. Dessa forma, o estudo evidenciou que, de modo geral, a adição de promotores básicos é uma estratégia eficaz para melhorar a estabilidade térmica, a resistência à desativação e a eficiência catalítica de materiais à base de níquel.

Agradecimentos

À FAPERJ pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) pelas análises de dessorção de N₂ (BET).

Referências

1. F. Dawood; M. Anda; G.M. Shafiullah, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 3847–3869.
2. A. Moral; I. Reyero; C. Alfaro; F. Bimbela; L. M. Gandía, *Catal. Today*, **2018**, *299*, 280–288.
3. A. Androulakis; I. V. Yentekakis; P. Panagiotopoulou, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2023**, *48*, 33886–33902.
4. H. J. Alves; C. B. Junior; R. R. Niklevicz; E. P. Frigo; M. S. Frigo; C. H. Coimbra-Araújo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 5215–5225.
5. Z. Alipour; M. Rezaei; F. Meshkani, *Fuel*, **2014**, *129*, 197–203.
6. C. Liang; X. Hu; T. Wei; P. Jia; Z. Zhang; D. Dong; S. Zhang; Q. Liu; G. Hu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 8197–8213.
7. J.-E. Min; Y.-J. Lee; H.-G. Park; C. Zhang; K.-W. Jun, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *26*, 375–383.
8. Anderson JR. Structure of metallic catalysts. London: Academic Press; 1975.
9. D. Méndez-Mateos; V. L. Barrio; J. M. Requies; J. F. Cambra, *Catalysts*, **2021**, *11*, 353.
10. M. García-Diéguez; M. C. Herrera; I. S. Pieta; M. A. Larrubia; L. J. Alemany, *Catal. Commun.*, **2010**, *11*, 1133–1136.
11. J. M. Rynkowski; T. Paryjczak; M. Lenik, *Appl. Catal. A: Gen.* **1993**, *106*, 73–82.
12. J. Zhu; X. Peng; L. Yao; J. Shen; D. Tong; C. Hu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, *36*, 7094–7104.
13. Z. Hou; O. Yokota; T. Tanaka; T. Yashima, *Appl. Catal. A*, **2003**, *253*, 381–387.