22º Congresso Brasileiro de Catálise
25 a 29 Setembro de 2023
Bento Gonçalves / RS

SBCAT
SOCIEDADE BRASILEIRA DE CATÁLISE

Produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás utilizando catalisadores de Ni/MgO/Al_2O_3

Matheus V. Corrente[1], Robinson L. Manfro[1], Mariana M. V. M. Souza[1*]

[1] *Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*
**mmattos@eq.ufrj.*

Resumo/Abstract

RESUMO - O hidrogênio tem sido apontado como uma fonte de energia de grande potencial para o futuro devido a sua flexibilidade de produção e utilização. Com a finalidade de se obter o hidrogênio de forma sustentável, deve-se desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis. Neste contexto, esse trabalho propõe a produção de hidrogênio a partir do biogás. Catalisadores de Ni/MgO/Al_2O_3 foram preparados por três metodologias (impregnação úmida, coprecipitação e citrato) e comparados com Ni/Al_2O_3. O catalisador preparado por impregnação apresentou maior atividade na reforma do metano com CO_2 (CO_2/CH_4=1), em temperaturas entre 450 e 800 ºC. Esse catalisador apresentou alta estabilidade durante 100 h de reação a 700 ºC, com menor taxa de formação de coque que o Ni/Al_2O_3.
Palavras-chave: hidrogênio, reforma, biogás, níquel, MgO.

ABSTRACT - Hydrogen has been pointed out as a highly potential energy source for the future due to its flexibility in production and utilization. In order to obtain hydrogen sustainably, technologies that use renewable raw materials must be developed. In this context, this work proposes the production of hydrogen from biogas. Ni/MgO/Al_2O_3 catalysts were prepared by three methodologies (wet impregnation, coprecipitation and citrate) and compared with Ni/Al_2O_3. The catalyst prepared by impregnation showed higher activity in methane reforming with CO_2 (CO_2/CH_4=1) at temperatures between 450 and 800 ºC. This catalyst presented high stability during 100 h of reaction at 700 ºC, with a lower coking rate than Ni/Al_2O_3.
Keywords: hydrogen, reforming, biogas, nickel, MgO.

Introdução

O aumento da demanda energética mundial e a finitude das reservas comerciais de petróleo/gás natural, juntamente com a crescente pressão pelo controle de emissões poluentes responsáveis por mudanças climáticas globais, são fatores que vem incentivando o desenvolvimento de novas fontes de energia. Nesse contexto, o hidrogênio tem ganhado destaque devido a fatores como sua disponibilidade, flexibilidade de produção, além de ser não tóxico, não poluente e contribuir para a descarbonização dos sistemas de energia. Diante disso, o hidrogênio é apontado como potencial fonte de energia para o futuro.

Atualmente, 95% da produção mundial de hidrogênio são provenientes dos combustíveis fósseis, sendo que 48% são produzidos a partir do gás natural. Cerca de 4% são produzidos pela eletrólise da água, que apresenta um custo bem superior aos processos baseados em combustíveis fósseis, e apenas 1% a partir de fontes de biomassa (1).

Para produzir hidrogênio de forma sustentável, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que utilizam matérias-primas renováveis. Nesse contexto, destaca-se o aproveitamento do biogás na reação de reforma do metano o que, além de reduzir as emissões de CO_2, diminui a dependência em relação aos combustíveis fósseis.

O biogás é formado pela decomposição da matéria orgânica por microrganismos anaeróbios. É uma mistura de gases contendo principalmente metano (entre 60 e 75%) e dióxido de carbono (25 a 40%), apresentando, em pequenas proporções, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, monóxido de carbono, amônia e siloxanos (2,3).

Por ser rico em metano e dióxido de carbono, o biogás pode ser utilizado para a produção de hidrogênio através da reação de reforma a seco (Eq. 1).

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrows 2H_2 + 2CO \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Um dos grandes desafios na reforma a seco do metano é o desenvolvimento de catalisadores resistentes à deposição de coque, pois o conteúdo de carbono da carga é maior do que nos processos de reforma a vapor ou oxidação parcial (4). Catalisadores suportados de Ni, Pt, Pd, Ru e Rh são os mais utilizados em reações de reforma do metano. Os catalisadores baseados em metais nobres possuem em geral maior atividade e menor sensibilidade à deposição de coque. No entanto, considerando o alto custo e a limitada disponibilidade dos metais nobres, é mais econômico comercialmente desenvolver catalisadores baseados em metais não nobres, como o níquel.

Catalisadores de níquel são amplamente empregados nas reações de reforma devido à sua alta atividade catalítica em quebrar ligações C-H (5). A alumina é um dos suportes mais utilizados nas reações de reforma devido a sua elevada área

específica, que proporciona uma boa dispersão da fase ativa metálica. No entanto, a formação de coque pelas reações de craqueamento e polimerização é favorecida nos sítios ácidos da alumina, o que leva a desativação do catalisador. Uma das formas de reduzir a formação de coque e melhorar o desempenho do catalisador é pela modificação do suporte com promotores básicos, como MgO e CaO (6,7).

Neste trabalho, catalisadores de Ni, suportados em alumina e promovidos com MgO, foram sintetizados a partir de três metodologias distintas: impregnação úmida, coprecipitação e citrato. Os catalisadores foram avaliados na reforma do metano com CO_2, simulando uma corrente de biogás. Testes de estabilidade de longa duração (100 h) foram realizados a fim de verificar a resistência à formação de coque.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram sintetizados de forma a conter 20% m/m de NiO e 10% m/m de MgO, suportados em γ-Al_2O_3, através das metodologias de impregnação úmida, coprecipitação e citrato (método de Pechini), denominados respectivamente como NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-CIT. Como referência, foi também preparado um catalisador 20% NiO/Al_2O_3 (sem MgO) por impregnação úmida (NiAl-IMP).

No método de impregnação, foi preparada uma solução de nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$) e nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) simultaneamente com a alumina. O excesso de água foi removido por evaporação em um rotaevaporador a 80 °C, sob vácuo e, então, seco em estufa a 100 °C por 24 h.

No método de coprecipitação, preparou-se uma solução A contendo os nitratos de níquel, magnésio e alumínio na proporção desejada, e uma solução B contendo o agente precipitante hidróxido de amônio. A solução B foi gotejada sobre a solução A através de uma bomba peristáltica com uma taxa de 1 mL.min^{-1}, a temperatura ambiente e sob agitação vigorosa. O pH foi monitorado ao longo da precipitação até atingir um valor em torno de 9. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado até pH igual a 7 com água destilada e seco a 100 °C em estufa por 24 h.

No método do citrato (Pechini), preparou-se uma solução contendo os nitratos de níquel, magnésio e alumínio na proporção desejada, com pH de 1,5 por adição de HNO_3. A essa solução adicionou-se ácido cítrico (AC) na proporção molar de 1:1 AC:óxidos metálicos, para formação dos quelatos, mantendo a temperatura em 60 °C. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol na razão molar de 1:1 em relação ao AC, para que ocorresse a esterificação. O material foi mantido sob agitação até a formação de uma solução homogênea, em seguida a temperatura foi elevada para 110 °C por 24 h para a evaporação do solvente e formação de uma resina de alta viscosidade. Esse material foi então desagregado, cominuído e seco em estufa.

Por fim, os catalisadores sintetizados foram calcinados a 500 °C por 3 h sob fluxo de ar (60 mL.min^{-1}).

Caracterização dos Catalisadores

Para determinação da composição química dos catalisadores sintetizados foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX). Para isso, utilizou-se um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio.

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de nitrogênio. 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 análises foram realizadas em um equipamento TriStar 3000. A redução foi feita *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação. A amostra após a pesagem foi submetida a um tratamento térmico de secagem a 250 °C sob vácuo, por um período de 24 h. Em seguida, a amostra foi novamente pesada e iniciava-se a análise numa temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 em diferentes pressões parciais de N_2.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X (DRX), em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de CuKα (30 kV e 15mA). A faixa de análise foi de $5 \leq 2\theta \leq 90°$ com passo de 0,05°, utilizando tempo de 2 s por passo. A redução foi feita *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação. A identificação das fases foi realizada com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

O tamanho médio de cristalito de Ni dos catalisadores reduzidos e dos catalisadores após os testes de estabilidade de 100 h foi obtido a partir dos respectivos difratogramas, pela equação de Scherrer (Eq. 2).

$$d_{hkl} = \frac{k\,\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

onde: d_{hkl} é o tamanho médio do cristalito, k é a constante que depende da forma das partículas (para esfera, k = 0,9), λ é comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu kα, λ = 1,54184 Å), β é a largura do pico à meia altura, em radianos e θ é o ângulo de difração.

A dispersão do níquel foi calculada de acordo com a Eq. 3.

$$D = \frac{6\,V_m}{d_{hkl} A_m} x100 \qquad \text{(Eq. 3)}$$

onde: D é a dispersão, V_m é o volume atômico do Ni (0,0109 nm^3), A_m é área superficial de um átomo de Ni (0,0649 nm^2) e d_{hkl} é o tamanho médio do cristalito, em nm.

Os perfis de redução dos catalisadores foram obtidos através da análise de redução à temperatura programada (TPR). A amostra foi pré-tratada por aquecimento até a temperatura de 150 °C, com uma taxa de 10 °C.min^{-1} e vazão de argônio de 30 mL.min^{-1}. Em seguida, a amostra foi

aquecida da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1} e vazão de 30 mL.min^{-1} de 2%vol H_2/Ar. O perfil de consumo de H_2 foi monitorado através de um detector de condutividade térmica (TCD).

A quantidade de coque formada nos testes de estabilidade foi determinada por análise termogravimétrica (ATG) dos catalisadores pós-reação, em equipamento TA SDT-Q600. As amostras foram aquecidas até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}, empregando uma vazão de ar sintético de 100 mL.min^{-1}.

Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, utilizando 50 mg de catalisador diluídos em 250 mg de SiC. As amostras foram reduzidas *in situ* a 800 ºC, com vazão de 90 mLmin^{-1} da mistura 33%H_2/N_2 por 1 h. A vazão total de alimentação utilizada foi 200 mL.min^{-1}, com razão molar CO_2/CH_4 = 1. Primeiramente, foi avaliado o efeito da temperatura, de 450 a 800 °C. A estabilidade dos catalisadores a 700 ºC foi monitorada por 100 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

A composição química dos catalisadores, determinada por FRX, é apresentada na Tabela 1. Considerando a natureza semiquantitativa da análise de FRX, observa-se que as composições medidas são similares às nominais. Dentre os valores encontrados, os catalisadores NiMgAl-IMP e NiMgAl-COP apresentaram a maior diferença entre os valores nominais e medidos para o teor de MgO.

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

Catalisador	NiO	MgO
NiMgAl-IMP	20,6	6,2
NiMgAl-COP	20,9	5,4
NiMgAl-CIT	19,5	10,5
NiAl-IMP	19,4	-

A análise textural dos catalisadores reduzidos foi realizada através da fisissorção de N_2, para quantificação da área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2. Os catalisadores contendo MgO preparados por impregnação e coprecipitação apresentaram área específica semelhante, bem maior que o preparado pelo método do citrato. O mesmo acontece com o volume e o tamanho médio de poros. Em relação aos catalisadores preparados por impregnação, o catalisador contendo MgO tem menor área específica, o que era esperado, pois há um recobrimento parcial dos poros da alumina pelo MgO. Os materiais são mesoporosos, ou seja, apresentam tamanho de poros entre 20 e 500 Å.

Tabela 2. Análise textural dos catalisadores.

Catalisador	Área BET ($m^2.g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Å)
NiMgAl-IMP	140	0,520	129
NiMgAl-COP	149	0,549	124
NiMgAl-CIT	51	0,072	42
NiAl-IMP	175	0,654	128

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os difratogramas dos catalisadores calcinados, reduzidos e após os testes de estabilidade. Os catalisadores apresentaram picos em 2θ iguais a 37,6°, 45,8° e 66,8° relativos a γ-Al_2O_3 (JCPDS 01-1303). Nos difratogramas dos catalisadores calcinados, observa-se a presença dos picos de óxido de níquel (NiO) nos ângulos 2θ iguais a 37,3º, 43,3º, 62,9º, 75,5º e 79,5º (JCPDS 47-1049), confirmando a conversão de nitrato de níquel em óxido de níquel pela calcinação. Para o catalisador preparado por coprecipitação não é possível observar os picos do NiO, mostrando que o óxido de níquel está bem disperso na superfície do suporte. Não foi observada nenhuma fase contendo magnésio, o que indica que o MgO está disperso na superfície da alumina.

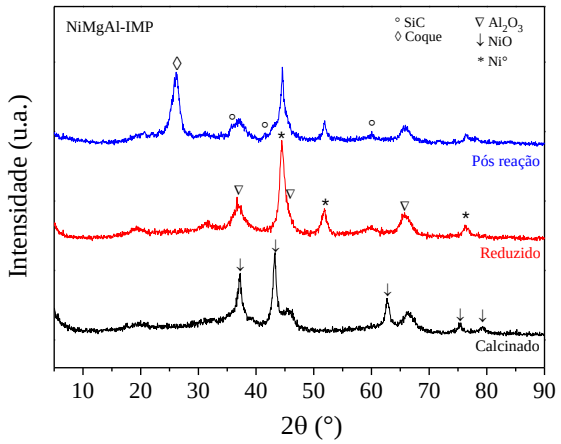


Figura 1. Difratogramas do catalisador NiMgAl-IMP.

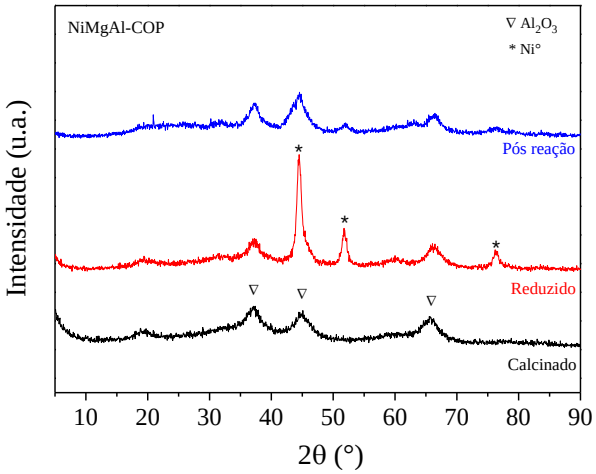


Figura 2. Difratogramas do catalisador NiMgAl-COP.

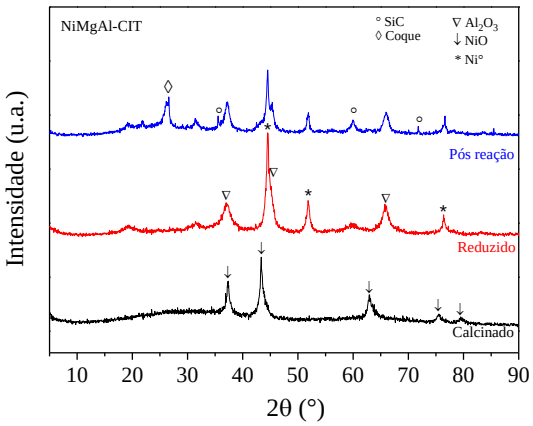


Figura 3. Difratogramas do catalisador NiMgAl-CIT.

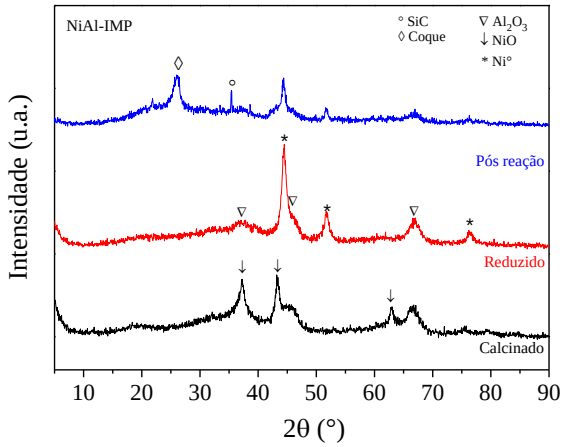


Figura 4. Difratogramas do catalisador NiAl-IMP.

Nos catalisadores reduzidos, nota-se o desaparecimento dos picos de NiO e o surgimento de picos nos ângulos 2θ iguais a 44,5º, 51,9º e 76,4º (JCPDS 04-0850), referentes ao níquel metálico, o que sugere uma boa eficiência na redução do óxido de níquel em Ni metálico. Após os testes de estabilidade, os difratogramas mostram picos largos em torno do ângulo 2θ igual a 26º, referente aos depósitos de coque formados sobre os catalisadores. O coque só não foi observado no catalisador NiMgAl-COP. Nos catalisadores após a reação, picos em 2θ iguais a 34,2º, 35,7º, 41,5º, 60,2º e 72,0º são atribuídos ao carbeto de silício (JCPDS 29-1131), utilizado como diluente dos catalisadores, visto que sua separação por peneiramento não foi completa. Além disso, picos referentes ao NiO não foram observados para nenhum catalisador após a reação, o que indica boa estabilidade da fase ativa metálica durante 100 h de reação.

A partir dos difratogramas dos catalisadores reduzidos e após reação, foi calculado o tamanho de cristalito do Ni^0 e a dispersão metálica (Tabela 3). O cálculo do tamanho de cristalito foi feito pela Equação de Scherrer, considerando o pico em 2θ igual a 51,8º, correspondente ao plano (200), já que o pico principal em 44,5º fica parcialmente sobreposto com o pico da alumina. O catalisador NiMgAl-IMP apresentou o menor tamanho de cristalito do Ni e, consequentemente, a maior dispersão da fase metálica. Já para o catalisador NiMgAl-CIT o tamanho de cristalito é significativamente maior, o que pode ser correlacionado com a menor área específica desse catalisador, proporcionando uma menor dispersão à fase metálica. Após a reação, houve um aumento significativo no tamanho de cristalito de Ni para o catalisador NiMgAl-CIT, indicando uma grande sinterização da fase ativa, o que está associado à sua desativação no teste de estabilidade. Para o catalisador NiAl-IMP também houve aumento no tamanho de cristalito após a reação, apesar desse catalisador não ter apresentado uma desativação significativa em 100 h de reação.

Tabela 3. Tamanho de cristalito de Ni^0 e dispersão metálica.

Catalisador	Após redução		Após reação	
	Tamanho de cristalito (nm)	Dispersão (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Dispersão (%)
NiMgAl-IMP	7,2 ± 0,4	14,0	11,2 ± 1,5	9,0
NiMgAl-COP	9,4 ± 0,6	10,7	6,3 ± 0,9	16,0
NiMgAl-CIT	12,8 ± 0,8	7,9	23,5 ± 2,9	4,3
NiAl-IMP	8,5 ± 0,6	11,9	18,5 ± 4,7	5,4

Os perfis de redução dos catalisadores são apresentados na Figura 5. O catalisador NiMgAl-IMP apresentou um único pico de redução, em 800 °C, mostrando uma forte interação do níquel com o suporte, ou mesmo a formação de aluminato de níquel. As espécies de aluminato de níquel não foram observadas nas análises de DRX, sugerindo que estão bem dispersas ou não estão na sua forma cristalina. Os catalisadores NiMgAl-COP e NiMgAl-CIT apresentam picos de redução em temperaturas mais baixas, indicando uma menor interação com a alumina. Comparando com o perfil do catalisador não-promovido, observa-se que a presença do MgO desloca os picos de redução para temperaturas mais altas, o que pode estar associado a interação do NiO com o MgO com a formação de uma solução sólida, dificultando a redução do níquel.

O grau de redução do NiO foi calculado como a razão entre o consumo experimental de H_2, obtido por integração do perfil de TPR, e o consumo teórico (considerando o teor de NiO obtido pelo FRX). Os catalisadores preparados por impregnação tiveram 100% de grau de redução. Para o NiMgAl-CIT o grau de redução foi de 92% e para o NiMgAl-COP, de 85%. As espécies de níquel que não foram reduzidas podem ser aquelas que estão em maior interação com o suporte, especialmente em solução sólida com o MgO.

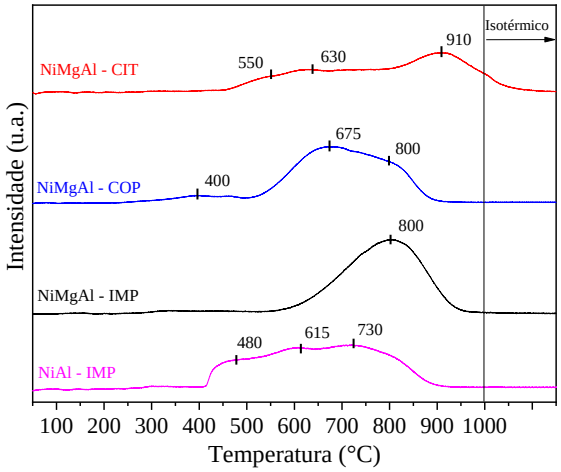


Figura 5. Perfis de redução dos catalisadores.

Testes Catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reforma do metano com CO_2, em temperaturas entre 450 e 800 °C. As Figuras 6 e 7 apresentam, respectivamente, as conversões de CH_4 e CO_2 obtidas por todos os catalisadores, em função da temperatura. Os catalisadores NiMgAl-IMP e NiMgAl-CIT apresentaram perfis semelhantes, sendo os valores um pouco maiores para o catalisador preparado por impregnação. Já o catalisador não-promovido teve conversões mais altas em baixas temperaturas, mas a partir de 600 °C passa a apresentar conversões menores que o catalisador NiMgAl-IMP. Tomando como referência a temperatura de 700 °C, tem-se a seguinte ordem de conversão de CH_4: NiMgAl-IMP (93,6%) > NiAl-IMP (90,9%) > NiAlMg-CIT (89,6%) > NiMgAl-COP (85,4%). As maiores conversões apresentadas pelo catalisador NiMgAl-IMP podem estar relacionadas a sua maior dispersão metálica (Tabela 3) e maior grau de redução em relação aos demais catalisadores promovidos.

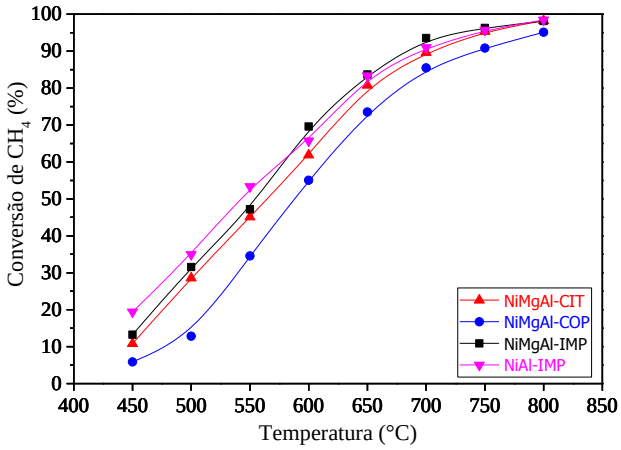


Figura 6. Conversão de CH_4 em função da temperatura para os catalisadores.

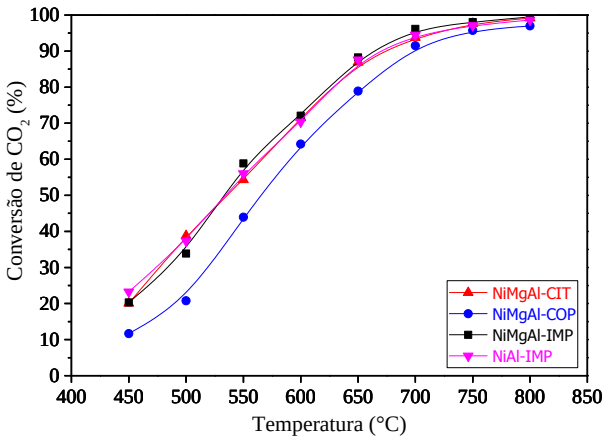


Figura 7. Conversão de CO_2 em função da temperatura para os catalisadores.

Embora a razão H_2/CO da reação de reforma a seco do metano seja 1 (Eq. 1), essa razão se manteve sempre inferior a 1 devido a ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS- *reverse water-gas shift*) (Eq. 4).

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrows CO + H_2O \qquad \text{(Eq. 4)}$$

A razão se aproxima de 1 em altas temperaturas devido ao maior favorecimento da reação de reforma, que é bem mais endotérmica que a RWGS. Fazendo uma comparação entre os catalisadores, observou-se que, em baixas temperaturas, as maiores razões H_2/CO foram apresentadas pelo catalisador não-promovido, indicando que a presença do MgO favorece a RWGS.

A temperatura de 700 °C foi escolhida para avaliar a estabilidade dos catalisadores em 100 h de reação, pois a partir dessa temperatura os ganhos de conversão são baixos. As conversões de CH_4 e CO_2 nos testes de estabilidade são apresentadas na Figuras 8. O catalisador NiMgAl-IMP obteve as maiores conversões (92% de CH_4 e 95% de CO_2) e a maior estabilidade ao longo das 100 h de reação. O catalisador NiMgAl-COP também se manteve estável, com conversões mais baixas (80% de CH_4 e 84% de CO_2). O catalisador NiMgAl-CIT apresentou conversão inicial superior ao NiMgAl-COP (87 % de CH_4 e 90 % de CO_2) mas com considerável desativação ao longo do tempo reacional, chegando em 100 h com conversão de CH_4 de 62 % e de CO_2 de 69 %. Essa desativação do catalisador NiMgAl-CIT está associada à sinterização da fase metálica, evidenciado na Tabela 3 pelo aumento do tamanho de cristalito do Ni, e também à deposição de coque. O catalisador NiAl-IMP mostrou boa estabilidade, com conversão de CH_4 de 91 % e de CO_2 de 94 % ao longo das 100 h de reação. No entanto, esse catalisador foi avaliado utilizando a metade da massa (25 mg de catalisador em 250 mg de SiC) e metade das vazões dos reagentes, pois na condição utilizada para os demais catalisadores houve grande formação de coque, entupindo o leito catalítico em poucas horas.

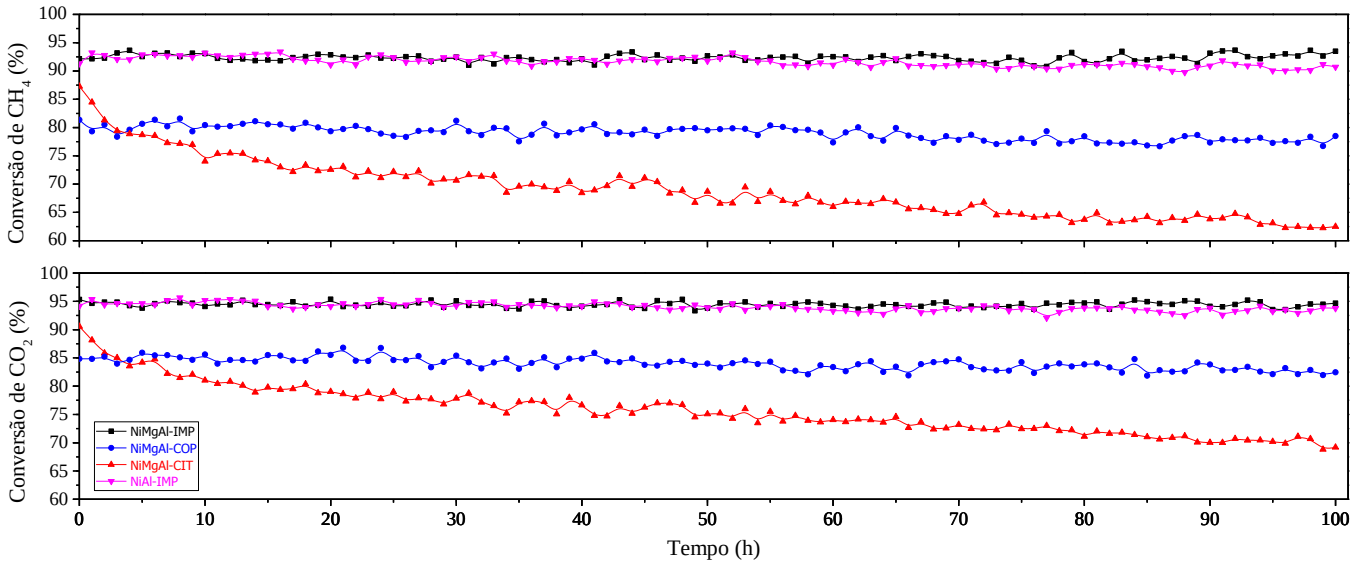


Figura 8. Conversão de CH_4 e CO_2 para os catalisadores no teste de estabilidade, a 700 ºC.

A quantidade de coque formada nos testes de estabilidade foi determinada através de análise termogravimétrica (ATG), apresentado na Figura 9. O catalisador NiAl-IMP apresentou maior taxa específica de formação de coque (397 $mmol_{coque} \cdot g_{metal}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot molC_{convertido}^{-1}$). A promoção com MgO reduziu as taxas de formação de coque, que foram de 223,1, 111,7 e 29,2 $mmol_{coque} \cdot g_{metal}^{-1} \cdot h^{-1} \cdot molC_{convertido}^{-1}$, respectivamente, para os catalisadores NiMgAl-IMP, CIT e COP. O catalisador NiMgAl-COP, apesar da conversão mais baixa que o impregnado, mostrou-se resistente a deposição de coque, como evidenciado pelo resultado de ATG e também pela ausência de coque na análise de DRX do catalisador pós-reação.

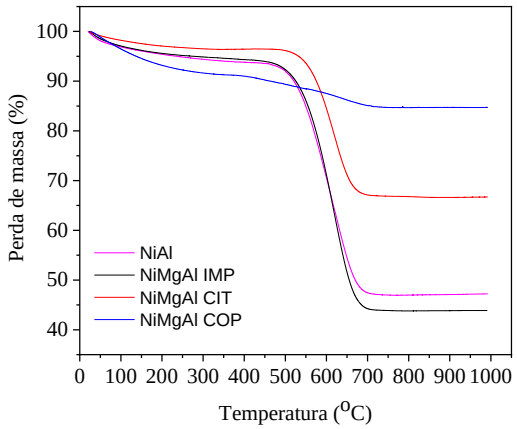


Figura 9. Análise termogravimétrica dos catalisadores pós-reação.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, os catalisadores de Ni, suportados em alumina e promovidos com MgO, mostraram ser uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás, que foi simulado por uma corrente com razão CH_4/CO_2 igual a 1. O catalisador NiMgAl preparado por impregnação apresentou alta atividade, e também alta estabilidade em 100 h de reação, sem nenhuma desativação aparente. A adição do promotor de MgO diminuiu a sinterização da fase ativa e reduziu a formação de coque, o que foi confirmado pela análise termogravimétrica (ATG). Já o catalisador preparado a partir da coprecipitação obteve destaque em sua resistência à formação de coque, apesar de sua menor conversão, tanto de CH_4 quanto de CO_2.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo auxílio financeiro e ao Greentec/UFRJ pelas análises de fisissorção de N_2.

Referências

1. M.M.V.M. Souza, *Hidrogênio e Células a Combustível*, Ed. Synergia, Rio de Janeiro, 2018.
2. Y. Gao; J. Jiang; Y. Meng; F. Yan; A. Aihemaiti, *Energy Conv. Manag.* **2018**, *171*, 133–155.
3. H. J. Alves; C. Bley Junior; R. R. Nicklevicz; E. P. Frigo; M. S. Frigo; C. H. Coimbra-Araújo, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 5215-25.
4. M. Usman; W.M.A. Wan Daud; H.F. Abbas, *Renew. Sustainable Energy Rev.* **2015**, *45*, 710–744.
5. J. Sehested, *Catal. Today* **2006**, *111*, 103-110.
6. Z. Alipour; M. Rezaei; F. Meshkani, *Fuel* **2014**, *129*, 197–203.
7. J.E. Min; Y.J. Lee; H.G. Park; C. Zhang; K.W. Jun, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *26*, 375–383.