

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores Ni/Ca-Al₂O₃: inibição da formação de eteno, um precursor de coque

AUTORES:

Kariny F. M. Elias¹ Alessandra F. Lucredio² Elisabete M. Assaf^{1,*}

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, Av. Trab. São-carlense 400, CP 780 São Carlos, São Paulo – Brasil *eassaf@iqsc.usp.br

²Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, km 235, 13565-905, São Carlos, SP-, Brasil

Reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores Ni/Ca-Al₂O₃: inibição da formação de eteno, um precursor de coque

Abstract

ABSTRACT – Ni/Al₂O₃ catalysts with 5wt% of Ni and modified by Ca addition (0wt% - 5wt%) were tested in the ethanol steam reforming reaction with the goal of reducing the reaction of ethanol dehydration, which produces ethylene, a carbon precursor. The catalysts were prepared by impregnation (I) and co-precipitation (C) methods. Among the catalysts studied, the samples 5Ni-5Ca/Al (I) and 5Ni-5Ca/Al (C) presented the lower ethylene production, and were submitted to the characterization by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), specific surface area by BET method and isopropanol decomposition reaction. The performance of these catalysts was compared with the 5Ni/Al catalyst, being the 5Ni-5Ca/Al (I) catalyst what presented the lowest acidity and carbon deposition.

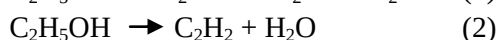
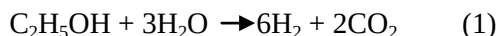
Keywords: ethanol reforming, carbon, acidity, additive.

Introdução

O aumento da demanda energética, juntamente com a necessidade de diminuição nas emissões de poluentes, torna essencial a busca por fontes alternativas aos combustíveis fósseis, pois eles apresentam instabilidade econômica e suas reservas são esgotáveis, além de responderem por grande parte das emissões de gases causadores do efeito estufa.

Partindo deste pressuposto de maior sustentabilidade e preocupação ambiental, investimentos em fontes limpas e renováveis para a produção energética foram intensificados nos últimos anos. Desta forma, há um crescente interesse em pesquisas para o desenvolvimento do processo de obtenção de hidrogênio a partir do etanol, que é utilizado como combustível das células eletroquímicas geradoras de energia elétrica¹.

A reação de reforma a vapor do etanol (RVE) para produção de H₂ é representada pela reação 1, porém outras reações paralelas ocorrem e seus subprodutos podem ser reaproveitados para a conversão a H₂ ou formarem produtos indesejáveis, como por exemplo, o eteno um precursor do coque, a partir da desidratação do etanol (reação 2)¹



Assim, a natureza do catalisador e as condições reacionais podem orientar a reação para os produtos desejados. Dessa maneira o equilíbrio não é simples e o papel do catalisador é crucial.

Na RVE a Al₂O₃ é muito utilizada como suporte, principalmente devido a sua estabilidade térmica e mecânica. Todavia, sua alta acidez favorece a reação de desidratação, promovendo a formação de carbono, o que conseqüentemente irá levar a uma progressiva desativação do catalisador¹.

Com isto, o uso de aditivos ou promotores básicos, como os metais alcalinos e os alcalinos terrosos, tem sido sugerido como alternativa para neutralizar os sítios ácidos da alumina. Estes aditivos básicos além de atuarem como um veneno nos sítios ácidos da alumina, também favorecem a adsorção de H₂O e a mobilidade de –OH na superfície, acelerando a oxidação do carbono, diminuindo, assim, a coqueificação².

Estudos mostraram que a adição de pequenas quantidades de Mg em catalisadores de Ni/Al₂O₃ provocou uma significativa redução na deposição de coque na reação de RVE devido a diminuição da acidez do suporte³.

Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da adição de uma espécie alcalina (Ca), em catalisadores de Ni suportados em γ-Al₂O₃ aplicados na RVE, visando diminuir a acidez do suporte e, conseqüentemente, uma menor formação de eteno e deposição de carbono. Os

testes catalíticos foram realizados em condições favoráveis a formação de eteno⁴. Além disso, foi avaliado o efeito da metodologia de preparação dos suportes sobre o desempenho dos catalisadores.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os suportes dos catalisadores foram preparados pelo método da impregnação (I) e pelo método da co-precipitação (C). Na impregnação a γ - Al_2O_3 , na faixa granulométrica de 60-70 mesh, foi colocada em contato com uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, até a evaporação total do solvente. Os suportes foram preparados com os seguintes teores de Ca em massa: 0,5%; 2,5% e 5%. No método da co-precipitação, soluções de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram adicionadas e utilizou-se o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante. O pH foi mantido entre 9 e 10. Todos os suportes foram calcinados sob fluxo de ar sintético a 550°C por 3h com velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹. Os suportes foram obtidos com os seguintes teores em massa de Ca: 1%; 2,5% e 5%.

Após obter os suportes, estes foram impregnados com 5% de Ni em massa a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para efeito de comparação, preparou-se uma amostra de NiO suportado em alumina sem aditivo, pelo método da impregnação, 5%Ni/ Al_2O_3 . Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar sintético a 550°C por 3h com velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹.

Os catalisadores preparados foram nomeados de 5Ni-0,5Ca/Al(I), 5Ni-2,5Ca/Al(I), 5Ni-5Ca/Al(I) para os suportes impregnados, 5Ni-1Ca/Al(C), 5Ni-2,5Ca/Al(C), 5Ni-5Ca/Al(C) para os suportes co-precipitados e 5Ni/Al para o catalisador impregnado e sem aditivo.

Dentre os catalisadores preparados, aquele que apresentou o melhor desempenho na reação de reforma a vapor de etanol foi selecionado para uma avaliação do aumento da carga de níquel para 15% em massa, composição próxima à de um catalisador comercial de níquel. Este catalisador foi submetido a teste de RVE por 24 h, para avaliar sua estabilidade.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por:

- espectroscopia dispersiva em emissão de raios X (EDX), realizado em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de Berílio, Oxford modelo 7060 e resolução 133 eV, para quantificar as espécies químicas presentes nos catalisadores;

- difração de raios X (DRX), usando um Difratorômetro URD-6 Carl Zeiss (radiação Cu-K α λ = 1,5406 Å, 40 kV/40 mA, varredura de 2°.min⁻¹), para identificar as estruturas cristalinas presentes nos catalisadores;

- redução à temperatura programada (RTP), em um aparelho SAMP3, Termolab equipamentos Ltda (fluxo de 30 mL.min⁻¹ de 1,96% H₂/Ar e taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹), para avaliar as espécies redutíveis;

- área superficial pelo método BET em um equipamento Quantachrome NOVA 1000 version 10.02.

Ensaio catalítico de reforma a vapor do etanol

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo de leito fixo na temperatura de 500 °C usando 150 mg de catalisador, a partir de uma mistura com uma razão molar C₂H₅OH:H₂O de 1:3 e fluxo de alimentação de 2,5mL.h⁻¹. Os catalisadores foram ativados com 40 mL.min⁻¹ de H₂ a 850°C por 1h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha, em um cromatógrafo a gás Varian CG-3800 com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste, para análise de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, e o outro com nitrogênio, para análise de H₂, (colunas Porapak-N e Peneira Molecular 13X). O efluente líquido, contendo o reagente não convertido e os produtos condensáveis foi coletado e analisado em cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890, com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FFAP (25m; di = 0,2 mm).

Ensaio de decomposição do isopropanol

Este teste foi realizado para comparar a acidez dos suportes e foi conduzido em um reator tubular de quartzo de leito fixo nas temperaturas

de 325°C, 350°C e 375°C, utilizando 150 mg de catalisador, alimentado com isopropanol com fluxo de 2,5 mL.h⁻¹ e utilizando N₂ como gás de arraste com fluxo de 75 mL.min⁻¹. Antes de iniciar a reação os catalisadores foram ativados com 40 mL.min⁻¹ de H₂ a 850°C por 1h. Os ensaios foram realizados na mesma linha de reação utilizada para a reforma a vapor de etanol, sendo então os produtos gasosos CH₃CHCH₂ e H₂ e o produto líquido CH₃COCH₃ analisados nos mesmos equipamentos já descritos.

Resultados e Discussão

Espectroscopia dispersiva em emissão de raio X

A Tabela 1 apresenta a quantificação das espécies químicas presentes nos catalisadores e observa-se que os valores reais estão próximos dos valores teóricos.

Tabela 1. Teor teórico e real dos metais

Catalisador	Ca teórico (%)	Ca real (%)	Ni teórico (%)	Ni real (%)
5Ni/Al	-	-	5	5,08
5Ni-0,5Ca/Al(I)	0,5	0,47	5	5,22
5Ni-2,5Ca/Al(I)	2,5	2,52	5	3,97
5Ni-5Ca/Al(I)	5	4,68	5	4,26
5Ni-1Ca/Al(C)	1	1,12	5	5,30
5Ni-2,5Ca/Al(C)	2,5	2,11	5	4,54
5Ni-5Ca/Al(C)	5	5,40	5	4,31

Ensaio catalítico preliminar

Inicialmente, os catalisadores foram testados na RVE a 500°C, considerando que nesta temperatura a atividade de catalisadores de níquel na RVE para produção de H₂ é relativamente baixa e assim a formação de eteno, precursor do carbono, pode ser favorecida. Nestes ensaios foi avaliado o efeito do aditivo sobre a produção de eteno e na formação de carbono,

A Tabela 2 apresenta os resultados de conversão do etanol e formação de carbono obtidos na reação de RVE. Pode-se observar que

os catalisadores co-precipitados apresentaram menor conversão de etanol. A menor conversão obtida por estes catalisadores pode ser devido a maior parte das espécies de níquel encontrar-se intimamente interagida com a alumina, como sugerido pelas análises de RTP (mostradas na Figura 4), inibindo a redução do níquel e consequentemente a conversão da RVE.

Tabela 2. Conversão de etanol e formação de carbono na RVE.

Catalisador	Conversão (%)	Carbono (mmol/h)
5Ni/Al (I)	99,5	1,88
5Ni-0,5Ca/Al(I)	99,8	1,55
5Ni-2,5Ca/Al(I)	99,7	1,54
5Ni-5Ca/Al(I)	99,7	1,43
5Ni-1Ca/Al (C)	95,1	1,50
5Ni-2,5Ca/Al (C)	95,1	1,24
5Ni-5Ca/Al (C)	94,9	0,30

As Figuras 1 e 2 apresentam a formação de eteno ao longo da reação para os catalisadores impregnados e co-precipitados, respectivamente. Como se pode observar, em ambas as figuras existe uma relação inversa, à medida que o teor de Ca aumenta há uma queda na seletividade a eteno, a qual é acompanhada pela queda na formação de carbono (Tabela 2). Isso ocorre devido à presença do aditivo básico neutralizar os sítios ácidos da alumina, os quais favorecem a desidratação do etanol, além de provocar um aumento do número e da força dos sítios básicos, sendo estes grupos hidroxilas (OH) e sítios dos íons oxigênios (O²⁻)⁵. Estes sítios básicos favorecem a adsorção de moléculas de H₂O e de compostos oxigenados facilitando assim a gaseificação do carbono que esta sendo formado⁶.

Nesta etapa foram testados na RVE todos os catalisadores com e sem aditivo Ca, na condição favorável a formação de eteno, e a partir desses ensaios, os catalisadores menos seletivos a eteno, 5Ni-5Ca/Al(I) e 5Ni-5Ca/Al(C) foram selecionados para dar continuidade aos estudos.

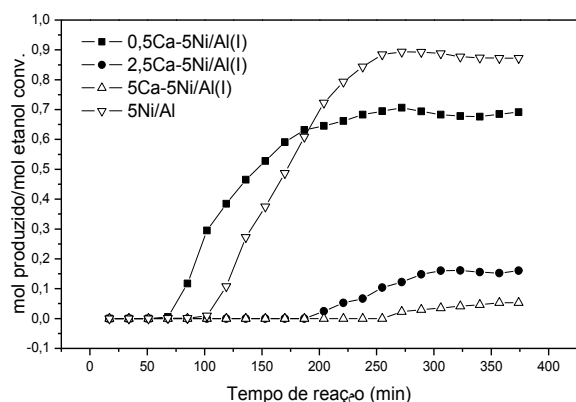


Figura 1. Seletividade para eteno para catalisadores preparados via impregnação.

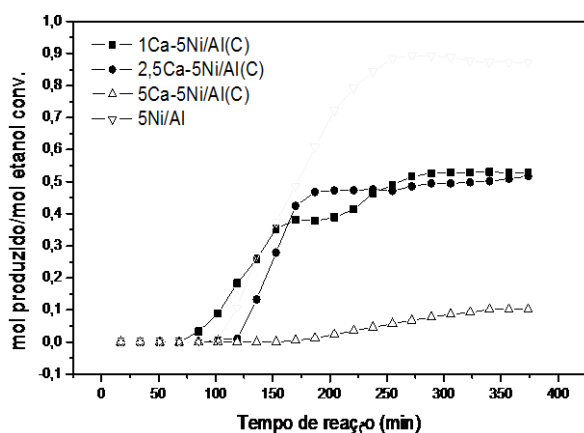


Figura 2. Seletividade para eteno para catalisadores preparados via co-precipitação.

Área superficial (BET)

Na Tabela 3 estão apresentados os valores das áreas superficiais. Os resultados mostram que o catalisador obtido pelo método da co-precipitação, possui uma área significativamente maior do que o mesmo catalisador obtido pelo método da impregnação. Este resultado era o esperado, devido à natureza do método empregado⁷. Observa-se também que a área do catalisador 5Ni-5Ca/Al(I) é menor que a área do catalisador sem aditivo 5Ni/Al, indicando que a adição do Ca pelo método da impregnação pode ter bloqueado alguns poros do suporte (γ -Al₂O₃).

Tabela 3. Área superficial dos catalisadores

Catalisador	Área BET (m ² .g ⁻¹)
5Ni/Al	174,6
5Ni-5Ca/Al(I)	151,2
5Ni-5Ca/Al(C)	226,1

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores estão apresentados na Figura 3.

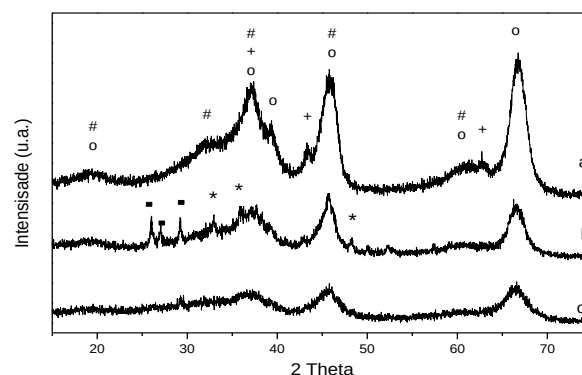


Figura 3. DRX dos catalisadores a) 5Ni/Al b) 5Ni-5Ca/Al(I) c) 5Ni-5Ca/Al(C), onde (0) γ -Al₂O₃, (+) NiO, (#) NiAl₂O₄, (*) CaO e (■) Ca₄Al₆O₁₃

Os picos em $2\theta = 19,5^\circ$; $32,4^\circ$; $37,2^\circ$; $39,4^\circ$; $46,06^\circ$; $60,3^\circ$ e $66,7^\circ$ (0) foram atribuídos a estrutura da γ -Al₂O₃ (JCPDS 29-0063) e os picos em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,8^\circ$ (+) (JCPDS 78-0643) são referentes a espécie de NiO. A presença dos sinais em $2\theta = 19,5^\circ$; $31,7^\circ$; $37,1^\circ$; $45,1^\circ$; $59,6^\circ$ e $65,6^\circ$ (#) (JCPDS 81-0722) também pode ser atribuída ao NiAl₂O₄.

No catalisador impregnado (b), observaram-se sinais referentes ao CaO, em $2\theta = 32,9^\circ$; $36,5^\circ$ e $48,2^\circ$ (*) (JCPDS 17-0912) e sinais referentes ao aluminato de cálcio Ca₄Al₆O₁₃ em $2\theta = 26,1^\circ$; $27,0^\circ$; $29,37^\circ$ (■)⁸⁻⁹.

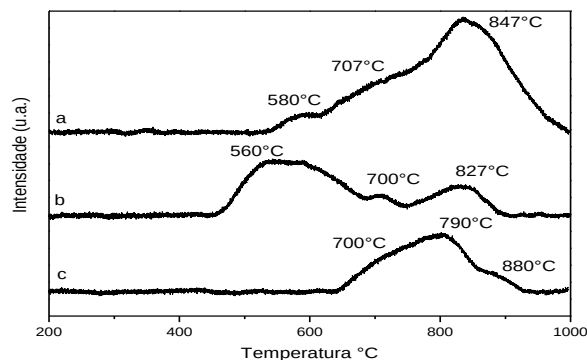
Já no catalisador co-precipitado (c) só observou-se a presença de um pequeno pico em $2\theta = 29,37^\circ$ referente ao aluminato de Ca, enquanto que os demais picos referentes às espécies de Ca não foram observados. Pelo formato dos picos, mais alargados e menos intensos deste difratograma, pode-se inferir que esta amostra é formada por menos espécies cristalinas do que os demais catalisadores.

Redução a Temperatura programada (RTP)

Na Tabela 4 e Figura 4 estão os resultados obtidos nas análises de RTP realizadas para os catalisadores. O número de mols teórico de H₂ para os catalisadores foi calculado a partir do teor real de Ni, determinado pelas análises de EDX (Tabela 1).

Tabela 4. Consumo de H₂ nos ensaios de RTP

Amostras	n° mols H ₂ experimental	N° mols de H ₂ Teórico	% redução
5Ni/Al	1,70.10 ⁻⁴	1,71.10 ⁻⁴	100%
5Ni5Ca/Al(I)	1,16.10 ⁻⁴	1,45.10 ⁻⁴	80%
5Ni5Ca/Al(C)	6,23.10 ⁻⁵	1,47.10 ⁻⁴	42%

**Figura 4.** Perfil de RTP dos catalisadores a) 5Ni/Al b) 5Ni-5Ca/Al (I) c) 5Ni-5Ca/Al(C)

O catalisador 5Ni/Al sofreu uma redução de 100%, indicando que todo níquel foi reduzido à espécie metálica Ni⁰. O perfil do RTP apresentou um pico em 847°C e um ombro a 707°C, referente às espécies de níquel com forte interação com a alumina. O ombro em 580°C pode ser atribuído às espécies de NiO com fraca interação com o suporte¹⁰.

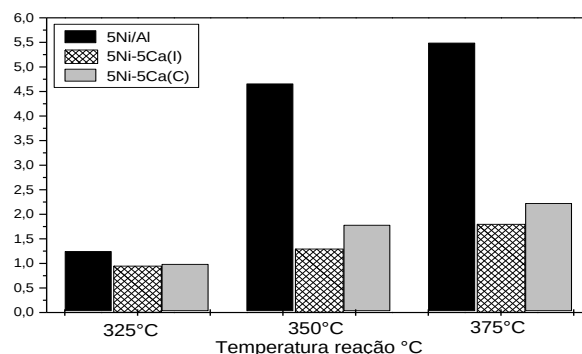
O catalisador impregnado 5Ni5Ca/Al(I) reduziu 80%, e seu perfil apresenta algumas diferenças em relação ao catalisador 5Ni/Al, onde observa-se um aumento da intensidade e um deslocamento do primeiro pico para 560°C, referente às espécies de NiO com menor interação com o suporte, no segundo pico houve uma diminuição da intensidade e um pequeno deslocamento para 700°C e no último pico também houve uma diminuição e um deslocamento para menor temperatura 827°C. Estes resultados mostram que a adição de Ca favorece a formação de espécies de Ni menos interagidas com o suporte, as quais se reduzem em temperaturas mais baixas. Sanchez-Sanchez et al¹¹ mostraram este efeito quando se utilizam os promotores Ca e Mg. Os autores sugeriram que a redução do óxido de níquel à fase metálica depende da força de interação entre o NiO e a superfície. Quanto mais fraca for essa interação, menos energia será necessária para a redução.

Assim, a incorporação de óxidos na superfície da γ -Al₂O₃, via impregnação, diminuiu a interação NiO-Al₂O₃, o que levou a espécies de níquel mais redutíveis.

E o perfil do catalisador co-precipitado 5Ni-5Ca/Al(C) mostrou uma semelhança com o perfil do 5Ni/Al, apresentando um ombro em 700°C, um pico em 790°C e um ombro em 880°C, atribuídos a redução do níquel em forte interação com a alumina. Este catalisador reduziu apenas 42% do NiO e, em função desse baixo grau de redução, este catalisador mostrou uma menor conversão de etanol (Tabela 2).

Reação de Decomposição do Isopropanol

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados de seletividade dos catalisadores, avaliados na reação de decomposição do isopropanol. Os principais produtos foram o propileno e acetona.

**Figura 5.** Mol de propileno produzido por mol de isopropanol convertido.

De acordo com a literatura¹², a decomposição do isopropanol forma acetona via reação de desidrogenação sobre os sítios básicos e forma propileno e o éter diisopropílico via reação de desidratação sobre sítios ácidos. A partir disto pode-se avaliar e comparar o grau de acidez dos catalisadores.

Pelos resultados observa-se que o catalisador sem aditivo foi mais seletivo ao propileno e menos à acetona em todas as temperaturas, isso ocorre porque ele apresenta uma maior densidade de cátions Al³⁺ superficiais, sendo estes, sítios ácidos de Lewis. Nos catalisadores com Ca observou-se uma queda na seletividade ao propeno e um aumento à acetona, que foi favorecida pela maior quantidade de sítios básicos.

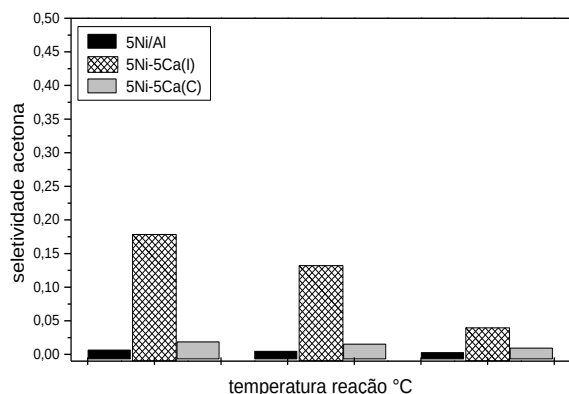


Figura 6. Mol de acetona produzida por mol de isopropanol convertido.

Com relação aos catalisadores contendo aditivo, o catalisador impregnado parece ter uma menor acidez ou menos sítios ácidos disponíveis na superfície. Isso provavelmente ocorre porque nessa metodologia de preparação o cálcio recobre a superfície da alumina, enquanto que no método da co-precipitação o Ca se encontra, tanto na superfície, quanto no *bulk* do material.

Ensaio Catalítico de estabilidade

O catalisador preparado pelo método da impregnação 5Ni5Ca/Al(I) demonstrou ser o mais efetivo para o alcance do objetivo do trabalho, apresentando maior conversão de etanol, menor produção de eteno e menor formação de carbono devido a uma menor acidez do suporte. Com base neste resultado, aumentou-se o teor de Ni para 15% em massa neste suporte e testou-se o sistema na RVE por 24 h. Na Tabela 6 e na Figura 7 estão os resultados obtidos para este ensaio. O catalisador apresentou conversão de 98% de etanol.

Tabela 6. Seletividade para os produtos (mol prod./mol etanol conv.)

H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ CHO
1,6	0,7	0,1	0,7	0	0,3

A partir da análise destes resultados observa-se que os principais produtos gasosos formados foram H₂, CH₄, CO₂, C₂H₄ e o produto líquido majoritário foi CH₃CHO. Com base na distribuição destes produtos pode-se inferir que as reações predominantes foram: a

decomposição do etanol (3), seguida pela reação de deslocamento gás-água (4), a desidrogenação do etanol a acetaldeído (5) e a desidratação do etanol a eteno (2). Todavia, a temperatura utilizada não favoreceu a reforma do metano (6) e do acetaldeído produzido (7), o que acarreta em uma baixa seletividade para o H₂.

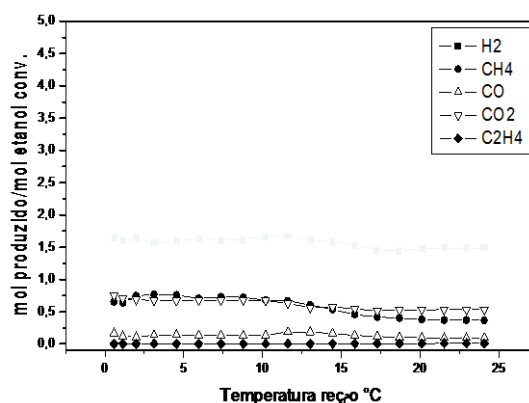
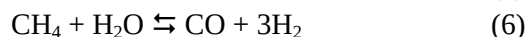
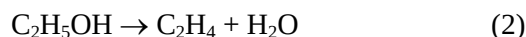
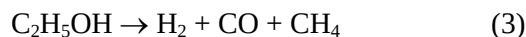


Figura7. Mol produzido por mol etanol convertido para o catalisador 15 Ni-5Ca/Al(I).

A formação de carbono foi de 0,85mmol/h, (Tabela 6) e provavelmente esse carbono provém de outras reações como a reação de Boudouard (8)



A seletividade à eteno foi nula em praticamente todo o tempo de reação. Dessa forma o catalisador apresentou-se estável durante as 24 h de reação e sem sofrer desativação devido à formação de coque. É importante ressaltar que os experimentos foram realizados a 500°C, condição essa favorável a formação de eteno e carbono⁴, para poder avaliar o comportamento do catalisador perante a inibição desta reação. Em contra partida, catalisadores de Ni necessitam de temperaturas superiores a 500°C para apresentarem alta seletividade a H₂. Isso explica a baixa produção de H₂ obtida nos ensaios realizados.

Conclusões

Com base neste estudo, conclui-se que os dois, catalisadores com aditivo, 5Ni-5Ca/Al (I) e 5Ni-5Ca/Al(C), inibiram a reação de desidratação do etanol quando comparado ao catalisador não promovido 5Ni/Al. Com relação as duas metodologias empregadas, a impregnação demonstrou ser um método mais eficiente na diminuição da acidez da γ -Al₂O₃ do que o método da co-precipitação, e este método também promoveu uma maior conversão de etanol, devido a maior redutibilidade do níquel, mostrado pelos resultados do RTP. Pelo ensaio de 24h conclui-se que o catalisador impregnado 15Ni-5Ca/Al manteve-se estável durante todo o tempo de reação, não sofrendo desativação.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- 1- HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 2098-2106, 2005.
- 2- TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, v. 37, p. 233-238, 1997.
- 3- VIZCAÍNO, A. J.; ARENA, P.; BARONETTI, G. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of Mg addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 3489-3492, 2008.
- 4- FARJADO, H. V.; PROBST, L. F. D. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 306, p. 134-141, 2006.
- 5- SCIRÉ, S.; CRISAFULLI, C.; MGGIORE, R.; MINICÒ, S.; GALVANO, S. Effect of the acid-base properties of Pd-Ca/Al₂O₃ catalysts on the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: FT-IR and TPD characterization, *Applied Surface Science*. v. 136, p. 331-320, 1998.
- 6- TRIMM, D. L. Catalysts for the control

of coking during steam reforming, *Catalysis Today*. v. 49, p 3-10, 1999.

- 7- EL-SHOBAKY G. A.; AL-NIOMI, A. N. Surface properties of Ni-Al mixed oxide catalysts, *Surface Technology*. v. 26, p. 235-244, 1985.
- 8- OZDEMIR, H.; OKSUZOMER M. A. F.; ALIGURKAYNAK, M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. *International Journal Hydrogen Energy*, v. 35, p. 12147-12160, 2010.
- 9- YU, J.; GE, Q.; FANG, W.; XU, H. Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A*, v. 395, p. 114-119, 2011.
- 10- VOS, B.; POEL E.; BLIEK, A. Impact of Calcination Conditions on the Structure of Alumina-Supported Nickel Particles *Journal of Catalysis*, v.198, p. 77-88, 2001.
- 11- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1462-1471, 2007.
- 12- CORTEZ, G. G.; MEIRA, M. D. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de VOx/MgyAlOx na reação de decomposição do isopropanol. *Química Nova*, v. 31, p.1290-1295, 2008.