



Propriedades de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃.MgO para reforma de metano

Luciene Santos Carvalho¹, Nilson Alves dos Santos², André Rosa Martins³, Carlos Luis Pieck⁴, Maria do Carmo Rangel⁵

¹Pesquisadora do Grupo de Pesquisa e Inovação em Química – GPIQ, IFBA. E-mail: lusantos@ifba.edu.br

²Professor de Química - SEC-BA. E-mail: noslins@bol.com.br

³Doutorando do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise – GECCAT, UFBA, bolsista do CNPq. E-mail: andremar@ufba.br

⁴Pesquisador do Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE, Santa Fe, Argentina. E-mail: pieck@fiq.unl.edu.ar

⁵Pesquisadora do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise – GECCAT, UFBA. E-mail: mcarmov@ufba.br

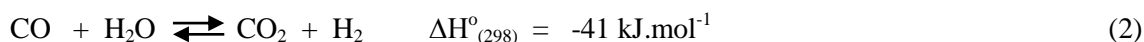
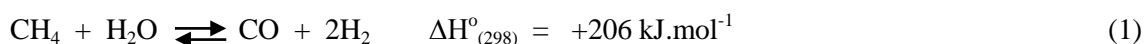
Resumo: Foram preparados e caracterizados sistemas constituídos por níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio, destinados à obtenção de gás hidrogênio por reforma de metano. Os suportes, obtidos por coprecipitação dos nitratos de alumínio e de magnésio com hidróxido de amônio, de modo a obter razões molares Al/Mg iguais a 0,2, 2 e 5, foram impregnados com 15% em massa de níquel. As amostras foram caracterizadas por TPR, TPD e dispersão metálica. A adição de magnésio ao suporte dificultou a redução do óxido de níquel, em virtude da forte interação entre eles, e diminuiu a acidez dos catalisadores de níquel. Estes efeitos foram tanto mais fortes quanto mais altos os teores de magnésio no sólido. O catalisador com razão molar Al/Mg = 2 foi o que apresentou melhor dispersão metálica, devido à maior interação metal/suporte neste caso. A avaliação catalítica da amostra com razão Al/Mg = 5 mostrou que esses sistemas são promissores para a reforma a vapor de metano.

Palavras-chave: catalisadores de níquel, óxidos de alumínio e magnésio, produção de hidrogênio, reforma de metano

1. INTRODUÇÃO

A obtenção tanto de gás hidrogênio como de gás de síntese, dois produtos comercialmente importantes, pode ser feita por diversas tecnologias que envolvem a transformação de hidrocarbonetos, tais como a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial, ou uma combinação das mesmas, como a reforma autotérmica ou a reforma mista de dióxido de carbono e água (HOLLADAY et al., 2009). Dentre estas, as duas primeiras são as mais empregadas, sendo que a reforma a vapor, especialmente do metano, é a principal rota industrial utilizada, pois é a mais econômica em áreas em que o gás natural está disponível em grande quantidade. Atualmente, nos Estados Unidos, cerca de 95% do gás hidrogênio é produzido por reforma a vapor de metano (ZHAI et al., 2011).

A reforma a vapor consiste na obtenção de uma mistura de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, quando hidrocarbonetos reagem com vapor d' água. É um processo altamente endotérmico (HEGARTY et al., 1998) e, portanto, favorecido por altas temperaturas e baixas pressões (Eq. 1). Outra reação que ocorre simultaneamente à de reforma é a de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d' água (*water gas shift reaction*, WGSR) (HEGARTY et al., 1998). Esta reação pode ser representada pela Eq. 2. Em ambos os casos, uma alta razão vapor d' água/carbono desloca o equilíbrio termodinâmico em favor da formação de hidrogênio, produzindo um efluente rico nesse gás; entretanto, é energeticamente desfavorável e conduz à desativação dos catalisadores.



A reforma a vapor de metano produz um gás de síntese com alta razão H₂/CO sendo, portanto, mais conveniente à obtenção de gás hidrogênio de alta pureza que a reforma seca, em que a razão H₂/CO é mais baixa, próxima de 1. Ambas as reações são reversíveis, e a conversão de metano e a composição do gás efluente do reator são controladas pelo equilíbrio. Altas temperaturas de operação, acima de 800 °C, são requeridas para que haja alta conversão do metano, de modo que o uso de catalisadores com boa estabilidade térmica é muito importante (LI et al., 2011).



Os catalisadores tipicamente usados nesses processos possuem como fase ativa o níquel, que apresenta boa relação atividade/custo, e pode ser suportado em materiais que lhe forneçam a resistência térmica e mecânica adequadas às condições de operação. Em geral, a alumina é empregada como suporte para este fim (MELO e MORLANÉS, 2005). Entretanto, o catalisador de níquel/alumina desativa rapidamente, nas condições severas de operação empregadas, por sinterização e obstrução dos poros com a grande quantidade de coque que é formada (TRIMM, 1997).

Uma vez que os catalisadores básicos promovem a reação entre vapor d'água e carbono (TRIMM, 1997), o que previne o acúmulo de coque na superfície do catalisador, o suporte do catalisador de reforma a vapor deve ser escolhido considerando esta propriedade. Desse modo, o óxido de magnésio apresenta-se como uma boa opção para esta aplicação, uma vez que possui uma alta basicidade na superfície, devido à presença de íons O^{2-} , com facilidade em capturar prótons (ARAMENDÍA et. al., 2003). Por outro lado, a basicidade do óxido de magnésio, aliada à alta estabilidade térmica, alta área superficial e caráter anfótero da alumina, fornece uma combinação promissora para uso como suporte em catalisadores de reforma a vapor de metano. Desse modo, os óxidos mistos, que podem apresentar-se em diferentes combinações, têm se destacado como uma nova classe de materiais para suporte e, em muitos casos, apresentam melhor atividade e seletividade que a gama-alumina, usada em processos industriais (KUMAR et. al, 2004). As propriedades ácidas dos óxidos mistos podem ser controladas pelo uso de razões molares de óxido de alumínio e magnésio adequadas (ABERUAGBA et al., 2002).

Devido à sua capacidade de gaseificar o coque, menos coque é depositado sobre catalisadores baseados em metais nobres (platina, rutênio, ródio, irídio, paládio), que podem apresentar-se como fase ativa do catalisador de reforma a vapor (AL-QAHTANI, 1997). Diversos trabalhos (CARVALHO et al., 2009; LI et al., 2008; MIYATA et al., 2007; OCSACHOQUE et al., 2011) apontam o uso desses catalisadores, que apresentam bom desempenho e são menos sensíveis ao coqueamento que aqueles baseados em níquel; por isso, são cogitados para repor esse metal em processos de reforma visando aplicações em células a combustível. Entretanto, levando-se em conta o alto custo e disponibilidade limitada dos metais nobres, é preferível o desenvolvimento de um catalisador à base de níquel que seja resistente ao acúmulo de coque e apresente boa estabilidade térmica (GUO et al., 2004).

Considerando esses aspectos, as propriedades de catalisadores baseados em níquel suportado em óxidos mistos de alumínio e magnésio, contendo distintas razões molares alumínio/magnésio, destinados à reforma de metano, foram avaliadas neste trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Preparação dos catalisadores

Os suportes de óxido de alumínio (A), óxido de magnésio (M) e óxidos de alumínio e magnésio, com razões molares Al/Mg iguais a 0,2 (AM02), 2 (AM2) e 5 (AM5), foram obtidos por adição das soluções dos nitratos correspondentes, juntamente com hidróxido de amônio, a um béquer contendo água, à temperatura ambiente e sob agitação constante. O pH do sistema foi monitorado em 9,0. O precipitado formado foi maturado e depois centrifugado e lavado com solução de hidróxido de amônio. O gel foi seco em estufa, a 120 °C, e depois triturado e peneirado. Os sólidos foram calcinados a 450 °C, originando, assim, os óxidos correspondentes, que foram impregnados com solução de nitrato de níquel III, de modo a obter-se 15 % m/m de níquel em cada suporte. Após a impregnação do metal, evaporou-se o solvente, a 70 °C, secou-se a amostra em estufa, a 120 °C, e calcinou-se em ar, a 450°C, obtendo-se as amostras ANi15, MNi15, AM02Ni15, AM2Ni15 e AM5Ni15.

Caracterização dos catalisadores

Os suportes obtidos foram caracterizados por difração de raios X (XRD) e determinação de área superficial específica (Sg). Após impregnação do níquel, os sólidos foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina e medida da dispersão metálica do níquel por desidrogenação de cicloexano.



Os difratogramas de raios X foram obtidos usando-se um equipamento XRD600 da Shimadzu, com filtro de níquel. As amostras foram expostas à radiação de $\text{CuK}\alpha$, gerada a 30 kV e 20 mA. A varredura foi feita numa faixa de 2θ de 10 a 80° . As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento AZAP 2020, da Micromeritics.

A redução à temperatura programada (TPR) das amostras calcinadas foi realizada em um equipamento TPD/TPR 2900, da Micromeritics. As amostras (0,15 g) foram reduzidas numa faixa de 30 a 1000°C , a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de uma mistura 5% H_2/N_2 . O consumo de hidrogênio nos experimentos foi calculado a partir da área sob os picos, usando-se uma curva de calibração obtida com padrão de óxido de cobre (CuO).

Nos experimentos de dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina, 200 mg do catalisador foram, primeiramente, imersos por 4 h em um recipiente fechado contendo piridina pura. Após esse tempo, o sólido foi retirado do recipiente e o excesso de piridina foi removido por evaporação, em temperatura ambiente, até que a superfície das partículas estivesse seca. As amostras foram, então, colocadas em um microrreator de quartzo e analisadas. A primeira etapa, de dessorção de piridina fracamente adsorvida, foi efetuada aquecendo-se a amostra a 110°C por 1 h. Em seguida, a temperatura foi elevada até 600°C . Os gases efluentes do reator foram analisados por um detector de ionização de chama.

A reação de desidrogenação de ciclohexano foi conduzida a 350°C e 1 atm, utilizando-se uma massa de 0,1 g de catalisador, previamente reduzida sob fluxo de hidrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a 500°C por 2 h. O ciclohexano foi introduzido no reator através da passagem de uma corrente de hidrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por um saturador, contendo o reagente (ciclohexano) a 20°C . O efluente do reator foi analisado em um cromatógrafo a gás VARIAN 3600 CX, provido de detector de ionização de chama.

Avaliação catalítica

Foi realizada a avaliação catalítica de uma das amostras em reforma a vapor de metano. A reação foi conduzida a 600°C e 1 atm, com uma razão vapor/metano igual a 4. O vapor d' água foi conduzido ao meio reacional através da passagem da mistura gasosa (10% de metano em nitrogênio), por um saturador mantido a 80°C . As corridas duraram 6 h, e o efluente do reator, composto por uma mistura de metano não convertido, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, foi analisado em um cromatógrafo Thermo Finnigan, modelo Trace GC, equipado com detector de condutividade térmica e de ionização de chama, e um metanador. O vapor d' água que não reagiu foi condensado e retido antes da entrada do cromatógrafo. As condições reacionais foram ajustadas a fim de obter 10% de conversão com um catalisador comercial e prevenir limitações difusionais. Antes do experimento, a amostra foi reduzida, *in situ*, sob fluxo de hidrogênio, a 500°C por 2 h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de XRD e de área superficial foram previamente publicados (CARVALHO et al., 2009). A fase identificada para a alumina foi a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto o óxido de magnésio apresentou-se como uma periclase, em concordância com outros autores (GUO et al., 2004). As amostras de óxidos mistos apresentaram perfis de XRD semelhantes ao da alumina, que está em maior quantidade em relação ao óxido de magnésio. De acordo com dados de área superficial, a alumina apresentou um alto valor de área superficial ($254\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), que não se modificou com a adição de pequenas quantidades de óxido de magnésio. Entretanto, à medida que a razão molar Al/Mg diminuiu, o valor da área também diminuiu, tendendo a se aproximar mais daquele apresentado pelo óxido de magnésio puro ($19\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

Os perfis TPR dos catalisadores baseados em níquel são mostrados na Figura 1. Observou-se que as curvas são distintas entre si, mas houve semelhanças apresentadas pelos perfis das Amostras MNi15 e AM02Ni15 (com maior teor de magnésio), e entre os perfis das Amostras ANi15, AM2Ni15 e AM5Ni15 (com maior razão Al/Mg). No caso das Amostras MNi15 e AM02Ni15, a interação forte entre o óxido de magnésio e o óxido de níquel tornou mais difícil a redução desse metal, o que pode ser notado pelo deslocamento do pico de redução principal para valores de temperatura mais elevados.

De modo geral, em catalisadores baseados em níquel, as partículas pequenas de óxido de níquel (NiO), fortemente ligadas ao suporte, são comumente reduzidas em temperaturas mais elevadas que aquelas de tamanhos maiores, em fraca interação com o suporte (ZHU et al., 2008). Nos perfis de TPR dos catalisadores estudados observou-se a presença de picos em diferentes temperaturas, indicando a redução de óxido de níquel em distintos graus de interação com os variados suportes.

Os picos que surgem em mais baixas temperaturas, menores que 400 °C, podem ser atribuídos à redução de óxido de níquel (NiO) mássico, que se encontra segregado. Os picos em valores de temperatura intermediários, entre 400 e 690 °C, podem ser assinalados à redução do óxido de níquel disperso, ligado ao suporte, e os picos acima de 690 °C, com máximos na faixa de 698 a 825 °C, são referentes ao óxido de níquel em forte interação com o suporte, e que incorpora-se a ele (DONG et al., 2002). De acordo com Vos e colaboradores (2001), ocorre a redução de espécies de aluminato de níquel (NiAl_2O_4) em temperaturas superiores a 800 °C. Desse modo, é possível atribuir a existência dos picos em 821 e 825 °C, nos perfis das Amostras AM2Ni15 e AM5Ni15, respectivamente, à redução de aluminato de níquel formado, em virtude da forte interação entre o óxido de níquel e a alumina presente no suporte, em concordância com outros autores (POMPEO et al., 2009).

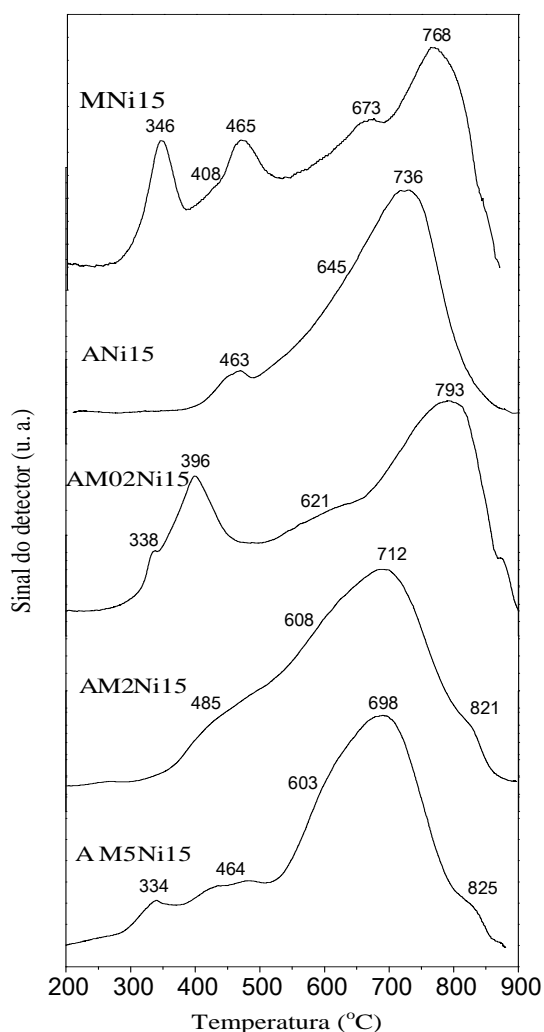


Figura 1. Perfis de TPR das amostras contendo 15 % de níquel suportado em alumina (ANi15), magnésia (MNi15), e óxidos de alumínio e magnésio, com razão Al/Mg = 0,2 (AMO2Ni15), Al/Mg = 2 (AM2Ni15) e Al/Mg = 5 (AM5Ni15).

Os valores de consumo de hidrogênio teórico, ou seja, necessário à redução completa do Ni^{2+} , do óxido de níquel, a níquel metálico (Ni^0), bem como os valores de consumo de hidrogênio experimental, calculado a partir das áreas sob as curvas de TPR, são mostrados na Tabela 1. Os dados experimentais mostram que parte do níquel permanece sem se reduzir. Isso pode ser explicado considerando-se a interação forte existente entre o óxido de níquel e os suportes. Observou-se que na amostra em que o níquel foi suportado em magnésia, o grau de redução do metal foi muito menor que nas demais amostras, indicando que a interação entre o óxido de magnésio e o óxido de níquel dificulta a redução de Ni^{2+} a Ni^0 . Esse efeito do óxido de magnésio em inibir a redução do níquel também é notado para a Amostra AM02Ni15, que contém o mais alto teor de magnésio, dentre os óxidos mistos, e mostrou o segundo valor mais baixo de consumo de hidrogênio. Por outro lado, uma maior quantidade de níquel foi reduzida na Amostra AM2Ni15, em que o conteúdo de magnésio foi intermediário. Nesse caso, é possível que a interação entre os óxidos de alumínio e de magnésio tenha sido mais forte que a interação entre o óxido de níquel e a alumina. Como consequência, pode ter sido formada alguma espécie de aluminato de magnésio, o que tornou a redução do níquel mais fácil.

Tabela 1 - Valores de consumo de hidrogênio teórico e obtido por TPR dos catalisadores de níquel em alumina (ANi15), magnésia (MNi15), e óxidos de alumínio e magnésio, com razão Al/Mg = 0,2 (AM02Ni15), Al/Mg = 2 (AM2Ni15) e Al/Mg = 5 (AM5Ni15).

Catalisador	Consumo de H_2 (mL.g^{-1})	
	Teórico ¹	Experimental ²
ANi15	57,2	42,1
MNi15	57,2	9,3
AM02Ni15	57,2	27,4
AM2Ni15	57,2	47,6
AM5Ni15	57,2	38,9

¹Calculado com base na equação: $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$.

²Calculado a partir das áreas sob os picos de TPR.

É conhecido que a piridina pode ser adsorvida por superfícies ácidas e as temperaturas em que ocorre sua dessorção estão relacionadas com a natureza dos sítios ácidos presentes nos sólidos (CARVALHO et al., 2004). Desse modo, utilizou-se a dessorção à temperatura programada de piridina adsorvida para avaliar a natureza e a concentração dos sítios ácidos na superfície dos catalisadores em estudo. A partir da deconvolução das curvas de TPD obtidas para as amostras, determinou-se a distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores, com base na relação entre as áreas sob os picos e a área total do gráfico. Nesse caso, para fins de classificação dos sítios com relação à sua força, considerou-se sítios ácidos fracos aqueles cujas temperaturas de dessorção situaram-se na faixa de 100 a 300 °C; os sítios de acidez moderada foram aqueles com temperatura de dessorção de piridina na faixa de 300 a 400 °C; e os sítios ácidos fortes apresentaram dessorção em temperaturas acima de 500 °C. Os dados de distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores são mostrados na Tabela 2.

Pode-se notar que a amostra que contém a maior quantidade de sítios ácidos de acidez baixa e moderada é aquela contendo níquel suportado em óxido de magnésio (MNi15). Não foram encontrados sítios ácidos fortes nessa amostra. Por outro lado, a maior concentração de sítios de acidez moderada a forte estão na amostra de níquel sobre alumina (ANi15). Foi observado, ainda, que com a adição do óxido de magnésio à alumina, os sítios de acidez moderada e fraca foram sendo neutralizados e substituídos por sítios ácidos fracos, conforme distribuição vista na Tabela 2.

Uma medida da dispersão metálica dos catalisadores foi obtida por meio da reação de desidrogenação de cicloexano. No caso de catalisadores monometálicos, é bem conhecido que as reações demandantes podem ser úteis na determinação de algumas propriedades, inclusive no cálculo da dispersão metálica, quando se utiliza um padrão com dispersão conhecida (PIECK et al., 2005).

Os valores de conversão de cicloexano e de dispersão metálica, obtidos para os catalisadores de níquel suportado no óxido de alumínio, óxido de magnésio e nos óxidos de alumínio e magnésio com razão molar Al/Mg = 0,2, 2 e 5 são mostrados na Tabela 3.

Os resultados mostraram que a dispersão do níquel, em geral, diminuiu quando se adicionou o óxido de magnésio ao suporte de alumina. Na amostra contendo mais óxido de magnésio (AM02Ni15) o níquel apresentou o valor mais baixo de dispersão metálica, comparado com aquele mostrado pela amostra de níquel suportado em óxido de magnésio (MNi15).

Por outro lado, a amostra com razão molar Al/Mg intermediária (AM2Ni15) apresentou uma mais alta atividade de desidrogenação e melhor dispersão do níquel que as demais. Isso pode estar relacionado a uma melhor interação dos óxidos de alumínio e magnésio no suporte, bem como do níquel com o suporte, com provável formação de algum aluminato de níquel, como visto pelos resultados de TPR (presença de pico largo na faixa de 400 a 900 °C). Como consequência dessa interação, há uma melhor distribuição do níquel sobre o suporte e mais sítios ativos ficam expostos para desidrogenar. Além disso, os valores de consumo de hidrogênio experimental, calculados a partir das áreas sob as curvas de TPR, indicaram que a Amostra AM2Ni15 foi a que apresentou a maior quantidade de níquel reduzido, quando comparada às demais, seguida da ANi15 e da AM5Ni15.

Tabela 2 - Distribuição dos sítios ácidos das amostras contendo 15 % de níquel suportado em alumina (ANi15), magnésia (MNi15), e óxidos de alumínio e magnésio, com razão Al/Mg = 0,2 (AM02Ni15), Al/Mg = 2 (AM2Ni15) e Al/Mg = 5 (AM5Ni15).

Catalisador	Distribuição dos sítios ácidos*		
	Fracos	Moderados	Fortes
ANi15	39,0	46,9	14,1
MNi15	85,9	14,1	-
AM02Ni15	56,2	36,4	7,4
AM2Ni15	67,8	32,2	-
AM5Ni15	69,8	19,4	10,8

*Calculada a partir da deconvolução das curvas de TPD.

Tabela 3. Valores de conversão de cicloexano (X_{CH}) e valores de dispersão metálica (D), determinados a partir da reação de desidrogenação de cicloexano.

Catalisador	X_{CH} (%)	D (%)
ANi15	23,8	12,6
MNi15	6,9	3,6
AM02Ni15	6,0	3,2
AM2Ni15	30,7	16,2
AM5Ni15	22,0	11,6

Com base em trabalho anterior (CARVALHO et al., 2009), em que um catalisador baseado em rutênio suportado em óxido de alumínio e magnésio, com razão Al/Mg = 5, apresentou o melhor desempenho em reforma a vapor de metano, optou-se por realizar um experimento de avaliação catalítica de um dos sistemas obtidos neste trabalho, selecionando-se uma amostra semelhante: a Amostra AM5Ni15. Os valores de conversão a metano (X_{met}) foram calculados usando a Eq. (3), enquanto a seletividade a hidrogênio (S_{hid}) foi determinada usando a Eq. (4), em que $n_{met}(e)$ e $n_{met}(s)$ são os números de mols de metano na entrada e na saída, respectivamente, e $n_{hid}(s)$ é o número de mols de hidrogênio na saída do reator (CARVALHO et al., 2009).

$$X_{met} (\%) = [n_{met} (e) - n_{met} (s)] \times 100 / n_{met} (e) \quad (3)$$

$$S_{hid} (\%) = n_{hid} (s) \times 100 / [n_{hid}(s) + 2 n_{met} (s)] \quad (4)$$



Os resultados mostraram que o catalisador é promissor para o uso em reforma de metano, pois apresentou uma alta conversão de metano (cerca de 90 %, ao final de 6 h de reação) e uma alta seletividade a hidrogênio (de, aproximadamente, 93 %), além de boa estabilidade, nas condições de reação empregadas. O desempenho observado foi superior ao de um catalisador comercial, avaliado nas mesmas condições, que apresentou conversão de 10%. O catalisador também levou à produção de um reformado com alta razão molar de hidrogênio a monóxido de carbono ($H_2/CO = 15$), superior àquela esperada para a reação de reforma a vapor ($H_2/CO = 3-4$), indicando que também ocorreu, nas condições utilizadas, a reação de deslocamento vapor-gás (Eq. (2)). Isso contribuiu para a redução da quantidade de CO no produto e aumentou o rendimento a hidrogênio, produto de interesse.

6. CONCLUSÕES

A adição de pequenas quantidades de óxido de magnésio à alumina, durante a preparação de catalisadores baseados em níquel suportado em óxidos de alumínio e magnésio, produziu sólidos com diferentes propriedades.

A redução de óxido de níquel foi mais difícil no sólido contendo o maior teor de óxido de magnésio, em virtude da forte interação entre esses óxidos.

A acidez dos catalisadores de níquel suportado em alumina diminuiu com a adição de óxido de magnésio ao suporte. Em geral, quanto mais alto foi o teor de magnésio no suporte, maior este efeito.

Os mais altos valores de atividade desidrogenante e dispersão metálica foram apresentados pelo catalisador de níquel suportado em óxido de alumínio e magnésio, com razão molar alumínio/magnésio igual a dois, o que foi atribuído à maior quantidade de óxido de níquel reduzido e à interação níquel/suporte mais forte nesse caso.

A medida de atividade catalítica em reforma a vapor de metano da amostra de níquel suportado em óxido de alumínio e magnésio, com razão molar alumínio/magnésio igual a cinco, mostrou que estes catalisadores são promissores para aplicação nessa reação. Entretanto, uma avaliação do efeito da razão alumínio/magnésio no desempenho desses sistemas deve ser realizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPESB e CONICET (Argentina).

REFERÊNCIAS

ABERUAGBA, F.; KUMAR, M.; GUPTA, J. K.; MURALI DHAR, G.; SHARMA, L. D. Preparation and characterization of MgO/Al_2O_3 mixed oxides support for hydrotreating catalysts **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 75, p. 245-250, 2002.

AL-QAHTANI, H. Effect of ageing on a steam reforming catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 51-56, jan/1997.

ARAMENDÍA, M. A.; BENÍTEZ, J. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; PORRAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANOS, F. J. Synthesis and characterization of Pt/MgO catalysts and their use in n-hexane conversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 225, p. 137-143, set/2003.

CARVALHO, L. S.; MARTINS, A. R.; REYES, P.; OPPORTUS, M.; ALBORNOZ, A. VICENTINI, V. RANGEL, M. C. Preparation and characterization of Ru/MgO- Al_2O_3 catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 142, p. 52-60, abril/2009.

CARVALHO, L. S.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C.; FÍGOLI, N. S.; VERA, C. R.; PARERA, J. M. Trimetallic naphtha reforming catalysts: II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ $\gamma-Al_2O_3$ -Cl. **Applied Catalysis A: General**, 269, 105-116, ago/2004.



DONG, W. S.; ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E.; OH, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 63-72, mar/2002.

GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, p. 75-82, out/2004.

HEGARTY, M. E. S.; O CONNOR, A. M.; ROSS, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. **Catalysis Today**, v. 42, p. 225-232, jul/1998.

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244-260, jan/2009.

KUMAR, M.; ABERUAGBA, F.; GUPTA, J. K.; RAWAT, K. S.; SHARMA, L. D.; MURALI DHAR, G. Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO-Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 213, p. 217-223, mai/2004.

LI, D.; NAKAGAWAA, Y.; TOMISHIGEA, K., Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, p. 1-24, nov/2011.

LI, D.; NISHIDA, K.; ZHAN, Y.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K.. Superior catalytic behavior of trace Pt-doped Ni/Mg(Al)O in methane reforming under daily start-up and shut-down operation. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, p. 225-236, nov/2008.

MELO, F.; MORLANÉS, N. Naphtha steam reforming for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 458-466, nov/2005.

MIYATA, T.; SHIRAGA, M.; LI, D.; ATAKE, I.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Promoting effect of Ru on Ni/Mg(Al)O catalysts in DSS-like operation of CH₄ steam reforming. **Catalysis Communication**, v. 8, p. 447-451, mar/2007.

OCSACHOQUE, M.; POMPEO, F.; GONZALEZ, G., Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 172, p. 226, 2011.

PIECK, C.; VERA, C. R.; PARERA, J. M.; GIMÉNEZ, G. N.; SERRA, L. R.; CARVALHO, L. S.; RANGEL, M. C. Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 637-642, out/2005.

POMPEO, F.; GAZZOLI, D.; NICHIO, N. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 2260-2268, mar/2009.

TRIMM, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233-238, ago/1997.

ZHAI, X.; DING, S.; LIU, Z.; JIN, Y., CHENG, Y., Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 482-489, jan/2011.

ZHU, X.; HUO, P.; ZHANG, Y.; CHENG, D.; LIU, C. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p.132-140, mai/2008.