

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担载 Ni-Cr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢研究

毛丽萍<sup>1,2</sup>, 胡 勋<sup>1</sup>, 吕功煊<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 利用浸渍法制备了担载于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Ni-Cr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石催化剂, 考察了催化剂对乙醇水蒸气重整的性能, 结合 X 射线衍射 (XRD) 的表征结果, 研究了催化剂的构效关系. 实验结果表明, Ni、Cr 担载量为 15% 和 5% 的催化剂对乙醇中低温水蒸气重整反应 (SRE) 表现出较高的催化活性和选择性, 400 °C 时乙醇转化率可达到 98.9%, 氢气选择性为 51.4%; 450 °C 时, 转化率可达到 100%, 氢气选择性为 73.8%.

**关键词:** 浸渍法; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担载 Ni-Cr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 乙醇; 水蒸气重整; 制氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

氢能是理想的清洁能源之一, 尤其是作为燃料电池的氢源具有很好的应用前景. 但存在氢气储存与配给困难, 通过合适的具有较高含氢量的液体燃料催化原位产氢为解决此问题的有效方法之一. 在众多的液体燃料中, 乙醇因具有可再生性、高 H/C 比、低毒、无硫、含氢量高、易储存和运输等优点而成为近年来关注的热点<sup>[1,2]</sup>. 乙醇催化制氢可以通过乙醇裂解、部分氧化、水蒸气重整和氧化重整等途径进行<sup>[3,4]</sup>. 乙醇水蒸气重整 (SRE) 是乙醇制氢的重要途径, 该反应 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ ) 的可行性已经在热力学上得到了证实<sup>[5,6]</sup>. Laborde 等通过热力学和气相产物分布分析指出高温、低压和高水醇比有利于提高氢气的产率和选择性, 同时也利于抑制 CO 的产生, 但甲烷会与氢气竞争氢原子, 导致氢气的选择性降低<sup>[7]</sup>. SRE 反应体系较复杂, 中低温下可能发生的反应有乙醇脱水、乙醇脱氢、乙醇分解、水煤气变换、甲烷的二氧化碳重整和乙醇的水重整等, 副产物除了一氧化碳、二氧化碳、甲烷外, 还有微量的乙醛、乙烯、甲烷、丙酮和乙酸等, 若改变反应的操作条件 (温度、压力、水醇比等) 则乙醇水蒸气反应系统中相关反应会发生变化<sup>[1,5,8]</sup>.

对乙醇水蒸气重整催化剂的研究, 早期主要集

中在 Pt、Ru、Rh、Pd 等贵金属上, 而后考察了 Cu、Zn、Co 和 Ni 等非贵金属, 近期则在稀土金属氧化物 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等) 作为载体或载体添加物上取得了一定的进展<sup>[2,9-11]</sup>.

研究发现具有独特氧化还原性能和适宜酸碱性的稀土或碱金属氧化物可以调变 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单独作为载体的酸性, 稀土金属氧化物表面的碱性有利于醇类的脱氢且可抑制积炭反应, 使催化剂对乙醇的水蒸气重整表现出高活性和高稳定性<sup>[5,12-17]</sup>.

Cu、Zn、Co 和 Ni 等非贵金属催化剂因其价格低廉而成为研究开发的重点. 在这几种催化剂中, Ni、Co 催化剂相对于 Cu、Zn 催化剂具有更高的乙醇水蒸气重整催化活性, 是研究的重点. Co 基催化剂表现出较高的选择性, 但容易失活; Ni 由于活性高和价格便宜而被广泛应用于加氢和脱氢催化反应中, 被认为具有潜在的工业应用价值<sup>[18]</sup>. 对于乙醇水蒸气重整反应其表现出的特点为: 低温活性不高, 且温度较低时, 二氧化碳的选择性较低, 一氧化碳的选择性相对较高. Fatsikostas 等曾研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等载体上担载 Ni 的催化剂的反应性能, 发现载体对 Ni 基催化剂性能有一定影响<sup>[12]</sup>; Freni 考查了 Ni/MgO 催化剂上乙醇水蒸气重整制氢反应, 发现 Ni/MgO 催化剂对乙醇水蒸气

收稿日期: 2007-03-30; 修回日期: 2007-06-05.

作者简介: 毛丽萍, 女, 生于 1967 年, 硕士生.

\* 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn; Tel: 0931-4968178.

重整制氢反应有很高的氢气选择性和稳定性,并认为碱性载体有利于抑制积炭的生成<sup>[19]</sup>.

我们利用浸渍法制备了不同组成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  担载 Ni-Cr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂. 采用固定床反应器考察了催化剂组成、反应温度、水醇比、液体空速对乙醇水蒸气重整制氢反应活性和选择性的影响,发现在相同 Ni, Cr 总担载量下,不同 Ni、Cr 配比、液体空速和水醇比明显影响反应活性和选择性.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂用常规浸渍法制备. 先在一定浓度的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入一定量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行浸渍,经红外灯烘干、383 K 干燥 12 h, 1 023 K 于空气中焙烧 5 h, 得到  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  前体. 再用一定浓度的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  混合液对此载体进行再次浸渍,经红外灯烘干、383 K 干燥 12 h, 773 K 于空气中焙烧 3 h, 得到 Ni、Cr 总担载量为 20% 的负载型催化剂. 催化剂的担载量用 Ni, Cr 的质量百分含量表示, Ni 含量为 20%、无 Cr 的催化剂被定义为 1# 催化剂,相应地 Ni 含量为 15%、Cr 含量为 5%, Ni 为 10%、Cr 为 10% 和 Ni 为 5%、Cr 为 15% 的催化剂分别被定义为 2#、3# 和 4# 催化剂.

### 1.2 催化剂表征

在 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上测定催化剂的 XRD 谱图,采用 Cu K $\alpha$  射线(0.15406 nm),管压为 40 kV,电流为 60 mA,扫描角度  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 95^\circ$ .

### 1.3 催化剂评价

催化剂活性评价在常压连续流动式固定床反应器中进行,反应管为内径 10 mm 的不锈钢管,催化剂用量为 1 g,粒径 0.40 ~ 0.56 mm. 反应前先用  $\text{H}_2$  (30 mL/min) 和  $\text{N}_2$  (30 mL/min) 的混合气体在 650  $^\circ\text{C}$  下还原 1.5 h,然后在还原气氛中降温至反应温度通入 0.073 mL/min 的  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合液进行活性评价,混合液的水醇摩尔比为 13:1,反应温度范围为 250 ~ 650  $^\circ\text{C}$ ,在每个温度下稳定 40 min 后对气相产物进行分析,共运行约 420 min. 利用气相色谱仪分析产物: 13X 分子筛填充柱分离  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、CO(热导检测); Porapak Q 填充柱分离  $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ (热导检测); Porapak T 毛细管柱分离  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  等,以  $\text{N}_2$  为内标物标定反应生成的  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、CO 和  $\text{CO}_2$  等

物质.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的物相结构

我们对催化剂进行了 XRD 物相表征. 在图 1 所示的 Ni, Cr 组成为 15% 和 5% 的 2# 催化剂反应

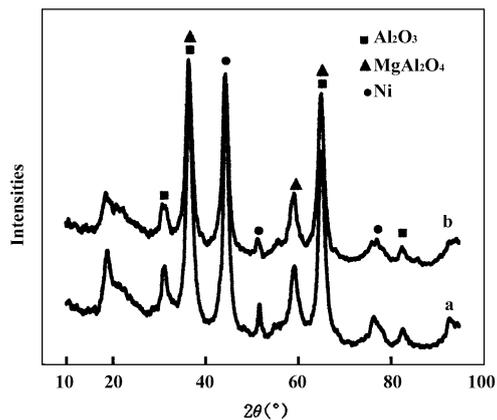


图 1 2# 催化剂反应前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of 2# catalyst before and after reaction  
(a) Before reaction; (b) After reaction

前后的 XRD 谱图中,发现反应前(a)、后(b)的样品中均有载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、镁铝尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和金属 Ni 明显的特征衍射峰存在. 图中未看到 MgO 的特征衍射峰,说明 Mg 以镁铝尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的状态存在;反应前后均无 NiO 的特征衍射峰,但有 Ni 氧化物还原产物 Ni 的特征衍射峰存在. 图中也未看到 Cr 的特征衍射峰存在,显示还原生成的 Cr 以高分散和小晶粒状态存在. 对比 1(a)、1(b) 看出反应前后催化剂的 XRD 谱图未发生明显变化,说明该催化剂具有较好的物相稳定性. 其它催化剂的衍射图样比较相似,仅各组分的衍射峰强度略有不同.

### 2.2 催化剂组成对反应活性和选择性的影响

我们定义乙醇转化率  $x$  为单位时间内反应掉的乙醇摩尔数与单位时间内输入的乙醇摩尔数之比;定义氢气选择性  $S_{\text{H}_2}$  为单位时间内生成的氢气摩尔数与单位时间内反应掉乙醇的理论产氢摩尔数之比;副产物  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  的选择性  $S_{\text{CO}}$ 、 $S_{\text{CO}_2}$ 、 $S_{\text{CH}_4}$  的定义与氢气选择性类似.

图 2a、2b、2c、2d 和 2e 分别表示了催化剂组成对乙醇转化率  $x$ 、氢气选择性  $S_{\text{H}_2}$ 、一氧化碳选择性  $S_{\text{CO}}$ 、二氧化碳选择性  $S_{\text{CO}_2}$  和甲烷选择性  $S_{\text{CH}_4}$  的

影响.

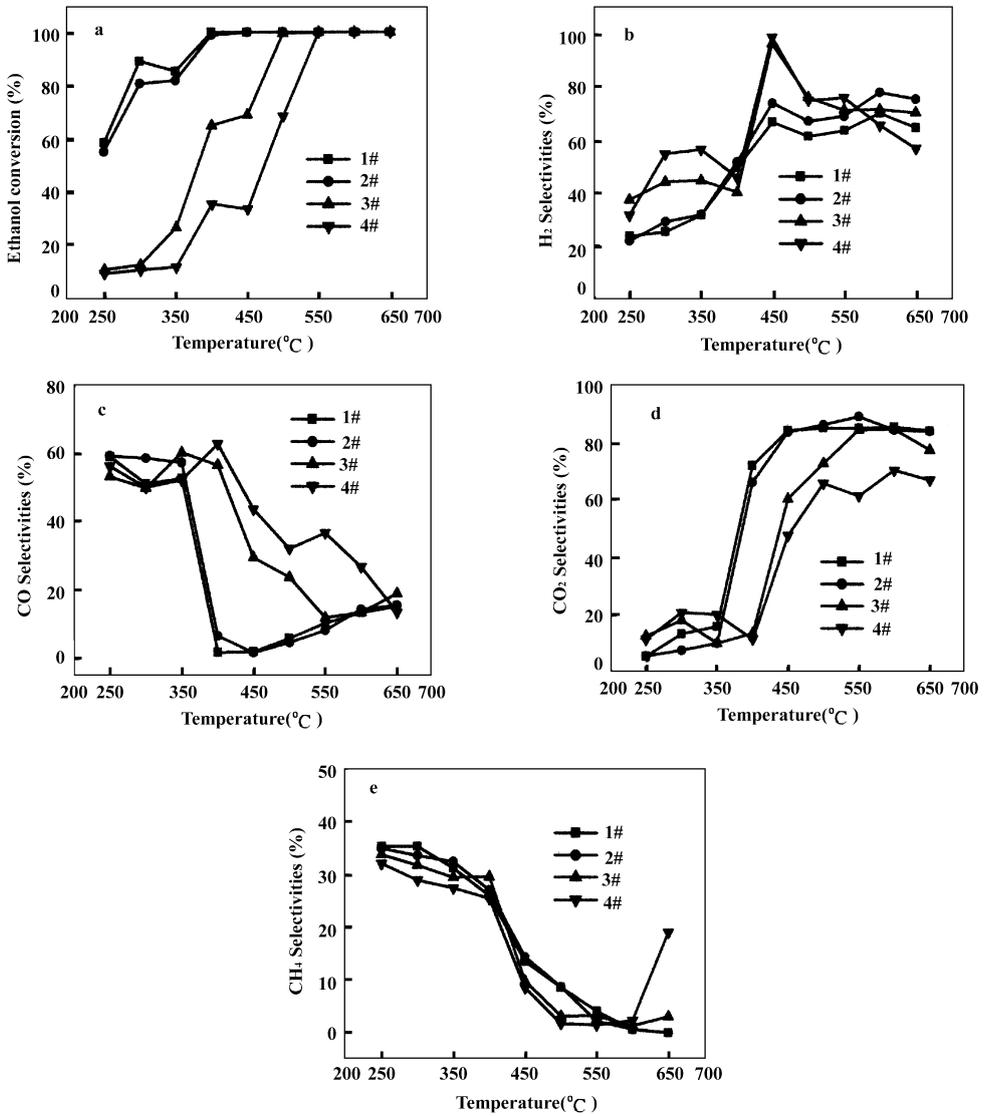


图 2 催化剂组成对转化率和选择性的影响

Fig. 2 Effects of catalysts composition on conversions and selectivities

从图 2a 可看到催化剂组成对转化率有显著影响. 400 °C 时 1#、2# 催化剂对乙醇的转化率已经接近 100%, 而 3#、4# 催化剂转化率接近 100% 的温度上升到 500, 550 °C, 且 1#、2# 催化剂在温度为 250 °C 时的转化率已达到 58.3% 和 54.9%, 远远高于 3#、4# 催化剂在相同温度下的转化率 10.2% 和 8.9%. 由此可看出催化剂中 Ni 含量的增加有助于提高乙醇的转化率, Ni 是催化剂的主要活性组分.

从图 2b、2c、2d 和 2e 看到催化剂组成对氢气、一氧化碳、二氧化碳的选择性影响明显, 而对甲烷的选择性影响较小. 与 3#、4# 催化剂相比, 1#、2#

催化剂氢气选择性稍低, 其一氧化碳选择性也比较低. 450 °C 时, 尽管 3#、4# 催化剂的氢气选择性接近 100%, 但其转化率却分别只有 68.8% 和 33.0%, 远远低于 1#、2# 催化剂接近 100% 的转化率; 500 °C 时, 1#、2# 催化剂氢气选择性 (61.1% 和 66.9%) 较 3#、4# 催化剂 (75.9% 和 74.8%) 低, 但一氧化碳选择性 (6.0% 和 4.8%) 较 3#、4# 催化剂 (23.8% 和 32.2%) 低得多, 二氧化碳选择性 (85.3% 和 86.4%) 较 3#、4# 催化剂 (72.9% 和 65.9%) 高得多, 因而 Ni、Cr 配比影响选择性, 适量 Cr 的加入有助于提高氢气的选择性. 综合考虑

转化率和选择性, 我们认为 2# 催化剂性能最好, 因此温度、水醇比和空速对催化剂性能的影响实验均选用 2# 催化剂.

### 2.3 温度对反应活性和选择性的影响

我们选用综合性能最好, 即 Ni, Cr 组成为 15% 和 5% 的 2# 催化剂来考察反应温度对反应活性和选择性的影响, 结果如图 3 所示. 我们看到转化

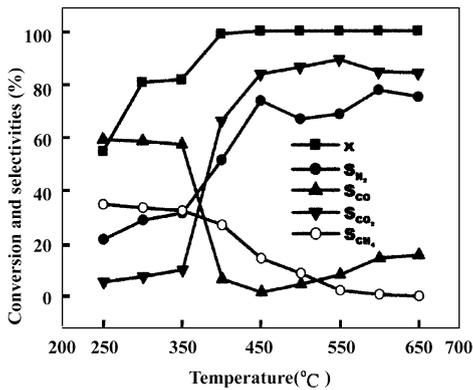


图 3 温度对转化率和选择性的影响

Fig. 3 Effects of reaction temperature on conversions and selectivities

(LHSV = 2.2 h<sup>-1</sup>, n<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/n<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> = 13)

率随着反应温度的升高而升高, 从 250 °C 的 54.9% 上升至 400 °C 的接近 100%. 从 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的选择性随反应温度的变化中可以看出温度的变化会使乙醇水蒸气重整反应路径发生变化, 从而改变了各产物的选择性.

250 °C 到 350 °C 温度段, 转化率从 54.9% 上升至 81.8%, CO、CH<sub>4</sub> 选择性略有下降, 呈现出相同的变化趋势, 分别维持在 58% 和 34% 左右, 是整个温度考查范围内的最高水平, 而 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的选择性缓慢上升, 分别从 21.8% 和 5.8% 上升至 31.6% 和 10.2%, 在整个温度考查范围内呈现出最低水平, 这表明该温度段乙醇水蒸气重整反应  $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$  还没有明显发生, 而是主要发生了乙醇裂解反应  $C_2H_5OH \rightarrow H_2 + CO + CH_4$ .

随着温度的升高, 在 350 °C 到 450 °C 温度段, 转化率继续上升, 450 °C 时接近 100%, H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的选择性急剧上升, 分别由 31.6% 和 10.2% 上升至 73.8% 和 83.8%, 而 CO 选择性则由 57.3% 迅速降至最低值 1.8%, CH<sub>4</sub> 选择性由 32.5% 大幅度降至 14.5%, 这表明在此阶段乙醇水蒸气重整反应

$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ , 一氧化碳变换反应  $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$  和甲烷重整反应  $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$  可能占了主导地位.

450 °C 到 550 °C 阶段, 转化率保持在接近 100%, CO<sub>2</sub> 选择性缓慢上升, CH<sub>4</sub> 选择性继续下降, H<sub>2</sub> 选择性由 73.8% 下降至 68.7%, CO 选择性降至最低点后开始反弹, 由 1.8% 上升至 8.3%, 可能表明水汽变换反应的逆反应  $H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$  已经开始.

550 °C 到 650 °C 阶段, 转化率继续保持 100%, CH<sub>4</sub> 选择性继续下降, 最终达到小于 1.0% 的最低水平, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 选择性的降低使得 CO 和 H<sub>2</sub> 选择性均有所提高, 可能此时水汽变换反应的逆反应  $H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$ 、甲烷重整反应  $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$  以及 CH<sub>4</sub> 的 CO<sub>2</sub> 的重整反应  $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$  对系统贡献较大, 已经占有主导地位, 热力学理论也证明高温条件有利于这些反应的发生.

### 2.4 水醇比对反应活性和选择性的影响

我们选用 2# 催化剂来考察了水醇比对催化性能的影响, 结果如图 4 所示. 从图中我们看到, 500

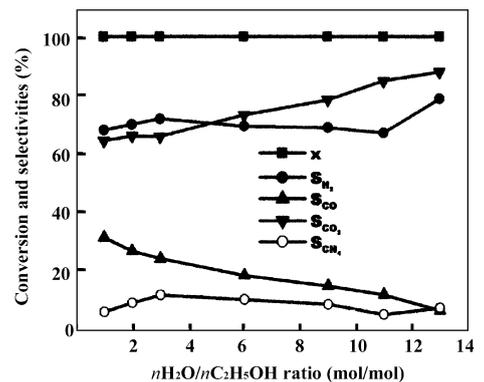


图 4 水醇比对反应活性和选择性的影响

Fig. 4 Effects of H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH ration on conversions and selectivities

(T = 500 °C, LHSV = 2.2 h<sup>-1</sup>)

°C 时乙醇已经完全转化, 在同样的反应温度和空速下, 随着水醇比的增大, CO<sub>2</sub> 的选择性由水醇比为 1.0 时 64.2% 明显上升至水醇比为 13.0 时的 87.9%, 相应地 CO 选择性由 30.7% 显著下降至 5.6%, H<sub>2</sub> 的选择性在水醇比小于 11 时基本不变, 在水醇比大于 11 后也明显由水醇比小于 11 时的 69.0% 左右上升至 78.6%, CH<sub>4</sub> 的选择性则是先上

升后下降. 从这些结果可看出提高水醇比有利于乙醇水蒸气重整反应制氢.

### 2.5 空速对反应活性和选择性的影响

从图5中我们看到, 500 °C 时乙醇转化率接近

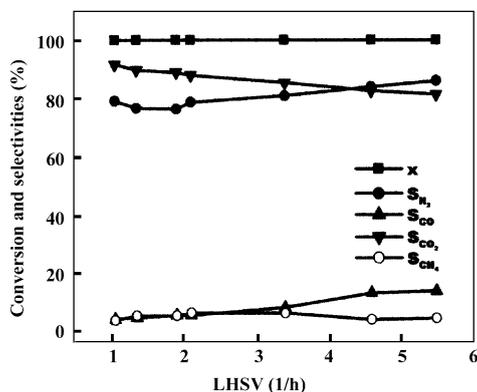


图5 液体空速对反应活性和选择性的影响

Fig.5 Effects of liquid space velocity on conversions and selectivities

( $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}/n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 13$ )

100%. 在相同的反应温度和水醇比下, 随着空速的增大, 尽管氢气的选择性由液体空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$  时的 79.1% 上升至空速为  $5.5\text{ h}^{-1}$  时的 86.0%, 但二氧化碳的选择性却由 91.7% 下降至 81.4%, 一氧化碳的选择性在 LHSV 大于  $2.1\text{ h}^{-1}$  后由 5.6% 迅速上升至 14%, 而甲烷的选择性变化不大. 这些结果表明提高空速并不利于乙醇水蒸汽重整反应制氢.

## 3 结 论

$\text{Ni-Cr/MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{Ni/Cr}$  配比对乙醇水蒸气重整反应的活性和选择性有明显影响,  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cr}$  含量分别为 15% 和 5% 的催化剂表现出良好的活性和选择性, 反应温度明显影响 SRE 反应系统中各相关反应对系统的贡献, 水醇比、液体空速对催化性能也有一定的影响.

### 参考文献:

[1] Fatsikoatas A N, Kondarides D I, Verykios X E. *Chem. Commun*[J], 2001, 851 ~ 852  
 [2] Freni S. *J. Power Sources*[J], 2001, **94**: 14 ~ 19  
 [3] Wang Wei-ping(王卫平), Lü Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2002, **16**(6): 433 ~ 437

[4] Xi Jing-yu(席靖宇), Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2001, **15**(4): 254 ~ 258  
 [5] Freni S, Maggio G, Cavallaro S. *J. Power Sources*[J], 1996, **62**: 67 ~ 73  
 [6] Vasudeva K, Mitra N, Umasankar P, *et al. Int. J. Hydrogen Energy*[J], 1996, **21**: 13 ~ 18  
 [7] Garcia E Y, Laborde M A. *Int. J. Hydrogen Energy*[J], 1991, **16**(5): 307 ~ 312  
 [8] Fishtik I, Alexander A, Datta R, *et al. Int. J. Hydrogen Energy*[J], 2000, **25**: 31 ~ 45  
 [9] Aupretre F, Descorme C, Duprez D, *et al. J. Catal.*[J], 2005, **233**(2): 464  
 [10] Wang Jian-kang(王健康), Liu Shu-fa(刘树法), Chen Fang(陈方), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2005, **19**(6): 511 ~ 516  
 [11] Yang Yu-xia(杨玉霞), Xu Xian-lun(徐贤伦), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), *et al. J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2006, **20**(2): 182 ~ 186  
 [12] Fatsikoatas A N, Kondarides D I, Verykios X E. *Catal. Today*[J], 2002, **75**(1 ~ 4): 145 ~ 155  
 [13] Zhang Z, Verykios X E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*[J], 1995, **21**(1): 71  
 [14] Sun Jie(孙杰), Qiu Xin-ping(邱新平), Wu Feng(吴峰), *et al. J. Fuel. Chem. Technol. (China)*(燃料化学学报)[J], 2004, **232**(5): 590 ~ 595  
 [15] Wang Hong(王红), Liu Peng-xiang(刘鹏翔), Liu Yuan(刘源), *et al. Chin. J. Catal. (China)*(催化学报)[J], 2006, **27**(11): 976 ~ 981  
 [16] Zhang Bao-cai(张保才), Xu Bin(许斌), Li Yong(李勇), *et al. J. Fuel. Chem. Technol. (China)*(燃料化学学报)[J], 2006, **34**(4): 456 ~ 460  
 [17] Sun Jie(孙杰), Wu Feng(吴峰), Qiu Xin-ping(邱新平), *et al. Chin. J. Catal. (China)*(催化学报)[J], 2004, **25**(7): 551 ~ 555  
 [18] Fatsikoatas A N, Verykios X E. *J. Catal.*[J], 2004, **225**(2): 439 ~ 452  
 [19] Freni S, Cavallaro S, Mondello N, *et al. Catal. Commun*[J], 2003, **4**(6): 259 ~ 268

## Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming over $\text{Al}_2\text{O}_3$ Supported Ni-Cr/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Catalyst

MAO Li-ping<sup>1,2</sup>, HU Xun<sup>1</sup>, LV Gong-xuan<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. *Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou 730050, China* )

**Abstract:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported Ni-Cr/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel catalysts with various composition were prepared by impregnation method, and the catalysts were characterized by XRD. The catalytic properties of the catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming were tested in a fixed-bed reactor. The effects of catalysts composition and reaction conditions (reaction temperature,  $n\text{H}_2\text{O}/n\text{CH}_5\text{OH}$  ratio, and liquid space velocity) on the activity and selectivities of the catalyst were investigated. It was found that the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported Ni-Cr/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel catalyst with 15% Ni and 5% Cr exhibited the best activity and selectivities for ethanol conversion. The conversion and selectivity of hydrogen reached 98.9% and 51.4% at 400 °C respectively, while those data was up to 100% and 73.8% at 450 °C. The contributions of relevant reactions in SRE system were strongly influenced by the temperature.

**Key words:** Impregnation method;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported Ni-Cr/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel catalyst; Ethanol; Steam reforming; Hydrogen production