

## REAÇÕES DE REFORMA E OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO SOBRE CATALISADORES DE NiO-PrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Y. J. O. Asencios<sup>1</sup>, C.B. Rodella<sup>2</sup> e E. M. Assaf<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Paulo, Departamento de Ciências do Mar, Santos-SP

<sup>2</sup> Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, Campinas-SP

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP  
yvan.jesus@unifesp.br

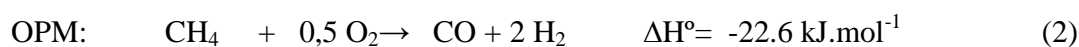
**RESUMO** – Foram sintetizados catalisadores baseados em NiO/PrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (relações mássicas de PrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> = 0, 1, 4, 8 e 100%; 20% de Ni em massa total). Eles foram caracterizados por DRX-*In situ*, XANES-*In situ*, XPS, RTP-H<sub>2</sub>, Adsorção-dessorção de nitrogênio (BET) e EDX. Os ensaios por DRX demonstraram a estabilização da fase tetragonal do ZrO<sub>2</sub> em presença de PrO<sub>2</sub> com a formação da respectiva solução sólida PrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Pelas análises de BET encontrou-se que maiores teores de PrO<sub>2</sub> aumentaram o valor da área superficial dos catalisadores. Os ensaios de DRX-*In situ*, nas condições de redução, demonstraram que maiores teores de PrO<sub>2</sub> promoveram a dispersão de Ni<sup>0</sup> na superfície do catalisador. Os ensaios catalíticos de Reforma Seca do Metano, de Oxidação Parcial do Metano e de Reforma-Oxidativa do metano demonstraram que os catalisadores contendo PrO<sub>2</sub> favorecem mais intensamente à catálise em presença do oxigênio. O catalisador mais eficiente na catálise e na remoção de coque foi aquele com 8% de PrO<sub>2</sub>.

### 1. INTRODUÇÃO

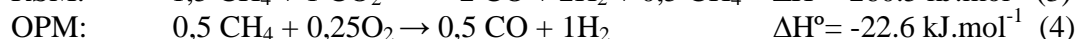
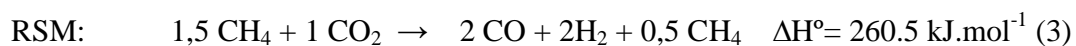
O metano é o principal componente do gás natural, do biogás e do gás de Xisto. Uma alternativa de uso do metano é na produção de gás de síntese (Syngas, H<sub>2</sub>/CO= 1,2,3..). O primeiro passo no processo Gas to Liquid (ou chamado processo GTL) consiste na conversão do metano em Syngas; em seguida este produto é transformado em metanol, dimetil-éter (DME), ou hidrocarbonetos líquidos a través do processo Fischer-Tropsch para seu uso direto nos motores a diesel. A transformação do metano em Syngas pode ser realizada através da Reforma Seca do Metano (RSM):



O Syngas desta reação possui uma relação H<sub>2</sub>/CO de 1, apropriada para seu uso direto na produção de DME. O Syngas também pode ser produzido pela Oxidação Parcial do Metano (OPM):



O Syngas produzido por esta reação possui uma razão  $H_2/CO$  ( $\approx 2$ ) apropriada para sua utilização direta no processo Fischer-Tropsch ou na síntese do metanol. O biogás é considerado um biocombustível de primeira geração, e possui  $CH_4$  e  $CO_2$  como componentes principais (razão molar aproximada: 1,5), além de outros subprodutos em menor quantidade:  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2$  (Naik *et al.*, 2010, Komiyama *et al.*, 2006, Rueangjit *et al.*, 2012). A reforma oxidativa do biogás (ou reforma oxidativa do metano) consiste nas seguintes reações (Pengmei *et al.*, 2007; Asencios *et al.*, 2011):



A indústria utiliza catalisadores de níquel suportados em alumina; no entanto, estes catalisadores apresentam problemas devido ao alto teor de coque depositado. As soluções sólidas baseadas em praseodímio, cério ou zircônio apresentam capacidade de transporte de oxigênio e propriedades redox (He *et al.*, 2004, Asencios *et al.* 2011, Asencios *et al.* 2012, Bellido e Assaf 2009, Lucrêdio *et al.* 2011, Asencios e Assaf 2013). O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da adição de  $PrO_2$  no catalisador  $NiO/ZrO_2$  na RSM, na OPM e na reforma oxidativa do metano.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de polimerização numa única etapa, utilizando  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich),  $Zr(CO_3)_2 \cdot 1,5H_2O$  (Aldrich),  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich), ácido cítrico (NUCLEAR) e etilenoglicol (Synth), segundo o método descrito na literatura (Marcos e Gouvêa, 2004; Asencios *et al.*, 2011). Os três sais precursores dos catalisadores foram previamente dissolvidos e misturados juntos no precursor polimérico. Os polímeros foram submetidos à calcinação em presença de ar  $500^\circ$  ( $5^\circ C \cdot min^{-1}$ , 3h) e a  $750^\circ C$  ( $5^\circ C \cdot min^{-1}$ , 2 h). A relação  $PrO_2/ZrO_2$  foi variada em 0, 1, 4, 8 e 100% em massa, e a quantidade de  $NiO$  foi mantida constante em 20% em massa total do catalisador. Os catalisadores nomeados como:  $NiZr$ ,  $Ni1PrZr$ ,  $Ni4PrZr$ ,  $Ni8PrZr$  e  $NiPr$ , de acordo com a relação  $PrO_2/ZrO_2$  em cada catalisador. Por exemplo, a amostra  $Ni4PrZr$ , possui a relação  $PrO_2/ZrO_2$  de 4%, as amostras  $NiZr$  e  $NiPr$  correspondem às misturas contendo apenas  $NiO$  com  $ZrO_2$  ou  $PrO_2$  puros.

### 2.2. Caracterização dos catalisadores

Nas análises por redução a temperatura programada (RTP- $H_2$ ) foram utilizados 100mg de amostra, um fluxo de  $30 \text{ mL} \cdot min^{-1}$  de  $1,96\% H_2/Ar$ , e uma taxa de aquecimento de  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ . As medidas de área superficial por adsorção de  $N_2$  (segundo o método BET) foram realizadas em um equipamento Quantachrome Nova 1200. As análises por Difração de Raios-X (DRX *in situ*) foram realizadas usando um difratômetro (Huber) na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas. O comprimento de onda usado para cada análise foi de  $1,5406 \text{ \AA}$ . Os padrões obtidos por DRX-*in situ* foram adquiridos na condição do ambiente ( $N_2$  e  $25^\circ C$ ) e nas condições de redução (em  $H_2$  a  $800^\circ C$ ). A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação com a base de dados da International Center of Diffraction Data. Nas análises por espalhamento de

raios X (EDX) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura LEO-440 acoplado a um detector EDX. As análises por Espectroscopia foto-eletrônica de Raios X (XPS) dos catalisadores foram realizadas com um espectrômetro PHOIBOS150 (SPECS) em operação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. O estado de oxidação do níquel no catalisador durante o processo de redução e de reação foi acompanhado por espectroscopia de absorção de raios X na região próxima da borda do níquel (Ni-XANES). As análises foram realizadas na linha D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Os espectros XANES foram coletados na faixa de 8200-8550 eV (borda do níquel).

### 2.3. Testes catalíticos.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo (d.i.=10mm) com 100 mg de catalisador a 750°C sob três relações molares de gases reagentes:

*Reforma seca do metano:* proporção molar utilizada 1,5CH<sub>4</sub>: 1CO<sub>2</sub>. Os fluxos foram: 43,5 mL.min<sup>-1</sup> (CH<sub>4</sub>), 29 mL.min<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>) e 34,8 mL.min<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>), fluxo total de 107,3 mL.min<sup>-1</sup> no reator.

*Reforma oxidativa do metano:* proporção molar 1,5CH<sub>4</sub>: 1CO<sub>2</sub>: 0,25O<sub>2</sub>. Os fluxos foram 43,5 mL.min<sup>-1</sup> (CH<sub>4</sub>), 29 mL.min<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>), e 7,3 mL.min<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>, adicionado como ar sintético 35 mL.min<sup>-1</sup>), fluxo total de 107,3 mL.min<sup>-1</sup> no reator.

*Oxidação Parcial do metano:* proporção molar 2CH<sub>4</sub>: 1O<sub>2</sub>. Os fluxos foram 43,5 mL.min<sup>-1</sup> (CH<sub>4</sub>), 21,8 mL.min<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>, adicionado como ar sintético 103,8 mL.min<sup>-1</sup>), fluxo total de 147,3 mL.min<sup>-1</sup> no interior do reator.

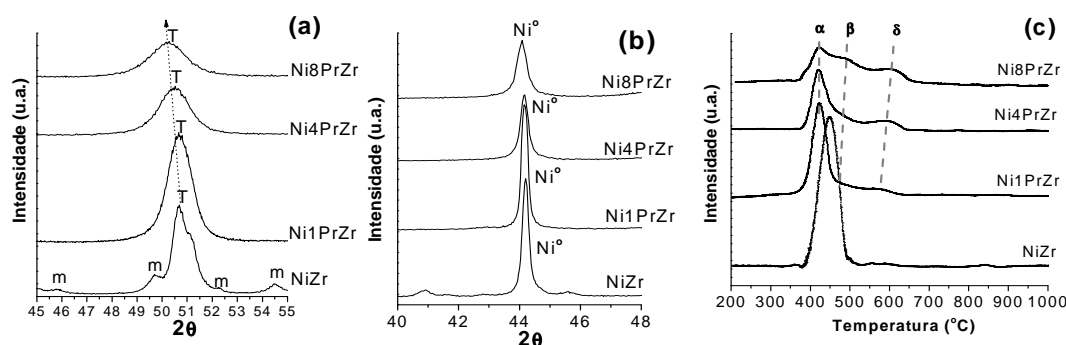
O tempo de cada reação foi de 6h. Antes do início das reações, os catalisadores foram reduzidos a 800°C por 1h, sob fluxo de H<sub>2</sub> (30 mL.h<sup>-1</sup>). Os produtos e reagentes não convertidos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Varian, Modelo 3800), em linha com a unidade de teste catalítico, o cromatógrafo contém detectores de condutividade térmica para detectar H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

## 3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 3.1. Caracterização dos catalisadores

A Figura 1a apresenta os padrões DRX dos catalisadores nas condições do ambiente. Nestes padrões observam-se picos apenas para NiO (JCPDS 78-0643) e ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 81-1549). O padrão DRX da amostra NiPr mostra a formação da perovskita PrNiO<sub>3</sub> (JCPDS 79-2453) como a fase principal (dados não apresentados). A Figura 1a mostra que o catalisador NiZr possui duas fases da zircônia (monoclínica “m” e tetragonal “T”), porém a estabilização da zircônia tetragonal ocorre por adição de PrO<sub>2</sub> no sistema NiO/ZrO<sub>2</sub>. Esta estabilização ocorre pela formação da solução sólida PrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, e é confirmada pelo deslocamento do pico principal da zircônia tetragonal para menores ângulos de Bragg. A Figura 1b mostra os padrões DRX nas condições de redução, onde todo o NiO foi reduzido a Ni<sup>0</sup>; observa-se que os picos atribuídos a Ni<sup>0</sup> tornam-se mais largos (o que significa um baixo ordenamento cristalino, cristais pequenos) com o aumento do teor de PrO<sub>2</sub>, indicando que o praseodímio promove a dispersão metálica no catalisador. A Figura 1c apresenta os resultados das análises RTP-H<sub>2</sub>. Os perfis RTP dos suportes catalíticos (ZrO<sub>2</sub>, 1PrZr, 4PrZr e 8PrZr) não apresentaram pico de redução relevante (menos de <2%). Nos perfis RTP dos catalisadores observa-se claramente vários picos de redução do NiO, onde cada pico é atribuído às espécies de NiO em

diferentes interações com o suporte. No perfil de NiZr, devido à aparição de um único pico de grande intensidade (pico  $\alpha$ ) a temperatura relativamente baixa (500°C) podemos afirmar que o NiO interage fracamente com o ZrO<sub>2</sub>. Por outro lado, nas outras amostras observa-se que a adição de PrO<sub>2</sub> diminuiu a intensidade do pico  $\alpha$  e produziu a formação de outros dois picos (nomeados neste trabalho como  $\beta$  e  $\delta$ ) em maiores temperatura (os mesmos que se deslocaram para maiores temperaturas quando o teor de PrO<sub>2</sub> aumentou), estes picos correspondem às espécies de NiO fortemente interagidas com o suporte.



**Figura 1.** 1a) Sobreposição dos padrões DRX dos óxidos dos catalisadores nas condições do ambiente. 1b) Sobreposição dos padrões DRX dos catalisadores nas condições de redução em H<sub>2</sub>. 1c) Perfis de Redução à Temperatura Programada com hidrogênio (RTP-H<sub>2</sub>) dos catalisadores.

Este efeito pode estar relacionado com forte afinidade entre o níquel e o praseodímio para formar a perovskita PrNiO<sub>3</sub> (visto nas análises DRX da amostra NiPr) que reduz totalmente a temperaturas elevadas. Adicionalmente, a formação destas espécies de NiO fortemente interagidas com o suporte pode ser consequência da alta dispersão do Ni metálico produzido na presença de PrO<sub>2</sub>, como visto nas análises por DRX-*in situ* (Figura 1b). Cristalitos pequenos de NiO e mais dispersos seriam mais difíceis de serem reduzidos em baixa temperaturas. Os valores de área superficial (área BET) dos catalisadores foram 16, 17, 30 e 34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para as amostras NiZr, Ni1PrZr, Ni4PrZr e Ni8PrZr, respectivamente. Estes valores indicam que a adição contínua de PrO<sub>2</sub> no sistema NiO/ZrO<sub>2</sub> aumentou progressivamente o valor de área superficial. Estes resultados estão de acordo com os resultados das análises por DRX, pois os picos de difração da zircônia tetragonal tornam-se mais largos e menos intensos para maiores concentrações de PrO<sub>2</sub>, indicando que a presença de PrO<sub>2</sub> inibe a formação de grandes estruturas cristalinas durante o tratamento térmico.

A Tabela 1 apresenta os valores de energia de ligação (BE, Binding Energy) obtido nas análises por XPS nos níveis Ni 2p, Pr 3d e Zr 3d. Os valores de BE de 933,4 eV e 928,9 eV do suporte 1PrZr correspondem ao nível Pr 3d<sub>5/2</sub>, e são atribuídos aos estados de oxidação Pr<sup>4+</sup> e Pr<sup>3+</sup>, respectivamente (He *et al.*, 2004). O mesmo pode ser afirmado para os suportes 4PrZr e 8PrZr (com valores de BE próximos). Os valores de BE para a componente Pr 3d<sub>5/2</sub> dos suportes são diferentes aos valores do PrO<sub>2</sub> puro (933,1 eV), similarmente a componente de Zr 3d<sub>5/2</sub> para os suportes é menor do que o respectivo valor padrão para o ZrO<sub>2</sub> puro (182,1 eV), estas variações significam uma variação profunda no ambiente químico tanto do praseodímio e do zircônio possivelmente devido à forte interação entre o PrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. Isto é coerente com aquilo encontrado nas análises por DRX,

evidenciando mais uma vez a formação da solução-sólida  $\text{PrO}_2\text{-ZrO}_2$ .

**Table 1.** Valores de energia de ligação (eV) dos elementos do catalisadores e composição atômica obtida por XPS e EDX (em parêntesis).

	Energia de Ligação (BE) (eV)			% atômica na superfície XPS (atômica no bulk EDX)		
	Pr 5d <sub>5/2</sub>	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Pr	Ni	Zr
NiZr	-	855,1	182,0	-	40(34)	60(66)
Ni1PrZr	928,7 933,2	854,7	181,7	1(1)	19(34)	80(65)
1PrZr	928,9 933,4	-	181,9	2(1)	-	98(99)
Ni4PrZr	928,6 933,2	854,8	181,8	5(2)	9(35)	86(63)
4PrZr	928,3 933,0	-	181,8	7(4)	-	93(96)
Ni8PrZr	929,0 933,3	855,0	181,8	5(5)	11(35)	84(60)
8PrZr	928,7 932,8	-	181,7	11(7)	-	89(93)

Da mesma forma, nos catalisadores contendo os três óxidos, o valor de BE da componente Zr 3d<sub>5/2</sub> é menor do que o valor padrão de Zr no  $\text{ZrO}_2$  puro (182,1 eV), provavelmente devido à forte interação entre Zr e Pr (Tabela 1). Contrariamente, o valor de BE do componente Pr 3d<sub>5/2</sub> é ligeiramente maior do que o valor padrão para o  $\text{PrO}_2$  puro (933,1 eV) e o BE para o nível Ni 2p é menor do que seu respectivo valor padrão (855,1 eV) (diminuição contínua de 854,7 eV na amostra NiPr1Zr para 855,0 eV na amostra Ni8PrZr), indicando que houve uma transferência de elétrons de  $\text{Pr}^{4+}$  para  $\text{Ni}^{2+}$ , como resultado da forte interação entre eles. Isto é coerente com o encontrado nas análises DRX onde foi observado que a mistura de óxidos de  $\text{PrO}_2$  e NiO formam a perovskita  $\text{PrNiO}_3$ . Na Tabela 1 apresentam-se os valores de composição atômica obtidas pelas análises EDX, e por XPS. Devido à profundidade de análise por EDX (aprox. 1  $\mu\text{m}$ ), os dados obtidos por essa análise foram considerados como a composição atômica no fundo do catalisador (bulk), e os valores obtidos mediante análises XPS foram consideradas como a composição atômica na superfície do catalisador (profundidade de análise aprox. 5 nm). As composições atômicas indicam que a adição de  $\text{PrO}_2$  no sistema NiO/ $\text{PrO}_2$  diminuiu significativamente a concentração de Ni na superfície em comparação com NiZr (a maior porcentagem de Ni na superfície); a diminuição desta porcentagem foi mais notória conforme o teor de  $\text{PrO}_2$  aumentou na mistura (ver % Ni calculado pelo XPS das amostras Ni4PrZr e Ni8PrZr). Em todos os casos a % de Ni foi maior no fundo do catalisador.

### 3.2. Testes catalíticos

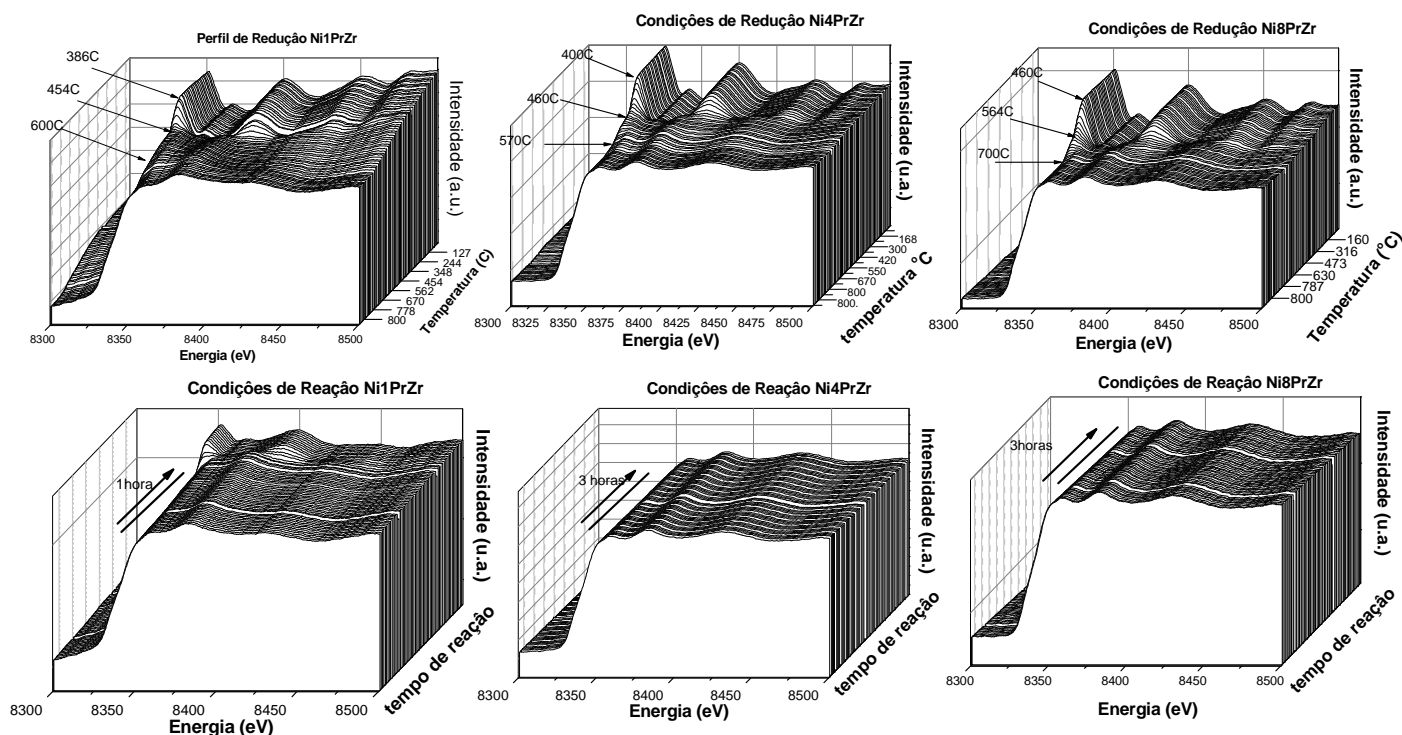
Os testes catalíticos para RSM mostram a seguinte tendência para conversão do metano: NiPr(80%) > Ni8PrZr(65%) > Ni4PrZr(54%) > Ni1PrZr(40%) > NiZr(22%). A mesma tendência foi encontrada nas Reforma Oxidativa do Metano (NiPr (90%) > Ni8PrZr(82%) > Ni4PrZr(76%) >



Ni1PrZr(53%) > NiZr(35%)) e na OPM (NiPr (95%) > Ni8PrZr(94%) > Ni4PrZr(88%) > Ni1PrZr(70%) > NiZr(45%)). O catalisador NiPr teve a maior conversão de metano, nas diferentes reações porém devido à alta formação de coque (que aumentou rapidamente a pressão do reator) os ensaios tiveram que ser interrompidos após duas horas de reação. As taxas de deposição de coque foram maiores na RSM do que na Reforma oxidativa, indicando que a adição de oxigênio auxilia na remoção do coque depositado. As taxas de formação de coque na reforma oxidativa foram: NiZr ( $0,07 \text{ mmol.h}^{-1}$ ), Ni1PrZr ( $0,08 \text{ mmol.h}^{-1}$ ), Ni4PrZr ( $0,54 \text{ mmol.h}^{-1}$ ) e Ni8PrZr ( $0,81 \text{ mmol.h}^{-1}$ ) e na OPM foram NiZr ( $0,03 \text{ mmol.h}^{-1}$ ), Ni1PrZr ( $0,05 \text{ mmol.h}^{-1}$ ), Ni4PrZr ( $0,41 \text{ mmol.h}^{-1}$ ) e Ni8PrZr ( $0,60 \text{ mmol.h}^{-1}$ ). Os valores de conversão de metano, e as taxas de deposição de coque indicam que o catalisador Ni8PrZr é o melhor catalisador deste trabalho. Os suportes catalíticos 8PrZr e 4PrZr tiveram atividade catalítica tanto na OPM quanto na Reforma Oxidativa, já os suportes 1PrZr,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{PrO}_2$  não tiveram atividade catalítica relevante. Nenhum dos suportes catalíticos teve atividade catalítica na RSM indicando que a solução sólida  $\text{PrO}_2\text{-ZrO}_2$  favorece à catálise que ocorre em presença de oxigênio, possivelmente devido à capacidade de transporte de  $\text{O}_2$  dessa solução sólida.

Os resultados obtidos por XANES encontram-se na Figura 2. Nestas análises as intensidades dos picos localizados na pré-borda de absorção do Ni e a intensidade da linha branca foram consideradas como as características para monitorar o estado de oxidação do níquel. Estas análises correspondem aos catalisadores que tiveram um bom desempenho catalítico (Ni4PrZr e Ni8PrZr) e a um catalisador que teve um baixo desempenho (Ni1PrZr) na reforma oxidativa do metano. Os espectros de XANES coletados em todos os catalisadores na temperatura ambiente são semelhantes ao NiO puro, que pode ser claramente identificado pela intensidade na linha branca em 8350 eV por causa de interação Ni-O (Juan-Juan *et al.*, 2004, Takenaka *et al.*, 2003; Wen *et al.*, 2008). Nos perfis observa-se a redução do NiO ( $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$ ) em diferentes etapas indicando a redução de diferentes espécies de NiO, fazendo com que a intensidade da linha branca diminuísse até assumir um perfil similar ao espectro do  $\text{Ni}^0$  puro (bandas de absorção em 8360, 8387 e 8342 eV). O perfil XANES da amostra Ni1PrZr durante a redução mostra que a diminuição da intensidade da linha branca (8350 eV) ocorre em três etapas (386°C, 454°C e 600°C), estas três temperaturas são muito próximas das temperaturas de redução encontradas por RTP- $\text{H}_2$ . A primeira queda corresponde ao NiO fracamente interagido com o suporte, e as quedas em 454°C e 600°C correspondem a NiO fortemente interagido com o suporte. Essa mesma tendência foi encontrada nos perfis das amostras Ni4PrZr (400°C, 460°C e 570°C) e Ni8PrZr (460°C, 564°C, 700°C), respectivamente. Por outro lado, as análises nas condições de reação a 750 °C observa-se que os perfis XANES de Ni4PrZr e Ni8PrZr permanecem como  $\text{Ni}^0$  por três horas de reação (tempo de análise), sugerindo que o  $\text{Ni}^0$  não sofreu desativação por oxidação, justificando seu bom desempenho catalítico. Já o perfil XANES da amostra Ni1PrZr, nas condições de reação a 750°C, após uma hora de reação o espectro torna-se novamente semelhante ao de NiO, indicando que o catalisador foi desativado. O mesmo comportamento foi observado para o catalisador NiZr, porém a desativação ocorreu em menor tempo (Perfil de NiZr publicado em Asencios *et al.*, 2012). Estes resultados indicam que as partículas de  $\text{Ni}^0$  na superfície do catalisador Ni1PrZr e NiZr são facilmente oxidadas (desativadas), possivelmente devido à baixa concentração da solução sólida NiO- $\text{PrO}_2$  ou à ausência desta. A maior presença da solução sólida  $\text{PrO}_2\text{-ZrO}_2$  nos catalisadores pode ter evitado esta desativação (Ni4PrZr e Ni8PrZr).

**Figura 2.** Perfis dos espectros obtidos por absorção de Raios-X na região próxima da borda do níquel (Ni-XANES) dos catalisadores Ni1PrZr, Ni4PrZr e Ni8PrZr nas condições de redução e de reação.



## 5. CONCLUSÕES

O catalisador composto por misturas  $\text{NiO}/\text{PrO}_2/\text{ZrO}_2$  pode ser usado na reforma seca, reforma oxidativa e oxidação parcial do metano, sendo a composição do catalisador Ni8PrZr a mais promissora (altos valores de conversão e baixa quantidade de coque formado). Os catalisadores com maior carga da solução sólida  $\text{PrO}_2\text{-ZrO}_2$ , apresentaram melhor atividade catalítica na reforma oxidativa e na OPM por causa da afinidade desta solução sólida para catalisar a OPM. As análises de DRX, RTP e XPS confirmaram a formação das soluções sólidas  $\text{PrO}_2\text{-ZrO}_2$  nos catalisadores  $\text{NiO}/\text{PrO}_2/\text{ZrO}_2$ . A presença de  $\text{PrO}_2$  no sistema  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2$ , favoreceu a dispersão na fase ativa de  $\text{Ni}^0$ . As análises de XANES-*in situ* demonstraram que os catalisadores NiZr e Ni4PrZr desativaram devido a oxidação do  $\text{Ni}^0$  para  $\text{NiO}$  durante a reação.

## 6. REFERÊNCIAS

- ASENCIOS, Y.J.O.; NASCENTE, P.A.P.; ASSAF E.M. Partial oxidation of methane on  $\text{NiO-MgO-ZrO}_2$  catalysts. *Fuel*, v. 97, p. 630-637, 2012.
- ASENCIOS, Y.J.O.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Synthesis of  $\text{NiO-MgO-ZrO}_2$  catalysts and their performance in reforming of model biogas. *Appl. Catal. A*, v. 397, p 138-143, 2011.
- ASENCIOS Y.J.O.; RODELLA B. C.; ASSAF E.M. Oxidative reforming of model biogas over  $\text{NiO-}$

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal. B* v. 132–133, p 1–12, 2013.

ASENCIOS, Y.J.O.; ASSAF, E.M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of nickel content. *Fuel Proces. Technol.*, v. 106, p. 247–252, 2013.

BELLIDO, J. D.; ASSAF, E. M. Effect of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. *Appl. Catal. A* v. 352, p. 179–187, 2009.

HE, H.; DAI, H.; AU, C. Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE = Ce, Pr) solid solutions. *Catal. today*, v.90, p. 245–254, 2004.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTINEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ M.J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methane reforming. *Appl. Catal. A*, v. 264, p. 169–174, 2004.

KOMIYAMA, M.; MISONOU, T.; TAKEUCHI, S.; UMETSU, K.; TAKAHASHI, J. Biogas as a reproducible energy source: Its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel. *International Congress Series*, v.1293, p. 234–237, 2006.

LUCREDIO, A.F.; FILHO, G.T.; ASSAF, E. M. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. *Appl. Surf. Sci.* v. 255, p.5851–5856, 2009.

LUCREDIO, A.F.; ASSAF, J.M.; ASSAF, E.M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. *Appl. Catal. A*, v. 400, p. 156–165, 2011.

MARCOS, P.J.; GOUVÊA, D. Effect of MgO segregation and solubilization on the morphology of ZrO<sub>2</sub> powders during synthesis by the Pechini method. *Cerâmica*, v 50, p. 38–42, 2004.

NAIK, S.N.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; DALAI, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p. 578–597, 2010.

PENGMEI, L.; YUAN, Z.; WU, C.; MA, L.; CHEN, Y. ; TSUBAKI, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy conversion and management*, v. 48, p.1132–1139, 2007.

ROH, H.; JUN, K.; BAEK, S.; PARK, S. Bulletin of the Korean Chemical Society v. 23, p. 799–802, 2002.

RUEANGJITT, N.; AKARAWITTOO, C.; CHAVADEJ, S. Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming with partial oxidation using a multi-stage AC gliding arc system. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 32, p. 583–596, 2012.

SOLIVIEV, S. O.; KAPRAN, A. YU.; ORLYK, S. N.; GUBARENI, E. V. Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts. *J. Nat. Gas. Chem.* v.20, p. 184–190, 2011.

TAKENAKA, S.; KATO, E.; TOMIKUBO, Y.; OTSUKA, K. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO<sub>2</sub> over supported Ni catalysts. *J. Catal.* v. 219, p. 176–185, 2003.

WEN, W.; CALDERON, J. E.; BRITO J.L.; MARINKOVIC, N.; HANSON, J.C.; RODRIGUEZ, J.A. In Situ Time-Resolved Characterization of Ni–MoO<sub>2</sub> Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 2121–2128, 2008.

XIA, X.; OLDMAN, R.J.; CATLOW, C.R.A. Oxygen adsorption and dissociation on yttria stabilized zirconia surfaces. *J. Mater. Chem.* v. 22, p. 8594–8612, 2012.