

Reparametrização e estimação de parâmetros cinéticos na decomposição de CH₄ com desativação catalítica

Ramon Vinícius Santos de Aquino^{a,*}, Augusto Santini Baratto^a, Máira Debarba Mallmann^a, Bruno Francisco Oechsler^a, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira^a

^a Departamento de Engenharia Química e de Alimentos/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brasil

*ramon.aquino@posgrad.ufsc.br

RESUMO

A reação de decomposição catalítica do metano (DCM) é altamente dependente da temperatura, portanto, os parâmetros da equação de Arrhenius são fundamentais para o entendimento da cinética do processo. Neste trabalho, dados de desativação catalítica foram utilizados para a estimação direta de parâmetros de Arrhenius para a DCM e para a função de desativação. A reparametrização foi aplicada com o uso de uma temperatura de referência a fim de diminuir as altas correlações geralmente encontradas nos parâmetros de Arrhenius. A estimação foi feita por um método híbrido PSO/Gauss-Newton a partir do pacote computacional ESTIMA, com 95% de confiança. A energia de ativação da DCM (23 kJ mol⁻¹) foi muito inferior à da desativação catalítica (176 kJ mol⁻¹), justificando as taxas de reação tornarem-se nulas em poucos minutos. O modelo proposto conseguiu representar os dados e as regiões de confiança mostraram baixa correlação entre os parâmetros.

Palavras-chave: coque; correlação paramétrica; estimação de parâmetros.

1. Motivação

As reações de interface gás-sólido são fundamentais para a obtenção de produtos de interesse industrial. Recentemente, o hidrogênio (H₂) tem despontado como um forte candidato a substituto dos combustíveis fósseis, gerando interesse em pesquisas para a otimização na produção, armazenamento e utilização do gás. Nesse contexto, o processo de decomposição catalítica do metano (DCM) surge como uma alternativa interessante para a produção, fornecendo gás H₂ puro e livre de gases poluentes (CO_x) para uma série de aplicações (Abbas e Wan Daud, 2010).

Como este processo é altamente endotérmico, catalisadores são requeridos para tornar o processo viável em temperaturas em torno de 500-950°C (sem catalisador, temperaturas de cerca de 1200°C são necessárias). Catalisadores de níquel têm se tornado prioridade nessa aplicação por causa de sua alta atividade e baixo custo em relação a catalisadores mais aprimorados, como os de metais nobres. Infelizmente, esses catalisadores lidam com elevadas taxas de desativação pelo encapsulamento dos sítios ativos pela deposição de coque (Hasnan et al. 2020). Assim, é necessário considerar que esse fenômeno afeta diretamente o desempenho do reator. Além disso, o entendimento da estabilidade do catalisador é crucial para a definição das políticas de parada (*shut-down*) para regeneração em operações industriais.

Estudos têm sido conduzidos para modelar a cinética da DCM em coque e hidrogênio com a influência da desativação catalítica ao longo do tempo (Amin et al. 2011; Hadian et al. 2021), observando que a temperatura de reação é um fator limitante para a reação. Quando a temperatura é baixa, a taxa de decomposição de CH₄ tende a ser muito baixa. Em temperaturas altas, apesar das taxas aumentarem consideravelmente, as taxas de formação de coque aumentam proporcionalmente (Hadian et al. 2021). Normalmente, o modelo utilizado para descrever a dependência da temperatura baseia-se na equação de Arrhenius (Schwaab et al. 2008a), como mostrado na Equação 1.

$$k(T) = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (1)$$

Grande parte desses estudos em cinética química, incluindo os de DCM, obtém primeiro a constante cinética a partir de dados de taxa de reação em diferentes temperaturas e, a partir disso, estimam os parâmetros de Arrhenius (fator pré exponencial, k_0 , e energia de ativação, E_a) de forma sequencial. Este procedimento apresenta

distorções no método de Máxima Verossimilhança. Na estimação separada, os erros são propagados para além dos resíduos experimentais de taxa de reação, já que a constante cinética não é medida diretamente. Além disso, os graus de liberdade diminuem drasticamente na estimação separada, pois uma grande quantidade de dados de taxa de reação geram apenas 1 valor de constante cinética para cada temperatura, de tal forma que os intervalos de confiança dos parâmetros da Equação de Arrhenius (obtidos a partir de valores previamente estimados da constante cinética) não possuem valor estatístico. Assim, um método direto e global pode ser considerado mais confiável estatisticamente, pois as equações dependentes da temperatura já estão acopladas ao balanço de massa do reator, permitindo que os parâmetros de Arrhenius sejam estimados diretamente dos dados de taxas de reação.

Outra questão importante é que o modelo de Arrhenius tende a exibir alta correlação entre os parâmetros estimados, levando a uma baixa confiabilidade e a desvios significativos entre as previsões do modelo e os dados experimentais. Uma abordagem válida para resolver esse problema na estimação de parâmetros é reparametrizar o modelo utilizando um valor de referência. A reparametrização é um procedimento simples, que pode melhorar o desempenho dos métodos de minimização da função objetivo e reduzir drasticamente a correlação entre os parâmetros do modelo (Schwaab et al. 2008b). Métodos heurísticos, como algoritmo genético (Paiak et al. 2021) e a otimização por enxame de partículas (PSO - Particle Swarm Optimization) (Schwaab e Pinto, 2008a), podem ser aplicados para encontrar com maior precisão os valores de mínimo global nesse tipo de estimação de parâmetros, pois não dependem fortemente de chutes iniciais. O algoritmo PSO exibe um excelente desempenho, exigindo menor esforço computacional em comparação a outros algoritmos heurísticos (Schwaab et al. 2008b). Portanto, esse tipo de método pode ser considerado muito interessante para aplicação no modelo de Arrhenius.

Portanto, os objetivos deste trabalho foram: utilizar dados de desativação do catalisador (xerogel de Ni-Al₂O₃-La₂O₃) da reação de decomposição de metano para a estimação de parâmetros de Arrhenius diretamente das taxas de reação; reparametrizar o modelo de Arrhenius para diminuir a correlação entre os parâmetros; e, por fim, utilizar um método de estimação híbrido (PSO/Gauss-Newton) para a determinação de valores de mínimo global da função objetivo.

2. Metodologia

2.1 Procedimento experimental

A síntese e caracterização do catalisador em xerogel de Ni-Al₂O₃-La₂O₃ podem ser conferidas em Aquino et al. (2025). Os experimentos de decomposição de metano foram realizados em uma balança termogravimétrica (Dynerthm HP-ST, Rubotherm). A amostra de catalisador foi colocada em um cadinho de alumínio (15 x 10 mm) contendo alça de platina, posicionado no centro de um forno vertical de aço inoxidável. Antes da etapa de reação, foi feita a redução do catalisador com uma mistura de 25 mL min⁻¹ de H₂ (99,999%, White Martins) e 100 mL min⁻¹ de Ar (99,999%, White Martins) com faixa de temperatura de 25-900°C (rampa de aquecimento de 10° min⁻¹). A etapa da reação de decomposição de metano (99,5%, White Martins) foi feita com uma mistura de 30 mL min⁻¹ de CH₄ e 130 mL min⁻¹ de Ar (inerte) a 525, 550 e 600°C e pressão de 1 bar, com massa de catalisador de 30 mg. Foi possível fazer medidas de massa em tempo real devido a um mecanismo de suspensão magnética (BP211, Sartorius AG) acoplado ao cadinho.

2.2 Modelo de Arrhenius reparametrizado

A taxa de consumo de metano foi obtida a partir da derivada (calculada pelo Origin Pro 9.0) dos dados de deposição de carbono (em g g_{cat}⁻¹), como descrito pela Equação 2. Foi considerada a estequiometria da reação de decomposição de metano, em que as quantidades molares de metano consumido e carbono depositado estão na proporção 1:1.

$$r_{CH_4} = \frac{dW_C}{dt} \cdot \frac{1000}{M_C} \quad (2)$$

Em que r_{CH_4} é a taxa de consumo de metano (mmol g_{cat}⁻¹ min⁻¹), W_C é a deposição de carbono (g g_{cat}⁻¹), t é o tempo experimental (min) e M_C é a massa molar do carbono.

Os códigos do modelo e do estimador de parâmetros foram desenvolvidos no ambiente integrado Spyder com programação em Python. A partir dos dados de r_{CH_4} nas diferentes temperaturas, foi possível estimar os parâmetros de Arrhenius (Equação 3). A taxa de consumo de CH₄ pode ser descrita por uma cinética de pseudo-primeira ordem. A equação 3 foi corrigida por um fator de atividade devido à desativação catalítica (Equação 4). Para o fator de atividade, foi considerada uma dependência exponencial quadrática no modelo em relação a t . Para a constante de desativação (Equação 5), foi considerada também a dependência da temperatura.

$$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \cdot C_{CH_4} \cdot a(T) \quad (3)$$

$$a(T) = \exp(-k_d t^2) \quad (4)$$

$$k_d(T) = k_{0,d} \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,d}}{RT}\right] \quad (5)$$

Na Equação 3, k_0 é o fator pré exponencial da decomposição de metano ($L \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$), E_a é a energia de ativação da decomposição de metano (kJ mol^{-1}), R é a constante ideal dos gases ($0,008314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e C_{CH_4} é a concentração de metano (mmol mL^{-1}). Na Equação 4, $a(T)$ é o fator de atividade e $k_d(T)$ é a constante de desativação catalítica (min^{-2}). Na Equação 5, $k_{0,d}$ é o fator pré exponencial da desativação catalítica e $E_{a,d}$ é a energia de ativação da desativação catalítica (kJ mol^{-1}).

Por causa da alta correlação que os parâmetros de Arrhenius possuem entre si, a reparametrização das equações 3 e 5 (Equações 6 e 7, respectivamente) foi realizada, a partir da escolha de uma temperatura de referência (T_{ref}). Nesse estudo, T_{ref} foi selecionada como a média das temperaturas testadas. Esse método foi baseado em Schwaab e Pinto (2008). Os dados obtidos partiram do ponto de taxa de consumo máxima até a desativação completa.

$$r_{\text{CH}_4} = k_0(T_{\text{ref}}) \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot a(T) \quad (6)$$

$$k_d(T) = k_{0,d}(T_{\text{ref}}) \cdot \exp\left[-\frac{E_{a,d}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right] \quad (7)$$

Em que $k(T)$ é a constante cinética da reação ($\text{mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$), C_{CH_4} é a concentração de metano (mmol mL^{-1}), $a(T)$ é o fator de atividade e k_d é a constante de desativação catalítica (min^{-2}).

O balanço molar de metano no reator foi resolvido para integrar o modelo com o estimador de parâmetros. Os cálculos foram feitos com base nas concentrações de metano considerando o regime transiente de um reator CSTR (Fogler, 2009), como mostra a Equação 8, em que foi assumida a condição de mistura perfeita, volume constante e cinética de primeira ordem. Com as condições iniciais ($t = 0$ e $C_{\text{CH}_4} = 0$), a integração da Equação 8 assume a forma algébrica da Equação 9.

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} + \frac{1+\tau k}{\tau} C_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4,0}}{\tau} \quad (8)$$

$$C_{\text{CH}_4}(t) = \frac{C_{\text{CH}_4,0}}{1+\tau k} \left\{ 1 - \exp\left[-(1+\tau k)\frac{t}{\tau}\right] \right\} \quad (9)$$

Em que $C_{\text{CH}_4,0}$ é a concentração de metano no instante $t = 0$, k é a constante cinética ($\text{mL g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e τ é o tempo espacial (min). O tempo espacial, que equivale à razão entre o volume do gás que reage e a vazão volumétrica, pode ser equiparado à razão entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica, pois a densidade aparente do catalisador é de aproximadamente 1 g mL^{-1} .

A concentração de metano no estado estacionário ($C_{\text{CH}_4,s}$) pode ser definida pelo primeiro termo da Equação 9. Na condição em que a concentração num certo instante (t_s) corresponde a 99% de $C_{\text{CH}_4,s}$, a Equação 9 assume a forma da Equação 10. A partir disso, chega-se à expressão do instante t_s (Equação 11).

$$1 - \exp\left[-(1+\tau k)\frac{t_s}{\tau}\right] = 0,99 \quad (10)$$

$$t_s = 4,6 \frac{\tau}{1+\tau k} \quad (11)$$

Em regime cinético, a Equação 11 toma a forma $t_s = 4,6 \tau$. Como a razão massa/vazão volumétrica no reator é muito pequena (na magnitude de 10^{-5}), t_s tende a ser muito pequeno comparado ao tempo de reação, portanto, é razoável assumir a hipótese de estado pseudo-estacionário. Nesse cenário, a Equação 9 pode ser simplificada (Equação 12). O cálculo foi feito em termos do Número de Damköhler (D_a , Equação 13), número adimensional útil para verificar se a cinética medida é puramente intrínseca ou sofre limitações de escoamento. Esse número é definido pela razão entre a velocidade de reação e a velocidade de escoamento, portanto, caso $D_a \ll 1$, o sistema é controlado pela reação química (cinética intrínseca), enquanto que para $D_a \gg 1$, o escoamento é o fator limitante (Fogler, 2009).

$$C_{\text{CH}_4,t} = \frac{C_{\text{CH}_4,e}}{1+D_a} \quad (12)$$

$$D_a = k \cdot a(T) \cdot \tau \quad (13)$$

2.4 Estimação de parâmetros

A estimação de parâmetros foi feita a partir do ESTIMA, um algoritmo híbrido que combina o método heurístico de otimização por enxame de partículas (PSO) com o método determinístico Gauss-Newton. O PSO

tem a função de varrer o espaço paramétrico, favorecendo um chute inicial para o Gauss-Newton encontrar o mínimo global. Os parâmetros estimados foram k_0 e E_a (parâmetros da decomposição de metano) e $k_{0,d}$ e $E_{a,d}$ (parâmetros da desativação catalítica). O número total de iterações foi de 300 e o tamanho do enxame de 500 partículas. Os parâmetros do PSO utilizados foram os parâmetros inercial (na faixa de 0.95-0.75) e de aceleração cognitivo e social (1.5 para ambos).

Foi utilizada como função objetivo (Equação 14) a função de mínimos quadrados ponderados, que é um caso particular da função de máxima verossimilhança, em que a variância experimental é incorporada assumindo que os erros experimentais seguem a distribuição normal.

$$F_{obj}(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(r_{CH_4,i}^e - r_{CH_4,i}^m(\theta))^2}{\sigma_i^2} \quad (14)$$

Em que $r_{CH_4}^e$ and $r_{CH_4}^m(\theta)$ são os valores experimental e calculado pelo modelo da taxa de consumo de metano, respectivamente. θ é o vetor dos parâmetros a serem estimados, NE é o número de experimentos e σ^2 é a variância experimental. Considerou-se que a variância foi constante para todos os dados experimentais (homoscedasticidade), baseado no valor médio obtido em experimentos anteriores com coeficiente de variação de 5%. A forma matricial da função objetivo está representada na Equação 15.

$$F_{obj}(\theta) = (r_{CH_4}^e - r_{CH_4}^m(\theta))^T V_y^{-1} (r_{CH_4}^e - r_{CH_4}^m(\theta)) \quad (15)$$

Em que V_y a matriz de covariância dos dados experimentais (adotada como diagonal neste trabalho). Para inferência estatística das incertezas, foram calculados a matriz de covariância dos parâmetros (Equação 16) e os intervalos de confiança com 95% de confiança (Equação 17). A partir do método Gauss-Newton, foi possível obter a matriz hessiana dos parâmetros (Equação 18), que descreve a curvatura da função objetivo, sem a necessidade de derivadas de segunda ordem, a partir da inversa da matriz de covariância.

$$V_\theta = (J^T V_y^{-1} J)^{-1} \quad (16)$$

$$IC(\theta_i) = \theta_i^\wedge \pm t_{crítico} \cdot \sigma_{\theta_i^\wedge} \quad (17)$$

$$H_\theta = 2 \cdot V_\theta^{-1} \quad (18)$$

Em que J é a matriz jacobiana ou de sensibilidades, $\theta_i^\wedge$ é o valor do parâmetro estimado calculado pelo modelo, $t_{crítico}$ é o valor crítico da distribuição t-Student e $\sigma_{\theta_i^\wedge}$ é o desvio padrão do parâmetro estimado. A adequação do modelo foi determinada pelo teste χ^2 , com um intervalo de confiança de 95%. Quando a função objetivo encontra-se entre os limites superiores e inferiores do teste, o modelo foi capaz de representar os dados experimentais com ausência de superparametrização, considerando os erros residuais do modelo.

A incerteza dos parâmetros também foi avaliada pelas regiões de confiança conjuntas, com o objetivo de observar a distribuição de valores de pares de parâmetros que foram gerados pelo ajuste do modelo. O conjunto de parâmetros é considerado estatisticamente válido se a função objetivo for menor ou igual ao valor máximo de tolerância do teste F (de Fischer), como mostrado na Equação 19.

$$F_{limite} = F_{obj}(\theta) \left[1 + \frac{p}{n+p} F_{crítico} \right] \quad (19)$$

Em que p o número de parâmetros estimados pelo modelo, n é o número de pontos experimentais e $F_{crítico}$ é o valor crítico tabelado na distribuição F para 95% de confiança.

3. Resultados e discussão

A partir das Figuras 1(a,b,c), observa-se a adequação do modelo de Arrhenius com desativação catalítica proposto para os dados de taxa de decomposição de metano ao longo do tempo. Observa-se pelos gráficos também os valores calculados para a constante cinética, o tempo espacial e o número de Damköhler. Foi também gerado um gráfico de paridade (predito *versus* observado, Figura 1d) para verificar visualmente a adequação geral do modelo nas diferentes temperaturas. Já que o tempo espacial foi muito pequeno comparado ao tempo para a desativação do catalisador (20-30 minutos), a hipótese de estado pseudo-estacionário foi comprovada, validando assim a expressão para o balanço molar de metano da Equação 12. O Da obtido foi muito menor do que 1 nas 3 temperaturas, mostrando que os experimentos foram feitos em regime cinético.

Como os desvios estão relativamente próximos à reta tracejada, o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais em todas as temperaturas, com exceção dos primeiros minutos do ajuste dos dados de taxa de decomposição de CH_4 na temperatura de 575°C. A capacidade do modelo de representar os dados experimentais

adequadamente foi comprovada estatisticamente pelo χ^2 , pois a função objetivo (273) ficou entre os limites inferior ($\chi^2_{\text{inf}} = 264$) e superior ($\chi^2_{\text{sup}} = 362$) do teste.

Em relação às regiões de confiança, apresentadas nas Figuras 2a e 2b, para a estimação simultânea de 4 parâmetros, observa-se que os valores dos parâmetros estimados estão dentro da região de busca delimitada. As regiões de confiança de E_a versus k_0 (Figura 2a) e $E_{a,d}$ versus $k_{0,d}$ (Figura 2b) possuem um formato muito próximo ao elíptico, indicando baixo ou nenhum nível de correlação entre os parâmetros, o que significa que eles podem ser estimados de forma independente, como discutido por Schwaab (2007).

A matriz de correlação dos parâmetros trouxe informações que corroboraram esses resultados, já que a correlação entre E_a e k_0 foi de 0,05, enquanto para $E_{a,d}$ e $k_{0,d}$ foi de 0,03. Portanto, a reparametrização foi fundamental para que esse resultado pudesse ser atingido, pois os parâmetros de Arrhenius obtidos a partir da forma funcional não reparametrizada possuem alta correlação entre os parâmetros. A escolha da média entre as temperaturas como T_{ref} também mostrou-se adequada e é diretamente responsável por essa baixa correlação.

Figura 1. Ajustes do modelo de Arrhenius reparametrizado para (a) 550°C, (b) 575°C e (c) 600°C.

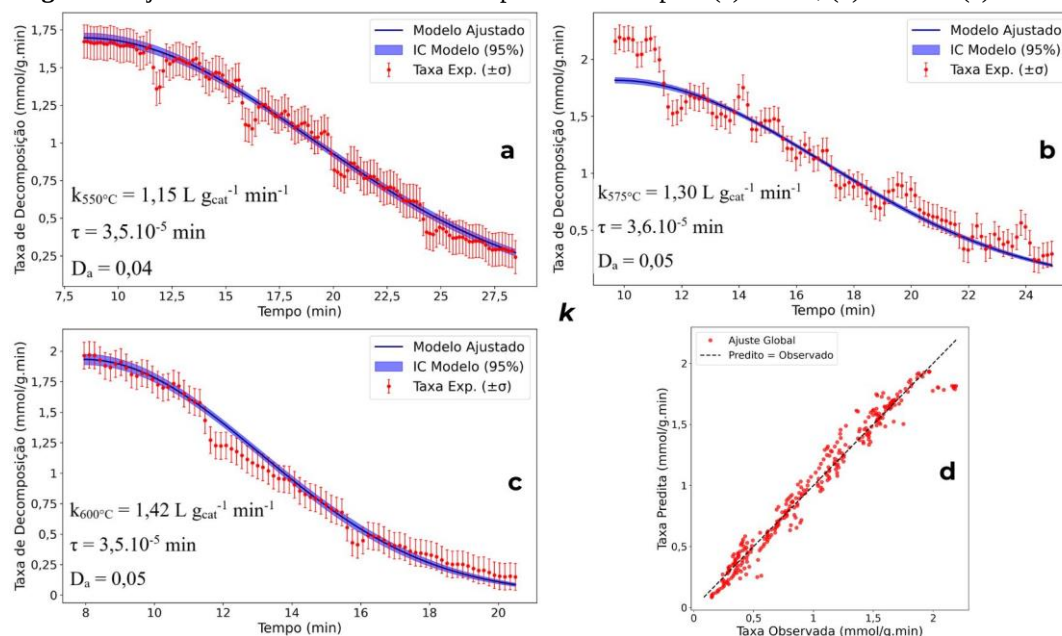
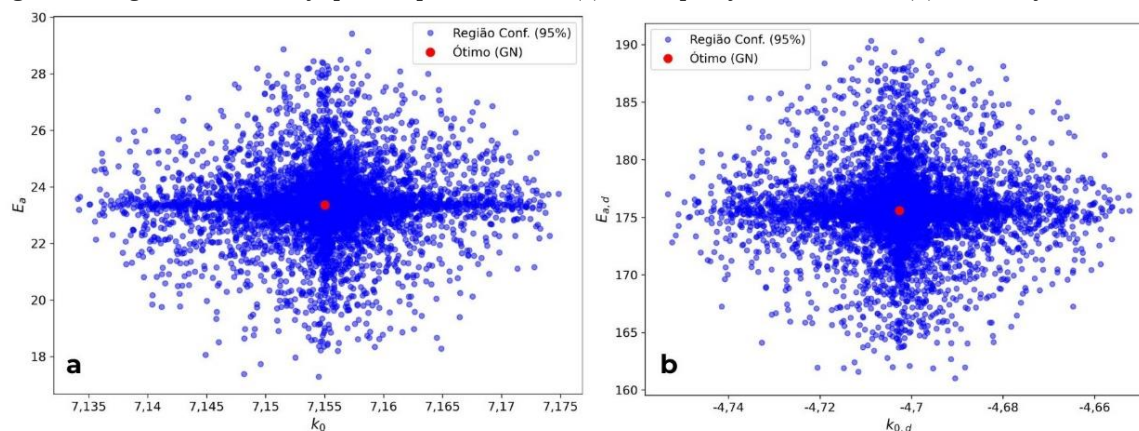


Figura 2. Regiões de confiança para os parâmetros de (a) decomposição do metano e (b) desativação catalítica.



Os valores estimados para os 4 parâmetros estão contidos na Tabela 1. Como os ICs obtidos foram muito próximos dos valores estimados, a confiabilidade nos parâmetros é alta.

Tabela 1. Parâmetros estimados pelo ESTIMA.

Parâmetro	Valor	IC _{inferior}	IC _{superior}
E_a (kJ mol ⁻¹)	23	19	27
k_0 (T _{ref}) (L g _{cat} ⁻¹ min ⁻¹)	1,28	1,26	1,30
$E_{a,d}$ (kJ mol ⁻¹)	176	166	185
$k_{0,d}$ (T _{ref}) (min ⁻²)	0,0091	0,0088	0,0094

Um comportamento interessante pode ser observado nos valores estimados de E_a e $E_{a,d}$. A energia de ativação da reação de decomposição do metano é quase 8 vezes menor em relação à $E_{a,d}$. Isso demonstra que a desativação do catalisador é mais sensível à temperatura do que a própria decomposição do metano, justificando assim a completa desativação do catalisador em poucos minutos, efeito que se intensifica com o aumento da temperatura.

4. Conclusão

A decomposição catalítica do metano (DCM) foi descrita adequadamente pela equação de Arrhenius (considerando desativação catalítica) diretamente a partir de dados de taxa de reação. O método de estimação híbrido PSO/Gauss-Newton foi eficaz para encontrar valores de mínimos globais da função objetivo e para ajustar o modelo proposto aos dados, com validação estatística pelo método Qui-quadrado. A implementação do modelo reparametrizado, com o uso de uma temperatura de referência, foi essencial para eliminar a correlação entre os parâmetros de Arrhenius (k_0 e E_a), gerando regiões de confiança elípticas típicas de correlação paramétrica desprezível e intervalos de confiança estreitos, demonstrando a alta confiabilidade da estimação. A energia de ativação obtida para a decomposição de metano (23 kJ mol⁻¹) foi expressivamente menor do que a da desativação catalítica (176 kJ mol⁻¹), comprovando que o encapsulamento dos sítios ativos do catalisador é altamente sensível na faixa de temperatura testada, justificando assim a rápida desativação catalítica. O estudo limitou-se à cinética intrínseca, portanto, sugere-se que em trabalhos futuros os conceitos aqui empregados sejam complementados com termos relacionados ao tipo e ao crescimento de carbono depositado para fornecer esclarecimentos quanto à desativação catalítica no processo.

Agradecimentos: Os autores agradecem à CAPES pelo financiamento da bolsa e à UFSC pela realização do trabalho.

Referências

- A. Amin, W. Epling e E. Croiset: Reaction and Deactivation Rates of Methane Catalytic Cracking over Nickel, Ind. Eng. Chem. Res. (50), 12460-12470, 2011.
- H. F. Abbas e W. M. A. Wand Daud: Hydrogen production by methane decomposition: A review, Int. J. Hydrog. Energy (35), 1160-1190, 2010.
- H. S. Fogler. Elementos de Engenharia das Reações Químicas (4a Ed.), LTC: 2009.
- M. Adian, K. A. Buist, A. N. R. Bos e J. A. M. Kuipers: Single catalyst particle growth modeling in thermocatalytic decomposition of methane, Chem. Eng. J. (421), 129759, 2021.
- M. Paiak, S. Buchanec, S. Kimijima, J. Szmyd, G. Brus: A multiobjective optimization of a catalyst distribution in a methane/steam reforming reactor using a genetic algorithm, Int. J. Hydrog. Energy (46), 20183-20197, 2021.
- M. Schwaab, E. C. Biscaia, J. L. Monteiro, J. C. Pinto: Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, Chem. Eng. Sci. (63), 1542-1552, 2008b.
- M. Schwaab, L. P. Lemos, J. C. Pinto: Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations, Chem Eng. Sci. (63), 2895-2906, 2008a.
- N. S. N. Hasnan, S. N. Timmiati, K. L. Lim, Z. Yaakob, N. H. N. Kamaruddin e L. P. Teh: Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: an overview, Mater. Renew. Sustain. Energy (9), 8, 2020.
- R. V. S. Aquino, M. D. Mallmann, S. Arias, A. R. Rudke, J. G. A. Pacheco, S. R. S. Ferreira, B. F. Oechsler, R. F. P. M. Moreira: Syngas production for steelmaking applications via dry reforming of methane using rare earth-containing aerogel catalysts: Evaluation of resistance to deactivation by coke deposition, J. Energy Inst. (123), 102275, 2025.
- H. S. Fogler. Elementos de Engenharia das Reações Químicas (4a Ed.), LTC: 2009.