

## ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ni/CeO<sub>2</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EN EL REFORMADO DE ETANOL

Agustín E. Galetti, Manuel F. Gomez, Luis A. Arrúa, María. C. Abello  
INTEQUI, (UNSL-CONICET), Instituto de Investigaciones en Tecnología Química,  
e-mail: cabello@unsl.edu.ar

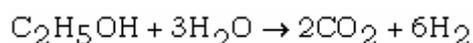
**Resumen.** Los catalizadores de Ni han resultado ser muy activos y selectivos en la reacción de reformado de etanol para la producción de hidrógeno. Estos sistemas presentan como principal desventaja su desactivación por deposición de coque, sinterizado y/o la formación de compuestos inactivos. Una forma de incrementar su resistencia a la formación de coque es el empleo de dopantes. Así, la incorporación de Ce ha mostrado efectos positivos ya que disminuye la cantidad y modifica la forma y la naturaleza de los depósitos carbonosos. La mayoría de los datos publicados han sido obtenidos en condiciones de alimentación muy diluidas y con relaciones W/FC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH muy elevadas que podrían enmascarar efectos de desactivación. En este trabajo se presentan resultados catalíticos de la reacción de reformado de etanol sobre un catalizador de Ni soportado en CeO<sub>2</sub>-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sometido a condiciones más severas: 50 mg de catalizador sin diluir, 10% de etanol en la alimentación, W/FC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 49 g<sub>cata</sub> min mol<sup>-1</sup> y una relación molar H<sub>2</sub>O: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 4.9. El sistema resultó muy estable a 650°C durante 35 horas de operación. La conversión de etanol fue de 48% siendo los principales productos conteniendo carbono CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O y menores cantidades de CH<sub>4</sub>. La productividad a H<sub>2</sub> fue 2.6 moles g<sub>cata</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

**Palabras claves:** Hidrógeno, Reformado, Etanol, Catalizadores de Ni, Deposición de Carbono.

## 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población mundial junto a los cambios en el comportamiento de La sociedad está produciendo un vertiginoso incremento de la demanda energética. Ésto, sumado a la disminución de las reservas de petróleo, que lleva a la explotación de pozos cada vez menos rentables, ha desencadenado subas históricas en el precio del barril de crudo. Por otro lado, es la misma sociedad quién, en un acto por preservar la vida Del planeta, exige que se reduzcan las emisiones de CO<sub>2</sub> imponiendo leyes cada vez más estrictas para limitarlas. La complejidad de este problema lleva al planteamiento de una serie de soluciones que requieren de distintos periodos de tiempo para su efectiva aplicación.

A mediano y largo plazo se propone reemplazar los combustibles de origen fósil por aquéllos que provengan de fuentes renovables. En este marco surge el hidrógeno como vector energético, ya que puede ser obtenido por electrólisis de agua o por reformado de materias primas, directa o indirectamente, provenientes de la biomasa. Ambas alternativas proponen emisiones netas de CO<sub>2</sub> cercanas a cero. El reformado de combustibles líquidos para su aplicación en sistemas de locomoción nace como consecuencia de las dificultades que se presentan para almacenar H<sub>2</sub> en vista a su utilización en pilas de combustible tipo PEM a bordo de vehículos. Entre los combustibles líquidos aptos para ser reformados se destaca el etanol. Éste tiene un contenido de H<sub>2</sub> relativamente alto y su reacción, en presencia de agua, es capaz de producir 6 moles de H<sub>2</sub> por mol de etanol alimentado.



A diferencia del metanol, el etanol es más seguro para su transporte debido a su baja inflamabilidad y toxicidad en soluciones acuosas y puede ser obtenido a partir de variadas materias primas renovables. La reacción de reformado de etanol es más complicada que la de metano debido a La presencia de un enlace C-C unido a un átomo de oxígeno. Esto lleva a mecanismos de reacción más complejos que dan lugar a un conjunto de subproductos (Denis et al., 2008). Los catalizadores de Ni soportado han sido utilizados en numerosos procesos de reformado a escala comercial durante más de 40 años (Sehested, 2006). En la actualidad no existen catalizadores comerciales para el reformado de etanol aunque el Ni como fase activa está mostrando buen desempeño en esta reacción (Galetti et al., 2008 (a y b); Barroso et al., 2006; Vizcaíno et al., 2008; Mas et al., 2008; Comas et al., 2004; Mariño et al., 2001). Al igual que con otros hidrocarburos, este metal presenta una fuerte desactivación por deposición de carbono. Si bien el Rh ha mostrado buena resistencia a la desactivación por coque resulta muy costoso. Existen en la literatura numerosos estudios acerca de la formación de carbono em catalizadores de Ni (Galetti et al. 2008 (a y b); Vizcaíno et al., 2008). Se ha observado que La morfología y propiedades químicas de los depósitos carbonosos sobre un mismo catalizador dependen de las condiciones de reacción y de la fuente de carbono utilizada (Chen et al., 2007). En general, las formaciones carbonosas pueden ser gráficas o filamentosas. Este último tipo de depósito se caracteriza por remover las partículas de níquel desde el soporte produciendo pérdida de la actividad. La cantidad total de carbono depositado sobre los catalizadores no es solo función Del tiempo de exposición a la atmósfera de reacción, sino que en muchos casos depende de La relación entre las velocidades de deposición y de remoción del carbón. Esta relación puede ser alterada utilizando sustancias que modifiquen las propiedades estructurales de los catalizadores, tales como el tamaño de las partículas de Ni y su interacción con el soporte. Con este propósito se han utilizado distintos promotores entre los que se destacan los óxidos de cerio, zirconio y magnesio. En un trabajo previo se estudió el agregado de Ce a catalizadores másicos del tipo NiZnAl y se observó importantes mejoras respecto a la deposición de carbono en la reacción de reformado de etanol (Galetti et al., 2008 b). Estas evidencias fueron obtenidas a partir de corridas experimentales llevadas a cabo con un alto grado de dilución en la mezcla de alimentación. Para corroborar el efecto positivo del Ce, estos catalizadores fueron utilizados en condiciones más próximas a las reales. Sin embargo, los ensayos catalíticos empleando menores relaciones de W/FC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH condujeron a velocidades de deposición de carbono muy elevadas que generaron formaciones carbonosas y el bloqueo total del lecho catalítico.

Para sortear estos inconvenientes se propusieron modificaciones tanto en las condiciones de operación como en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. Algunos de los cambios que lograron moderar la velocidad de deposición de carbono fueron: 1) reducción de la carga de Ni; 2) deposición de la fase activa de Ni por impregnación sobre un soporte de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>; 3) estabilización de las muestras mediante la modificación de las etapas del tratamiento térmico; y 4) aumento de la relación molar H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH en la alimentación. En este trabajo se presentan algunos de los resultados de actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol con vapor empleando un catalizador de Ni (7% p/p) soportado en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> en condiciones de reacción más severas.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación del catalizador

El soporte fue preparado por el método sol-gel empleando isopropóxido de aluminio (AIP) como precursor de aluminio. La hidrólisis del AIP fue llevada a cabo a 95 °C en un reactor de vidrio de mezcla completa, donde se obtuvo un sol estable de bohemita, utilizando una relación molar de 200 mol H<sub>2</sub>O/mol AIP. A esta solución se incorporó, gota a gota, una solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en alcohol isopropílico. Luego, se adicionó la solución acuosa de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, de modo de lograr una carga final de 10% p/p en Ce. Después de la adición de 0.7 mol H<sup>+</sup>/mol AIP se obtuvo un gel transparente de baja viscosidad, el cual fue sometido a una enérgica evaporación. La etapa de envejecimiento fue realizada en un baño de agua a 65 °C durante toda la noche, en una atmósfera con un alto contenido de humedad, a modo de controlar la velocidad de evaporación. Finalmente, el sólido fue secado en estufa a 110 °C durante 16 horas y sometido a un tratamiento térmico en N<sub>2</sub> (100 ml min<sup>-1</sup>) en un reactor tubular de cuarzo mediante el siguiente programa de temperaturas: desde Tamb hasta 150 °C, 2 h a 150 °C; desde 150 hasta 350 °C, 1 h a 350 °C; desde 350 a 500 °C; 5 h a 500 °C y por último un enfriamiento a Tamb. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C min<sup>-1</sup>. El sólido obtenido fue sometido a un segundo tratamiento térmico en un horno mufla a 700 °C durante 2 h para eliminar cualquier residuo carbonoso y estabilizar la estructura del soporte. La impregnación del soporte se realizó a volumen de poro con una solución acuosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O de concentración adecuada para obtener una carga final de Ni de 7% p/p. El sólido humedecido se dejó reposar toda la noche. El exceso de solvente fue eliminado por secado, en una estufa de vacío a 110 °C, y luego el sólido fue calcinado en aire a 700 °C durante 2 h.

### 2.2 Caracterización de las muestras

Las superficies específicas fueron determinadas a partir de las isotermas de absorción de N<sub>2</sub> a -196 °C por el método BET empleando un Micromeritics Gemini V. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku operado a 30 kV y 20 mA, empleando radiación K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.15418 nm) entre  $2\theta$  = 20° y 80° con un avance constante de 3° min<sup>-1</sup> para la muestra fresca y por pasos de 0.05° durante 5 seg para la muestra usada. El perfil de reducción térmica programada, RTP, se obtuvo en un equipo convencional operado con un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra fue pretratada en He a 300 °C durante 1 h y luego enfriada en flujo a 25 °C. La reducción se llevó a cabo con una mezcla al 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 ml min<sup>-1</sup>, libre de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) desde 25 °C hasta 700 °C a 5 °C min<sup>-1</sup> manteniéndose a 700 °C durante 2 horas. El estudio termogravimétrico del catalizador usado se llevó a cabo en un equipo TGA 51 Shimadzu empleando un flujo de aire de 50 ml min<sup>-1</sup>. El programa de temperaturas fue desde Tamb hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. 2.3 Ensayos catalíticos La reacción de reformado de etanol fue estudiada en un reactor tubular de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno operado a presión atmosférica. El reactor fue colocado dentro de un horno eléctrico con un controlador de temperatura tipo PID. La temperatura de reacción fue medida con una termocupla tipo K ubicada en el centro del lecho catalítico. La alimentación consistió en una mezcla líquida de agua y etanol que fue alimentada mediante una bomba isocrática, a una velocidad de 0.15 ml min<sup>-1</sup>, a un evaporador operado a 130 °C, en donde se adicionó He como gas acarreador y N<sub>2</sub> como estándar cromatográfico. La relación de alimentación C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub>:He fue 1:4.9:0.9:6 siendo el flujo de etanol de 1.02x10<sup>-3</sup> mol min<sup>-1</sup>.

El tamaño de las partículas de catalizador estuvo comprendido entre las mallas 35 y 50. La masa de catalizador fue 50 mg la cual fue empleada sin dilución y sin reducción previa. Los reactivos y los productos de reacción fueron analizados on-line por dos cromatógrafos de gases. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> fueron determinados con un GC-TCD empleando una columna Carbosphere, mientras que CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y otros compuestos carbonados, con un GC-FID con metanador empleando una columna capilar RT-U Plot.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de las muestras

En la Tabla 1 se ilustran los valores de superficies específicas de los soportes calcinados en N<sub>2</sub> y aire a 500° y 700 °C, respectivamente, y la del catalizador fresco y usado en la reacción de reformado a 650 °C durante 4 h. A medida que aumenta la temperatura de calcinación los soportes sufren una importante disminución en la superficie específica debido al colapso estructural. Después de la etapa de impregnación, la superficie BET Del catalizador fresco decrece en un 16% mientras que en la muestra usada se observa un notorio incremento ocasionado por la deposición de carbono durante la reacción.

Tabla 1. Superficies específicas de los sólidos en sus distintas etapas de estudio

Muestra	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> gr <sup>-1</sup>
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> 500 <sup>o</sup> C	106.6
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> 700 <sup>o</sup> C	42.3
Ni/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> fresco	35.5
Ni/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> usado a 650 <sup>o</sup> C	94.4

Los difractogramas de las muestras en las distintas etapas de este estudio son representados en la Fig. 1. Los DRX de los soportes revelan la presencia de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2q = 31.3°, 36.9°, 59.4° y 65.3°, JCPDS-5-669) y CeO<sub>2</sub> de estructura tipo fluorita (2q = 28.5°, 47.5°, 56.3°, JCPDS-30-0394). No se detecta la segregación de fases cristalinas conteniendo Zn fuera de las estructura espinela. El DRX del catalizador fresco no presenta diferencias sustanciales con respecto al soporte calcinado en aire a 700 °C, excepto por la aparición de los picos característicos del NiO (2q = 43.3°, 37.3°, 62.9°, JCPDS-4-835). El DRX de la muestra usada claramente indica la presencia de NiO (2q = 44.5°, JCPDS-4-0850) como consecuencia de la reducción del catalizador bajo condiciones de reformado.

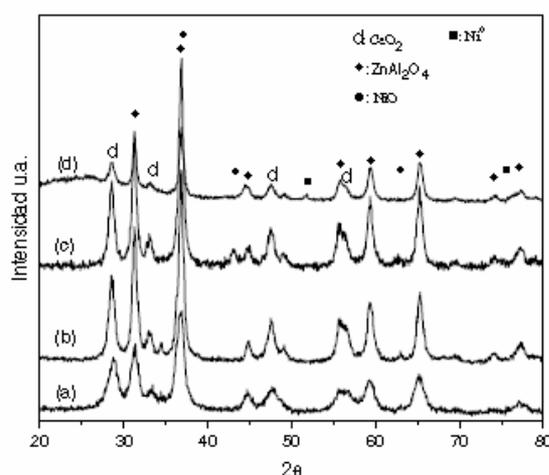


Figura 1. Difractogramas correspondientes a las muestras (a) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> calcinado a 500<sup>o</sup>C en N<sub>2</sub>; (b) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> calcinado a 700<sup>o</sup>C en aire; (c) Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> fresco; (d) Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> usado a 650<sup>o</sup>C durante 4 horas

En la Fig. 2 se muestra el perfil de reducción térmica programada del catalizador Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> y con fines comparativos se incluye el perfil del catalizador másico NiZnAlCe (Galetti et al., 2008b). Para el catalizador soportado se observan dos zonas de consumo de H<sub>2</sub>. La primera localizada entre 250 y 330 °C similar a la observada en El catalizador másico y que estaría relacionada con la presencia de NiO poco interactuado con el soporte y/o alguna contribución por la reducción del CeO<sub>2</sub> superficial. La segunda zona de consumo está centrada en 582 °C, a diferencia de los picos centrados en 472 y 660 °C Del catalizador másico, sugiriendo que la mayoría de las especies Ni<sup>+2</sup> presentan una fuerte interacción con el soporte y que pueden ser reducidas en condiciones de reformado. La actividad catalítica del sistema Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> en la reacción de reformado de etanol es estudiada empleando 50 mg de catalizador sin diluir y 650°C. Los resultados obtenidos, mostrados en la Fig. 3, revelan un periodo de inducción de aproximadamente 120 min. Durante este periodo la conversión de etanol decrece de 92% a 48% manteniéndose luego en este valor durante 2100 min. Los productos principales, una vez alcanzado El estado estacionario, son H<sub>2</sub> (con una selectividad S= 34.3%), CO<sub>2</sub> (S= 40.3%), CO (S= 26.0%), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (S= 24.0%) y en menor proporción CH<sub>4</sub> (S= 5.4%) y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (S= 2.2%). La relación molar CO/CO<sub>2</sub> promedio es 0.64 y la productividad a H<sub>2</sub> de 2.6 mol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> cat<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. El catalizador Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> mostró una buena estabilidad durante 2100 min en reacción a pesar de que hay deposición de carbón como lo evidencia el aumento de superficie específica BET, tabla 1, y la determinación de pérdida de masa en un ensayo de oxidación térmica programada en una muestra operada durante 4 horas en iguales condiciones, Fig. 4. Un hecho para destacar es que la temperatura en el lecho catalítico, en el período “estacionario”, experimenta fluctuaciones del orden de ± 4 °C respecto de la temperatura de referencia (650 °C). El periodo de las fluctuaciones no pudo ser determinado con exactitud, pero en forma aproximada es de 30 s con una amplitud asimétrica respecto a la media.

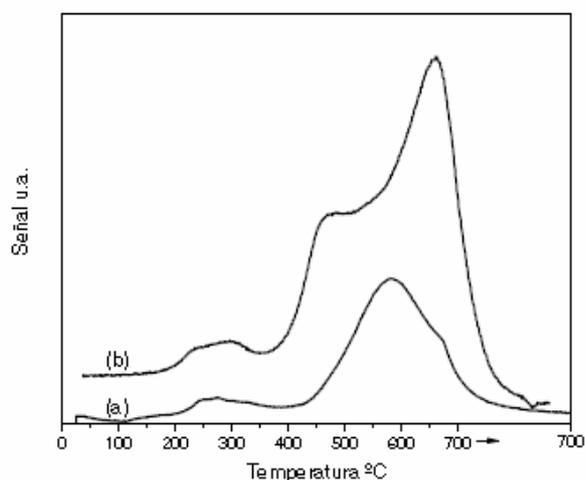


Figura 2. Perfiles de reducción térmica programada correspondiente a (a) Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> y (b) NZACe10.

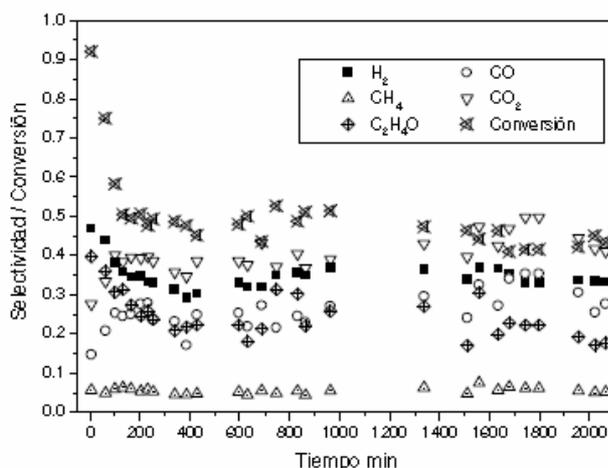


Figura 3. Resultados catalíticos en la reacción de reformado de etanol sobre el sistema Ni/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>. Temperatura de reacción: 650°C, Relación molar H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 4.9, W/F<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> = 49.

Este comportamiento oscilatorio podría estar relacionado con la competencia de las reacciones endotérmicas y exotérmicas por los sitios activos del catalizador y por la simultaneidad de las reacciones de interés con aquellas de deposición y remoción de carbono. Si bien hasta el momento no se ha informado este tipo de comportamiento en la reacción de reformado de etanol, este fenómeno de oscilación ha sido reportado en la oxidación de metano sobre catalizadores de Ni (Ren et al., 2008; Bychkov et al. (2006, 2007), Slinko et al., 2006). Bychkov et al. (2006) estudiaron la reacción de oxidación de metano utilizando análisis termogravimétrico combinado con espectroscopia de masas en fase gaseosa y observaron que el comportamiento oscilatorio no solo se presentaba en la temperatura del lecho, sino que también estaba asociado a variaciones en la masa del catalizador. Estos autores determinaron que la forma y frecuencia de la oscilación estaba relacionada con el contenido de O<sub>2</sub> en la alimentación y que el máximo en la temperatura se correspondía con un máximo en la masa de la muestra (sitios de Ni oxidados) y un máximo en la producción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Al mismo tiempo un mínimo en la masa se correspondía con la máxima producción de CO e H<sub>2</sub>. Slinko et al. (2006), basándose en parte en las observaciones de Bychkov, propusieron un modelo matemático capaz de justificar las oscilaciones termocinéticas con los periodos de oxidación y reducción en la superficie del catalizador, la variación en la distribución de productos y la competencia de los reactantes por los sitios libres.

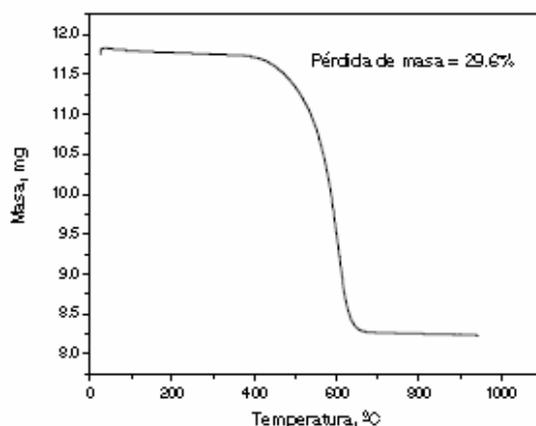


Figura 4. Ensayo termogravimétrico del catalizador usado en reacción. Tiempo de reacción = 4 horas, temperatura = 650°C, masa de catalizador = 50 mg.

Una discusión sobre el posible mecanismo responsable del fenómeno de oscilación en la reacción de reformado de etanol requiere de un mayor número de experiencias las cuales están siendo realizadas en nuestro laboratorio.

#### 4. CONCLUSIONES

Un catalizador de Ni (7% p/p) soportado en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>, preparado por el método de impregnación a humedad incipiente, resultó ser efectivo para la producción de hidrógeno en la reacción de reformado de etanol. Bajo condiciones de operación más severas que las que habitualmente se presentan en literatura, se obtuvo una productividad a H<sub>2</sub> de 2.6 moles g<sub>cata</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a 650°C y 50 mg de catalizador. Un fenómeno de oscilación en la temperatura y La deposición de carbón fueron observados pero no afectaron significativamente el nivel de actividad durante 2100 minutos.

#### Referencias

- Barroso M.N., Gomez M., Arrúa L., Abello M. C., 2006. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Applied Catalysis A*, 304, 116-123.
- Bychkov Y. V., Tyulenin Y. P., Korchak V.N., Aptekar E. L., 2006. Study of nickel catalyst in oscillating regime of methane oxidation by means of gravimetry and mass-spectrometry. *Applied Catalysis A*, 304, 21-29.
- Bychkov Y.V., Tyulenin Y.P., Slinko M.M., Korchak V.N., 2007. Autonomous and forced oscillations during methane oxidation over cobalt catalysts. *Applied Catalysis A*, 321, 180-189.
- Chen X., Tadd A.R., Schwank J.W., 2007. Carbon deposited on Ni/Ce-Zr-O isooctane autothermal reforming catalysts. *J. Catalysis*, 251, 374-387.
- Comas J., Mariño F., Laborde M., Amadeo N., 2004. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 98, 61-68.
- Denis A., Grzegorzczak W., Gac W., Machocki A., 2008. Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications. *Catalysis Today*, 137, 453-459.
- Galetti A., Gomez M., Arrúa L., Marchi A., Abello M.C., 2008(a). Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming. *Catalysis Communications*, 9, 1201-1208.
- Galetti A., Gomez M., Arrúa L., Abello M. C., 2008(b). Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. Influence of Ce addition on carbon deposition. *Applied Catalysis A*, 348, 94-102.
- Mariño F., Boveri M., Baronetti G., Laborde M., 2001. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ni. *Int. J. Hydrogen Energy*, 26(7), 665-668.
- Mas V., Baronetti G., Amadeo N., Laborde M., 2008. Ethanol steam reforming using Ni(II)- Al(III) layered double hydroxide as catalyst precursor: Kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 138, 602-607.
- Ren X., Li H., Guo X., 2008. Monte Carlo simulation of the oscillatory behavior in partial oxidation of methane on nickel catalyst. *Surface Science*, 602, 300-306.
- Sehested J., 2006. Four challenges for nickel steam reforming catalysts. *Catalysis Today*, 111, 103-110.
- Slinko M.M., Korchak V.N., Peskov N.V., 2006. Mathematical modelling of oscillatory behaviour during methane oxidation over Ni catalysts. *Appl. Catal. A*, 303, 258-267.
- Vizcaíno A., Arena P., Baronetti G., Carrero A., Calles J., Laborde M., Amadeo N., 2008. Ethanol steam reforming on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of Mg addition. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 3489 - 3492.