

# Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas $\text{LaNiO}_3$ suportadas em $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeSiO}_2$

H. B. E. Sales<sup>1</sup>, R. C. R. Neto<sup>2</sup>, F. B. Noronha<sup>2</sup>, L. V. Mattos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156 / Departamento de Engenharia Química, Niterói, CEP 24210-240, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela 82/Divisão de Catálise, Rio de Janeiro, CEP 20081-312, Brasil.

\*E-mail para contato: lisiane@vm.uff.br

**RESUMO** – Neste trabalho, foi avaliado o comportamento de catalisadores a base de perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  suportadas em  $\text{CeSiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na reforma do metano com  $\text{CO}_2$ . Os catalisadores foram caracterizados, usando-se análises de difração de raios X e termogravimetria. Os resultados de caracterização mostraram que o catalisador suportado em  $\text{CeSiO}_2$  apresentou o menor tamanho de cristalito de Ni metálico. Os catalisadores  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  foram mais ativos e estáveis do que o  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$  durante a reforma seca do metano. Foi observada uma menor formação de carbono no  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ , devido aos menores cristalitos de  $\text{Ni}^0$  e a maior capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte a base de  $\text{CeO}_2$ . Além disso, os resultados sugerem que a presença de  $\text{CeSiO}_2$  inibiu a oxidação do  $\text{Ni}^0$  pelo  $\text{CO}_2$ , durante a reação.

Palavras-chave: metano; reforma seca; perovskita.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, um dos grandes desafios da exploração do petróleo na área do pré-sal é a grande quantidade de gás natural associado produzida, que contém um alto teor de  $\text{CO}_2$ . Uma solução seria queimar esse gás na própria plataforma de exploração. Porém, a realização desta queima iria contribuir para o aumento do efeito estufa, causando grandes danos ao meio ambiente. Uma solução para o aproveitamento do gás associado do pré-sal seria a sua conversão em hidrogênio a partir da reforma do metano com  $\text{CO}_2$  (reforma seca) proveniente do próprio gás associado. Além da disponibilidade e baixo custo dos reagentes, o investimento total deste processo é menor, quando comparado à reforma a vapor do metano (Van Keulen *et al.*, 1997).

Os catalisadores a base de metais suportados apresentam alta atividade e seletividade em reações de reforma do metano. Entretanto, foi observada a formação de grande quantidade de coque sobre a superfície das partículas metálicas, o que leva à desativação do catalisador. A formação do carbono não é favorecida em pequenas partículas. Portanto, o controle do tamanho das partículas metálicas é essencial para reduzir o acúmulo de carbono na superfície dos catalisadores durante as

reações de reforma do metano. Nesse sentido, o uso de óxidos do tipo perovskitas como catalisadores poderia ser uma interessante alternativa. Uma das grandes vantagens das perovskitas é que, após a redução desses materiais, é possível a obtenção de partículas metálicas altamente dispersas (Valderrama *et al.*, 2005). Araujo *et al.* (2008) estudaram o uso de perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  como precursores para catalisadores na reforma do metano com  $\text{CO}_2$ . Os resultados mostraram que esses materiais foram muito ativos para a conversão do metano e bastante seletivos para hidrogênio. Entretanto, ainda apresentaram a formação de filamentos de carbono. Como as perovskitas apresentam baixa área específica, uma solução para evitar a formação do coque seria o depósito desses materiais em suportes de alta área, o que iria proporcionar uma diminuição mais significativa do tamanho das partículas metálicas. O uso de suportes a base de alumina e óxido de cério de alta área poderia ser muito interessante. No caso dos óxidos mistos a base de  $\text{CeO}_2$ , ainda há a vantagem relacionada à sua alta mobilidade de oxigênio, que promove o mecanismo de contínua remoção dos depósitos de carbono sobre as partículas metálicas (da Silva *et al.*, 2011).

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a produção de hidrogênio a partir da reforma do metano com  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. EXPERIMENTAL

As perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  foram preparadas pelo método de combustão, utilizando-se os nitratos de lantânio e de níquel, como fonte de cátions e a uréia como o combustível. Inicialmente, foi feita uma mistura dos nitratos e, em seguida, foi adicionada a uréia. Após homogeneização, a mistura foi aquecida, sob constante agitação, até haver combustão com a formação de um sólido. O material resultante foi triturado e peneirado. O suporte  $\text{CeSiO}_2$  foi obtido por um método previamente descrito na literatura (da Silva *et al.*, 2011). A alumina foi obtida pela calcinação da boemita (Catapal-A – Sasol) a 1073 K. As perovskitas foram solubilizadas em etanol e a solução obtida foi adicionada aos suportes  $\text{CeSiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , através do método de impregnação. Os catalisadores foram calcinados a 1073K durante 3h em mufla previamente aquecida.

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram feitas, utilizando-se um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  (1,540 Å), de 10° a 90° com tempo de contagem de 2s por passo e passo de  $0,02^\circ\text{s}^{-1}$ . Os tamanhos de partícula foram calculados usando a equação de Scherrer. Para a determinação da estrutura dos materiais, após a redução, foi feita a passivação das amostras seguida de análises de DRX. A passivação foi feita de acordo com o procedimento previamente descrito na literatura (da Silva *et al.*, 2013).

As análises termogravimétricas foram feitas, utilizando-se uma termobalança da TA Instruments (modelo TGA 2050) acoplada a um microcomputador para a aquisição de dados. As análises foram realizadas sob fluxo de ar sintético, aquecendo-se a amostra a uma taxa de 10 K/min, até 1273 K.

A reação foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica e a 1073 K. O catalisador foi diluído em SiC (razão mássica catalisador:SiC = 1:1) com o intuito de evitar a formação de pontos quentes. As amostras foram reduzidas sob  $\text{H}_2$  puro a 1023 K, por 1h. A mistura reagente era composta

por metano e  $\text{CO}_2$  na razão  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ . Os produtos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de condutividade térmica. A reação também foi realizada a 823 K para que a conversão fosse mantida entre 10-20%, com o objetivo de calcular a frequência de *turnover* (TOF), levando em consideração a dispersão dos catalisadores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

A Figura 1 mostra as análises de DRX das amostras calcinadas. Os difratogramas das amostras  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  exibiram as linhas de difração características do  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura romboédrica (PDF 33-0711). Além dessa fase, também foram detectadas as linhas típicas das fases  $\text{NiO}$  (PDF 44-1159) e  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (PDF 34-0314). A estrutura  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  também foi observada por da Silva *et. al.* (2013), que prepararam um óxido do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$  pelo método da combustão. Para a amostra  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ , não foi possível distinguir a fase da perovskita  $\text{LaNiO}_3$  porque suas linhas estavam sobrepostas pelas linhas características do  $\text{CeO}_2$ .

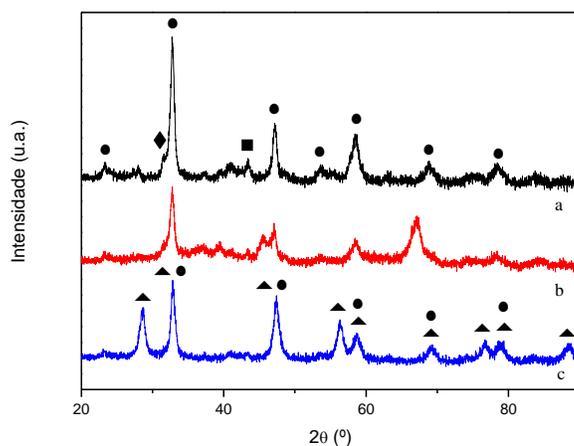


Figura 1 – Difratogramas das amostras: (a)  $\text{LaNiO}_3$ ; (b)  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ . (●)  $\text{LaNiO}_3$ ; (◆)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ; (■)  $\text{NiO}$ ; (▲)  $\text{CeO}_2$ .

Os difratogramas dos catalisadores reduzidos e passivados (Figura 2) mostraram a presença das linhas características de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  e  $\text{Ni}^0$ , confirmando que a estrutura da perovskita foi destruída durante a redução. Além disso, não foram observadas diferenças significativas no tamanho de cristalito do níquel metálico, quando a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  foi suportada em alumina (Tabela 1). No entanto, o uso de  $\text{CeSiO}_2$  como suporte levou à uma diminuição do tamanho de cristalito do níquel de 17 para 13 nm.

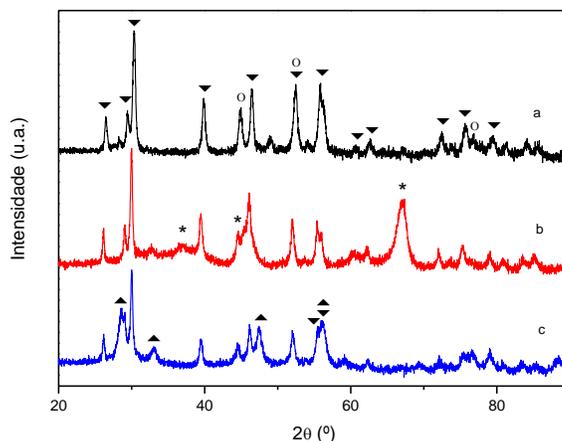


Figura 2 – Difratomogramas das amostras reduzidas a 1023 K e passivadas: (a)  $\text{LaNiO}_3$ ; (b)  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c)  $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ . ( $\blacktriangledown$ )  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; ( $\circ$ )  $\text{Ni}^0$ ; ( $\blacktriangle$ )  $\text{CeO}_2$ ; (\*)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 1 – Valores de tamanho de cristalito do níquel metálico (obtidos pela equação de Scherrer), da dispersão e da atividade intrínseca (TOF) para todos os catalisadores estudados

Amostra	$\text{Ni}^0$ (nm) <sup>a</sup>	Dispersão (%) <sup>b</sup>	TOF ( $\text{s}^{-1}$ )	$\text{mgC}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$
$\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$	17	5,9	0,3	27,0
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	16	6,2	0,5	7,6
$\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$	13	7,7	0,3	0,32

<sup>a</sup>Calculado usando o plano (111) do Ni metálico; <sup>b</sup>Estimado a partir da fração de dispersão de Ni usando  $D = 1/d$  (Wei e Iglesia, 2004).

### 3.2. Reforma seca do metano

O TOF de todos os catalisadores (Tabela 1) permaneceu constante por volta de  $0,3 - 0,5 \text{ s}^{-1}$ , o que é esperado, uma vez que eles possuem aproximadamente a mesma dispersão (5,9 – 7,7%).

A fim de investigar a estabilidade dos catalisadores, a reação de reforma seca do metano foi realizada a 1073 K durante 24 h sobre todos os catalisadores estudados (Figura 3). O catalisador  $\text{LaNiO}_3$  exibiu os menores valores de conversão inicial de metano e  $\text{CO}_2$  (25 e 35%, respectivamente), que aumentaram continuamente durante a reação. Após 10 h, a corrida foi interrompida devido ao grande aumento da perda de carga no leito do catalisador. Para o catalisador

LaNiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a conversão de metano e CO<sub>2</sub> se estabilizou, após um período inicial de ativação. No caso do catalisador LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub>, a conversão do metano e do CO<sub>2</sub> apresentou um pequeno aumento durante as primeiras 6 h e depois permaneceu constante, com valores em torno de 58% (CH<sub>4</sub>) e 70% (CO<sub>2</sub>). Os valores da razão H<sub>2</sub>/CO foram aproximadamente os mesmos para todos os catalisadores (0,67). Esse valor abaixo de 1,0 se deve provavelmente à reação reversa de deslocamento gás-água.

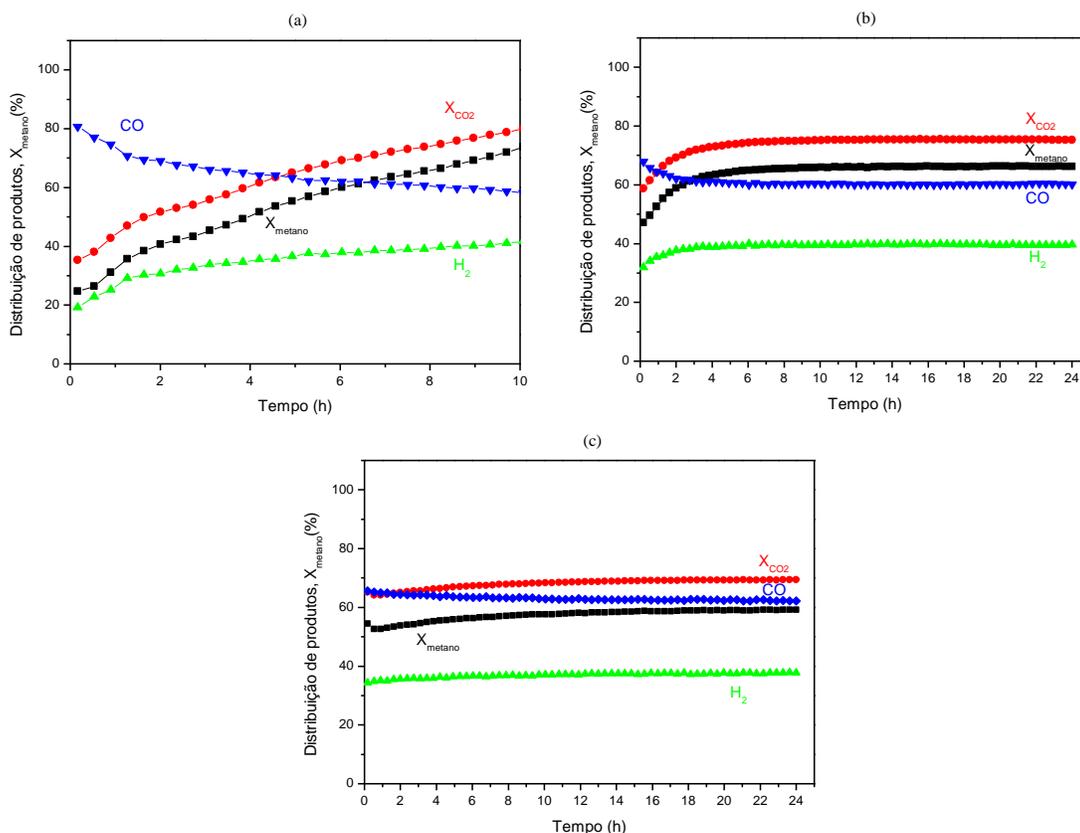


Figura 3 – Conversão de metano ( $X_{\text{metano}}$ ) e de CO<sub>2</sub> ( $X_{\text{CO}_2}$ ) e distribuição de produtos obtidos durante a reforma seca do metano a 1073 K sobre: (a) LaNiO<sub>3</sub>; (b) LaNiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub>.

Takanabe *et. al.* (2005) também observaram o aumento na conversão do metano durante a reforma seca do metano sobre catalisadores de Ni e Co suportados em TiO<sub>2</sub>. Eles propuseram que as partículas de Ni metálico foram oxidadas pelo CO<sub>2</sub> da carga no começo da reação. Em seguida, o gás de síntese produzido durante a reação de reforma seca reduziu as partículas de NiO formadas a partículas de Ni metálico, aumentando a conversão de metano. Faria *et. al.* (2014) estudaram o desempenho dos catalisadores Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0.5; 0.75; 1.0$ ) para a produção de gás de

síntese através da reforma seca do metano. Os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram um aumento na conversão de metano e CO<sub>2</sub> no início da reação. Para os catalisadores Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/Ce<sub>0.50</sub>Zr<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a conversão permaneceu constante durante a reação. Eles realizaram uma análise de DRX após expor o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma corrente de CO<sub>2</sub> a fim de investigar a evolução das fases presentes no catalisador. Após a exposição do catalisador ao CO<sub>2</sub>, a linha característica de Ni<sup>0</sup> não foi mais observada. Em contrapartida, percebeu-se o aparecimento da linha relacionada à fase NiO. Esse resultado foi associado à oxidação das partículas de Ni metálico pelo CO<sub>2</sub> da carga. O suporte céria-zircônia foi oxidado preferencialmente, inibindo a oxidação da fase metálica. Neste trabalho, a oxidação das partículas de Ni metálico pelo CO<sub>2</sub> da carga parece ocorrer sobre os catalisadores LaNiO<sub>3</sub> e LaNiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto o suporte de céria evita a formação de NiO no catalisador LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub>.

O perfil de TPO obtido, através das análises de ATG, após a reação, do catalisador LaNiO<sub>3</sub> apresentou dois picos a 898 e 917 K (Figura 4). Para o catalisador LaNiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi observado apenas um pico largo em torno de 916 K, enquanto que nenhum pico foi observado no perfil de TPO do catalisador LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub>. O pico de oxidação localizado abaixo de 673 K é atribuído ao carbono amorfo, enquanto que o pico acima de 773 K corresponde à oxidação dos nanotubos de carbono de parede simples e de paredes múltiplas (SWNT e MWNT) (de Lima et. al., 2009). A oxidação do grafite ocorre a altas temperaturas (~973 K). Portanto, os perfis de TPO obtidos neste trabalho, indicam a presença dos dois tipos de carbono filamental (SWNT e MWNT) nos catalisadores LaNiO<sub>3</sub> e LaNiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

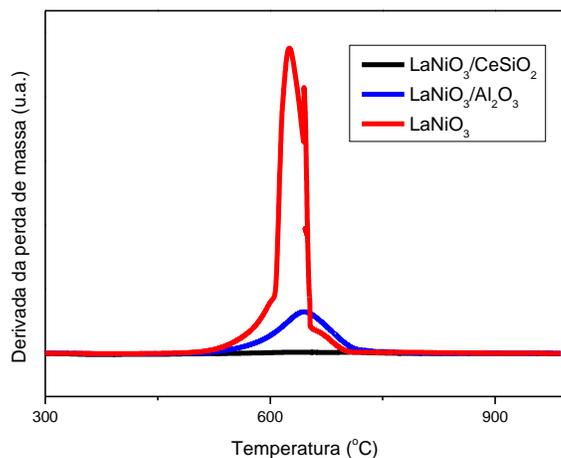


Figura 4 – Perfis de TPO obtidos após a reação para todos os catalisadores.

A maior quantidade de carbono (determinada pelas análises de ATG) foi formada no LaNiO<sub>3</sub> (Tabela 1). O uso dos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeSiO<sub>2</sub> levou a uma diminuição significativa da quantidade de carbono depositado, principalmente no caso do catalisador LaNiO<sub>3</sub>/CeSiO<sub>2</sub>. O mecanismo da formação de coque sobre catalisadores de Ni suportados durante a reação de reforma seca do metano

envolve duas etapas (Rostrup-Nielsen *et. al.*, 2002; Trimm, 1997; Stag-Williams *et. al.*, 2000; Ross *et. al.*, 1996; O'Connor *et. al.*, 1998). Primeiramente, o metano se dissocia sobre a superfície do níquel, produzindo hidrogênio e uma espécie de carbono altamente reativa ( $C_\alpha$ ) (Trimm, 1997). Em seguida, ocorre a reação desse carbono com o oxigênio do suporte, mantendo a superfície do catalisador livre de resíduos carbonáceos. Esse oxigênio é formado durante a adsorção dissociativa do  $CO_2$  e a reoxidação do suporte. Contudo, se a taxa de dissociação do metano for mais rápida que a taxa de oxidação do carbono, o  $C_\alpha$  formado poderá sofrer polimerização produzindo uma espécie de carbono menos ativo ( $C_\beta$ ). Como consequência, ele pode se acumular na superfície ou pode difundir-se pelo cristalito de níquel. A difusão do carbono pelo cristalito de níquel é o primeiro passo para a nucleação e crescimento de filamentos de carbono. Então, o equilíbrio entre a taxa de decomposição de metano e a taxa de limpeza determina a estabilidade do catalisador. Portanto, de acordo com esse mecanismo, o suporte participa na adsorção dissociativa do  $CO_2$  próximo às partículas metálicas, transferindo oxigênio para o metal coberto de coque e acelerando a remoção de carbono do metal (Noronha *et. al.*, 2001; Bitter *et. al.*, 1996). Esse é o caso dos óxidos mistos a base de céria, que apresentam uma alta capacidade de troca de oxigênio devido à sua habilidade de permutar, reversivelmente, entre os estados de oxidação  $Ce^{4+}$  e  $Ce^{3+}$ .

Nesse trabalho, a menor formação de carbono sobre o catalisador  $LaNiO_3/CeSiO_2$  pode ser atribuída à maior capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte de céria. A maior mobilidade de oxigênio da céria favorece o mecanismo de remoção de carbono, aumentando a estabilidade do catalisador.

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que todos os catalisadores apresentaram um período inicial de ativação, que foi bem menos significativo para o material suportado em  $CeSiO_2$ . Este resultado foi atribuído à oxidação do  $Ni^0$  pelo  $CO_2$  da carga, que foi inibida pela presença do  $CeSiO_2$ . Observou-se, também, que os catalisadores  $LaNiO_3/Al_2O_3$  e  $LaNiO_3/CeSiO_2$  foram mais ativos e estáveis do que o  $LaNiO_3$  durante a reforma seca do metano. Além disso, foi detectada uma menor formação de carbono no catalisador  $LaNiO_3/CeSiO_2$ , que estaria relacionada ao menor tamanho dos cristalitos de  $Ni^0$ , conforme revelado nas análises de DRX, e à maior mobilidade de oxigênio do suporte  $CeSiO_2$ , que promove o mecanismo de remoção de carbono da superfície metálica.

## 5. REFERÊNCIAS

- BITTER, J. H.; HALLY, W.; SESHAN, K.; VAN OMMEN, J. G.; LERCHER, J. A. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the  $CO_2$  reforming of methane. *Catal. Today*, v. 29, p. 349-353, 1996.
- DA SILVA, A. A. A.; DA COSTA, L. O. O.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The study of the performance of Ni-based catalysts obtained from  $LaNiO_3$  perovskite-type oxides synthesized by the combustion method for the production of hydrogen by reforming of ethanol. *Catal. Today*, v. 213, p. 25-32, 2013.
- DA SILVA, A. M.; DE SOUZA, K. R.; MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA,

- F. B. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catal. Today*, v. 164, p. 234-239, 2011.
- DE ARAUJO, G. C.; DE LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> in methane dry reforming. *Catal. Today*, v. 133-135, p. 129-135, 2008.
- DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; GRAHAMI, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; BURTRON, H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. *J. of Catal.*, v. 268, p. 268-281, 2009.
- FARIA, E.C.; NETO, R.C.R.; COLMAN, R.C.; NORONHA, F.B. Hydrogen production through CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Today*, v. 228, p. 138-144, 2014.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. *Adv. in Catal.*, v. 47, p. 65-139, 2002.
- NORONHA, F. B.; FENDLEY, E. C.; SOARES, R. R.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO<sub>2</sub> reforming of methane over Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts. *Chem. Eng. J.*, v. 82, p. 21-31, 2001.
- O'CONNOR, A. M.; MEUNIER, F. C.; ROSS, J. R. H. An in-situ DRIFTS study of the mechanism of the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, v. 119, p. 819-824, 1998.
- ROSS, J. R. H.; VAN KEULEM, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catal. Today*, v. 30, p. 193-199, 1996.
- STAGG-WILLIAMS, S. M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D.E. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts promoted with La and Ce oxides. *J. of Catal.*, v. 194, p. 240-249, 2000.
- TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO<sub>2</sub> catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming and its relation with titania bulk crystal structure. *J. of Catal.*, v. 230, p. 75-85, 2005.
- TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal. Today*, v. 37, p. 233-238, 1997.
- VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; DE NAVARRO, C. U.; TATIBOUÉ, J. M.; BARRAULT, J.; BATIOU-DUPEYRAT, C. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catal. Today*, v. 107, p. 785-791, 2005.
- VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; ROSS, J. R. H.; VAN DEN OOSTERKAMP, P. F. The Development of Platinum-Zirconia Catalysts for the CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. *Stud. Sur. Sci. Catal.*, v. 107, p. 537-546, 1997.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J. of Catal.*, v. 224, p. 370, 2004.