

УДК 54.057:661.722
МРНТИ 31.15.28

СУТЕГІ ӨНДІРІСІ ҮШІН ЭТАНОЛДЫ СУ БУЫМЕН КОНВЕРСИЯЛАУДЫҢ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ: ӘДЕБИЕТКЕ ШОЛУ

НАУРЗКУЛОВА С.М.¹, МАСАЛИМОВА Б.К.¹, АРАПОВА М.В.²

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

²Г.К. Боресков атындағы катализ институты, Новосібір, Ресей

Аңдатпа: Сутегі болашақтың отыны ретінде қарастырылады, өйткені ол экологиялық таза энергия тасымалдаушысы және қарқынды дамып келе жатқан әртүрлі отын ұяшықтар технологиясында маңызды қолданысқа ие. Бүгінгі күнде сутектің 96% қазбалы отын көздерінен алынады, бірақ сутекті биожаңартылатын шикізатты, бірінші кезекте этанолды (ЭБК) булы конверсиялау сияқты жасыл химияның тиімді үрдісі арқылы өндіруге болады. Бұл технологияны кеңінен қолдануға қолданыстағы катализаторлардың кемшіліктері кедергі келтіруде: қарқынды зерттеулерге қарамастан, бүгінде биоотынды су газы мен сутегіне айналдыратын белсенді, талғамдылығы жоғары, тұрақты және экономикалық тиімді катализаторлар жоқ деуге болады. ЭБК үрдісі ауыспалы (Ni, Co, Cu) және асыл металдарға (Pd, Pt, Rh, Ru) негізделген катализаторларда кеңінен зерттелген. Асыл металды катализаторлар ЭБК үрдісінде жоғары белсенділік пен селективтілікті көрсетті, бірақ олардың экономикалық тиімділігі туралы мәселе әлі де қарастырылуда. ЭБК үрдісінде никель және кобальтқа негізделген арзан және жоғары белсенді катализаторлар салыстырмалы түрде кеңінен пайдаланылуда. Алайда күйінің түзілуі және белсенді компоненттің пісіп қалуы катализаторлардың тез залалсыздандырылуына әкеледі. Соңғы жиырма жыл ішінде ЭБК катализаторларының белсенділігі, селективтілігі және тұрақтылығын арттыру мақсатында, сонымен қатар реакция механизмін анықтау үшін көптеген зерттеулер жүргізілді. Бұл шолуда ЭБК үрдісінің ауыспалы металдарға негізделген тиімді катализаторын жасаудағы белгілі зерттеулердің нәтижелері жинақталған.

Түйінді сөздер: эбулы конверсия, каталитикалық жүйелер, реакция механизмдері, этанол

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА: ОБЗОР

Аннотация: Водород рассматривают в качестве топлива будущего, поскольку он является экологически чистым энергоносителем и играет важную роль в быстро развивающейся технологии различных топливных элементов. На сегодняшний день, 96% водорода получают из ископаемых источников, однако водород может быть получен в таком перспективном процессе зеленой химии, как паровая конверсия биовозобновляемого сырья, в первую очередь – этанола (ПКЭ). Широкое применение этой технологии сдерживают недостатки существующих катализаторов: несмотря на интенсивные исследования, на сегодняшний день не существует активных, селективных и стабильных рентабельных катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ и водород. Процесс ПКЭ детально изучен для катализаторов на основе переходных (Ni, Co, Cu) и благородных металлов (Pd, Pt, Rh, Ru). Катализаторы на основе благородных металлов показали высокую активность и селективность в процессе ПКЭ, однако их рентабельность остается под вопросом. Относительно недорогие и высокоактивные катализаторы на основе никеля и кобальта широко используются в процессе ПКЭ. Однако образование кокса и спекание активного компонента приводят к быстрой дезактивации катализаторов. За последние два десятилетия проведено множество исследований с целью повышения активности,

селективности и стабильности катализаторов ПКЭ, а также определения механизма реакции. Этот обзор суммирует известные результаты исследований по разработке эффективного катализатора процесса ПКЭ на основе переходных металлов.

Ключевые слова: паровая конверсия, каталитические системы, механизм реакции, этанол

CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION USING THE ETHANOL STEAM CONVERSION: A REVIEW

Abstract: Hydrogen is considered as a fuel of the future because it is a clean energy carrier and has important application in the fast expanding fuel cell industry. Today, 96% of hydrogen is obtained from fossil sources, however, it can be produced in such a promising process of green chemistry as steam reforming of bio-renewable raw materials, primarily ethanol (ESR). The widespread use of this technology is constrained by the disadvantages of existing catalysts: despite intensive research, today there are no active, selective and stable cost-effective catalysts for biofuels reforming into synthesis gas and hydrogen. The ESR process has been studied in detail for catalysts based on transition (Ni, Co, Cu) and noble metals (Pd, Pt, Rh, Ru). Noble metal catalysts have shown high activity and selectivity in the ESR process, but their profitability is doubtful. Relatively inexpensive and highly active catalysts based on nickel and cobalt are widely used in the SCE process, however, coke formation and sintering of the active component lead to their rapid deactivation. Over the past two decades, many studies have been conducted to increase the activity, selectivity and stability of ESR Ni- and Co-containing catalysts, as well as determine the reaction mechanism. This review summarizes the results of studies on the development of an effective catalyst for a transition metal-based ESR process.

Key words: steam reforming, catalytic systems, reaction mechanism, ethanol

Кіріспе

Бүгінгі таңда сутегі әртүрлі энергия мен жылу генераторлары үшін ең экологиялық таза отын болып табылады (отын ұяшықтары, ішкі жану қозғалтқыштары, жылжымалы электр станциялары) [1]. Құрамында көп энергия болуына қарамастан сутегі қолданыста ешқандай зиянды заттар бөлмейді. Сутегі табиғатта бос күйінде кездеспейді, сондықтан оны көмірсутектерден, судан немесе сутек құрамды қосылыстардан өндіру қажет. Қазіргі уақытта сутегі өндірісі төрт негізгі әдіске негізделген: суды электролиздеу, көмірді газдандыру, ауыр жанармайларды жартылай тотықтыру және табиғи газдар мен биоотындарды булы конверсиялау. Қазақстанда сутегі, суды электролиздеу және метанды булы конверсиялау әдістері арқылы өндірілуде. Алайда сутегін суды электролиздеу әдісі арқылы өндіру, электр энергиясын өте көп мөлшерде тұтынуына байланысты өте қымбатқа түседі. Ал табиғи газдарды булы конверсиялау әдісі арқылы сутегін

өндіруде, қосымша зиянды көмірқышқыл газы түзіледі. Сондықтан сутегі өндірісі үшін табиғи отындарды тұрақты шикізат ретінде пайдалану ғалымдардың алаңдаушылығын туғызуда. Осы мәселеге байланысты, соңғы жылдары сутегін жаңартылатын отын көздерінен өндіру зерттеушілердің үлкен қызығушылығын тудырды. Биомаса – шикізат ретінде көптеген ғылыми зерттеулердің тақырыбы ғана емес, сонымен қатар кейбір елдерде дәстүрлі қазба энергия көздерін алмастыруда. Биомасадан сутегін тікелей газдандыру үрдісі немесе «биомаса → сұйық биотын → сутегі» сатылы түрлендіру арқылы өндіруге болады [2]. Екінші әдіс біріншісіне қарағанда, тиімдірек және шикізатты сақтау мен тасымалдау құнын төмендетуге мүмкіндік береді. Жаңартылатын отындардың ішінде биоэтанол табиғатының тұрақтылығы және улылығы төмен қасиеттерімен сутегіні өндірісі үшін шикізат ретінде назар аудартты.

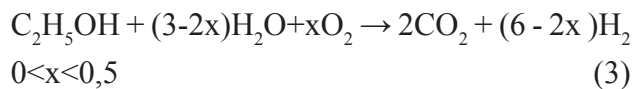
Биоэтанолды өндіру үшін әртүрлі шикізат түрлері қолданылады, оларды 3 негізгі топқа жіктеледі: крахмал және қант бар шикізат, лигноцеллюлозды шикізат және балдырлар. Крахмал және қант құрамды шикізаттардан биоэтанол алу өндірісін баламалы отын өндірісінің дамуындағы алғашқы қадам деп санауға болады. Қазақстан ірі ауылшаруашылық аймақ ретінде, сутегі өндірісін негізгі биомасалық шикізат көзімен қамтамасыз ете алатын, ауаны ластаушы зиянды газдарсыз сутегі өндірісін дамытуда потенциалы жоғары мемлекет.

Сутегі өндірісінде, асыл металды және ауыспалы металды катализаторлар (Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pt, Pd) сутегі өнімінің шығым мөлшері жоғары болғандықтан, белсенді катализаторлар ретінде қолданылуда [3]. Сутегінің өнеркәсіптік өндірісінде асыл металды катализаторлар құнының жоғарылығына байланысты қолдануға тиімсіз. Ауыспалы металды катализатор арзан, жоғары өнімді және қолжетімді болғандықтан, этанолдың булы конверсиялау үрдісінде жоғары деңгейде зерттелуде. Оларды өнеркәсіпте пайдалануға кедергі келтіретін негізгі мәселе катализаторлардың күйеленіп және соның салдарынан олардың тез жарамсыздануы болып табылады. Аталған еңбекте асыл және ауыспалы металдарға негізделген катализаторлар, соның ішінде сутегі өндірісінде кең қолданыстағы ауыспалы металдар негізіндегі катализаторлардың каталитикалық қасиеттері, күйенің пайда болу және реакция механизмдері туралы зерттеушілердің соңғы 10 жылдағы жұмыстарына шолу қарастырылды. Зерделенген нәтижелер бойынша, белсенді металдың бөлшектерінің өлшемі, тотығу дәрежесі, тасымалдаушының қышқылдық- негіздік және тотықсыздану қасиеттері, сонымен қатар промоторды дұрыс таңдау күйенің және жанама өнімдердің пайда болуын азайтудың маңызды факторлары екендігі анықталды.

Этанолдан сутекті алу үрдістері

Сутекті этанолдан өндірудің үш негізгі үрдісі белгілі: булы тотығу (1), жартылай то-

тығу (2) және жартылай булы тотығу немесе автотермиялық тотығу (3) [4]:



Этанолдың булы конверсиясы сутегінің жоғары шығымын қамтамасыз етеді, осыған байланысты бүгінде өнеркәсіпте өндірілетін сутегінің 90%-дан астамы табиғи газдарды булы конверсия үрдісі негізінде өндіріледі. Бірақ бұл реакция эндотермиялық болып табылады, сондықтан катализ үрдісінде жоғары жұмыс температурасын қажет етеді.

Жартылай тотығу – экзотермиялық процесс. Реакция салыстырмалы төмен температурада этанолдың жану реакциясы нәтижесінде басталады және стационарлық күйге жеткенде, қосымша жылу беруді қажет етпейді [5]. Процестің тиімділігі сонымен қатар атмосфералық оттегіні тотықтырғыш ретінде қолдану арқылы қамтамасыз етіледі. Қолданыстағы әдістермен салыстырғанда, бұл әдістің басты кемшілігі – сутегінің шығымы салыстырмалы түрде төмен [6]. Сондай-ақ катализатор қабатында ыстық аймақтардың пайда болуы катализатордың пісіп қалуы, соның салдарынан жарамсыздығына әкелуі мүмкін.

Этанолды жартылай булы тотығу реакциясы булы және жартылай тотығу реакцияларын біріктіреді. Бұл олардың салыстырмалы жылдамдықтарын термиялық бейтарап жұмыс жағдайларына қол жеткізу үшін реттеуге мүмкіндік береді (яғни, автотермиялық риформинг). Бұл бастапқы шикізаттағы су және оттегінің құрамына байланысты сыртқы жылу көзіне деген қажеттілікті жояды.

Жоғарыда аталған процестердің тиімділігін арттыратын технологиялар бар, мысалы, CO_2 газын немесе сутекті реакция қоспасынан немесе реактордың шығысында тікелей алу. Мұндай жағдайларда сутегі шығымы 99% жетуі мүмкін [7]. Алайда бұл қадам белсенділігі мен тұрақтылығы процесті тиімді жүргізудің негізгі параметрлері болып табы-

латын катализатордың жұмысын оңтайландырғаннан кейін ғана тиімді.

Этанолдың су буымен конверсиялау реакциясының механизмдері

Этанолдың булы конверсиясының негізгі реакциялық жолына үш реакция кіреді: этанолдың дегидрленуі (4), ацетальдегидтің булы конверсиясы (5) және су газын ауыстыру реакциясы (WGS) (6) [8-10, 42, 43].

Негізгі реакция жолдары:



Төмен температурада этанолдың дегидратациялау (4) реакциясы жүреді, реакция нәтижесінде ацетальдегид пен сутегі түзіледі. Реакция температурасының жоғарылауы этанолдың конверсиясының жоғарылауына ғана емес, сонымен қатар сутегі мен СОх-тің де талғамдылығының жоғарылауына әкеледі, себебі ацетальдегидінің булы конверсиясы және су газының ауысу реакциялары жүйелі түрде жоғары температурада өтеді.

Жанама реакциялар:



Күйенің түзілу реакциялары:



Этанолды булы конверсиялау реакциясында негізгі реакциялармен бірге жанама реакциялар қатар жүреді, мысалы, этанолдың дегидратациялануы (7), ацетальдегидтің ыдырауы (8), ацетонның түзілуі (9), альдолдардың конденсациясы және күйенің түзілуі. Көп жағдайда ацетальдегидтің ыдырауы тоқтатылады, өйткені ол белсенді емес метанды бөледі және сутегі селективтілігін

төмендетеді. Ацетальдегидтен адсорбцияланған ацетат бөлшектерінің түзілуіне ықпал ету, негізінен ацетальдегид буларының конверсиясын жоғарылатуға және ацетальдегидтің CH_4 -ке дейін ыдырауына кедергі келтіретіні анық [11]. СО (11) немесе СО (12)-нің H_2 қатысында метандану реакциялары, бұл сутегіні шығындайтын қажетсіз реакциялар, бірақ бұған дейінгі мәлімдемелерде реакцияның тек Со негізді катализаторларда ғана аз көлемде жүретіндігі айтылған [11]. Этанолды булы конверсиялау үрдісінде этиленнің ыдырауы (13), метанның ыдырауы (14) және СО диспропорциясы (Будуар реакциясы(15)) сияқты күйенің түзілуінің бірнеше реакциялары жүреді. Этилен мен метанның түзілуін басу және су газын ауыстыру реакциясын промоторлеу күйенің түзілуін болдырмайды [10,42,43]. Бу/этанолдың молярлық қатынасы күйенің түзілуін болдырмаудың маңызды құралы ретінде мәлім: күйенің түзілуін, әдетте, бу/этанолдың молярлық қатынасын көбейту арқылы басады [10]. Алайда артық будың пайда болуына жол бермеу керек, себебі бұл энергия тиімділігін төмендетеді және жылу шығындарын арттырады.

Этанолдың булы конверсиясының катализаторлары

Төмен температурада тиімді жұмыс жасайтын және қажетсіз жанама өнімдердің пайда болуына жол бермейтін катализаторды дайындау осы саладағы зерттеулердің ең маңызды талабы болып табылады.

Сутегін өндіруде этанолдың булы конверсиясында жекелеген белсенді металдар, бірнеше белсенді металдардың комбинациясы, сондай-ақ жеке және аралас оксидті тасымалдағыштары бар каталитикалық жүйелер сыналды.

Осы бөлімде этанолдың булы конверсия үрдісінде сан түрлі каталитикалық жүйелердің (жеке немесе аралас металдар және бір немесе аралас тотықты тасымалдағыштар) белсенділігі қарастырылады.

Конверсия, H_2 шығымы, H_2 селективтілігі төменде көрсетілген (мол.%) теңдеулер (17-20) бойынша есептеледі.

$$X_{C_2H_6O} = \frac{C_{C_2H_6O}}{C_{C_2H_6O}^0 - C_{C_2H_6O}} \quad (17)$$

$$Y_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{6 \cdot C_{C_2H_6O}^0} \quad (18)$$

$$S_i = \frac{v_i C_i}{C_{C_2H_6O}^0 - C_{C_2H_6O}} \quad (19)$$

Асыл металды катализаторлар

Асыл металдардың ішінде этанолдың булы конверсия реакциясында, 300-750°C температурада және катализатор құрамында 0,5-5% металл болған жағдайда, ең белсенді: Rh [15, 16], Pt [17,18], Pd [19,20] және Ru [21,22] болып табылады. Зерттеулер көрсеткендей, бұл металдар өздерінің электронды құрылымына байланысты С – С байланыстарының ұзу реакциясында өте белсенді болады. Бұл 400°C температурада тасымалдаушыға тәуелсіз этанолдың толық конверсиялануын қамтамасыз етеді. Мұндай катализаторлар сутегі және су газының жоғары шығымымен, сондай-ақ көміртек шөгінділерінің түзілуінің төмендігімен сипатталады [23]. Асыл металды катализаторлардың тиімділігіне қарамастан, асыл металдардың қымбат болуы, оларды өнеркәсіптік көлемде қолдануға мүмкіндік бермейді. Барлық белсенді асыл металдардың ішінде, оттегі құрамды көмірсутектерді булы конверсиялау реакциясында, рутений ең қолжетімді болып саналады, бірақ ол негізгі белсенді фаза ретінде емес, промотер ретінде жиі қолданылады. Бірнеше зерттеулерде, бірдей жағдайларда синтезделген асыл металды катализаторлар ішінде, тасымалдағыштарға отырғызылған рутенийдің дисперстілігі салыстырмалы түрде едәуір төмен болатындығы мәлімделген. Бұл реакция кезінде катализатордың көмірленуінің салдарынан жылдам жарамсыздануына, әрі қарай металл бөлшектерінің іріленіп, нәтижесінде пісіп қалуына байланысты белсенділігінің айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Соған қарамастан, катализатордың беткі қабаттында ұсақ дисперсті рутений бөлшектерін тұрақтандыруда, мұндай қоспа, ауыспалы ме-

талдардың каталитикалық белсенділігін айтарлықтай жақсартады [24]

Ауыспалы металды катализаторлар *Ni- негізді катализаторлар*

Ni – катализаторлар ЭБК үрдісінде кеңінен зерттелген. Бұл катализаторлар салыстырмалы түрде арзан және Со-негізіндегі катализаторларға қарағанда С-С байланыстарын үзуде белсенділігі жоғары [25, 26]. тасымалдағыштарға енгізілген Ni бөлшектерінің өлшемі белсенділікті, селективтілікті және көмірді тұндыруды басқарудың маңызды факторы болғандықтан, жоғары дисперсияланған Ni бөлшекті катализаторларды алу үшін әртүрлі синтездеу әдістері (бірге тұндыру, сіңдіру, гидротермалдық әдіс, сольвотермалдық әдіс, ксерогель әдісі, золь-гель цитратты және күрделі эфир полимерінің прекурсорлары (Пекини) әдісі), тасымалдағыштары және промотерлері белсенді зерттелуде. Ni – катализаторларға қышқылды, негізді және аралас қышқылды-негізді оксидті тасымалдағыштар қолданылады. Қышқылды тасымалдағыштар Al_2O_3 [25-31], B_2O_4 (B=Al,Fe,Mn) [32-34], SiO_2 [35-37], этанолдың конверсиясын жоғарылатады, бірақ этанол дегидрленіп күйе прекурсоры этиленді түзіп, сутегінің шығымын төмендетеді. Негізді тасымалдағыштар MgO [38,39], SeO_2 , ZrO_2 [35, 42-47], La_2O_3 [48], металл-тасымалдағыш арасындағы өзара байланысын күшейтіп, катализатордың тұрақтылығын күйе прекурсорларын басу арқылы қамтамасыз етеді. Аралас оксидті тасымалдағыштар аттапульгит [39], монтмориллонит [40], гидротальцит [41], Ni-құрамды перовскитті оксидтер [49, 50], Ni-құрамды композиттер [51-56] катализатордың тұрақтылығын және сутегі шығымы мен селективтілігін жоғарылату үшін қолданылады. ЭБК-да белсенді металдарға тасымалдағышты дұрыс таңдаудың маңыздылығы жоғары, себебі металл мен тасымалдағыш арасындағы берік байланыс күйенің түзілуін төмендетеді. 1-кестеде 350-700°C температурада, әртүрлі синтездеу әдістерімен алынған Ni – негізді катализа-

торлардың этанолдың булы конверсиясының нәтижелері келтірілген.

Al_2O_3 тасымалдағышы Ni негізіндегі катализаторларда бағасының арзан, беттік ауданы жоғары және термиялық тұрақтылығына байланысты кеңінен қолданылады. [25, 27-29]. Алайда Al_2O_3 тасымалдағышы қышқылдығы жоғары, сондықтан күйенің түзілуіне ықпал етеді. [25, 29]. Al_2O_3 тасымалдағышын негіздік оксидтермен (MgO , CaO , La_2O_3 , ZrO_2) модификациялау, қышқылдық қасиеттерін тиімді бейтараптандырып күйенің түзілуіне жол бермейді [27, 29-31]. Бірақ модификатордың артық мөлшерін қосу, оның беттік ауданын және белсенділігін төмендетеді [30].

[32] жұмыста авторлар этанолдың булы конверсиясына Ni / B_2O_4 ($\text{B} = \text{Al}$, Fe , Mn) шпинель құрылымды оксидті катализаторлардың құрамындағы ауыспалы металдардың каталитикалық белсенділікке әсерін зерттеді. Барлық шпинель құрылымды оксидті катализаторлар алдын ала тотықтырып, өңдеусіз этанолдың булы айналымына ықпал ететінін және реакция кезінде никельдің бөлшектері біртіндеп азаятындығын анықтады. Ni / Al_2O_4 катализаторы этанолдың тұрақты конверсиясын және H_2 жоғары селективтілігін, ал Ni / Fe_2O_4 және Ni / Mn_2O_4 катализаторларының белсенділігі күйенің түзілуіне байланысты төмендегені анықталды. [33] Ni / MgAl_2O_4 шпинель құрамындағы Ni-дің массалық үлесін (мас.%) 1,5-нан 10-ға дейін жоғарылатқанда этанолдың конверсиясын, сондай-ақ сутегі шығымын жақсартты, ал күйе тұнбасы мен жанама өнімдердің шығымы төмендеді. 10 мас.% Ni / MgAl_2O_4 625°C температурада этанол конверсиясының жоғары (100%) және сутек шығымының (53%) орташа мәнін көрсетті. Ал [34] мақала авторлары $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1$) катализаторларының прекурсорлар сериясын цитрат әдісімен синтезdedі. Шпинель құрылымына Cu-ды енгізу Ni бөлшектерінің төмен тотығу температурасында тасымалдағыш бетінде дисперстілігін жоғарылатты. Авторлар $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ биметалды шпинель H_2 және жоғары (~ 70%), ал CO-ға төмен (15%) селективтілік көрсеткенін және CH_4 -ның мүлде түзілмегенін мәлімдеді.

SiO_2 қышқылды оксидтерде Ni катализатордың тасымалдағышы ретінде қолданылды. [35] әдебиет авторларымен Ni / SiO_2 катализаторын, ылғалды сіңдіру әдісі бойынша әртүрлі масалық қатынаста Zr / Ce модифицирлеуші қоспаларымен Ni / $\text{CexZr}_{1-x}\text{O}_2$ / SiO_2 катализаторлар сериясын, сонымен қатар, салыстыру үлгісі ретінде Ni / SiO_2 , Ni / CeO_2 және Ni / ZrO_2 катализаторлары дайындалған. Ni / SiO_2 катализаторы Ni / CeO_2 және Ni / ZrO_2 -ге қарағанда сутегіге жоғары селективтілікті көрсетті, бірақ катализатордың бетінде күйе түзіліп, белсенділігінің төмендеу салдарынан этанол толық конверсияланбаған. Ni / SiO_2 катализаторларына Ce немесе Zr модифицирлеуші қоспаларды енгізгенде, этанолдың конверсиялау көрсеткіші жақсарған (100%). Ал Ce және Zr-ді Ni / SiO_2 -ге бірге енгізгенде, Ni тасымалдағышпен күшті әрекеттесіп, Ni бөлшектерінің тасымалдағыш бетіндегі дисперстілігі жоғарылаған. Каталитикалық сынақ нәтижесі бойынша 600°C температурада этанолдың толық конверсиясын және 84%-дан жоғары сутегінің селективтілігіне қол жеткізген. SiO_2 талшығына отырғызылған Ni катализаторы тек сутекті алуда ғана емес, сонымен қатар көміртекті нанотүтікшелердің түзілуіне де белсенді әсер етті (CNTs) [36,37]; сондықтан оны CNT- SiO_2 талшықты композиті және сутегін өндіруде қатар пайдалануға болады. Сондай-ақ Ni / CNT- SiO_2 талшықты катализаторы ЭБК үрдісінде 300°C температураның өзінде - ақ белсенділік [37] көрсетті.

MgO тасымалдағышы қатысында катализаторда күйе мөлшерінің төмендейтіндігі анықталды. Ni / MgO катализаторы [38] 500°C температурада этанолдың шамамен 85% конверсиясын және сутегіге 67% селективтілігін көрсетті. [39] мақалада Чен және бірлескен авторлар Mg – модифицирленген мезокеуекті Ni / Attapulgate (Ni / $x\text{Mg-ATP}$, $x = 0.5, 10$ және 20 мас.%) катализатор сериясын бірге түндыру әдісімен синтездеп, ЭБК үрдісінде каталитикалық белсенділігін және күйеленуге тұрақтылықтарын зерттеді. Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, Mg-промотрі металдың дисперстілігін жақсартып, катализатор бетіндегі қышқыл мөлшерін төмендеткен.

Сәйкесінше күйенің түзілуін басып, никель бөлшектерінің пісіп қалмауына ықпал еткен. Сондай-ақ Ni/10Mg-АТР құрамды катализатордың 700°C температурада конверсияның ең жоғары көрсеткішін (100%) және H₂ селективтілігін (96,7%) көрсеткенін мәлімдеді.

[40, 41] мақала авторлары ММТ және гидроталцит сияқты табиғи немесе синтетикалық қабатты саз минералдары, беттік аудандарының, қышқылдық-негіздік қасиеттерінің және ион алмасу қабілеттерінің жоғары болуына байланысты ұсақ дисперсті Ni бөлшектерін тұндыру үшін қолайлы тасымалдағыштар ретінде қарастырады. 12 мас.% Ni/20 мас.% ММТ–TiO₂ нанокөмірлік катализаторы золь-гельді сіңдіру әдісімен дайындалып, каталикалық сипаттамалары мұқият зерттелген. Модифицирленген Ni/MMT-TiO₂ нанокөмірлік катализаторында Ni-ММТ беттік фазасының түзілуі Ni -дің дисперстілігін және тотықсыздану қасиеттерін жақсартқан. 12 мас. %Ni/20 мас.%ММТ–TiO₂ нанокөмірлік катализаторында этанолдың конверсиясы мен H₂ шығымы сәйкесінше 89% және 55% жеткенін және 20 сағ.уақыт көлемінде тиімді тұрақтылық көрсеткенін баяндады [40]. Ni-Mg-Al гидроталцит прекурсорынан, жоғары дисперсті Ni ұсақ бөлшектері бар Ni/Mg-Al-O катализаторын синтездеуге болады. Се промотры енгізілген Ni катализаторлары 544°C температурада жоғары белсенділік пен төзімділікті көрсетті [41].

Ni катализаторына CeO₂ негізіндегі тасымалдағыштарын қолдану ЭБК үрдісін оңтайландырудың бірден бір әдісі болып табылады. Себебі CeO₂ тасымалдағышында оттегінің жинақталу қабілеті және беткі қабатында оттегінің қозғалғыштығы жоғары болуына байланысты күйенің түзілуіне жол бермейді [42-47]. [42] жұмыста Ce/Co(Ni) молярлық қатынасы 0-ден 1-ге дейінгі Ce(NO₃)₃ × 6H₂O прекурсорынан алынған әртүрлі мөлшердегі церий оксиді бар Co-xCe/CeO₂ және Ni-xCe/CeO₂ катализаторларының сериясы сіңдіру әдісімен дайындалды. Сыналған катализаторлардың ішінде Co-0.1Ce/CeO₂ және Ni-0.1Ce/CeO₂ үлгілері металл кристаллиттерінің ең

кіші өлшемін, металл-тасымалдағыштың өзара ең берік байланысын және ең жақсы каталикалық сипаттамалары мен күйеге жоғары тұрақтылығын байқатты. Зерттеушілер Co(Ni) – тасымалдағыш арасындағы байланыс Ce мөлшерінің Co(Ni)/Ce=0.1-ден жоғарылауымен төмендейтіндігін байқады. Ni-0.1 Ce/CeO₂ катализаторы 500°C температурада 100% этанолдың конверсиясын және H₂-71% селективтілігін көрсетті. CeO₂ тасымалдағышын MgO немесе CaO негізгі оксидтерімен допирлеу күйенің тұнуын басу үшін тиімді екендігі [43] мақалада баяндалған. Сондай-ақ CeO₂-ді Zr, La немесе Sm-мен допирлеу тасымалдағышта оттегінің жинақтау қабілетін жақсартады, демек белсенділігі мен беріктігін арттырады [43-47].Ni/CeO₂ катализаторларына ~2 мас.% La₂O₃ промотрын енгізгенде, көміртектің тұну жылдамдығы төмендеп, белсенді фазаның дисперстілігі және металл мен тасымалдағыштың өзара әрекеттесуі күшейген. Ni-0.1La/CeO₂ үлгісіне 21 сағ. уақыт көлемінде этанолдың толық конверсиясы үшін 460°C температура жеткілікті болды. Катализатор осы уақыт көлемінде H₂ (88%) және CO₂ (68%) жоғары селективтілік көрсетті [44]. CeO₂-ге 8 мас.%Ni/5мас.%La енгізу 550°C температурада тіпті 60 сағ. реакциядан кейін де этанолдың жоғары конверсиясын (> 90%) және сутектің тазалығын (> 70%) көрсеткенін [45] әдебиет авторлары жариялады. Жаңа наносым құрылымды Ni/Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-δ} катализаторы 550°C температурада 192 сағаттық реакциядан кейін де белсенділігін жоғалтпай, жоғары сутектік шығымды (> 60%) көрсетті [46]. [47] әдебиет авторларымен синтезделген 0,5 мас.% В допирленген 10 мас.%Ni / Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ катализатор этанолдың өте жоғары конверсиясын (100%) және H₂ шығымы (92%) 550°C температурада 50 сағат бойы сақталатындығын көрсетті, себебі В-мен допирленген катализатор CeVO₃ түзілуіне байланысты оттегінің жоғары сыйымдылық қабілетіне ие.

Ni /La₂O₃ катализаторында Ni құрамын 10%-дан 45%-ға дейін жоғарылатқанда, 350°C температурада сутектің селективтілігі

55%-дан 70%-ға және этанолдың конверсиясы 38%-дан 100%-ға дейін өсті [48].

Құрамында La, Pr сирек жер металдары бар перовскит құрылымды оксидті катализаторлар ЭБК реакциясында жоғары белсенділік пен тұрақтылықты көрсетті [49,50]. Ереже бойынша, ABO_3 құрылымындағы А және В белсенді орталықтарының катиондарын ішінара алмастыру арқылы перовскит оксидінің тотығу -тотықсыздану қасиеттерін басқаруға мүмкіндік береді. Ішінара алмастырылған La, Pr -Ni негізіндегі перовскит оксидтері жоғары дисперсияланған Ni металл бөлшектерін түзе алады және белсенді металл аймағының пісіп қалуына жол бермейді. ЭБК реакциясы күйенің аз түзілуімен жүреді [25, 45, 49,50]. $\text{LaNi}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ құрамды катализатор 700°C температурада 100 сағаттық реакциядан кейін де сутектің жоғары шығымын (83%) көрсетті [49]. [50] мақала авторлары $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ перовскит құрылымды массивті катализаторлары 700 ° C температурада этанол конверсиясының жоғары мәнін (100%) және сутек шығымы бойынша $\text{PrFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ -90%, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ -75%, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ -60% нәтижелерін көрсеткенін мәлімдеді. Сынақ нәтижелері көрсеткендей, құрамында празеодим сирек жер металы бар катализатор белсенді, себебі сирек жер металдары катализатордың құрылымын тұрақтандырып, оттегінің қозғалғыштық және реакцияласу қасиеттерін жоғарылатады. Ал катализатордың құрамында Ru болуы реакцияның басталу температурасының төмендеуіне ықпал етеді.

[51] мақала авторлары LaNiOx композиттік оксидтері 400°C төмен температурада каталитикалық белсенділік көрсеткенін мәлімдеді. Катализ нәтижесі бойынша 1Ni–1La (H) құрамды композит үлгісі 350°C температурада этанолдың жоғары конверсиясын (99%) және сутектің тазалығын (> 70%) көрсеткенін мәлімдеді. Осы мақала авторларымен ультрадыбыстық сәулеленумен никель-лантанды оксидті композитті нанотүтікшелері жасалды. U-LaNiOx нанотүтікшелері ЭБК үрдісінде сыналып, 325°C темпе-

ратурада конверсия шамамен 100% көрсетті. [52-54] авторлары перовскиттерге (Ln ферриттері-никелаттары, манганиттері-хромиттері және т.б.), флюориттерге (Ni + Pt, Ni + Ru қоздырған переазирконий оксидтері) және олардың наноккомпозиттеріне негізделген катализаторлар, металл және тасымалдаушының өзара күшті әрекеттесуіне байланысты дисперсті металл бөлшектердің пісіп қалуына тұрақты және өте тиімді катализаторлар екенін көрсетті. Ni атомдарының ансамбльдерін Pt/Ru -мен араластыру, тасымалдағыштарда оттегінің жоғары қозғалғыштық және реакцияласу қабілеттерін жоғарылатып, катализаторда күйенің түзілуін болдырмайды. [55] әдебиет авторлары көміртек оксидті композитті тасымалдағышқа отырғызылған никель және кобальт катализаторларын золь-гель әдісімен дайындады. 16Ni63C21A құрамды никельді катализатор жоғары белсенділік танытып, 400°C температураның өзінде-ақ конверсияның 100% көрсетті. Бірақ сутегінің жоғары шығымын алу үшін шамамен 600°C жоғары температура қажет болды. [29] Биоотындарды (этанол, глицерин, анизол, скипидар майы) су газына және сутегіне айналдыруға арналған Mg-мен допирленген алюминий тасымалдағышына отырғызылған, Ni + Ru нанобөлшектерінің қоспасымен промотрленген, арзан $\text{LaNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ перовскит және MnCr_2O_4 шпинель құрылымды оксидті наноккомпозитті белсенді компоненттері бар құрылымдық катализаторлар синтезделді. Тасымалдағыштың қышқылдық қасиеттерін басу, енгізілген күрделі оксидтердің жоғары тотығу -тотықсыздану қабілеті және металл мен тасымалдағыштың өзара күшті әрекеттесуі биоотындарды риформингілеуде катализатордың көмірленуге тұрақтылығына жауап беретін негізгі факторлар екендігі көрсетілді. Микроұяшықты жылуөткізгіш CrAlO керметті пластинаға отырғызылған, 2 мас.% Ni + 2 мас.% Ru) / MnCr_2O_4 / 10 мас.% MgO – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ белсенді компонент глицерин, анизол және скипидар сияқты реактивті отындарды автотермиялық тотықтыруда жоғары белсенділік пен көмірленуге тұрақтылықты байқатты.

1 кесте – ЭБК үрдісінің Ni-құрамды катализаторлары

Белсенді металл/тасымалдағыш	Каталитикалық сипаттамалары			Катализаторды дайындау әдісі	Әдебиет
	Конверсия (%)	H ₂ шығымы (%)	Температура (К)		
Ni- негізді катализаторлар					
10Ni/MgAl ₂ O ₄	100	53	625	Сіндіру	[33]
Ni _{0,9} Cu _{0,1} Al ₂ O ₄	100	70	600	Цитратты	[34]
Ni _{0,99} Cu _{0,01} Al ₂ O ₄	100	69	600	Цитратты	[34]
Ni _{0,95} Cu _{0,05} Al ₂ O ₄	100	68	600	Цитратты	[34]
Cu _{0,1} Ni _{0,9} /Al ₂ O ₄	100	33	600	Цитратты	[34]
Ni/Al ₂ O ₃	100	68	600	Цитратты	[34]
Ni/CeZrS-1/3	100	84,6	600	Ылғалды сіндіру	[35]
Ni/CeZrS-1	100	85,6	600	Ылғалды сіндіру	[35]
Ni/CeZrS-3	100	85,8	600	Ылғалды сіндіру	[35]
10Ni/SiO ₂ мезокеуек	100	38	500	сіндіру	[37]
10Ni/SiO ₂ талшық	100	47	500	сіндіру	[37]
10NiCNTs-/SiO ₂ талшық	100	50	500	сіндіру	[37]
5Ni/SiO ₂ талшық	81	21	500	сіндіру	[37]
5NiCNTs-/SiO ₂ талшық	100	30	500	сіндіру	[37]
Ni/MgO	85	67	500	тұндыру	[38]
Ni/10Mg-ATP	100	96,7	700	бірге тұндыру	[39]
12Ni/20MMT–TiO ₂	89	55	500	золь-гель	[40]
Ni-0.1Ce/CeO ₂	100	71	500	сіндіру	[42]
Ni-0.1La/CeO ₂	100	88	460	сіндіру	[44]
8Ni-5La/CeO ₂	90	70	560	сіндіру	[45]
1Ni/Ce _{0,9} Sm _{0,1} O ₂	100	60	550	ылғалды сіндіру	[46]
10Ni /Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	100	92	450	бірге тұндыру	[47]
LaNi _{0,85} Zn _{0,15} O _{3-δ}	100	83	700	тұндыру-тотықтыру	[49]
PrFe _{0,6} Ni _{0,3} Ru _{0,1} O ₃	100	90	700	Пекини	[50]
Pr _{0,7} Ni _{0,3} O ₃	100	75	700	Пекини	[50]
LaFe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃	100	60	700	Пекини	[50]
1Ni–1La (H) наноккомпозит	99	70	350	бірге тұндыру-тотықтыру	[51]
PrFe _{0,7} Ni _{0,3} O ₃	100	55	750	Пекини	[68]
5Ni/PrFeO ₃ (900)	100	65	600	сіндіру	[68]
5Ni/PrFeO ₃ (700)	100	55	700	сіндіру	[68]
16Ni63C21	100	50	400	золь-гель	[55]
Ni-Ca/SBA-15	100	88	700	золь-гель	[67]

Со- негізді катализаторлар

ЭБК үрдісінде Со – катализаторлары да арзан, белсенді және метанның түзілуі төмен болғандықтан, белсенді зерттелуде. Алайда Со-катализаторлары булы конверсиялау үрдісінде тез күйеленіп, жарамсыздануы өнеркәсіптік қолдануға кедергі келтіруде [56, 57]. Қазіргі уақытта кобальтты катализаторды күйеленуге тұрақтылығын арттыру мәселесі, көптеген зерттеулердің негізгі бағыты болып табылады. Монометалдық кобальтты катализаторлардың әдетте беттік ауданы төмен және жоғары температуралық реакцияда металдық бөлшектер пісіп қалады. Тасымалдағыш, промотр және реакция жағдайлары тасымалдағыштарға отырғызылған Со катализаторларының тотығу күйіне әсер етеді және этанолдың булы риформингі үрдісінде оның белсенділігі мен күйеге төзімділігінде маңызды рөл атқарады [56, 57]. Со – негізді катализаторлардың этанолдың булы конверсия реакциясындағы каталитикалық сипаттамалары 2-кестеде берілген.

[56] Al_2O_3 тасымалдағышын CaO кальций оксидімен допирлегенде, негіздік қасиеті жоғарылап, қышқылдылығы төмендеген. Катализатордың этиленге селективтілігі күрт төмендеп, каталитикалық тұрақтылығы жоғарылаған. [57] мақала авторлары $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторын Na , Mg , Zr , La , Ce және периодтық кестедегі 19-дан 30-ға дейінгі барлығы 16 химиялық элементтермен ылғалды сіңдіру әдісі бойынша модифицирлеп, әртүрлі қоспалардың кобальттың каталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеген. Зерттеу нәтижелері қоспалардың катализатордың физико-химиялық қасиеттеріне, кобальттың тотығу күйіне және күйеге тұрақтылығына әсер ететіндігін көрсетті. CoV_2O_6 , MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , NiAl_2O_4 және ZnAl_2O_4 , Co_7Fe_3 құймалары катализаторларды күйдіру / тотықтыру кезінде түзілді. Катализатордың каталитикалық белсенділігі Na , K , Cu , Ni , Ce элементтері қатысында артып, ал Mg , Ca , Sc , Ti , V , Cr , Mn қоспалары қатысында төмендеген. Сондай-ақ Na , K , Ca , Fe , Zn , La қоспалары күйенің түзілуін басып оң әсер етсе, Cu , Zr элементтері қатысында, керісінше күйенің тұнуы

жоғарылаған. Қоспалар күйенің морфологиясына немесе түзілген көміртекті нанотүтікшелердің диаметріне де әсер еткенін анықтады. Каталитикалық сынақ нәтижесі бойынша конверсиялау мәні 78 мен 100% және сутегі шығымы 28-90% аралық мәндерін көрсеткен. Ең төменгі конверсия (78%) және сутек шығымының (28%) мәнін $\text{Sc-Co}/\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы көрсетті. Ал сутектің ең жоғары шығымын (~90) Na , K , Ni қоспалары қосылған $\text{Co}/\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторлары көрсетті. [58, 59] әдебиет авторлары Fe промотрінің $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторына әсерін зерттеп, модифицирлеуші қоспаның аз мөлшері катализатордың белсенділігіне оң әсер ететіндігін анықтады. [60] жұмыста $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ және Co / SiO_2 катализаторлардың белсенділіктері ЭБК үрдісінде салыстырылғанда, Co / SiO_2 -катализаторының белсенділігі $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3$ қарағанда жоғары болған, мұның себебі Со және Al_2O_3 арасындағы өзара күшті әрекеттесуі нәтижесінде Со тотығуы қиын болуы мүмкін екендігімен түсіндірілген.

Со-катализаторда күйені залалсыздандырудың тиімді жолы CeOx [60,61] және MnOx [62, 63] сияқты белсенді тотықтырғышты немесе промотрлерді пайдалану болып табылады. $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ қайтымды тотығу-тотықсыздану реакциясының арқасында, CeO_2 оттегінің жоғары қозғалғыштығын және оттегіні сақтауда сыйымдылық қабілеттілігін көрсетеді. Сәйкесінше CeO_2 күйе және адсорбцияланған CH_x бөлшектерін тотықтыруға тікелей ықпал ете алады. Сонымен қатар CeO_x , Со тотығу күйіне әсер етеді және оның тұрақтылығын жақсартады. [64] мақала авторлары $\text{Co-0.3Ce}/\text{сепиолит}$ катализаторының ағымда 100 сағ. уақыт көлемінде жоғары белсенділік танытқаны туралы хабарлады. [44] мақалада La_2O_3 промотрінің $\text{Ni}(\text{Co})/\text{CeO}_2$ катализаторларына әсерін зерттеген. La промотрі қатысында катализаторларда күйенің түзілуі төмендеген. Никельді катализаторда этанол толық конверсиялану үшін 460°C температура жеткілікті болса, ал кобальтты катализатордың тұрақты жұмысын қамтамасыз ету үшін біршама жоғары температура (500°C) қажет болған. Бірақ кобальтты ката-

лизатордың H_2 селективтілігі никельді катализаторға қарағанда, сәйкесінше жоғары мәнді көрсеткен ($94\% < 88\%$). Co/CeO_2 құрамына аз мөлшерде К қосқанда, беткі ОН және К - О топтарының санының көбеюіне байланысты күйенің тұнбасы оннан бірге төмендеді [65].

[66] әдебиетте Fe, Ni, Cu, Cr және Na (1 мас.%) промоторлерінің Co_{10} мас.%/ZnO-ұяшықты катализаторларының сутегі шығымына және су газын ауыстыру реакциясына әсерін зерттеген. Fe және Cr-мен промоторленген катализаторлар ЭБК үрдісінде жақсы нәтиже көрсетті. Fe промоторленген катализатор төмен температурада су газын ауыстыру реакциясында жоғары белсенді екені анықталды.

Вискайно және бірлескен авторлар Са және Mg-мен модифицирленген SBA-15 тасымалдағышына отырғызылған Co және Ni катализаторлардың каталитикалық белсенділігін салыстырмалы зерттеді. Mg және Са элементтерін тасымалдағышқа бірге енгізгенде металдың дисперстілігі жоғарылап, модифицирленген SBA-15 тасымалдағышпен металл бөлшектерінің өзара әрекеттесуіне ықпал етті. Бұл әсер Co катализаторларында анағұрлым айқын байқалды. Нәтижесінде Mg және Са модифицирленген Co- үлгілері тотығуы үшін жоғары температураны қажет етіп, S_2 аралық қосылыстарды риформингілеуде белсенді Co^0 бөлшектерін жеткілікті қолдамады. Модификацирленген Co катализаторларының $Co/SBA-15$ катализаторына қарағанда этанолдың конверсиясы мен сутегінің селективтілігі төмен. Ал $Ni/Ca/SBA-15$ катализаторы $700^\circ C$ температурада 100% конверсияны және сутегіге селективтілігін -88% 50 сағат ішінде сақтайтынын мәлімдеді [67]. [68] мақалада авторлар Ni (Co) - перовскит құрылымды ферритті катализаторлардың құрылымдық және ЭБК үрдісіндегі тотығу-тотықсыздану қасиеттерін салыстырмалы зерттеді. $PrFe_{1-x}Ni(Co)xO_3$ ($x=0,3-0,4$) катализатор сериясы Пекини әдісімен, ал екінші катализаторлар сериясы 5%wt.Ni(Co)/ $PrFeO_3$ $PrFeO_3$ -мен сіңдіріп, үлгілерді 5% Мо-мен модифицирлеп синтездеді. $700^\circ C$ -тан жоғары температурада барлық катализаторларда негізгі өнімдер H_2

мен CO болды. $700^\circ C$ -тан төмен температурада сіңдіру әдісімен синтезделген катализаторлардың этанолдың бастапқы конверсиясы және сутегі шығымы Ni (Co) құрамды перовскиттермен салыстырғанда жоғары болды. Ni құрамды, перовскит құрылымды катализаторлар Co негізіндегі үлгілерге қарағанда белсенді болғанына қарамастан, 5% Co / $PrFeO_3$ (700) катализаторы, 5% Ni / $PrFeO_3$ (700) салыстырғанда жоғары белсенділік байқатты.

Жоғары белсенді және тұрақты Co негізіндегі катализаторлар, әдетте Co^0 және Co^{2+} металл бөлшектерінен тұрады, ал тек Co^{2+} тұратын Co-гидроцальцит, өте белсенді және тұрақты, олар күйенің аз мөлшерінің түзілуімен сипатталады [69, 70]. Co/гидроцальцитке La-ды енгізгенде, катализатордың тұрақтылығы жоғарылап, этиленнің түзілуін тежеді [69]. [70] жұмыста авторлар Co/Sr- әртүрлі гидроксипатитті тасымалдағыштарға (Co/Ca-P, Co/Sr-P, Co/Ca-V, Co/Sr-V) отырғызылған Co катализаторларды сіңдіру әдісімен синтездеді. Катализаторлар $550^\circ C$ температурада каталитикалық сынақтан өткізіліп, нәтижесінде Co/Sr-P катализаторы жоғары конверсия және сутек шығымын көрсетті. Авторлар Co/Sr-P катализаторының ЭБК үрдісіндегі белсенділігін оның негіздік қасиетінің басымырақ болғанымен тұжырымдаған.

Co_3O_4 шпинель үлгілері тотықтырусыз төмен белсенділікті танытты. Эксперименттік және теориялық зерттеулер металдық кобальт Co^0 күйенің түзілуінің белсенді орталығы екенін көрсетті [71-72]. [73] мақалада марганец оксидінің Co_2MnO_4 шпинелінің каталитикалық тұрақтандыруға әсері зерттелген. Co негізделген шпинель құрылымды $Co_2MnO_4/SBA-15$, $Co_xO_y/SBA-15$, $Co_xO_y/Mn_xO_y/SBA-15$ катализаторлары тотықтырылып, каталитикалық белсенділіктері және құрылымының тұрақтылығы ЭБК реакциясында салыстырмалы сыналды. Co_2MnO_4 шпинелінің құрылымы 71 сағатқа дейін жоғары тұрақтылықты, ал $Co_2MnO_4/SBA-15$ катализаторы ең жоғары каталитикалық белсенділікті $700^\circ C$ температурада көрсетті. Co_2MnO_4 шпинелінің құрамындағы марга-

нец оксиді, шпинель құрылымын тұрақтандырып, оттегіні каталитикалық белсенді кобальт орталықтарына тасымалдады.

[74] әдебиет авторларымен Co/ZnO-Al₂O₃ аралас оксидті тасымалдағышты катализатордың белсенділігіне, активті фазаның құра-

мы (9-41 мас.%) және реакция температура-сының (350-600°C) әсері зерттелді. 24 мас.% Co/ZnO 5мас.% Al₂O₃ катализаторы 480°C температурада толық конверсияны және 95% H₂ селективтілігін көрсетті.

2 кесте – ЭБК үрдісінің Со-құрамды катализаторлары

Белсенді металл/ тасымалдағыш	Каталитикалық сипаттамалары			Катализаторды дайындау әдісі	Әдебиет
	Конверсия (%)	H ₂ шығымы (%)	Температура (K)		
Со- негізді катализаторлар					
Co/Al ₂ O ₃	100	80	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Na-Co/Al ₂ O ₃	100	90	600	ылғалды сіңдіру	[57]
K-Co/Al ₂ O ₃	100	85	550	ылғалды сіңдіру	[57]
Mg-Co/Al ₂ O ₃	97	68	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Ca-Co/Al ₂ O ₃	98	70	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Sc-Co/Al ₂ O ₃	78	28	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Ti-Co/Al ₂ O ₃	98	62	600	ылғалды сіңдіру	[57]
V-Co/Al ₂ O ₃	90	65	550	ылғалды сіңдіру	[57]
Cr-Co/Al ₂ O ₃	88	51	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Mn-Co/Al ₂ O ₃	92	59	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Fe-Co/Al ₂ O ₃	100	78	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Ni-Co/Al ₂ O ₃	100	90	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Cu-Co/Al ₂ O ₃	100	74	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Zn-Co/Al ₂ O ₃	100	78	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Zr-Co/Al ₂ O ₃	100	88	600	ылғалды сіңдіру	[57]
La-Co/Al ₂ O ₃	100	80	600	ылғалды сіңдіру	[57]
Ce-Co/Al ₂ O ₃	100	88	600	ылғалды сіңдіру	[57]
10Co/CeO ₂	100	93	450	бірге тұндыру	[60]
29Co/CeO ₂	100	96	500	бірге тұндыру	[61]
17Co/MnO _x	90	98	420	тотықсыздандырып тұндыру	[62]
13.1Co-Birnessite	99	70	500	сіңдіру	[63]
12.7Co-Todorokite	100	75	500	сіңдіру	[63]
Co-0.1La/CeO ₂	100	94	500	сіңдіру	[44]
10Co/ сепиолит	54	34	560	бірге тұндыру	[64]
Co-0.3Ce/сепиолит	91	69	560	бірге тұндыру	[64]
PrFe _{0.7} Co _{0.3} O ₃	100	56	800	Пекини	[68]

$\text{PrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	100	52	800	Пекини	[68]
5%Co/PrFeO ₃	100	66	600	сіндіру	[68]
24 Co/ZnO -5Al ₂ O ₃	100	95	480	сіндіру	[74]
5Co/Ca-P	27	39	550	сіндіру	[70]
5Co/Sr-P	36	43	550	сіндіру	[70]
5Co/Ca-V	19	38	550	сіндіру	[70]
5Co/Sr-V	11	19	550	сіндіру	[70]
0Ni/SBA-15	69	41	500	тұндыру	[76]
8Ni-2Co/SBA-15	86	53	500	тұндыру	[76]
5Ni-5Co/SBA-15	68	42	500	тұндыру	[76]
9Ni-1Co/MCM-41	90	80	490	сіндіру	[77]
10Co/MCM-41	90	80	490	сіндіру	[77]
5Cu-10Ni-10Co/ hydrotalcite	98	83	400	сіндіру	[79]

Ni-Co биметалды катализаторлар

Никель, кобальтқа қарағанда C-C байланыстарын үзуде тиімді, бірақ кобальтты катализаторларда күйе аз мөлшерде түзіледі. Сондықтан биметалды Ni - Co катализаторлары жоғары тиімді және тұрақты болады [75,77]. [75] Аралас Ce-Zr оксидті тасымалдағыш (CZ91,Ce: Zr =9:1) никельді (CZ91Ni), кобальтты (CZ91Co) және биметалды никель /кобальтты (CZ91NiCo) белсенді металдардың тасымалдағышы ретінде ЭБК үрдісінде қолданылды. CZ91NiCo биметалды катализаторы 500°C температурада, монометалдық катализаторларға қарағанда, сутегі шығымы, конверсиялануы және CO₂-ге селективтілігі жоғары болды. Авторлар мұны бұл үлгінің жоғары тотықсыздану қабілетімен түсіндірді. Катализатор құрамындағы церия компонентінің негіздік қасиеті этиленнің түзілуін шектеді.

[76] жұмыста авторлар Ni/Co молярлық қатынасының ЭБР белсенділігіне әсерін жүйелі түрде зерттеп, 8мас.%Ni – 2мас.%Co / SBA-15 катализаторы ең жоғары белсенділік көрсеткенін хабарлады. Ni9-Co/MCM-41 биметалды катализаторыда Ni немесе Co монометалдық катализаторға қарағанда, жоғары белсенділік пен тұрақтылықты көрсетті [77]. Микроэмульсиядан дайындалған Ni /CeO₂ катализаторы ұқсас әдіспен дайындалған Ni-

Co /CeO₂ катализаторымен салыстырғанда жоғары белсенділік пен тұрақтылықты көрсеткенін, бірақ Ni-Co/CeO₂ катализаторы регенерация реакциясынан кейін 773 К температурада ұқсас сипаттамаларды көрсеткенін сипаттады. Ni_{0.25}-Co_{0.75} биметалдық нанобөлшектері Co нанобөлшектеріне қарағанда белсенді және Ni нанобөлшектеріне қарағанда селективті болатындығын хабарлады [78]. [79] мақала авторлары 5 мас.% Cu-10 мас.% Ni-10 мас.% Co / гидротальцитті триметалдық катализатордың 673 К температурада жоғары белсенділік пен H₂ жоғары шығымын көрсеткенін жариялады. 673 К температурада триметалдық катализаторларға енгізілген металдардың әсері келесідей анықталды: Cu этанолдың дегидрленуіне, Ni және Co C-C байланысының үзілуіне, Ni метанның булы конверсиясына және Co су-газының конверсиялау реакцияларына әсер етті.

Қорытынды

Отындарды булы конверсиялау (метанды булы конверсиялау) өндірісте кеңінен қолданылатын үрдіс және биоотындардан (әртүрлі биоотын түрлерін, соның ішінде этанолды қолдану арқылы) сутегін өндіру бағытында қарқынды зерттелуде. Бұл үрдіс сутегі газын өндірудің маңызды әдісі болып табылады және оны өнеркәсіптік кәсіп-

орындарда, сондай-ақ ықшам мобильді риформерлерді қолдануға болады. Сутегін этанолдан алу өндірісінің маңызды мәселесінің бірі жоғары тиімді, талғамдылығы жоғары және көмірленуге тұрақты катализаторларды жасау болып саналады. Булы конверсиялау үрдісінде асыл металдарға және ауыспалы металдарға негізделген катализатор кеңінен зерттелуде. Асыл металды катализаторлар ЭБК үрдісінде катализаторда күйенің аз немесе, тіпті түзілмеуіне байланысты өте белсенді, тұрақты болуына қарамастан, құнының қымбаттылығына қарай сутегі өндірісінде қолдану тиімсіз. Қазіргі уақытта ЭБК үрдісі үшін жоғары белсенді және арзан Ni, Co ауыспалы металды катализаторлар кеңінен зерттелуде. Ғалымдардың пайымдауынша, ауыспалы металдардың ішінде Ni арзан, белсенділігі асыл металдардан кем емес этанолдың конверсиясы мен сутегінің жоғары шығымын көрсететін жоғары перспективті катализатор. Ni-негізіндегі катализаторлар C-C байланыстарын үзуде жоғары белсенді. Практикалық қолдануы ең қолайлы Ni құрамды катализаторлардың негізгі мәселесі – катализаторлар-

дың тез көмірленіп, пісіп қалуы болып табылады. Катализаторлардың тұрақтылығы мен белсенділігіне ауыспалы Co, Cu немесе асыл Pt, Ru металдарының көмегімен Ni қорытпаларының түзілуі арқылы қол жеткізуге болады. Асыл металдар NiO-нің тотығу температурасының төмендеуіне және конверсиялау үрдісі кезінде Ni нанобөлшектерінің дисперстілігінің жоғарылауы мен тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Осы катализаторларды тұрақтылығын жоғарылатудың тағы бір тиімді әдісі жоғары оксидті қозғалғыштығы бар Ni құрамды күрделі оксид прекурсорларын (перовскиттер) немесе флюорит құрылымды оксидті тасымалдағыштарды (церий-цирконий және т.б. легирленген) пайдалану болып есептеледі. Сирек жер элементтері бар бұл жүйелер алынған катализаторларда екі өте пайдалы қасиеттерді біріктіреді, олар залалсыздандырудың екі негізгі жолын бөгейді: оттегінің жоғары қозғалғыштық бифункционалды механизмі күйенің түзілуін болдырмауын қамтамасыз етеді, ал Ni-дің тасымалдаушымен күшті әрекеттесуі, дисперсті металл бөлшектерінің пісіп қалуына жол бермейді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. V.A. Sadykov, O.V. Chub, Y.A. Chesalov, N.V. Mezentseva, S.N. Pavlova, M.V. Arapova, V.A. Rogov, M.N. Simonov, A.C. Roger, K.V. Parkhomenko, A.C. Van Veen. Mechanism of Ethanol Steam Reforming Over Pt/(Ni+Ru)-Promoted Oxides by FTIRS In Situ // *Top Catal* (2016) 59:1332–1342
2. Арапова М.В. Синтез и свойства Ni-содержащих катализаторов на основе сложных оксидов для процессов паровой конверсии этанола и глицерина // Диссертация 2017. с. 6-7
3. Shuhei Ogo, Yasushi Sekine. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review // *Fuel Processing Technology* 199 (2020) 106238
4. Badwal S.P.S., Giddey S., Kulkarni A., Goel J., Basu S. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review // *Applied Energy*. – 2015. V. 145. – P. 80–103.
5. Wang W., Wang Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V.33. – P. 5035–5044.
6. de Lima S.M., da Cruz I. O., Jacobs G., Davis B. H., Mattos L. V., Noronha F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V.257. – P. 356–368.
7. Voldsund M., Jordal K., Anantharaman R. Hydrogen production with CO₂ capture // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 4969–4992.
8. A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review // *Energy Fuel* 19(2005) 2098–2106.

9. P.R. de la Piscina, N. Homs, Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes)// Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2459–2467.
10. N. Bion, D. Duprez, F. Epron. Design of nanocatalysts for green hydrogen production from bioethanol // ChemSusChem 5 (2012) 76–84.
11. S. Ogo, T. Shimizu, Y. Nakazawa, K. Mukawa, D. Mukai, Y. Sekine. Steam reforming of ethanol over K promoted Co catalyst//Appl. Catal. A Gen. 495 (2015) 30–38.
12. J.H. Song, S.J. Han, I.K. Song, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni–Al₂O₃–ZrO₂ catalysts// Catal. Surv. Jpn. 21 (2017) 114–129.
13. Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay. Ethanol steam reforming for hydrogen production: latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation// Renew. Sust. Energ. Rev. 74 (2017) 89–103.
14. P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells// Chem. Eng. J. 117 (2006) 39–49.
15. Zhong Z., Ang H., Choong C., Chen L., Huang L., Lin J. The role of acidic sites and the catalytic reaction pathways on the Rh/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V. 11. – P. 872–80.
16. González V.O.A., Reyes H.J.A., Wang J.A., Chen L.F. Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts via ethanol steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 13914–25.
17. Pompeo F., Santori G., Nichio N.N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – P. 8912–8920.
18. de Rezende S.M., Franchini C.A., Dieuzeide M.L., de Farias A.M.D., Amadeo N., Fraga M.A. Glycerol steam reforming over layered double hydroxide-supported Pt catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 272. – P. 108–118.
19. Aupretre F., Descorme C., Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalyst // Catalysis Communications. – 2002. – V. 3. – P. 263–267
20. Galvita V., Belyaev V., Semikolenov V., Tsiakaras P., Frumin A., Sobyenin V. Ethanol decomposition over Pd-based catalyst in the presence of steam // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2002. – V. 76(2). – P. 343–351.
21. P. Huang, J. Kuo, S. Tsai, Y. Tsai. Evaporation analysis of different fuels in evaporator coil of steam reformer for stationary PEM fuel cell systems//Appl. ThermalEng. 128 (2018) 564–577.
22. J.Saupsor, N.Kasempremchit, P.Bumroongsakulsawat, P.Kim-Lohsoontorn, S.Wongsakulphasatch, W. Kiatkittipong, N. Laosiripojana, J. Gong, S.Assabumrungrat. Performance comparison among different multifunctional reactors operated under energy self-sufficiency for sustainable hydrogen production from ethanol//Int. J. Hydrog. Energy, in press, 2019.03.090.
23. A. Tripodi, E. Bahadori, G. Ramis, I. Rossetti. Feasibility assessment, process design and dynamic simulation for cogeneration of heat and power by steam reforming of diluted bioethanol// Int. J. Hydrog. Energy 44 (2019) 2–22.
24. A. Tripodi, A. Pizzonia, E. Bahadori, I. Rossetti. Integrated plant layout for heat and power cogeneration from diluted bioethanol, ACS Sustain// Chem. Eng. 6 (2018) 5358–5369.
25. Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay. Ethanol steam reforming for hydrogen production: latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation// Renew. Sust. Energ. Rev. 74 (2017) 89–103
26. D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming, ACS Catal. 5 (2015) 3841–3863.
27. G.Garbarino, Ch.Wang, I.Valsamakis, S.Chitsazan, P.Riani, E.Finocchio, M.Flytzani-Stephanopoulos, G.Busca. A study of Ni/Al₂O₃ and Ni–La/Al₂O₃ catalysts for the steam reform-

- ing of ethanol and phenol//Applied Catalysis B: Environmental Volumes 174–175, 2015, Pages 21–34
28. L. He, S. Hu, L. Jiang, G. Liao, L. Zhang, H. Han, X. Chen, Y. Wang, K. Xu, S. Su, J. Xiang, Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from the decomposition/ reforming of biomass-derived organics over Ni/ α - Al_2O_3 catalyst: Performance of different compounds//Fuel 210 (2017) 307–314.
29. V.Sadykov, S. Pavlova, E.Smal, M. Arapova, M. Simonov, N. Mezentseva, V. Rogov, T. Glazneva, A. Lukashevich, A. Roger, K. Parkhomenko, A. Veen, O. Smorygo. Structured catalysts for biofuels transformation into syngas with active components based on perovskite and spinel oxides supported on Mg-doped alumina//Catalysis Today 293–294 (2017) 176–185
30. J.H. Song, S. Yoo, J. Yoo, S. Park, M.Y. Gim, T.H. Kim, I.K. Song, Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni/ Al_2O_3 - La_2O_3 xerogel catalysts, Mol. Catal. 434 (2017) 123–133.
31. Elias K.F.M., Lucrédio A.F., Assaf E.M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/ Al_2O_3 catalysts applied to ethanol steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 4407–4417.
32. Muroyama, H., Nakase, R., Matsui, T., & Eguchi, K. Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide, International Journal of Hydrogen Energy (2010), 35, 1575–1581.
33. A. Di Michele, A. Dell’Angelo, A. Tripodi, E. Bahadori, F. Sa’nchez, D. Motta, N. Dimitratos, I. Rossetti, G. Ramis, Int. J. Steam reforming of ethanol over Ni/ MgAl_2O_4 catalysts // Hydrogen Energy 2019, 44 (2), 952–964.
34. M. Nuñez Meireles, J.A. Alonso, M.T. Fernández Díaz, L.E. Cadús, F.N. Agüero. Ni particles generated in situ from spinel structures used in ethanol steam reforming reaction// Materials Today Chemistry 15 (2020) 100213
35. J. Calles, A. Carrero, A. Vizcaíno and M. Lindo. Effect of Ce and Zr Addition to Ni/ SiO_2 Catalysts for Hydrogen Production through Ethanol Steam Reforming//Catalysts 2015, 5, 58–76.
36. S. Mhadmhan, P. Natewong, N. Prasongthum, C. Samart, P. Reubroycharoen, Investigation of Ni/ SiO_2 fiber catalysts prepared by different methods on hydrogen production from ethanol steam reforming//Catalysts 8 (2018) 319.
37. N. Prasongthum, R. Xiao, H. Zhang, N. Tsubaki, P. Natewong, P. Reubroycharoen. Highly active and stable Ni supported on CNTs- SiO_2 fiber catalysts for steam reforming of ethanol// Fuel Process. Technol. 160 (2017) 185–195.
38. G. T. Wurzler, R. C. Rabelo-Neto, L. V. Mattos, M. A. Fraga, F. B. Noronha. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts// Appl. Catal., A 2016, 518, 115–128.
39. M. Chen, Y. Wang, Z. Yang, T. Liang, S. Liu, Z. Zhou, X. Li. Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming //Fuel 2018, 220, 32–46.
40. W. Mulewa, M. Tahir, N.A.S. Amin, MMT-supported Ni/ TiO_2 nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production// Chem. Eng. J. 326 (2017) 956–969.
41. S. Bepari, S. Basu, N.C. Pradhan, A.K. Dalai. Steam reforming of ethanol over cerium-promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite catalysts// Catal. Today 291 (2017) 47–57.
42. M. Greluka, M. Rotkoa, S. Turczyniak-Surdackab. Comparison of catalytic performance and coking resistant behaviors of cobalt- and nickel based catalyst with different Co/Ce and Ni/Ce molar ratio under SRE conditions// Applied Catalysis A, General 590 (2020) 117334.
43. F. Menegazzo, C. Pizzolitto, D. Zanzardo, M. Signoretto, C. Buysschaert, G. Beny, A. Di Michele. Hydrogen production by ethanol steam reforming on Ni-based catalysts: effect of the support and of CaO and Au doping// Chemistry Select 2(2017) 9523–9531

44. M.Greluka, M.Rotkoa, S.Turczyniak-Surdackab, Enhanced catalytic performance of La_2O_3 promoted Co/CeO_2 and Ni/CeO_2 catalysts for effective hydrogen production by ethanol steam reforming// *Renewable Energy* Volume 155, August 2020, Pages 378-395
45. C. Pizzolitto, F. Menegazzo, E. Ghedini, G. Innocenti, A. Di Michele, G. Cruciani, F. Cavani, M. Signoretto. Increase of ceria redox ability by lanthanum addition on Ni based catalysts for hydrogen production// *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 13867–13876.
46. T. S. Rodrigues, A. B. L. de Moura, F. A. e Silva, E. G. Candido, A. G. M. da Silva, D.C. de Oliveira, J. Quiroz, P. H. C. Camargo, V. S. Bergamaschi, J. C. Ferreira, M. Linardi, F. C. Fonseca. Ni supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ nanowires: an efficient catalyst for ethanol steam reforming for hydrogen production. *Fuel*, Volume 237, 1 February 2019, Pages 1244-1253
47. R. Wu, C. Tang, H. Huang, C. Wang, M. Chang, C. Wang. Effect of boron doping and preparation method of $\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ catalysts on the performance for steam reforming of ethanol // *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 14279–14289.
48. J.-Y. Liu, C.-C. Lee, C.-H. Wang, C.-T. Yeh, C.-B. Wang Application of nickel-lanthanum oxide on the steam reforming of ethanol to produce hydrogen// *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 35 (9), 4069–4075.
49. J. Shao, G. Zeng, Y. Li. Effect of Zn substitution to a $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ perovskite structured catalyst in ethanol steam reforming// *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 17362–17375.
50. Arapova M. V., Pavlova S. N., Rogov V. A., Krieger T. A., Ishchenko A. V., Roger A.-C. Ni(Co)-Containing Catalysts Based on Perovskite-Like Ferrites for Steam Reforming of Ethanol // *Catalysis for Sustainable Energy – 2014. - V. 1. - P. 10–20.*
51. Siao-Wun Liu, Jyong-Yue Liu, Ying-Huei Liu, Yu-Hsung Huang, Chuin-Tih Yeh, Chen-Bin Wang. Ultrasonic-assisted fabrication of LaNiO_x composite oxide nanotubes and application to the steam reforming of ethanol// *Catalysis Today* 164 (2011) 246–250
52. V. Sadykov, L. Bobrova, S. Pavlova, V. Simagina, L. Makarshin, V. Parmon, J.R.H. Ross, A.C. Van Veen, C. Mirodatos. Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured Catalysts Series Energy Science, Engineering and Technology//Nova Science Publishers, Inc, New York, 2012 140 p.
53. V. Sadykov, N. Mezentseva, M. Simonov, E. Smal, M. Arapova, S. Pavlova, Y. Fedorova, O. Chub, L. Bobrova, V. Kuzmin, A. Ishchenko, T. Krieger, A.-C. Roger, K. Parkhomenko, C. Mirodatos, O. Smorygo, J. Ross. Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: Design and performance// *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7511–7522.
54. V.A. Sadykov, S.N. Pavlova, G.M. Alikina, N.N. Sazonova, N.V. Mezentseva, M.V. Arapova, V.A. Rogov, T.A. Krieger, A.V. Ishchenko, R.V. Gulyaev, A.V. Zadesenets, A.-C. Roger, C.E. Chan-Thaw, O.L. Smorygo. Perovskite-based catalysts for transformation of natural gas and oxygenates into syngas, in: J. Zhang, H. Li (Eds.), *Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*//Nova Science Publishers, Inc, New York, 2013, pp. 1–58.
55. A Ishihara, A. Andou, T. Hashimoto, H Nasu. Steam reforming of ethanol using novel carbon-oxide composite-supported Ni, Co and Fe catalysts// *Fuel Processing Technology* 197 (2020) 106203
56. A. Tripodi, M. Compagnoni, E. Bahadori, E. Bahadori, I. Rossetti, G. Ramis. Process intensification by exploiting diluted 2nd generation bioethanol in the low-temperature steam reforming process// *Top. Catal.* 61 (2018) 1832–1841.
57. Y. Li, Zh.Zhang, P.Jia, D. Dong, Y.Wang, S.Hu, J. Xiang, Q. Liu, X.Hu, Ethanol steam reforming over cobalt catalysts: Effect of a range of additives on the catalytic behaviors // *Journal of the Energy Institute* 93 (2020) 165-184.
58. A. Kazama, Y. Sekine, K. Oyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for steam reforming of ethanol, *Appl. Catal. A Gen.* 383 (1–2) (2010) 96–101.

59. Y. Sekine, Y. Nakazawa, K. Oyama, T. Shimizu, S. Ogo. Effect of small amount of Fe addition on ethanol steam reforming over Co/Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 472 (2014) 113–122.
60. H. Sohn, G. Celik, S. Gunduz, D. Dogu, S. Zhang, J. Shan, F.F. Tao, U.S. Ozkan. Oxygen mobility in pre-reduced nano- and macro-ceria with co loading: an APXPS, in-situ DRIFTS and TPR study// *Catal. Lett.* 147 (2017) 2863–2876
61. M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalysts: effect of cobalt content// *J. Energy Inst.* 92 (2019) 222–238.
62. W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka. Structural and surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction// *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 1047–1062.
63. J.F. da Costa-Serra, A. Chica, Catalysts based on Co-Birnessite and Co-Todorokite for the efficient production of hydrogen by ethanol steam reforming// *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 16859–16865
64. M. Chen, C. Wang, Y. Wang, Z. Tang, Z. Yang, H. Zhang, J. Wang, Hydrogen production from ethanol steam reforming: effect of Ce content on catalytic performance of Co/Sepiolite catalyst, *Fuel* 247 (2019) 344–355.
65. H. Sohn, G. Celik, S. Gunduz, D. Dogu, S. Zhang, J. Shan, F.F. Tao, U.S. Ozkan, Oxygen mobility in pre-reduced nano- and macro-ceria with co loading: an APXPS, in-situ DRIFTS and TPR study// *Catal. Lett.* 147 (2017) 2863–2876.
66. A. Casanovas, M. Roig, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na. // *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) 35, 7690–7698
67. A.J. Vizcaino, A. Carrero, J.A. Calles. Comparison of ethanol steam reforming using Co and Ni catalysts supported on SBA-15 modified by Ca and Mg// *Fuel Processing Technology* Volume 146, 1 June 2016, Pages 99–109
68. M.V. Arapova, S.N. Pavlova, V.A. Rogov, T. A. Krieger, A.V. Ishchenko, A. C. Roger Ni(Co)-containing catalysts based on perovskitelike ferrites for steam reforming of ethanol // *Catal. Sustain. Energy* 2014; Volume 2: 10–20
69. [69] C. Cerda-Moreno, J.F. da Costa-Serra, A. Chica. Co and La supported on Zn-Hydrotalcite-derived material as efficient catalyst for ethanol steam reforming// *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 12685–12692
70. S. Ogo, S. Maeda, Y. Sekine. Coke Resistance of Sr-Hydroxyapatite Supported Co Catalyst for Ethanol Steam Reforming// *Chem. Lett.* 2017, 46, 729–732
71. L. Río, I. López, G. Marbán. Stainless steel wire mesh-supported Co₃O₄ catalysts in the steam reforming of ethanol// *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 150–151, 5 May 2014, Pages 370–379
72. M. Li, G. Chang Wang, Ethanol Reaction on Co₃O₄(110) and Co(0001): A Microkinetic Model Analysis// *The Journal of Physical Chemistry C* 2016 120 (49), 28110–28124
73. B. Subkwak, G. Lee, S. Park, M. Kang. Effect of MnO_x in the catalytic stabilization of Co₂MnO₄ spinel during the ethanol steam reforming reaction// *Applied Catalysis A: General* Volume 503, 25 August 2015, Pages 165–175
74. Banach B, MacHocki A, Rybak P, Denis A, Grzegorzczak W, Gac W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol// *Catal Today* 2011; 176(1):28–35.
75. E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, S. Chitsazan, G. Garbarino, G. Busca, E. Finocchio, Ceria–zirconia based catalysts for ethanol steam reforming// *Fuel*, Volume 153, 1 August 2015, Pages 166–175

76. A. Rodriguez-Gomez, A. Caballero. Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts for reforming of ethanol: how cobalt modifies the nickel metal phase and product distribution//Mol. Catal. 449 (2018) 122–130.
77. T. Nejat, P. Jalalinezhad, F. Hormozi, Z. Bahrami, Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support// Inst. Chem. Eng. 97 (2019) 216–226.
78. N. Pinton, M. V. Vidal, M. Signoretto, A. Martinez-Arias, V. C. Corberan. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability// Catal. Today 296(2017) 135–143
79. A.D. Shejale, G.D. Yadav, Cu promoted Ni-Co/hydrotalcite catalyst for improved hydrogen production in comparison with several modified Ni-based catalysts via steam reforming of ethanol, Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 11321.