

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Ni/MgO-SiO₂ aplicado na reforma a vapor do glicerol: efeito do teor de MgO como promotor

AUTORES:

Vivian Vazquez Thyssen; Elisabete Moreira Assaf

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8ºPDPETRO.

Ni/MgO-SiO₂ aplicado na reforma a vapor do glicerol: efeito do teor de MgO como promotor

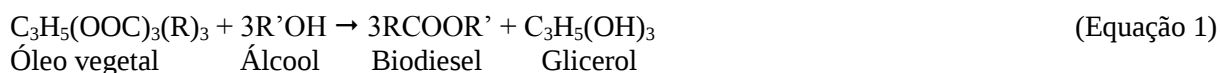
Abstract

The effect of adding MgO on Ni/SiO₂ (NS) catalysts was studied in glycerol steam reforming reaction in order to inhibit carbon formation, process that can lead to catalyst deactivation. The catalysts were prepared by sequential aqueous impregnation and characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction with H₂ (TPR), specific surface area by the BET method, analysis thermogravimetric (TGA) and chemisorption of H₂. NS catalyst performance was compared with that obtained for the catalysts containing MgO (10wt%, 30wt%, 50wt% and 100wt%), and these showed lower carbon deposition during the reaction, which can be explained by formation of NiMgO₂ species which the Ni(II) interacts strongly with Mg(II), thereby impeding the deposition of carbonaceous species on the catalyst surface.

Introdução

Desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém, obrigatoriamente, 7% de biodiesel. O CNPE (Conselho Nacional de Política Energética) tem elevado continuamente o percentual de adição de biodiesel ao óleo diesel, demonstrando, com isso, o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo país na produção e no uso de biocombustíveis em larga escala. A crescente produção e uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social além de diminuir a dependência do diesel importado.¹

Diferentes espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Porém, para se tornar compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação (Equação 1), realizado nas instalações produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).¹



Para cada 90m³ de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10m³ de glicerol como subproduto. Somente no mês de janeiro de 2015, gerou-se, no Brasil, aproximadamente 30mil m³ de glicerol como subproduto da obtenção do biodiesel. De acordo com a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), em 2008, o consumo nacional de glicerol não passou de 28mil m³, valor este muito inferior ao produzido naquele ano, de 42mil m³.²

Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerol, sendo necessária a busca de novas aplicações de aproveitamento deste subproduto para a obtenção de produtos químicos de valor agregado. Atualmente, o glicerol possui ampla aplicação industrial, com destaque na fabricação de resinas sintéticas, gomas de éster, remédios, cosméticos, pastas de dentes etc.³

Uma nova e promissora possibilidade de utilização do glicerol seria a sua aplicação no processo de produção de H₂ para células a combustível, via reforma a vapor catalisada. A reação de reforma a vapor de glicerol (Equação 2) ainda é pouco estudada, mas tem sido apresentada como uma

promissora alternativa energética, visto que a partir de 1 mol de glicerol pode-se chegar a produzir 7 mols de H_2 . Além disso, o glicerol apresenta características diferenciais, como ausência de cor e odor, e baixa toxicidade.³



Catalisadores baseados em Ni têm sido amplamente utilizados em reformas a vapor devido a sua boa atividade e baixo custo. Sabe-se que espécies de Ni promovem a quebra das ligações O-H, C-C e são os sítios ativos nas reações entre os fragmentos orgânicos e o grupo OH da água⁴. A SiO_2 é um suporte bastante utilizado em reações de reforma devido a sua elevada área superficial e baixa acidez⁵. O uso de aditivos/promotores alcalinos como K, Mg e Ca tem sido sugerido para facilitar a interação do oxigênio com espécies de carbono adsorvidas na superfície do material, acelerando assim a oxidação do carbono a CO e/ou CO_2 ⁵.

Este trabalho objetiva então o estudo do efeito da presença de MgO em catalisadores de Ni suportado em SiO_2 , visando à produção de H_2 e a redução na deposição de carbono ao longo da reação de reforma a vapor de glicerol.

Metodologia

Preparação

Foi utilizado o suporte SiO_2 comercial, previamente tratado a 600°C por 2h sob fluxo de ar sintético, visando a estabilização térmica e a remoção de água superficial. O suporte MgO puro utilizado como base de comparação foi obtido a partir da calcinação de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a 600°C por 2h sob ar. Os suportes mistos com teores mássicos de MgO de 10%, 30% e 50% em SiO_2 foram obtidos a partir da impregnação aquosa de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sobre SiO_2 . O excesso de água foi removido por rotaevaporação a 70°C, seguido de secagem em estufa a 70°C por 12h. Os suportes foram então obtidos pela calcinação a 600°C por 2h, sob fluxo de ar e nomeados: SiO_2 (S), 10%MgO/ SiO_2 (10MS), 30%MgO/ SiO_2 (30MS), 50%MgO/ SiO_2 (50MS) e MgO (M). Os catalisadores com 10% em massa de Ni foram preparados por impregnação aquosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ sobre os suportes por rotaevaporação a 70°C. O sólido foi seco em estufa a 70°C por 12h e calcinado a 600°C por 3h em ar. Os catalisadores obtidos foram: 10%Ni/ SiO_2 (NS), 10%Ni/10%MgOSiO₂ (N10MS), 10%Ni/30%MgOSiO₂ (N30MS), 10%Ni/50%MgOSiO₂ (N50MS) e 10%Ni/MgO (NM).

Caracterização

Os materiais foram caracterizados por: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), para quantificar as espécies químicas presentes nos catalisadores; fisissorção de N_2 pelo método BET para a obtenção da área superficial específica dos materiais; difração de raios X (DRX), para identificar as estruturas cristalinas presentes nos catalisadores; redução à temperatura programada (RTP), para avaliar as espécies óxidas redutíveis; quimissorção de H_2 , técnica usada para cálculo da área metálica e dispersão metálica dos catalisadores, sendo que, a área metálica dos catalisadores foi calculada utilizando a estequiometria $H_{\text{adsorvido}}/Ni_{\text{superfície}} = 1$ e a densidade de sítios ativos na superfície de $1,54 \cdot 10^{19}$ átomos. m^{-2} ⁶.

Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo de leito fixo na temperatura de 600°C, por 5h, usando 150mg de catalisador, a partir de uma mistura com uma razão molar glicerol: H_2O de 1:12, fluxo de alimentação de 2,5mLh⁻¹ e N_2 como gás de arraste a 30mLmin⁻¹. Os

catalisadores foram ativados sob fluxo de 30mLmin⁻¹ de H₂ a 600°C por 30min, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha, em um cromatógrafo a gás Varian CG-3800 com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste, para análise de CO, CO₂ e CH₄, e o outro com N₂, para análise de H₂, (colunas Porapak-N e Peneira Molecular 13X). O efluente líquido, contendo o reagente não convertido e os produtos condensáveis foi coletado e analisado em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890, com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FFAP (25m; di = 0,2 mm). Os catalisadores foram caracterizados após as reações por análise termogravimétrica (ATG) para a quantificação do carbono formado.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a média das quantidades mássicas de MgO dos suportes e de Ni dos catalisadores. A composição mássica real obtida para Ni e MgO é próxima da esperada e pequenas diferenças podem ser decorrentes da manipulação dos reagentes durante a preparação das amostras.

Tabela 1: Composição química, área superficial específica, grau de redução a 600°C, dispersão e área metálicas das amostras

Catalisador	Quantidade (% mássica)		Área específica (m ² g ⁻¹)		Grau de redução a 600°C (%)	Dispersão metálica (%)	Área metálica (m ² g ⁻¹)
	MgO	Ni	Suporte	Catalisador			
NS	-	11	324	212	100	0,2	0,1
N10MS	11	13	129	206	15	75	5,9
N30MS	27	12	56	110	16	76	6,3
N50MS	48	12	40	64	9	83	3,9
NM	-	12	13	41	12	41	2,6

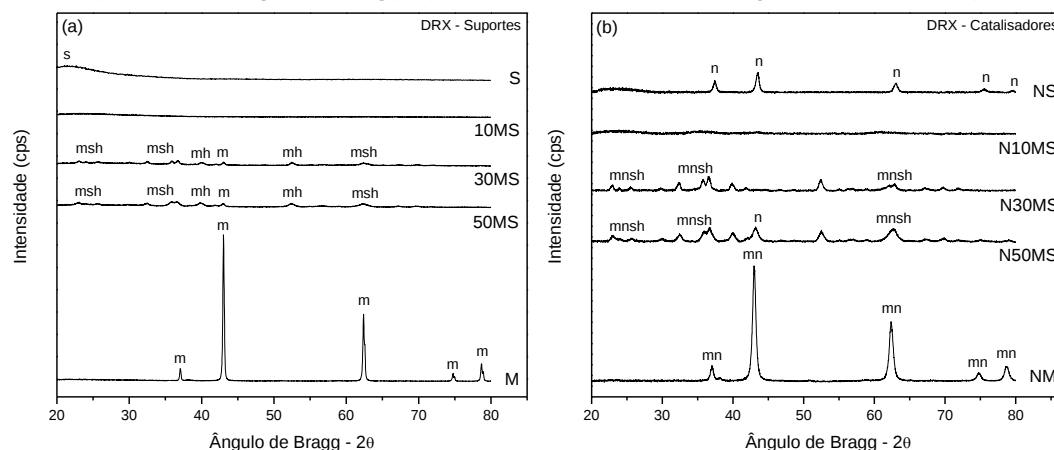
Na Tabela 1 também são apresentadas as áreas superficiais específicas das amostras. É possível observar que a impregnação de MgO e/ou de Ni sobre SiO₂ reduz sua área específica que decresce a medida que se aumenta o teor mássico de MgO. Fases óxidas, como NiO e MgO, não contribuem para o aumento da superfície quando o suporte já possui uma área superficial significativa, como é o caso da SiO₂. A redução na área específica pode ser devido a obstrução parcial dos poros do suporte com a incorporação do metal ou pela possível aglomeração de partículas na superfície durante a impregnação.⁷ No entanto, a impregnação de Ni sobre os suportes mistos e o suporte puro M levou a um aumento da área específica. Segundo Abdullah et al.,⁸ a área do NiO pode chegar a ser maior que 30m²g⁻¹, sendo assim muito maior que a área do MgO, dessa maneira, a impregnação do Ni no suporte M e nos suportes mistos, somou às áreas específicas desses materiais.

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 1. Para materiais amorfos é esperada a presença de picos largos e menos intensos, esse é o caso do suporte S, indicando que a SiO₂ utilizada apresenta baixa cristalinidade.^{9,10}

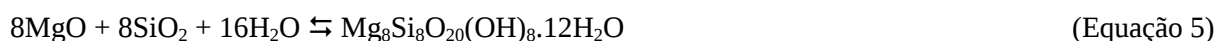
A fase MgO não foi identificada nos suportes mistos, somente no suporte M; o que sugere uma boa dispersão dessa fase sobre a sílica e/ou uma baixa cristalinidade.^{9,10}

Para os suportes mistos 30MS e 50MS foram identificados picos referentes às fases Mg(OH)₂ e silicato de Mg hidratado (MSH).^{11,12} A presença de fases hidratadas pode ocorrer quando da exposição do MgO ao ar por um curto período de tempo, desta maneira, espécies como Mg(OH)₂ podem ser formadas rapidamente (Equações 3 e 4):



Figura 1: DRX (a) suportes (b) catalisadores(s – SiO₂; m – MgO; mh – Mg(OH)₂; msh – MSH; n – NiO; mn – MgNiO₂; mnsh – MNSH)

Quando MgO ou Mg(OH)₂ entra em contato com SiO₂ amorfa na presença de ar, a fase MSH é formada com relativa facilidade em temperatura ambiente (Equação 5):



Para o catalisador N10MS, assim como para o seu suporte, nenhum pico referente a fases contendo Mg(II) foi identificado, sugerindo uma boa dispersão do Ni(II) e do MgO sobre a sílica e/ou uma fase amorfa.^{9,10}

Para o catalisador N30MS, foram observados picos referentes ao seu suporte, além de picos referentes à fase cristalina do silicato de Mg-Ni hidratado (MNSH).^{9,10}

Para o catalisador N50MS, além dos picos referentes ao suporte e do pico referente à fase MNSH, foi possível observar pico do NiO e calcular o tamanho de seu cristalito. Observa-se que o tamanho do cristalito do NiO diminui do NS (22,3nm) para o N50MS (16,7nm), sugerindo então que a dispersão do Ni(II) é maior no catalisador de suporte misto.^{9,10,13}

Para o catalisador NM foram identificados picos de MgNiO₂ que sobrepõem aos picos de MgO do suporte. MgNiO₂ é uma solução sólida na qual o Ni(II) passa a pertencer a sítios nos quais se encontravam antes espécies de Mg(II), ou seja, uma solução sólida substitucional. Esta solução sólida é passível e favorecida de ser formada visto que o Ni(II) e o Mg(II) possuem raios atômicos próximos, a eletronegatividade de ambos não é consideravelmente diferente, ambos têm a mesma valência e a estrutura de ambos os óxidos é cúbica de face centrada.¹⁴

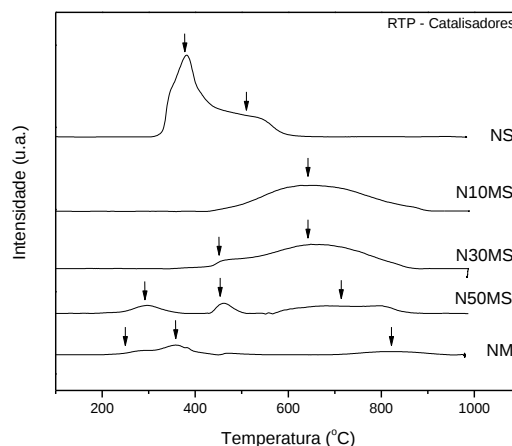
A ausência de mais picos da fase NiO nos difratogramas dos catalisadores suportados nas matrizes mistas é atribuída a difusão do íon Ni²⁺ na rede cristalina do silicato de Mg(II) hidratado (MSH).¹⁵ Sabendo que a formação da solução sólida MgNiO₂ é prevista como explicado acima, fica fácil de compreender a difusão do Ni(II) na rede do silicato de Mg, já que este e o Ni possuem propriedades atômicas semelhantes.

Os perfis de redução das amostras são mostrados na Figura 2. Picos na faixa de 250°C a 300°C, observados para os catalisadores N50MS e NM, podem ser atribuídos a reduções de oxigênio superficial¹⁶, possivelmente devido a fácil hidratação que esses materiais sofrem em contato com a atmosfera formando Mg(OH)₂, como observado nas análises de DRX (Figura 1).

Os picos acima de 300°C observados nos perfis dos catalisadores representam reduções de espécies de Ni(II) (Ni²⁺ → Ni⁰) na superfície catalítica, com diferentes interações com o suporte. Picos entre 350°C e 550°C, ausente somente para o catalisador N10MS, podem ser atribuídos a espécies de Ni(II) com fraca interação com o suporte, na fase NiO.⁶ Este tipo de NiO é conhecido como NiO “microcristalito” e tem sido relatado como “free state” da fase ativa de Ni, devido a sua alta

mobilidade, o que pode levar a agregação, migração e crescimento de partículas em altas temperaturas de modo que a dispersão da fase ativa diminua rapidamente, o que é uma das principais razões pelas quais os catalisadores a base de Ni são facilmente desativados. Este tipo de NiO pode ser reduzido facilmente, por isso apresenta uma baixa temperatura de redução.¹⁰

Figura 2: RTP dos catalisadores



Os picos que aparecem acima de 650°C, para os catalisadores NM, N50MS, N30MS e N10MS; referem-se ao Ni(II) com uma moderada/forte interação com o suporte. Percebe-se que, a medida que se aumenta o teor de MgO no suporte, os picos referentes a redução dessa espécie se deslocam para maiores temperaturas - de 660°C para o N10MS até 830°C para o NM. Este tipo fase ativa de Ni é relatado como “bound state” devido a sua forte interação com o suporte de SiO₂ modificado com MgO, o que dificulta a agregação e a migração das partículas de Ni reduzidas e facilita a maior dispersão desta. Pode-se então atribuir o deslocamento do pico para maiores temperaturas à maior interação entre o Ni(II) e o MgO do suporte, que aumenta com o teor de MgO no suporte, o que entra em concordância com os dados de DRX, os quais mostraram o surgimento da solução sólida MgNiO₂ no catalisador NM^{6,10}.

Pelas áreas dos picos de redução foi possível estimar quanto H₂ em mol foi necessário para reduzir a fase óxida (NiO) e qual o grau de redutibilidade desta. Pela quimissorção de H₂ pôde-se calcular a dispersão e área metálica dos catalisadores. A Tabela 1 também mostra esses resultados. O grau de redução foi calculado para a temperatura de 600°C, que foi a temperatura utilizada para a ativação dos catalisadores antes das reações.

A diminuição no grau de redução a 600°C quando se adiciona MgO no suporte se deve ao fato de haver uma maior quantidade de espécies Ni(II) mais interagidas com o suporte quando o teor de MgO é maior. Como pode ser observado no perfil de redução dos catalisadores (Figura 2), quanto maior o teor de MgO no suporte, maior a parcela de Ni(II) em forte interação com o suporte e maior é a temperatura necessária para que o Ni(II) seja reduzido e desta maneira, uma menor quantidade de Ni(II) é reduzido a 600°C.¹⁷

O catalisador NS, apresenta o maior grau de redução, porém, possui a menor área e dispersão metálicas, isso pode estar relacionado a uma possível sinterização durante o processo de redução das espécies NiO “free state” presentes – como foi observado no DRX e no RTP desta amostra (Figuras 1b e 2) – que modifica o tamanho de partículas e, conseqüentemente, sua área metálica.

Quando da adição de teores de MgO na SiO₂ observa-se que os valores da dispersão metálica aumentam drasticamente, assim como as áreas metálicas dos catalisadores. A presença de espécies com maior interação com o suporte desfavorece o processo de sinterização que pode ocorrer na superfície do material, o que poderia levar o catalisador a uma desativação ao longo da reação.¹⁷

A Tabela 2 apresenta os resultados das reações. Um teste catalítico sem catalisador foi realizado a fim de comparação. O glicerol, na ausência de catalisador, apresenta uma alta conversão total, porém, somente 13% é convertido em produtos gasosos, indicando que a maior parte do glicerol foi convertido em produtos líquidos. Observa-se a ausência de CO₂ entre os produtos gasosos, e um pequeno rendimento em H₂ e CO, sugerindo que o glicerol se decompõe termicamente (Equação 6) quando em excesso de água, a 600°C e pressão atmosférica.¹⁸



Tabela 2: Rendimento médio em produtos gasosos, conversão total do glicerol, conversão do glicerol em produtos gasosos, conversão do glicerol em produtos líquidos, carbono formado ao longo da reação e “turnover frequency”

Catalisador	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	X _T	X _G	X _L	C	TOF (x10 ⁻¹⁸)
NS	5,9	0,1	0,6	2,0	100	90	10	6,3	64,0
N10MS	5,1	0,1	1,0	1,5	100	87	13	2,5	1,02
N30MS	6,2	0,1	0,7	2,1	97	96	1	2,1	1,07
N50MS	6,6	0,1	0,6	2,2	100	97	3	1,3	1,85
NM	0,8	0,1	0,4	0,1	98	20	78	1,3	0,57
Sem catalisador	0,4	0,1	0,3	-	86	13	73	-	-

Rendimento médio em produtos gasosos (mol prod./mol glicerol alim.), conversão total do glicerol (X_T-%), conversão do glicerol em produtos gasosos (X_G-%), conversão do glicerol em produtos líquidos (X_L-%), carbono formado ao longo da reação (C-mmol) e “turnover frequency” (TOF-Σmol_{prod.gás}/mol_{glic.alim}.h.átomosNi⁰)

Como se sabe, a fase ativa para que a reação de reforma a vapor do glicerol aconteça é o Ni na sua forma metálica, que favorece o rompimento da ligação C-C. Dessa maneira, quanto mais disperso estiver o Ni⁰, espera-se, mais ativo será o catalisador. Porém, observa-se que, mesmo o NM apresentando uma boa dispersão e área metálica, este mostrou baixa atividade na reação, ao contrário do catalisador NS que mostrou ter baixa dispersão e área metálica e apresentou boa atividade (Tabelas 1 e 2). Isto pode ser devido ao efeito competitivo do valor da área metálica, ou seja, do número de sítios ativos presentes na superfície do catalisador, e estes sítios serem ou não mais ativos, levando em consideração o “turnover frequency” do catalisador. Mesmo com sua alta dispersão e área metálica, o NM apresentou um baixo valor de TOF, sugerindo que, mesmo apresentando um maior número de sítios ativos do que o NS, estes sítios não foram tão ativos (menor TOF) quanto os poucos sítios do catalisador suportado em SiO₂ pura, que por sua vez apresentou um valor de TOF elevado em comparação aos outros catalisadores.

Um pequeno rendimento em CH₄ é observado para todos os catalisadores e pode ser explicado com base na reação inversa da metanação via CO e/ou via CO₂ (Equações 7 e 8), em que o CO e/ou o CO₂ seriam consumidos para a formação de CH₄, porém, em excesso de água o equilíbrio da reação de metanação é deslocado para a esquerda, em que o CH₄ é consumido para produzir CO e/ou CO₂ e H₂.



O baixo rendimento em CH₄ também pode ser explicado pela sua decomposição térmica formando H₂ e C (Equação 9), visto que essa reação é favorecida a 600°C, temperatura na qual ocorreram as reações.



Outro meio provável em que C pode ser produzido é por meio da reação de *Boudouard* (Equação 10), que é uma reação de equilíbrio redox em que ocorre a decomposição do CO levando a formação de CO₂ e C.



A deposição de C está relacionada a dispersão da fase metálica no caso de reações de reforma a vapor, e espera-se então que, quanto maior a dispersão da fase metálica no suporte, menor seja a deposição de C ao longo da reação ¹⁹. A dispersão do Ni nos catalisadores estudados foi discutida em relação aos seus perfis de quimissorção de H₂ (Tabela 1), e observou-se que, com o aumento do teor de MgO nos suportes mistos a dispersão metálica aumenta e pela Tabela 2 observa-se a redução da quantidade de coque formado ao longo da reação.

Estudos mostram que a adição de MgO no catalisador tende a favorecer a gaseificação do coque formado, facilitando a interação do oxigênio com as espécies carbonáceas adsorvidas, acelerando a oxidação do C às espécies gasosas CO e CO₂ ²⁰. Isso ocorre pois o MgO tem alta afinidade com a água, como já dito anteriormente, assim, a água, em excesso no meio reacional, interage com o MgO na superfície do catalisador onde o C se encontra depositado, facilitando assim a reação entre o C e H₂O formando CO e/ou CO₂ (reações reversas – Equações 11 e 12).



Assim, nota-se que tanto o excesso de água no meio reacional, quanto a presença de MgO no suporte dificultam a deposição de C na superfície dos catalisadores, que poderia levar a desativação do catalisador, sendo observado uma menor deposição para os catalisadores N50MS e NM.

Conclusões

Os catalisadores mostraram-se ativos e estáveis frente à RVG, com exceção do catalisador NM que apresentou baixa atividade, devido ao seu baixo valor de TOF, mesmo com sua alta dispersão e área metálica. Ao contrário do catalisador NS, que mesmo com sua baixa dispersão e área metálica apresentou um valor de TOF elevado em comparação aos outros catalisadores, sendo assim muito ativo frente à RVG.

A medida que se aumenta o teor de MgO no suporte, foi possível observar uma queda na formação de carbono na reação, o que pode ser explicado pela maior dispersão do Ni na superfície do catalisador e pela propriedade do MgO em facilitar a oxidação de espécies carbonáceas depositadas no catalisador.

Agradecimentos

Ao CNPq, à CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Acesso à informação ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em <https://anp.gov.br>. Acessado em 18 de março de 2015.
2. QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.

3. LOPES, A. N.; CECINEL, C. A.; WENTZ, A. P., Co-produto do biodiesel – novas aplicações para glicerina. **Diálogos & Ciência** – Revista da Faculdade de Tecnologia e Ciências – Rede de Ensino FTC. ISSN 1678-0493, Ano 9, n. 27, p. 1-14, set. 2011.
4. VIZCAÍNO, A. J. et al. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3489–3492, 2008.
5. CHEN, L. et al. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 172–180, 1 jul. 2008.
6. DIEUZEIDE, M. L.; JOBBAGY, M.; AMADEO, N. Glycerol steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, modified with Mg(II). Effect of Mg (II) content. **Catalysis Today**, v. 213, p. 50–57, set. 2013.
7. CHICA, A.; SAYAS, S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite. **Catalysis Today**, v. 146, p. 37–43, ago. 2009.
8. ABDULLAH, G.A. et al. Microwave synthesis, optical properties and surface area studies of NiO nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 56-61, 2014.
9. GAO, J. et al. Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 278–284, fev. 2008.
10. THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Ni supported on La₂O₃–SiO₂ used to catalyze glycerol steam reforming. **Fuel**, v. 105, p. 358–363, 2013.
11. JIN, F.; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO – silica pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 52, p. 27–33, 2014.
12. ZHANG, T.; CHEESEMAN, C. R.; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 439–442, abr. 2011.
13. OLIVEIRA et al., Phase equilibria description of biodiesels with water and alcohols for the optimal design of the production and purification process. **Fuel**, v. 129, p. 116-128, 2014.
14. BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, n. 1, p. 73–96, ago. 1996.
15. KITAYAMA, Y.; SATOH, M.; KODAMA, T. Preparation of large surface area nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into buta-1,3-diene. **Catalysis Letters**, v. 36, n. 1-2, p. 95–97, 1996.
16. DAMYANOVA, S. et al. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 271–282, 2002.
17. ROMERO, A. et al. Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the Mg content. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 398–404, 2014.
18. THYSSEN, V. V.; ASSAF, E. M. Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts applied in glycerol steam reforming reaction : effect of the preparation method and reaction temperature. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 12, p. 2455–2465, 2014.
19. TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3–10, 1999.
20. TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233–238, ago. 1997.