

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE NÍQUEL EN LA REACCIÓN WGS

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF NICKEL CATALYSTS IN THE WGS REACTION

Maria do Carmo Rangel¹, Johana Rodriguez Ruiz², Edgardo Meza Fuentes^{3*}

¹ Universidade Federal da Bahia, Brasil.

² SENA, Centro para la Industria Petroquímica, Cartagena, Colombia

³ Universidad de Cartagena, Colombia.

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 21 de 2013

*Correspondencia del autor. Universidad de Cartagena, Colombia.

E-mail: edmeza76@gmail.com

RESUMEN

La producción de hidrogeno es de vital importancia para diversos procesos industriales y en este contexto la reacción WGS es de gran utilidad para conseguir altos valores de pureza de este elemento, especialmente por su reciente uso en la obtención de energía en celdas a combustible. En este trabajo fueron preparados catalizadores de níquel y evaluados en la reacción WGS. Los sólidos se prepararon a través de la precipitación de hidróxidos a partir de nitratos de níquel, zinc y aluminio. La actividad y el área superficial no fueron afectadas por la poca adición de zinc, sin embargo el aumento de este elemento redujo estas dos variables. Todos los catalizadores con zinc fueron 100 % selectivos a la reacción en estudio, no siendo observada la formación de metano durante la evaluación catalítica. Las muestras con menor contenido de zinc fueron las más activas para producir hidrogeno a través de la reacción WGS.

Palabras Clave: Níquel, Hidrógeno, zinc, WGS.

ABSTRACT

The hydrogen production is of great importance for various industrial processes and in this context, the WGS reaction is extremely useful to achieve high purity values of this element, especially its use for the recent production of energy in a fuel cell. In this work, nickel-based catalysts were prepared and evaluated in the water gas shift reaction (WGRS). The solids were prepared from nickel, zinc and aluminum nitrate by precipitation techniques. Both the specific surface area and the activity are not affected by small amounts of zinc, but higher amounts of this metal decrease them. In all catalysts, zinc avoids methane production and 100% of selectivity towards carbon dioxide is obtained. During the WGRS, nickel metallic, which is supposed to be the active phase, is produced. The sample with the lowest zinc content was the most active catalyst in WGRS to produce hydrogen.

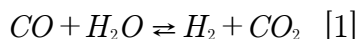
Keywords: Nickel, hydrogen, zinc, WGS.

INTRODUCCIÓN

Los procesos catalíticos destinados a la producción de hidrogeno son muy importantes en la síntesis de productos químicos y alimenticios, los cuales son vitales para el desarrollo de las industrias y de la sociedad. Entre esos procesos se destacan la producción de amoníaco, síntesis de metanol, síntesis de Fischer-Tropsch, reacciones de hidrogenación de aceites vegetales y en la industria petroquímica. El proceso industrial más usado para producir hidrogeno es el reformado de gas natural o de metano con vapor, en el cual los hidrocarburos actúan como agentes reductores del vapor de agua, produciéndose óxidos de carbono e hidrogeno (1,2).

La obtención de hidrogeno a partir de metano o gas natural a nivel industrial envuelve varias etapas catalíticas en las cuales el gas natural es inicialmente desulfurizado (1). Seguidamente se realiza el reformado de metano, el cual es realizado principalmente con vapor de agua. Sin embargo, la producción de hidrogeno a partir de gas natural también se realiza a menor escala, usando el reformado a seco, la oxidación parcial y el reformado autotérmico, que son reacciones en las cuales se tienen en cuenta la entalpia de la reacción y el interés en la producción de gas síntesis (3,4).

Durante el proceso de reformado de metano además del dióxido de carbono y del hidrogeno se produce monóxido de carbono, el cual debe ser eliminado del efluente gaseoso para evitar el envenenamiento de catalizadores usados en procesos en los cuales el hidrogeno será empleado. El método usualmente usado para eliminar el monóxido de carbono remanente es la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS-water gas shift), a través de la cual se aumenta el contenido final de hidrogeno (Ecuación 1). Esta reacción ha tenido un renovado interés en los últimos años por su potencial aplicación en la obtención de hidrogeno puro para la generación de energía a través de las celdas a combustible (5,6).



Los catalizadores usados actualmente para la reacción WGS son activos y selectivos pero también son muy susceptibles a efectos de envenenamiento y de sinterización. Debido a esto varios metales como el cobalto, paladio, rodio y níquel han sido estudiados, los cuales han mostrado un alto rendimiento. Sin embargo varios de estos elementos son de alto costo y otros promueven reacciones de metanización, encareciendo o disminuyendo la eficiencia del proceso (7-11). Informes recientes han demostrado que catalizadores de níquel conteniendo zinc son activos y más selectivos para la reacción WGS, lo cual está asociado con la formación

de partículas más pequeñas de níquel y con la disminución de la interacción del níquel con los soportes a base de aluminio (12-13). Además, el níquel es más resistente a la sinterización que los catalizadores comerciales de cobre y de hierro, y puede ser utilizado en una amplia gama de temperaturas de reacción (13). En el desarrollo de este trabajo se sintetizaron catalizadores a base de níquel para la reacción WGS. Los catalizadores de fieron soportados en óxido de aluminio y fue observado el efecto del zinc en estos materiales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los precursores fueron preparados a través de la coprecipitación simultánea de los hidróxidos de níquel, zinc y aluminio a partir de la mezcla de una solución conteniendo $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en concentraciones predeterminadas, con una solución de hidróxido de amonio, manteniendo un pH de 9,3 durante el proceso de mezclado. Posteriormente el sistema resultante fue agitado vigorosamente y calentado a 90 °C hasta alcanzar un pH de 8,2 (12). Las soluciones obtenidas usando este procedimiento fueron centrifugadas y el precipitado fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a 80 °C durante 24 h. Posteriormente los sólidos fueron calcinados a 500 °C en flujo de aire (100 mL/min) durante 4 h y tamizados entre mallas de 100 y 120 mesh.

Los sólidos fueron preparados manteniendo constante la relación molar Ni/Al = 0,5 (sólido A-0.5, conteniendo apenas níquel y aluminio) y variando la relación molar Ni/Zn en los valores de 0,5 (sólido AZ-0.5), 1,0 (sólido AZ-1.0) y 1,5 (sólido AZ-1.5).

Los sólidos fueron caracterizados por espectrometría dispersiva de rayos X (EDX), análisis termogravimétrico (TGA y DTA), difracción de rayos X (DRX), espectrometría en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), reducción a temperatura termoprogramada (TPR) y medida del área superficial específica usando el método BET.

Para la determinación del contenido de los metales en los sólidos calcinados se empleó la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX). Los análisis fueron realizados en un equipo Shimadzu, modelo EDX-700HS, usando las bandas de emisión Al K α (1,48 KeV), Ni K α (7,97KeV) y Zn K α (9,57 KeV).

Los estudios de termogravimetría (TGA) y análisis diferencial de temperatura (DTA) fueron realizados en un equipo TA Instruments Modelo SDT Q600, en el intervalo de temperaturas de 30 a 1000 °C, en flujo de 50 mL/min de aire en el rango de 25 a 1000 °C, usando una

rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos en un equipo Shimadzu modelo XRD-600, usando radiación Cu-K α , generada a 30 kV y 30 mA en el intervalo de 30-75 (2 θ) en el caso de los sólidos calcinados y en el intervalo 30-80 (2 θ) en el caso de los sólidos usados.

Los espectros en la región del infrarrojo medio fueron obtenidos en un equipo Shimadzu modelo IRAffinity, en la región de 4000 a 400 cm⁻¹, usando una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 barridos por muestra. Para la realización de estos análisis las muestras fueron diluidas en una matriz de KBr en una relación 1:100 y después prensadas para formar pastillas laminares que fueron analizadas en el equipo.

Las medidas de área superficial específica fueron realizadas por adsorción de N₂ a 77 K en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2010, usando el método BET. Antes del análisis, 0,2 g de muestra fueron acondicionados en un tubo con salida lateral e calentados a 200 °C. Seguidamente, la muestra fue sometida a un vacío de 2 μ mHg para eliminación de volátiles y posteriormente fue pesada para dar inicio a la adsorción de nitrógeno a 77 K.

Los estudios de reducción termoprogramada se realizaron en un equipo Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Usando una mezcla de 5% H₂ en N₂ y flujo de 60 cm³/min, desde 30 a 1000 °C y rampa de calentamiento de 10 °C/min.

La actividad catalítica se realizó en un reactor tubular de acero, usando 0,1 g de catalizador y una mezcla patrón similar a la usada en la reacción WGS a bajas temperaturas, la cual contiene 3 % de moles de monóxido de carbono. La relación vapor de agua/mezcla patrón fue de 0,8. Antes de la reacción los catalizadores fueron reducidos con hidrogeno a 420 °C durante dos horas. La reacción fue conducida a 260 °C y los productos de la misma fueron monitoreados por cromatografía gaseosa, usando un cromatografo marca TermoFinnigan modelo GC 2000, equipado con detectores TCD y FID.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por EDX mostrados en la Tabla 1, indican que los sólidos contienen relaciones molares próximas a las esperadas, lo que sugiere que el método de síntesis usado fue eficiente. El calentamiento a 90 °C empleado durante la síntesis permitió la descomposición de complejos solubles en agua que el níquel forma con el amoniaco, los cuales se evidenciaron al inicio de la síntesis por la presencia de una coloración azul en la solución, de la cual se precipito un sólido de

color verde durante el proceso de calentamiento, producto de la descomposición de los complejos ya mencionados y formación del hidróxido de níquel.

Tabla 1. Relaciones molares Ni/Zn y Ni/Al calculadas a través de EDX.

Muestra	Relación Molar Ni/Zn	Relación Molar Ni/Al
A-0.5	--	0,49
AZ-0.5	0,58	0,58
AZ-1.0	1,05	0,46
AZ-1.5	1,52	0,48

A través de la Figura 1 se observó que la muestra que contiene níquel y aluminio (A-0.5), tuvo la mayor pérdida de masa, lo que se atribuye al mayor contenido de hidróxido de aluminio (14), el cual fisisorbe mayor cantidad de agua como se nota en la curva de TGA de este hidróxido. La presencia de varios picos en la curva de DTA (Figura 2) se debe a procesos de pérdida por la salida de material volátil y agua de hidratación a bajas temperaturas, así como por la formación de óxido de níquel (NiO) en torno a 300 °C y aluminio (γ -Al₂O₃) a temperaturas más elevadas.

Los precursores de los catalizadores que contienen níquel, zinc y aluminio (muestras AZ-0.5, AZ-1.0 y AZ-1.5) presentaron curvas de TGA y de DTA con un perfil similar, como se observa en las Figuras 1 y 2. La pérdida de masa total registrada por estos materiales es menor a la mostrada por el sólido sin zinc, debido al menor contenido de aluminio en estos materiales. En el caso de los materiales AZ-1.0 y AZ-0.5 la zona de temperatura en que se observó la mayor pérdida de masa estuvo en los intervalos de temperatura de 228-453 °C y 226-397 °C respectivamente. Esta disminución del porcentaje de masa está asociada a la formación de los óxidos de níquel y zinc (NiO y ZnO). El material con menor contenido de zinc (AZ-1.5) presento en la curva un punto de inflexión en 260 °C, próximo a la temperatura en que el material sin zinc (A-0.5) también presento un comportamiento parecido, el cual en este caso se debe a la formación de NiO principalmente y de ZnO en menor proporción.

Los espectros FTIR de los sólidos calcinados mostrados en la Figura 3 presentan bandas en torno a 3450 y a 1630 cm⁻¹, originarias del estiramiento O-H y de la deformación del ángulo H-O-H de moléculas de agua fisisorbidas en la superficie de los sólidos. En los sólidos también se evidencio la adsorción de CO₂ atmosférico

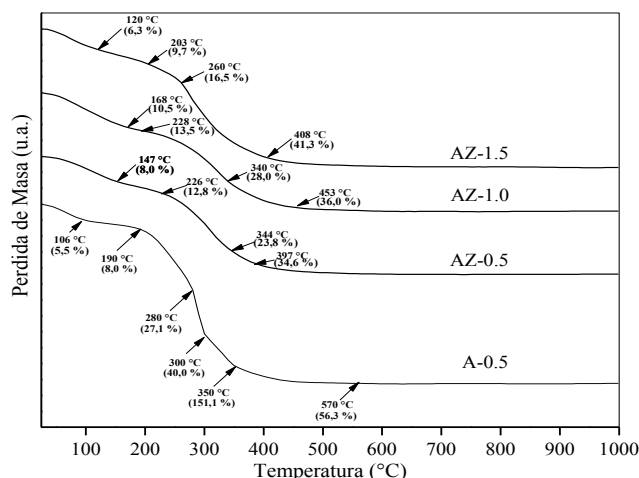


Figura 1. Curvas de termogravimetría (TGA) de los sólidos sin calcinar conteniendo níquel y aluminio (A-0.5) y níquel, zinc y aluminio (AZ-1.5, AZ-1.0 y AZ0.5).

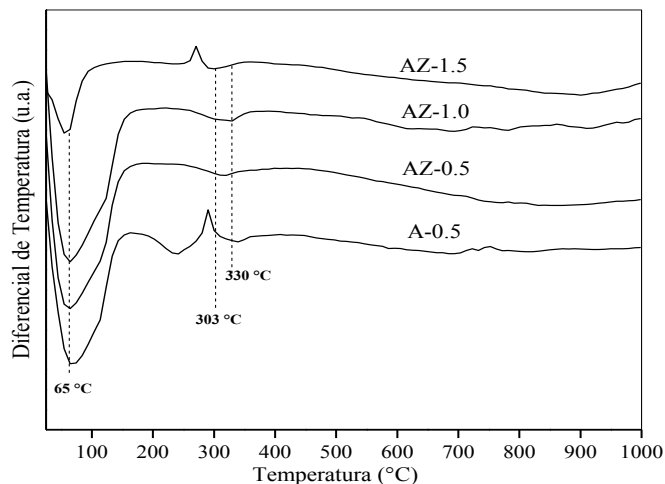


Figura 2. Curvas de análisis diferencial de temperatura (DTA) de los sólidos sin calcinar conteniendo níquel y aluminio (A-0.5) y níquel, zinc y aluminio (AZ-1.5, AZ-1.0 y AZ0.5).

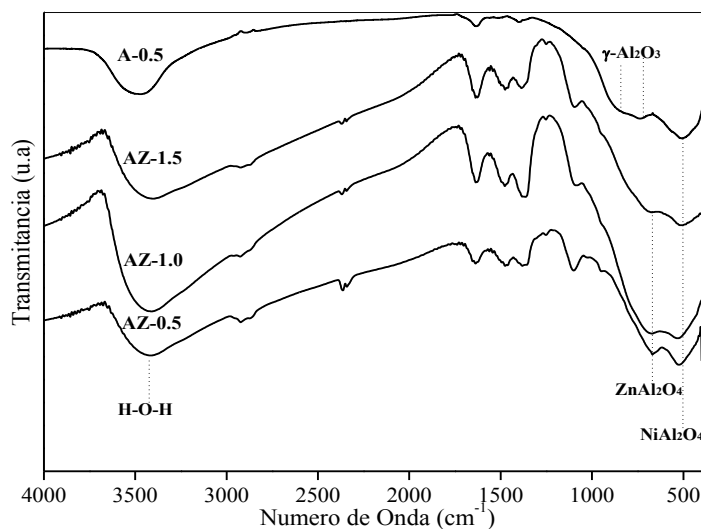


Figura 3. Espectros FTIR de los sólidos calcinados conteniendo níquel y aluminio (A-0.5) y níquel, zinc y aluminio (AZ-1.5, AZ-1.0 y AZ0.5).

en los sólidos a través de las bandas a 1470 y 1373 cm^{-1} . La presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observó principalmente en el material conteniendo níquel y aluminio (A-0.5) a través de la banda en 800 cm^{-1} , la cual indica la presencia de iones Al^{3+} enlazados a átomos de oxígeno en los intersticios tetraédricos y octaédricos de alúminas de transición, lo cual se confirma por la presencia de otra banda ocasionada por la coordinación tetraédrica de iones de aluminio a átomos de oxígeno a 740 cm^{-1} , lo cual es indicio de una estructura incipiente del tipo espinelio de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15-16). La banda a 503 cm^{-1} en este material se debe posiblemente a la sobreposición de las bandas de NiAl_2O_4 (530 cm^{-1}) y de NiO (460 cm^{-1}). En los materiales con zinc se observaron señales que

sugieren la existencia de las fases aluminato de níquel (NiAl_2O_4) y aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) a través de las bandas originadas por estiramientos Al-O presentes en grupos AlO_6 de estructuras del tipo espinelio a 670 y 530 cm^{-1} (16).

La presencia de las fases NiO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue comprobada a través del patrón de difracción de rayos X de la muestra A-0.5 (Figura 4). En este material no se observó evidencia de NiAl_2O_4 , sin embargo los picos correspondiente al NiO aparecen en valores de 2θ superiores a los registrados en la literatura para el caso de este óxido en estado puro, lo que se debe a la disminución del parámetro de celda a de la estructura cubica perteneciente al grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ del NiO , el cual presentó un valor

de 4,15 Å (calculado a través de la distancia interplanar usando el plano (1 1 1)) en el caso del material A-0.5, mientras que para el caso del NiO puro reportado en la literatura es de 4,17 Å (JCPDS, n° 04-0835), lo cual está asociado a la presencia de cationes Al^{3+} en la celda cubica del NiO presente en el material A-0.5 (12).

En los sólidos conteniendo zinc no fue observada la fase $\gamma-Al_2O_3$, siendo la mayoría de los picos producto de la presencia de las fases $NiAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$. En relación al óxido de níquel, este apenas fue observado en el sólido con mayor contenido de zinc (AZ-0.5) a través del pico en el valor de 2θ de 63.4°. Este hecho puede deberse a que gran parte del aluminio se encuentra en la fase $ZnAl_2O_4$, permitiendo que exista mayor cantidad de partículas de NiO que no interactuaron con fases conteniendo la especie Al^{3+} para formar la especie $NiAl_2O_4$. De igual forma el ZnO solamente fue visto en este sólido, debido al mayor contenido de zinc.

La confirmación de las especies de níquel presentes en los sólidos se realizó a través de las curvas de reducción termoprogramada mostradas en la Figura 5. En estudios previos se ha demostrado que los picos de reducción en temperaturas inferiores a 327 °C son originados por

partículas de NiO que no interaccionan con soportes a base de óxido de aluminio, mientras que los picos entre 327 y 727 °C son producidos por partículas de NiO en interacción con soportes a base de óxido de aluminio o que poseen iones Al^{3+} en su estructura cristalina. Los picos que aparecen en temperaturas superiores se deben a la reducción de $NiAl_2O_4$ a Ni^0 (17).

La deconvolución de las curvas de TPR de las muestras permitió confirmar la presencia de diferentes grados de interacción del níquel con las otras especies presentes en los sólidos. En el caso del material sin zinc (A-0.5) no se notó la existencia de partículas aisladas de NiO, sin embargo la presencia de varios picos en temperaturas superiores sugieren la incorporación de Al^{3+} en la estructura cubica del NiO y la presencia de este óxido en el volumen del sólido. En este material de igual forma se observó a través del pico a 787 °C, la presencia del $NiAl_2O_4$, confirmando los resultados obtenidos por FTIR y DRX.

En relación a los materiales conteniendo zinc, se generó un pico característico de partículas de NiO aisladas o que no interaccionan con las otras fases presentes en estos sólidos (<300 °C), lo que sugiere que el zinc en

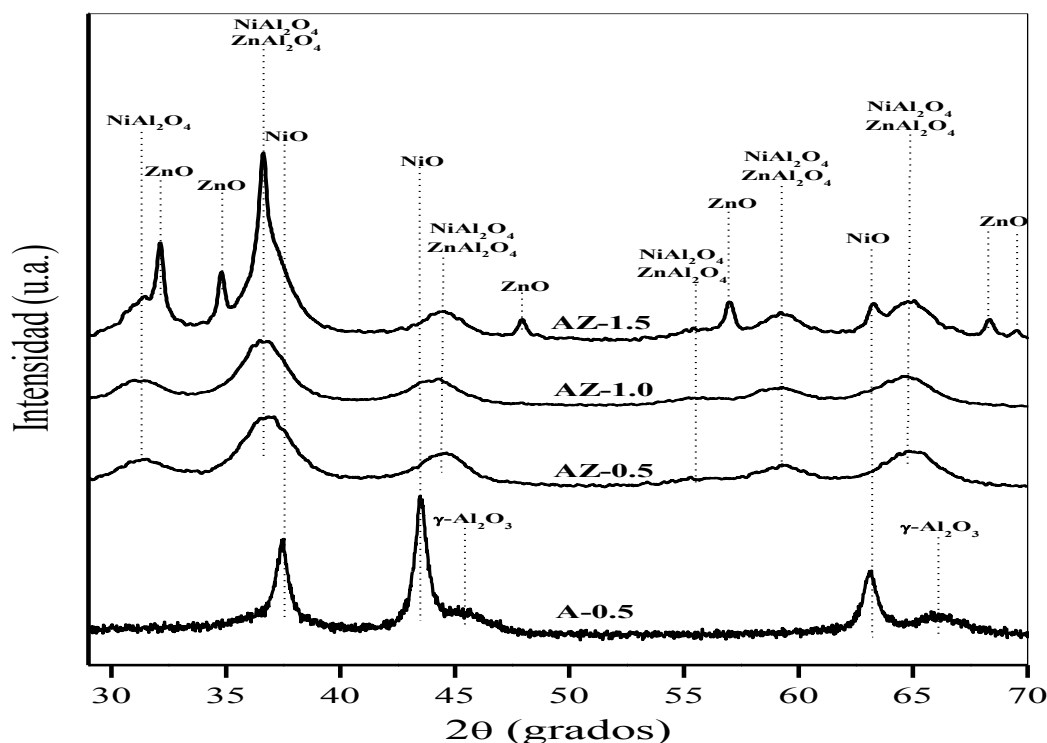


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos calcinados conteniendo níquel y aluminio (A-0.5) y níquel, zinc y aluminio (AZ-1.5, AZ-1.0 y AZ0.5).

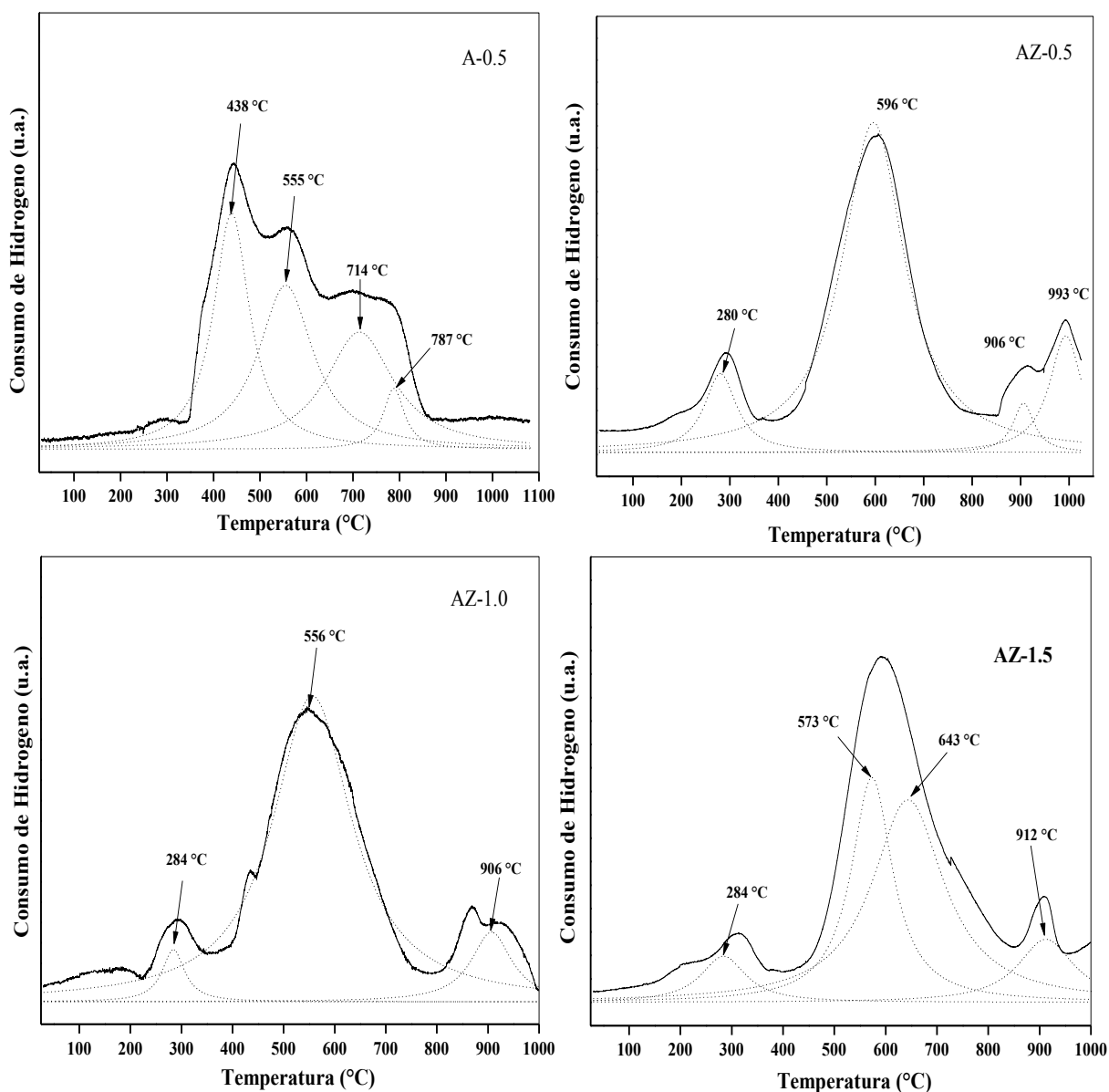


Figura 5. Deconvolución de las curvas de reducción termoprogramada de los sólidos A-0.5, AZ-0.5, AZ-1.0 y AZ-1.5.

la forma de ZnO o de $ZnAl_2O_4$ puede estar actuando en algunas regiones de estos sólidos como una barrera que evita el contacto de algunas partículas del NiO con el óxido de aluminio, siendo este efecto más pronunciado en el material AZ-0.5, en el cual el 9.2 % del níquel reducible corresponde al presente en estas partículas aisladas (Tabla 2). De igual forma en este material el porcentaje de partículas de NiO en interacción con especies conteniendo Al^{+3} (73.4 %), fue menor al registrado en los otros sólidos.

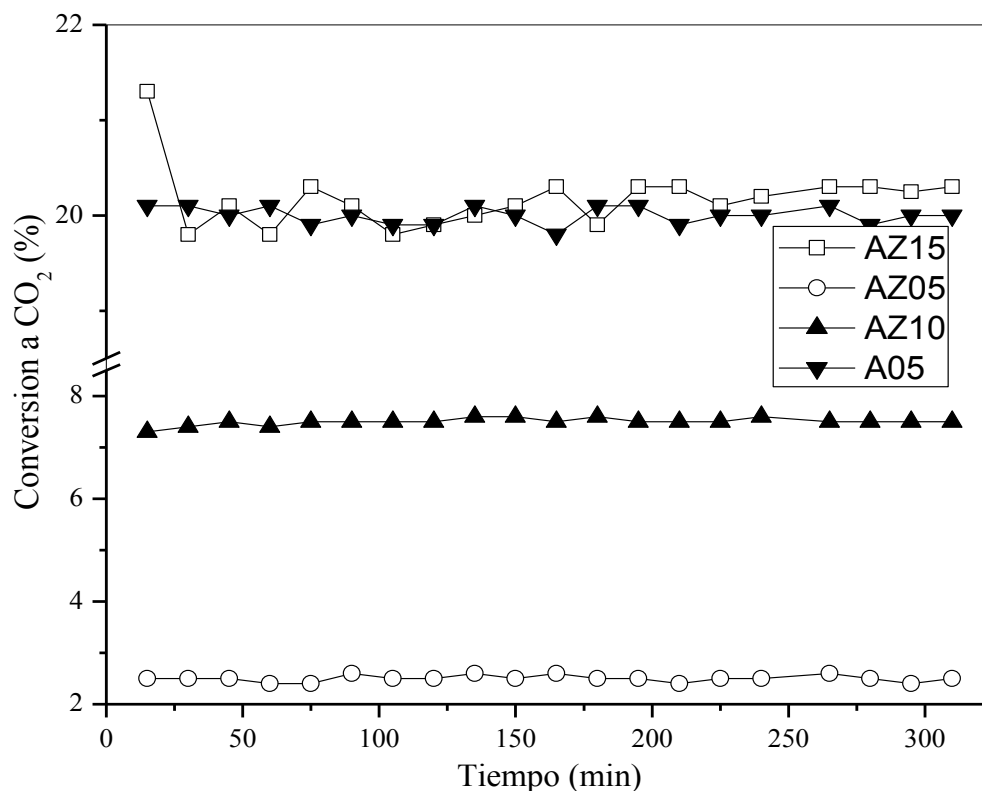
El gráfico de conversión de CO a CO_2 sobre los catalizadores (Figura 6) muestra que los sólidos más activos para la reacción WGS fueron el material sin zinc (A-

0.5) y el material con menor contenido de este elemento (AZ-1.5), con una actividad próxima al 20 % de conversión. En el caso del sólido A-0.5 durante la evaluación catalítica además del CO_2 se formó CH_4 , en porcentajes aproximados del 4% de la conversión del CO.

La presencia de CH_4 no fue detectada en la evaluación catalítica de los sólidos conteniendo zinc, lo que indica que este elemento contribuye con la selectividad de los sólidos para la reacción WGS, hecho observado en estudios previos (13). Sin embargo, el aumento de zinc conduce a la disminución de la actividad de los catalizadores. Efecto que puede estar relacionado con la mayor presencia de níquel metálico detectado a través de los

Tabla 1. Valores del área bajo las curvas de deconvolución de TPR.

Espécie de Níquel	A-0.5 Área (%)	AZ-0.5 Área (%)	AZ-1.0 Área (%)	AZ-1.5 Área (%)
NiO Aislado	0	9,2	4,1	7,0
NiO en interacción con el soporte	65,6	73,4	85,8	80,9
NiO en fuerte interacción con el soporte + NiAl ₂ O ₄	34,4	17,4	10,1	12,1


Figura 6. Conversión de monóxido de carbono registrada por los catalizadores reducidos.

patrones de difracción (Figura 7) en los sólidos usados más activos (A-0.5 y A-1.5), mientras que en el caso de los materiales con mayor contenido de zinc (AZ-1.0 y AZ-0.5) el níquel metálico fue apenas observado a través del pico a 76.4° (2θ), debido probablemente a la menor cantidad de esta especie o por la sobreposición de los picos con aquellos originados por la presencia de los aluminatos de níquel y de zinc.

Otro aspecto que contribuye con en la actividad catalítica es el área superficial específica, mostrada en la tabla 3, en la cual se evidencia que los materiales más activos poseen los mayores valores de este parámetro antes y después de la evaluación catalítica, lo que aumenta la posibilidad de contacto de las partículas de los gases reaccionantes con las partículas de níquel metálico en

la superficie de los sólidos, aumentándose la actividad de los mismos, principalmente en los sólidos A-0.5 y AZ-1.5.

En términos generales la actividad catalítica se relaciona principalmente con la presencia de níquel metálico y con el área superficial específica de los sólidos, siendo los materiales A-0.5 y AZ-1.5 los más activos. En relación a la presencia de zinc se evidencio que este elemento conduce al aumento de la selectividad, lo cual es atribuido a su influencia en la formación de partículas más pequeñas de óxido de níquel y de níquel metálico en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin embargo el aumento de zinc conduce a la disminución del níquel en la composición porcentual de los sólidos, lo cual afecta la actividad de los mismos (12,13).

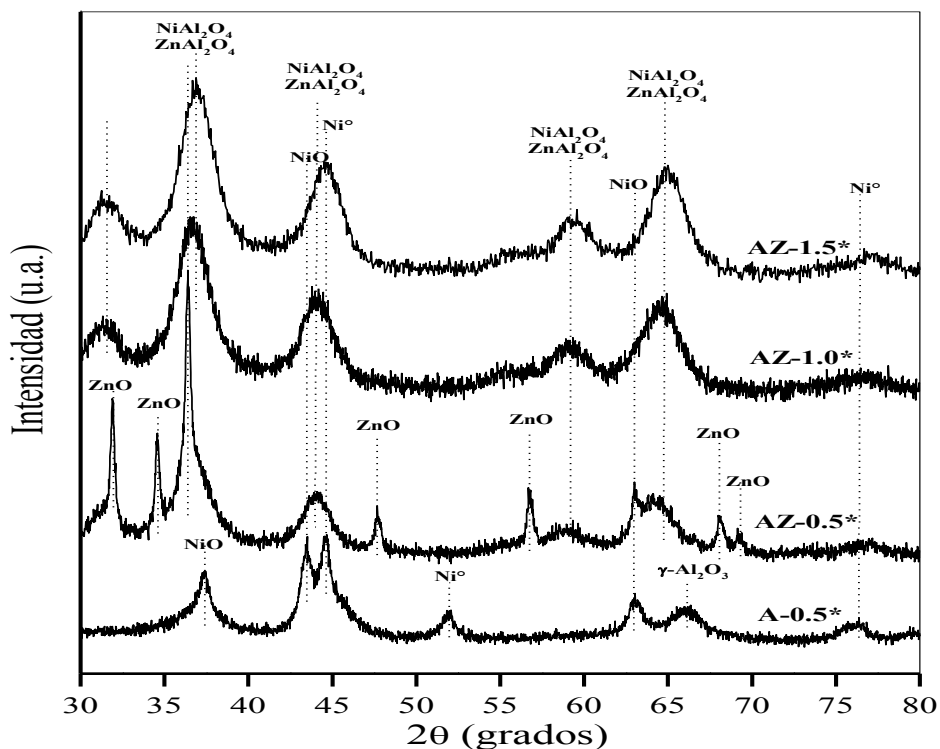


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de los materiales reducidos.

Tabla 3. Valores de área superficial específica (Sg) de los catalizadores antes y después de la evaluación catalítica.

Solido	Sg (m ² /g)	Sg (m ² /g) Usados
A-0.5	159	150
AZ-0.5	107	107
AZ-1.0	143	133
AZ-1.5	155	148

CONCLUSIONES

Los catalizadores a base de níquel son promisorios para ser usados en la reacción WGS. La adición de poca cantidad de zinc a los catalizadores de níquel no afecta significativamente la actividad y el área superficial específica, sin embargo el aumento de zinc si afecta estas propiedades. La adición de zinc conduce a obtener catalizadores 100 % selectivos a la producción de dióxido de carbono. En el sólido sin zinc se observó la formación de metano en pequeñas cantidades. El material más efectivo para catalizar la reacción WGS fue el sólido AZ-1.5, el cual mostro alta actividad y selectividad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Farrauto R.J, Bartolomew C.H. In: *Fundamental of Industrial Catalytic Process*. 1ed. London. Blackie academic & professional. 1997.
2. Lunsford J. H. "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century". *Catalysis Today*. 2000; (63). 165-174.
3. Rostrup-Nielsen J. R. "Production of synthesis gas". *Catalysis Today*, 1993; (18), 305-324.
4. Bharadwaj S.S, Schmidt L. D. "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas". *Fuel Processing Technology*, 1997; (42), 109-127.
5. Rhodes C, Hutchings G. J. "Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary". *Catalysis Today*, 1995; (23), 43-58.
6. Ghenciu A. F. "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002; (6), 389-399.
7. Lima Júnior I, Millet J.M, Aouine M, Rangel, M.C. "The role of vanadium on the properties of iron based catalysts for the water gas shift reaction". *Applied Catalysis A: General* 2005; (283), 91-98.
8. Ukata T, Okanishi T, Tagueguchi T, Kikuchi R, Eguchi K. "Water gas shift reaction of reformed fuel over supported Ru catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 2003; (245), 343-351.
9. Tabakova T, Boccuzzi F, Manzoli M, Sobczak J. W. "Effect of synthesis procedure on the low-temperature WGS activity of Au/ceria catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004; (49), 73-81.
10. Venugopal A, Aluha J, Scurrrell M.S. "The Water-Gas Shift Reaction Over Au-Based, Bimetallic Catalysts. The Au-M (M=Ag, Bi, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ru, Sn, Tl) on Iron (III) Oxide System". *Catalysis Letter*, 2003; (90) 1-6.
11. Panagiopopotoulou P, Kondarides D. I. "Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water-gas shift reaction". *Journal of Catalysis*, 2002; (225), 327-336.
12. Meza-Fuentes E, Rangel M. C. "Síntesis de catalizadores de Ni/ZnO/Al₂O₃ para la reacción WGS a través del estudio de las propiedades estructurales y catalíticas de Ni/ZnO y Ni/Al₂O₃". *Revista Colombiana de Química*, 2011; (40), 105-123.
13. Meza-Fuentes E, Costa Faro A, Freitas-Silva T, Mansur-Assaf J, Rangel M. C. "A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydroxalcite-like precursors for WGS", *Catalysis Today* 2011; (171), 290-296.
14. El-Hakam S. A. "Structure, texture and catalytic activity of ZnO/Al₂O₃ catalysts". *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999; (157), 157-166.
15. Lu W, Lu G, Liu X, Guo Y, Wang Y, Guo Y. "Effects of support and modifiers on catalytic performance of zinc oxide for hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde". *Materials Chemistry and Physics*, 2003; (82), 120-127.
16. Jitianu M, Balasoiu M, Marchidan R, Zaharescu M, Crisan D, Craiu M. "Thermal behaviour of hydroxalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms". *International Journal of. Inorganic Materials*, 2000; (2), 287-300.
17. Scheffer B, Molhoek P, Moullin J.A. "Temperature-programmed reduction of NiOWO₃/Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts". *Applied Catalysis*, 1989; (46), 11-30.