

Estudo do efeito do suporte em catalisadores de Ni preparados pelo método da combustão aplicados na reforma a seco do biogás para produção de hidrogênio sustentável

José L. C. Cordeiro^{1,2}, Gabrielle S. de Aquino^{1,2}; Jefferson S. Silva^{1,2}; Muddasar Safdar³; Bogdan Dorneanu³; Harvey Arellano-Garcia³; Karen V. Pontes¹; Artur J. S. Mascarenhas^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador –BA.

² Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador – BA

³ Department of Process and Plant Technology at the Branden-burg University of Technology Cottbus-Senftenberg, Germany

Palavras-Chave: Catalise; energia renovável; gás de síntese.

Introdução

A produção sustentável de hidrogênio como um novo vetor energético é de fundamental importância para a transição para uma economia de baixo carbono. Uma maneira de produzir hidrogênio sustentável é por meio da reforma a seco do biogás, um gás gerado pela decomposição da matéria orgânica e composto principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (Bento *et al.*, 2024).

A reforma a seco do biogás não só ajuda a reduzir a emissão de gases de efeito estufa, mas também contribui para a produção de hidrogênio sustentável e gás de síntese, que é uma mistura de gases (H₂ + CO), muito importante industrialmente para a produção de hidrocarbonetos, dimetil éter entre outros (Fedeli *et al.*, 2024). A equação 1, apresenta a reação de reforma a seco do biogás (Genc *et al.*, 2023).



$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Os catalisadores mais utilizados para a produção de hidrogênio sustentável por meio da reforma do biogás são aqueles baseados em níquel (Kaviani *et al.*, 2024). Estudar o suporte em catalisadores de níquel para a reforma do biogás é crucial para otimizar a eficiência do processo. O suporte adequado melhora a dispersão do níquel e aumenta a área superficial ativa do catalisador, resultando em uma conversão mais eficaz dos componentes do biogás em produtos valiosos, como hidrogênio. Além disso, influencia diretamente a estabilidade e durabilidade do catalisador, prevenindo problemas como sinterização e formação de coque, o que prolonga a vida útil do catalisador e reduz os custos operacionais (Delgado *et al.*, 2023).

Além dos benefícios técnicos, a escolha correta do suporte contribui para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, essenciais na transição para uma economia de energia limpa. Catalisadores mais eficientes e duráveis tornam o processo de reforma do biogás mais viável economicamente, o que ajuda a diminuir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as emissões de gases de efeito estufa. A versatilidade proporcionada por diferentes suportes também permite a adaptação do catalisador a variadas condições operacionais, aumentando sua aplicação em diferentes contextos industriais (Delgado *et al.*, 2023).

Estudar os suportes MgO, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂ e Al₂O₃ em catalisadores de níquel para a reforma do biogás é fundamental devido às propriedades específicas que cada um desses materiais oferece (Bamatraf *et al.*, 2023). O MgO, por exemplo, é valorizado por sua alta basicidade, que ajuda a dispersar melhor o níquel, aumentando a atividade catalítica e minimizando a formação de coque (Chuenjai *et al.*, 2022). O ZrO₂ destaca-se por sua excelente estabilidade térmica e resistência mecânica, facilitando a interação metal-suporte e prevenindo a sinterização do níquel, essencial em altas temperaturas (Chuenjai *et al.*, 2022). O La₂O₃ é estudado por sua capacidade de aumentar a resistência à deposição de carbono, melhorando a dispersão do níquel e aumentando a estabilidade térmica do catalisador (Grabchenko *et al.*, 2023). O CeO₂ é conhecido por suas propriedades redox, atuando como um armazenador de oxigênio, facilitando a remoção do carbono depositado e aumentando a durabilidade do catalisador (Atzori, *et al.*, 2023). Por fim, a alumina (Al₂O₃) é amplamente utilizada devido à sua alta superfície específica e estabilidade térmica, que proporciona uma excelente dispersão do níquel, garantindo a eficiência e a durabilidade do catalisador (Asencios *et al.*, 2014). Esses estudos demonstram que a escolha do suporte é crucial para otimizar o desempenho dos catalisadores de níquel, sendo essencial para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis na reforma do biogás (Delgado *et al.*, 2023).

O método da combustão destaca-se em relação a outros métodos de produção de catalisadores por diversas razões. Este método envolve a reação exotérmica rápida entre um combustível orgânico e um agente oxidante, o que gera calor suficiente para sintetizar catalisadores metálicos em uma única etapa. As principais vantagens desse método incluem a simplicidade do processo, a capacidade de produzir partículas finamente dispersas e altamente homogêneas, além de uma alta pureza dos produtos finais. Isso contrasta com métodos tradicionais, como a impregnação ou a coprecipitação, que podem requerer múltiplas etapas e condições de processamento mais rigorosas (Varma *et al.*, 2016).

Além disso, o método de combustão permite o controle da composição química e morfologia dos catalisadores de forma mais eficiente, resultando em materiais com propriedades específicas otimizadas para aplicações catalíticas. Esse método também é notavelmente mais rápido e menos dispendioso em termos de energia e recursos (Varma *et al.*, 2016).

Com base nisso, o presente trabalho visa estudar o melhor suporte para catalisadores baseados em níquel, preparados pelo método de combustão, aplicados na reforma a seco do biogás para a produção de hidrogênio sustentável.

Materiais e Métodos

Síntese dos catalisadores

Os materiais foram preparados pelo método da combustão, utilizando precursores de grau analítico: ureia (Merck), e os respectivos nitratos de níquel, alumínio, magnésio, lantânio e/ou cério. No caso específico do zircônio foi empregado o ZrOCl₂ (Neon, 99% de pureza). Os precursores são triturados até formar uma pasta homogênea em uma cápsula de porcelana, que

é inseridos numa mufla pré-aquecida a 400°C. O processo de combustão se inicia a 400°C com a autoignição dos reagentes e, após o processo de combustão se completar, os sólidos formados permaneceram ainda por 30 minutos para eliminação de resíduos nitratos ou carbonáceos. Por fim, os materiais foram calcinados a 800°C por 3 horas e peneirados entre 100-200 mesh. Os materiais sintetizados foram 30NiO-MgO; 30NiO-ZrO₂; 30NiO-La₂O₃; 30NiO-CeO₂; 30NiO-Al₂O₃.

Caracterização dos catalisadores

A análise elementar dos materiais foi determinada aplicando-se a técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX), utilizando um espectrômetro da Bruker modelo S8 Tiger. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas em uma base de ácido bórico, prensadas a 5 N e contendo 0,5 g de cada amostra sem adição de aglomerantes. Essa caracterização foi realizada em todos os catalisadores.

As estruturas cristalinas dos materiais produzidos foram avaliadas por difração de raio-X. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD 6000, numa faixa 2 θ de 5 a 80°, com intervalo de 2° min⁻¹ e 0,02 s de integração, operando com radiação monocromática CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada a 40 kV, 30 mA.

A redutibilidade das amostras foi avaliada por meio de experimentos de Redução a Temperatura Programada com H₂ (H₂-TPR) utilizando um ChemBET Pulsar equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Geralmente, 50 mg de amostra são carregados em um reator de quartzo em forma de U. Sob a mistura de gás redutor (10%) H₂/N₂, o H₂-TPR foi registrado desde a temperatura de 25 até 900 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

As propriedades texturais das amostras foram investigadas utilizando o equipamento ASAP2020, Micromeritics, na faixa pressão relativa de $10^{-5} < P/P_0 < 0,99$. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas por 10h a 300°C em 4,0 μ mHg de vácuo.

Teste Catalítico

Inicialmente reduziu-se 200 mg de catalisador a uma temperatura de 700°C em um fluxo total de 100 mL min⁻¹ durante uma hora na composição 1:9 de H₂/N₂. Após a redução, foram realizados os testes catalíticos em um reator de leito fixo (PID) com analisador de gases acoplado, com um fluxo total de 150 mL min⁻¹, sendo 60 mL min⁻¹ de CH₄, 40 mL min⁻¹ de CO₂ e 50mL min⁻¹ de N₂ durante 6 horas. Como critério de comparação, teste com catalisador industrial para reforma do gás natural (*ICI Catalyst 57-4M*) foi realizado. A Figura 1 apresenta um esquema do teste catalítico utilizado

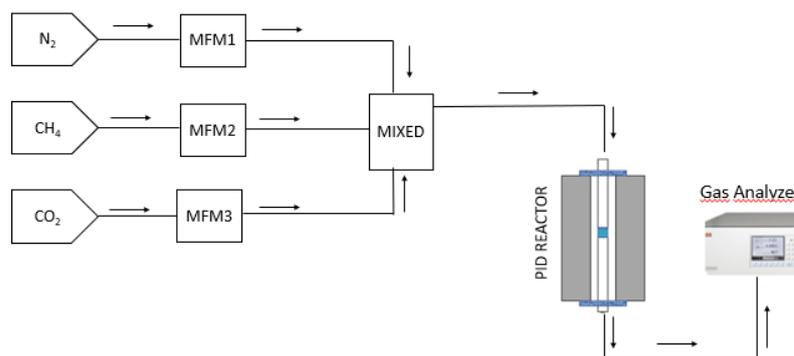


Figura 1. Esquema do Teste Catalítico

Os parâmetros catalíticos foram calculados de acordo com as Equações 2 a 5.

$$X_{CH_4}(\%) = (CH_{4,entra} - CH_{4,sai}) / CH_{4,entra} \cdot 100 \quad (2)$$

$$X_{CO_2}(\%) = (CO_{2,entra} - CO_{2,sai}) / CO_{2,entra} \cdot 100 \quad (3)$$

$$R_{H_2-CO} = H_{2,sai} / CO_{sai} \cdot 100 \quad (4)$$

$$Y_{H_2}(\%) = H_{2,sai} / 2 \cdot CH_{4,in} \quad (5)$$

Resultados e Discussão

Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise elementar dos materiais sintetizados determinada por Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) é mostrada na Tabela 1. Observou-se que a composição final dos materiais é bastante próxima à desejada, mostrando que o método de combustão foi uma boa rota de síntese para se obter materiais com controle estequiométrico.

Tabela 1: Análise elementar por FRX dos catalisadores de níquel em diferentes suportes.

Óxidos (%)	NiO-MgO	NiO-ZrO ₂	NiO-Al ₂ O ₃	NiO-CeO ₂	NiO-La ₂ O ₃
NiO	27,00	30,42	32,46	28,09	25,74
Suporte	72,57	67,49	66,92	72,24	71,65
Outros	0,43	2,08	0,6	0,67	2,61

Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raio-X dos materiais sintetizados. De acordo com os difratogramas de raios-X, o catalisador NiO-MgO apresenta as fases NiO, correspondente aos picos em 36,95° e 42,91° (PDF 010731523) e MgO (PDF 000021207), que corresponde a todos os picos presente na Figura 2.a. Para o catalisador NiO-ZrO₂ observou-se a formação de NiO (PDF 010731523) e ZrO₂ (PDF 010830942) conforme Figura 2.b.

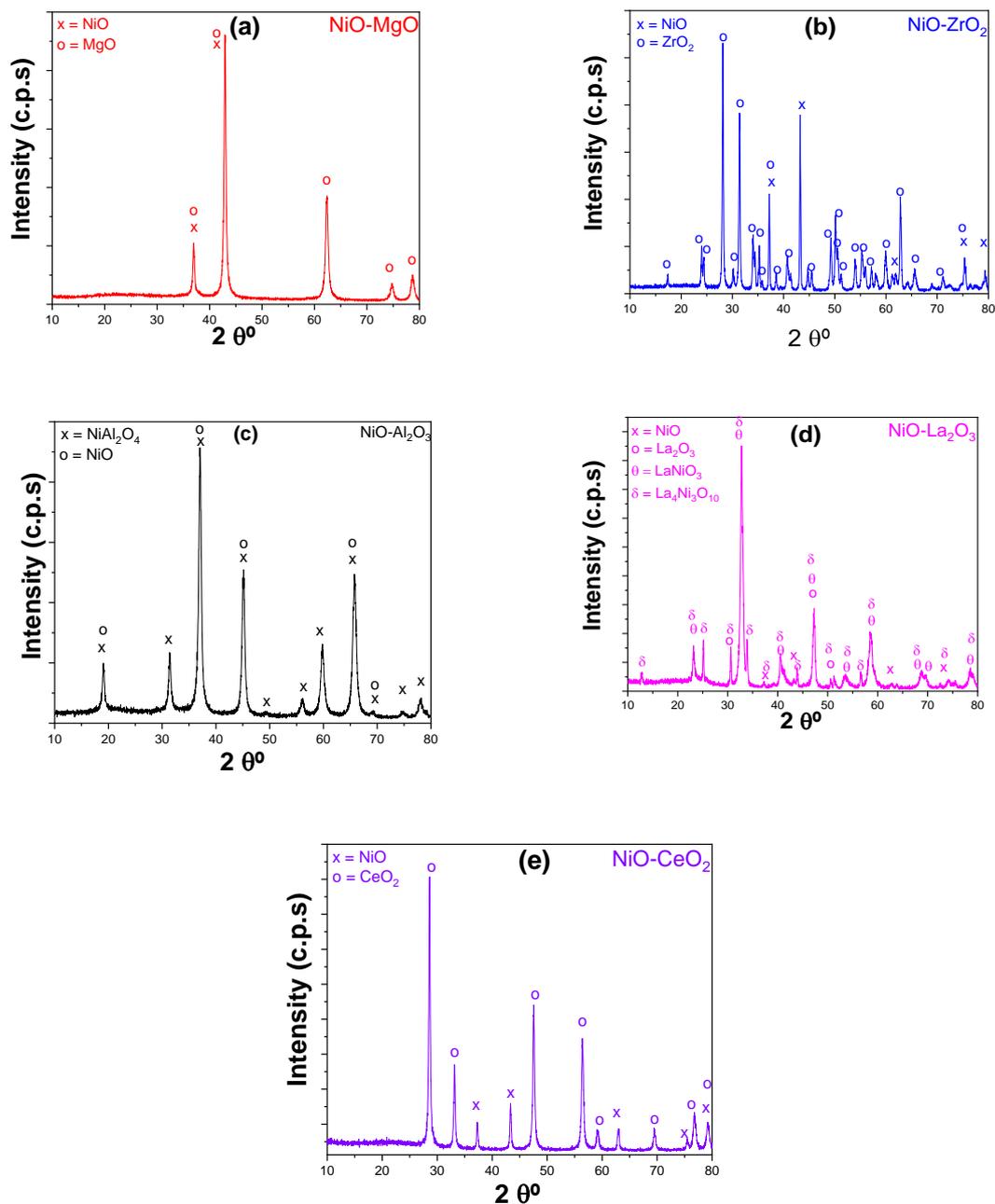


Figura 2. Difratomogramas de raios-X dos catalisadores: (a) NiO-MgO; (b) NiO-ZrO₂; (c) NiO-Al₂O₃; (d) NiO-La₂O₃ (e) NiO-CeO₂.

A análise do difratograma da Figura 2.c, relativo ao catalisador NiO-Al₂O₃, observa-se a presença predominante da fase NiAl₂O₄ na estrutura de espinélio (ICSD #54685), a partir dos picos em 37,1°, 45,1°, 59,7° e 65,7°. O surgimento dessa fase após a calcinação dos materiais baseados em óxidos de níquel e alumínio sintetizados por diferentes rotas sintéticas é bem reportado na literatura (Elakkyia *et al.*, 2018), que correlaciona o aumento da temperatura de calcinação com o aumento do consumo da Al₂O₃ para a formação de NiAl₂O₄ puro estabilizado como espinélio. Visualmente, não foram observados picos referentes a formas cristalinas de Al₂O₃, porém não se pode descartar a hipótese de formação de uma fase cúbica, em que os picos da α -Al₂O₃ poderiam estar sobrepostos aos picos da fase espinélio. Não se pode descartar a presença de NiO (ICSD # 9866) nesta amostra, referente aos picos 43,1° e 62,8°.

O catalisador NiO-La₂O₃ apresenta as fases NiO (PDF 010731523); La₂O₃ (PDF 0221189); LaNiO₃ (PDF 0330711) e La₄Ni₃O₁₀ (PDF 961521523). Para o catalisador NiO-CeO₂ foram encontrados as fases NiO e CeO₂ (PDF 000431002).

A Figura 3 apresenta os resultados de TPR-H₂ dos catalisadores produzidos.

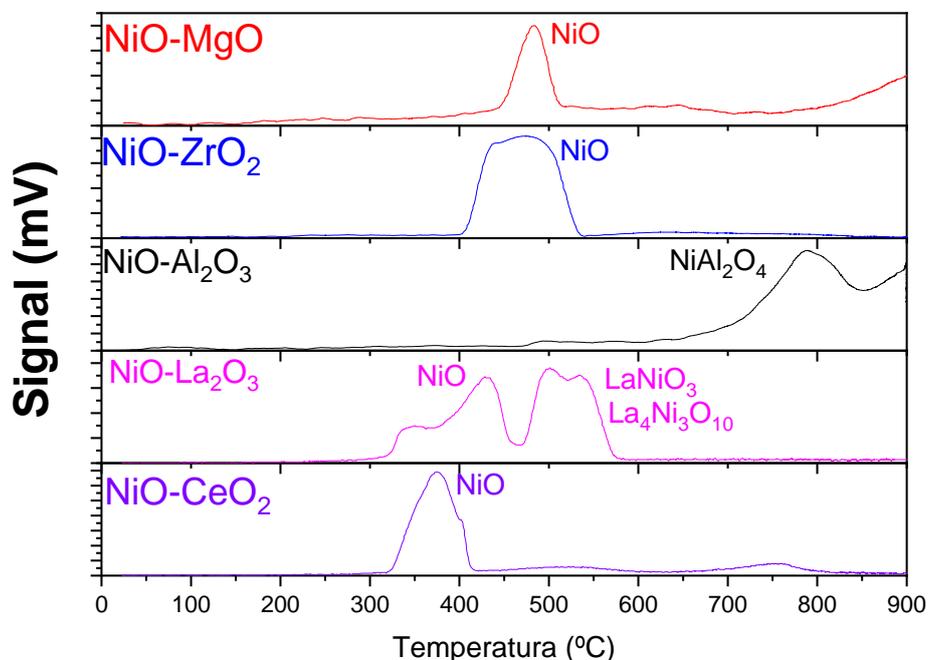


Figura 3. TPR-H₂ dos catalisadores de níquel em diferentes suportes.

A análise dos perfis de TPR-H₂ nos permite afirmar que o pico que ocorre em torno de 450-500°C para o catalisador NiO-MgO é referente a redução do NiO presente na estrutura. Essa redução ocorre de Ni²⁺ para Ni⁰, fazendo assim que esse Ni⁰ participe como fase ativa na reação (Chuenjai *et al.*, 2022). Para o catalisador Ni-ZrO₂, observa-se que o pico que acontece em torno de 450-500°C, referente a redução da fase NiO.

Para o catalisador NiO-Al₂O₃, observa-se que não existe pico de redução em temperaturas em torno de 400-500°C referentes a redução de NiO (Elakkyia *et al.*, 2018), confirmando que houve a formação total do espinélio NiAl₂O₄. Observa-se que a redução do espinélio começa a ocorrer em torno de 635°C, fazendo com que parte do Ni²⁺ seja reduzido a Ni⁰. Para o catalisador NiO-La₂O₃, observa-se a presença de 4 picos em 340; 430; 500; 535°C respectivamente. Isso acontece, pois existe a redução de NiO de LaNiO₃ e La₄Ni₃O₁₀ e a redução das duas últimas fases geralmente acontece em múltiplas etapas. A primeira é de Ni³⁺ para Ni²⁺, sendo que essa transição ocorre em temperaturas entre 300 e 450°C e a segunda de Ni²⁺ para Ni⁰ ocorre em temperaturas acima de 450°C (Demourgues *et al.*, 1993). Por fim, o catalisador NiO-CeO₂, apresenta pico de redução de NiO em torno de 400°C. Estudos de consumo de H₂ e determinação de área metálica e dispersão de NiO ainda estão sendo realizados para embasar melhor os resultados.

A Figura 4 e a Tabela 2 apresentam os resultados de análise textural obtidos para os catalisadores de níquel em diferentes suportes.

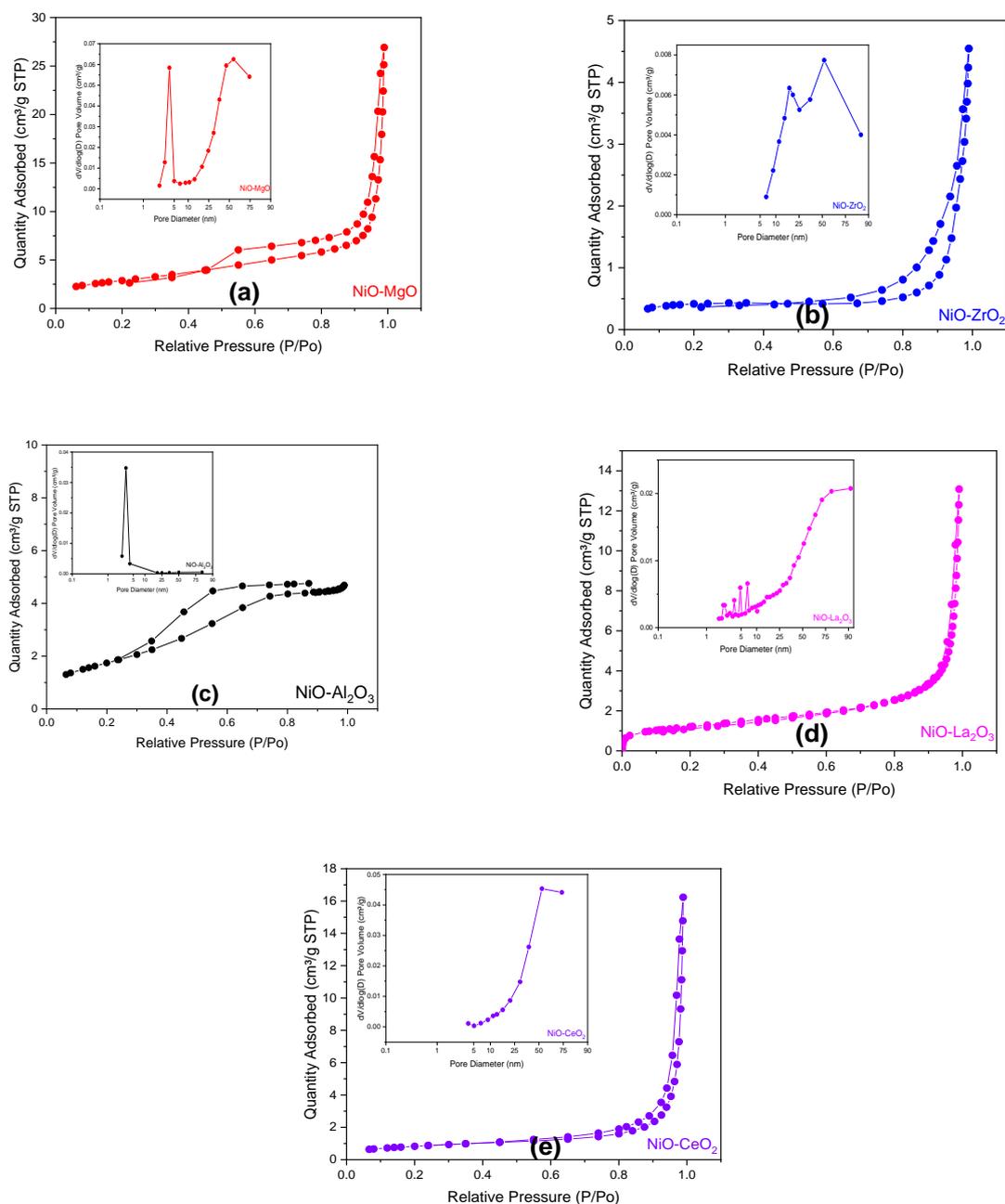


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de volume de poros calculados pelo método BJH dos catalisadores: (a) NiO-MgO; (b) NiO-ZrO₂; (c) NiO-Al₂O₃; (d) NiO-La₂O₃ (e) NiO-CeO₂.

Tabela 2. Propriedades texturais dos catalisadores de níquel suportados.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	dp (nm)
NiO-MgO	10	0,042	14
NiO-ZrO ₂	1	0,007	27
NiO-Al ₂ O ₃	6	0,007	4
NiO-La ₂ O ₃	4	0,020	21
NiO-CeO ₂	3	0,025	40

Como esperado para catalisadores preparados pelo método da combustão, os materiais apresentaram baixas áreas BET e volume de poros (Sintuya et al., 2024). As isotermas de

adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores NiO-MgO, NiO-ZrO₂ e NiO-CeO₂ mostram que todos apresentam isothermas do tipo II, indicativas de superfícies sólidas pouco ou não porosas. O NiO-MgO e o NiO-ZrO₂ apresentam loops de histerese H4 e H3, respectivamente, associados a mesoporosos de diferentes formas e conectividades. A ausência de histerese no NiO-CeO₂ sugere uma estrutura predominantemente macroporosa, sem condensação capilar (Thommes *et al.*, 2015). O catalisador NiO-Al₂O₃ exibe isoterma do tipo IV.a, típicas de materiais mesoporosos, com histerese H2.a, indicando poros com formas irregulares. O NiO-La₂O₃, por outro lado, apresenta isothermas do tipo II sem loop de histerese, sugerindo uma estrutura mais aberta e menos porosa, sem mesoporosos significativos (Thommes *et al.*, 2015).

A Figura 5 apresenta os resultados catalíticos obtidos na reforma a seco do biogás.

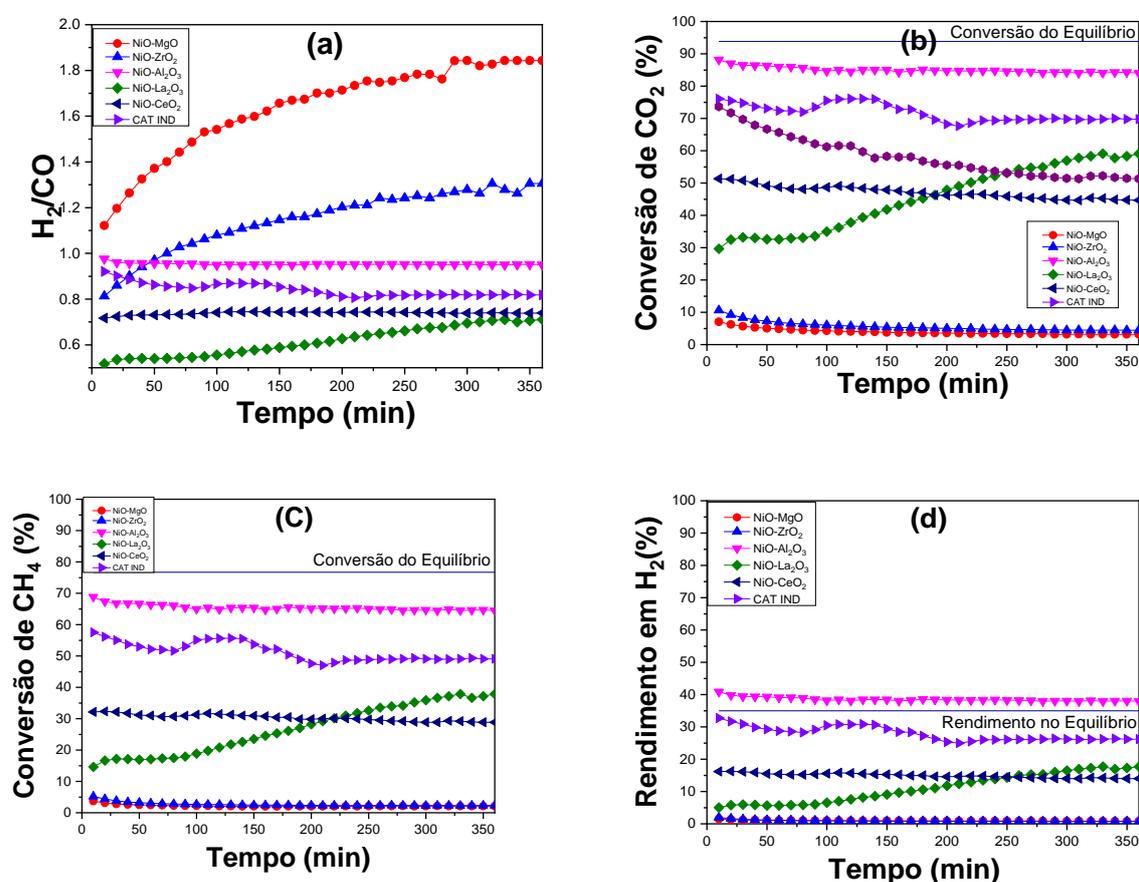


Figura 5. Reforma a seco do biogás ao longo de 6 horas de reação sobre catalisadores de níquel em diferentes suportes: (a) razão H_2/CO ; (b) conversão de CO_2 ; (c) conversão de CH_4 ; e (d) rendimento em H_2 .

Durante as 6 horas de reforma a seco de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) com diferentes catalisadores NiO suportados, observaram-se diferenças significativas em atividade, estabilidade e seletividade para a produção de hidrogênio (H_2). Os catalisadores NiO-MgO e NiO-ZrO₂ exibiram baixa conversão de CH_4 e CO_2 e rendimento insatisfatório de H_2 , mas alta estabilidade. Isso pode estar relacionado à sua baixa atividade catalítica. A alta razão H_2/CO nesses catalisadores indica maior seletividade para H_2 , possivelmente devido à formação de espécies intermediárias que favorecem a produção de hidrogênio (Aramouni *et al.*, 2018).

O catalisador NiO-La₂O₃ mostrou baixa conversão inicial e rendimento de H₂, mas uma tendência de melhora com o tempo. Isso pode ser devido à ativação progressiva do catalisador, possivelmente por mudanças estruturais ou modificação superficial (Grabchenko *et al.*, 2021).

O NiO-Al₂O₃ foi o catalisador mais eficiente, superando até o catalisador industrial de referência. Sua alta conversão de CH₄ e CO₂ e rendimento de H₂ superior ao equilíbrio termodinâmico indicam reações paralelas, como a oxidação parcial do metano (POM) ou a reação de deslocamento do gás d'água (WGSR), aumentando o rendimento de H₂. A razão H₂/CO próxima de 1 sugere que as condições de equilíbrio da reforma a seco foram atingidas. Catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃ são conhecidos por sua alta atividade e estabilidade devido à boa dispersão do Ni e resistência à sinterização promovida pela fase espinélio NiAl₂O₄ (Ponugoti *et al.*, 2023).

O NiO-CeO₂ teve resultados intermediários em conversão e rendimento de H₂, com razão H₂/CO inferior a 1. Sua estabilidade está de acordo com a literatura, indicando que o CeO₂ pode ajudar a evitar a deposição de coque e manter o catalisador ativo (Aramouni *et al.*, 2018). Embora menos eficiente que o NiO-Al₂O₃, o NiO-CeO₂ mostrou-se promissor devido à sua estabilidade e capacidade moderada de conversão e produção de H₂.

O catalisador NiO/Al₂O₃ preparado neste trabalho apresentou conversão de 70% para CH₄ e 90% para CO₂, mantendo sua atividade após 6 h de reação. Em comparação, catalisadores similares de NiO-Al₂O₃ da literatura, alcançaram 70% de conversão de CH₄ e 80% de CO₂, mas perderam atividade após 200 minutos de reação (Rosset *et al.*, 2021).

Conclusões

Neste estudo, catalisadores de NiO suportados em diferentes óxidos (MgO, ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃ e CeO₂) foram caracterizados e testados na reação de reforma a seco de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). O método da combustão mostrou-se eficiente para a produção de catalisadores com proporções estequiométricas adequadas. A análise estrutural mostrou que a fase ativa do níquel variou de acordo com o suporte, influenciando diretamente o desempenho catalítico. O catalisador NiO-Al₂O₃, que apresentou a fase espinélio NiAl₂O₄, destacou-se pela maior conversão de CH₄ e CO₂ (70% e 90%, respectivamente) e por manter sua estabilidade após 200 minutos de reação, superando catalisadores similares da literatura. Em contraste, o NiO-MgO e NiO-ZrO₂ apresentaram baixa atividade catalítica, mas com boa razão H₂/CO

A performance dos catalisadores esteve diretamente ligada às características texturais e estruturais. O NiO-Al₂O₃ mostrou-se o mais eficiente, combinando alta conversão com estabilidade. Os resultados destacam a importância da escolha do suporte e da fase ativa para otimizar a reforma a seco do biogás, com o NiO-Al₂O₃ mostrando-se promissor para aplicações industriais de produção de hidrogênio sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes (001) e à GIZ (Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH) pelo suporte financeiro. O Projeto "Produção de hidrogênio verde via reforma do biogás obtido de resíduos agropecuários – AGROH2V" foi selecionado pelo Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH2Brasil) na categoria de INSTITUIÇÕES SEM

FINS LUCRATIVOS. Este programa é uma realização da Aliança Brasil-Alemanha de Hidrogênio Verde com apoio do projeto H2Brasil, que integra a Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável e é implementado pela GIZ e pelo Ministério de Minas e Energia (MME) com apoio do Ministério Federal da Cooperação Econômica e do Desenvolvimento (BMZ) da Alemanha. O principal objetivo do H2Brasil é apoiar a expansão do mercado de hidrogênio verde e produtos derivados no Brasil. Os autores agradecem ao projeto Probral/Capes (Processo 88887.937729/2024-00) e ao projeto CATSUS-H2 do CNPq (Processo no. 405869/2022-3).

Referências

Aramouni, N.A.K; Touma, J.G; Tarboush, B.A; Zeaiter, J; Ahmad, M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, 2570-2585, 2018.

Asencios, Y.J.O; Elias, K.F.M; Assaf, E.M. Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al₂O₃ catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions. **Applied Surface Science**, 317, 350-359, 2014.

Atzori, L; Cutrufello, M.G; Meloni, D; Secci, F; Cannas, C; Rombi, E. Soft-templated NiO–CeO₂ mixed oxides for biogas upgrading by direct CO₂ methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48, 25031-25043, 2023.

Bamatraf, N.A; Alreshainda, S.B; Ibrahim, A.A; Fakeeha, A.H; Abasaeed, A.E; Abahussain, A.A.M; Alotibi, M.F; Bagabas, A.A; Al-Fatesh; A.S. Different supported Ni catalysts for dry reforming of methane: Effect of calcination temperature. **Journal of King Saud University – Science**, 35, 102958, 2023

Bento, C; Lopes, T.F; Rodrigues, P; Gírio, F; Silva, C. Biogas reforming as a sustainable solution for hydrogen production: Comparative environmental metrics with steam-methane reforming and water electrolysis in the Portuguese context. **International Journal of Hydrogen Energy**, 66, 661-675, 2024.

Chuenjai, M; Wongsakulphasatch, S; Yong, N; Maneeprakorn, W; Sudsakorn, K; Tongnan, V; Hartley, U.W; Ratchahat, S; Kiatkittipong, W; Assabumrungr, S. Synthesis of NiO/MgO/ZrO₂ catalyst for syngas production from partial oxidation and dry reforming of biogas. **International Journal of Hydrogen Energy**, 47, 41386-41396, 2022

Delgado, S.N; Medina, C.M.A; Montes, V; Gonzalez, J.F. A Review on the Use of Catalysis for Biogas Steam Reforming. **Catalysts**, 13(12), 1482, 2023.

Demourgues, A; Weill, F; Darriet, B; Wattiaux, A; Grenier, J.C; Gravereau, P; Pourchard, M. Additional Oxygen Ordering in "La₂NiO_{4.25}" (La₈Ni₄O₁₇): I. Electron and Neutron Diffraction Study. **Journal of Solid State Chemistry**, 106, 317-329, 1993.

Elakkiya, V; Agarwal, Y; Sumathi, S. Photocatalytic activity of divalent ion (copper, zinc and magnesium) doped NiAl₂O₄. **Solid State Sciences**, 82, 92-98, 2018.

Fedeli, M; Negri, F; Bornazzini, A; Montastruc, L; Manenti, F; Kiss, A.A. Process design and downstream optimization of the direct synthesis route for cleaner production of dimethyl ether from biogás. **Journal of Cleaner Production**, 443, 141060, 2024.

Genc, A; Arbag, H; Tasdemir, H.M; Yasyerli, N; Yasyerli, S. Investigation of effects of sulfur on dry reforming of biogas over nickel–iron based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48, 23031-23043, 2023.

Grabchenko, M; Pantaleo, G; Puleo, F; Vodyankina, O; Liotta, L.F. Ni/La₂O₃ catalysts for dry reforming of methane: Effect of La₂O₃ synthesis conditions on the structural properties and catalytic performances. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, 7939-7953, 2021.

Kaviani, M; Rezaei, M; Alavi, S.M; Akbari, E. Biogas dry reforming over nickel-silica sandwiched core–shell catalysts with various shell thicknesses. **Fuel**, 355, 129533, 2024.



Ponugoti, P.V; Pathmanathan, P; Rapolu, J; Gomathi, A; Janardhanan, V.M. On the stability of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst and the effect of H₂O and O₂ during biogas reforming. **Applied Catalysis A: General**, 651, 119033, 2023.

Rosset, M; Féria, L.A; Perez-Lopez, O.W. Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. **Catalysis Today**. 381, 96-107, 2021.

Sintuya,P; Charojrochkul, S; Chanthanumataporn, M; Wongsakulphasatch, S; Assabumrungrat, S; Ratchahat, S. Rapid fabrication of Ni supported MgO-ZrO₂ catalysts via solution combustion synthesis for steam reforming of methane for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 86, 58-71, 2024.

Thommes, M; Kaneko, K; Neimark, A.V; Olivier, J.P; Reinoso, F.R; Rouquerol, J; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, 2015.

Varma, A; Mukasyan, A.S; Rogachev, A.S; Manukyan, K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. **Chemical Reviews**, 116, 14493-14586, 2016.