КАТАЛИЗ

CATALYSIS

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ТОПЛИВ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ...

CATALYTIC CONVERSION OF FUEL AND TECHNOLOGIES ...

Статья поступила в редакцию 12.11.15. Ред. рег. № 2403

The article has entered in publishing office 12.11.15. Ed. reg. No. 2403

УДК 542.7

doi: 10.15518/isjaee.2015.21.029

ВЫБОР НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНООКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ РЕФОРМИНГЕ ЭТАНОЛА

Н.В. Лапин, В.С. Бежок, В.В. Гринько, А.Ф. Вяткин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН)
142432 г. Черноголовка, Московская обл., ул. Акад. Осипяна, д. 6
Тел.: 8(496) 524-40-15, факс: 8(496) 524-42-25, e-mail: lapin@iptm.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Проведено экспериментальное сравнение состава продуктов каталитического водно-парового реформинга этанола на никелевом катализаторе, нанесенном на различные носители: оксиды цинка и кремния, молекулярные сита – с целью получения минимального содержания монооксида углерода. Исследования проведены в интервале температур 250-400 °С. Показана довольно высокая эффективность этих катализаторов при конверсии этанола при относительно низких температурах для получения смеси, богатой водородом, пригодной для питания топливных элементов. Основными продуктами конверсии являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода. Минимальное содержание монооксида углерода наблюдается при температуре реформинга 400 °С и использовании в качестве носителя катализатора оксида цинка и молекулярных сит в отличие от оксида кремния, где при 400 °С концентрация монооксида углерода в продуктах реформинга составляет 11 об.%.
Ключевые слова: катализ, этанол, реформинг, катализатор, водород, метан, моноокись углерода, двуокись углерода.

A CATALYST SUPPORTER TO LOWER THE CARBON MONOXIDE CONTENT IN ETHANOL REFORMING

N.V. Lapin, V.S. Bezhok, V.V. Grinko, A.F. Vyatkin

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS (IMT RAS)
6 Acad. Osipyan str., Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia
Tel.: 8(496) 524-40-15, fax: 8(496) 524-42-25, e-mail: lapin@iptm.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

Catalytic water-vapor reforming of ethanol on nickel catalysts on various support (zinc and silicon oxides and molecular sieves) was performed in the temperature range 250-400 °C in order to determine a product with a minimum carbon monoxide content. At low temperature these catalysts showed a fairly high efficiency in ethanol conversion, giving a mixture with high hydrogen content suitable to supply fuel cells. The major conversion products were hydrogen, methane, carbon monoxide and dioxide. The minimum carbon monoxide content in the products was observed at 400 °C reforming with the catalyst on zinc oxide support and with molecular sieves. The 400 °C reforming with the catalyst on silicon oxide support gave products with carbon monoxide concentration of 11 vol.%.
Keywords: catalysis, ethanol, reforming, catalyst, hydrogen, methane, carbon monoxide, carbon dioxide.

Николай Васильевич Лапин

Сведения об авторе: канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: РХТУ им. Д.И. Менделеева (1968).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 110.

Nikolai V. Lapin

Information about author: PhD, major scientific associate, IMT RAS.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (1968).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 110.

Валерий Васильевич Гринько

Сведения об авторе: канд. хим. наук, мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова (1982).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 51.

Valerij V. Grinko

Information about author: PhD, scientific associate, IMT RAS.

Education: Lomonosov Moscow State University (1982).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 51.

Владимир Сергеевич Бежок

Сведения об авторе: мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

Образование: РХТУ им. Д.И. Менделеева (1986).

Область научных интересов: катализ, кинетика физико-химических процессов.

Публикации: 24.

Vladimir S. Bezhok

Information about author: scientific associate, IMT RAS.

Education: D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia (1986).

Research area: catalysis, kinetics of physicochemical processes.

Publications: 24.

Анатолий Федорович Вяткин

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор, зам.директора ИПТМ РАН.

Образование: МИСиС (1971).

Область научных интересов: материаловедение полупроводниковых материалов.

Публикации: 250.

Anatolij F. Vyatkin

Information about author: Doctor of Science, professor, deputy director of IMT RAS.

Education: National University of Science and Technology "MISIS" (1971).

Research area: materials technology of semiconductors.

Publications: 250.

Введение

Водород является топливом для альтернативных источников экологически чистой энергии, таких как водородные топливные элементы. Для топливных элементов требуется чистый водород или богатая водородом газовая смесь, которые нуждаются в накоплении и хранении или могут непосредственно вырабатываться в устройствах, интегрированных непосредственно с топливным элементом. Вследствие отсутствия в настоящее время подходящих накопителей водорода и необходимой инфраструктуры

его распределения каталитический водно-паровой реформинг этанола с целью получения водорода привлекает все большее внимание. К тому же для этой цели возможно использовать биоэтанол.

Однако, как и другим углеводородам, этанолу свойственен существенный недостаток, связанный с получением в продуктах реакций реформинга посторонних компонентов, прежде всего монооксида углерода, исключающий прямое использование продуктов реакций в топливных элементах на протонопроводящих мембранах.

К настоящему времени выполнено множество работ по изучению процесса конверсии этанола в газовую смесь, богатую водородом [1-11]. Как правило, в смеси, кроме водорода, наблюдается присутствие метана, моноокси и двуокиси углерода, а также непрореагировавший этанол, вода и ацетальдегид. Реакция конверсии этанола идет в две стадии: первая, высокотемпературная, эндотермическая – паровая конверсия этанола и вторая стадия, где моноокись углерода в реакции с водой дает дополнительное количество водорода (шифт-реакция). Изучение конверсии этанола проводилось на различных катализаторах: Ni, Co, их сплавах с Cu, благородных металлах на различных носителях [2]. Поскольку реакция водно-парового реформинга этанола сильно эндотермична, максимальный выход водорода наблюдается при высоких температурах процесса, обычно выше 600 °С. Высокая температура процесса способствует образованию большого количества моноокси углерода, которая отравляет катализатор анода топливного элемента. К тому же при высокой температуре конверсии возникает проблема охлаждения реформата, так как рабочая температура топливного элемента с полимерной мембраной составляет обычно 80 °С. При высокой температуре реформинга возникает еще одна проблема – деактивация катализатора из-за высаживания углерода в виде графита или даже нанотрубок [1, 2]. Катализатор, содержащий Cu, предпочтителен для дегидрогенизации, приводящей к образованию больших количеств ацетальдегида [2]. С другой стороны, катализаторы, содержащие Ni и Co, реформируют этанол более эффективно, но приводят к образованию значительного количества метана и стимулируют реакции гидрирования CO и CO₂, снижающие выход водорода. Потеря активности из-за осаждения углерода представляет дополнительную проблему при использовании этих катализаторов. Катализаторы на основе Cu менее эффективны из-за окисления активной фазы [2]. Благородные металлы высокоэффективны при конверсии этанола [2, 6, 11], однако они дороги, и маловероятно, что найдут широкое применение на практике. Природа носителя катализатора также играет роль в селективности образования водорода. Кислые носители, такие как Al₂O₃, стимулируют дегидратацию [7], в то время как основные носители, такие как MgO, способствуют реакции дегидрогенизации [4-5]. Лучшие каталитические характеристики с высокой селективностью по водороду и низкой селективностью по нежелательным побочным продуктам демонстрируют катализаторы на таких носителях, как CeO₂ и ZrO₂ [3, 6, 11].

Из литературы также известны теоретические работы по изучению термодинамики паровой конверсии этанола [12-15]. Изучена температурная зависимость состава газовой фазы конверсии при различном соотношении вода/этанол с учетом [8] и без учета [7] выпадения элементарного углерода.

В наших предыдущих работах [16-18] изучен процесс низкотемпературного водно-парового каталитического реформинга этанола на никелевом и бинарном никель-медном катализаторах на носителях SiO₂ и ZnO и предложен механизм реформинга, протекающего по уравнениям

Как видно из этих уравнений, начальной стадией реформинга является дегидрогенизация этанола с образованием ацетальдегида, который затем распадается на метан и моноокись углерода, которая по реакции (3) может конвертироваться в водород и углекислый газ, образуя второй моль водорода. В небольших количествах при низких температурах (300-400 °С) метан также подвергается водно-паровой конверсии (реакция (4)) с образованием водорода и моноокси углерода. Показано, что недостатком вышеописанного процесса является наличие в продуктах реакции значительного количества моноокси углерода (до 10 об.%), что не позволяет использовать получаемую богатую водородом смесь для питания топливных элементов на протонопроводящих мембранах без дополнительной очистки. В то же время известны работы [19-23] по каталитическому водно-паровому реформингу этанола при низких температурах, в которых использовались катализаторы, нанесенные на оксид цинка. Исследовались смеси с большим содержанием воды, близкие по составу к биоэтанолю. Утверждается [19-21], что использование оксида цинка в качестве носителя приводит к возможности протекания реакции водно-парового реформинга ацетальдегида с образованием моноокси углерода и водорода без его предварительного разложения на метан и моноокись углерода:

Отличие этого процесса от описанного выше состоит в том, что в продуктах реакции отсутствует метан, образующийся же при этом CO окисляется водой до двуокиси углерода (реакция (3)), давая дополнительное количество водорода. С другой стороны, в работах [22, 23] также использованы различные катализаторы на оксиде цинка, и в продуктах реакции наблюдается присутствие значительного количества метана и моноокси углерода.

Предметом данной работы является сравнение эффективности никелевых катализаторов на различных носителях в процессе низкотемпературной паровой конверсии этанола, обеспечивающей минимальное содержание (или полное отсутствие) моноокси углерода в продуктах реакции.

Методика эксперимента

Исследования проводились в проточной установке, схема которой приведена в работе [16]. Температура реактора изменялась в пределах 250–450 °С и регулировалась высокоточным регулятором температуры с точностью 1 °С. Высота слоя катализатора в реакторе составляла 30–40 мм. Жидкая водно-этанольная смесь (при молярном соотношении этанол-вода 1:4 и 1:5) перистальтическим насосом и потоком газа-носителя (аргон, гелий) подавалась в испаритель, после чего уже в виде однородной газовой фазы поступала в реактор. Поток смеси составлял 0,6 и 1,2 г/ч. Использовались катализаторы Ni/ZnO, Ni на молекулярных ситах и бинарный катализатор Ni-Cu/SiO₂. Все катализаторы приготавливались по одной методике: пропиткой соответствующего носителя (порошкообразные оксид цинка и молекулярные сита, кварцевые нити) нитратами никеля и меди в соответствующих количествах в течение суток. В качестве двуокиси кремния использовались кварцевые нити, которые предварительно промывались в азотной кислоте, затем тщательно отмывались в дистиллированной воде, высушивались и окончательно прокаливались при температуре 600 °С. Затем раствор выпаривался и осадок прокаливался при 500–550 °С в течение нескольких часов до образования оксидов никеля и меди. Полученные оксиды никеля и меди восстанавливали до металлов в токе водорода при температуре 500 °С в течение 3–4 часов. Количество нанесенного катализатора определялось химическим методом. Вес загружаемого катализатора (с носителем) составлял 0,35–0,45 г, при этом содержание металла в общей массе катализатора составляло 20 мас. %, масса меди в бинарном никель-медном катализаторе 20 мас. %. Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500М». Хроматографические пики фиксировались АЦП А-24 и обрабатывались программой «МультиХром 3.0». Определено мольное содержание и соотношение основных компонентов (этанол, водород, метан, моноокись и двуокись углерода) на детекторе – катарометре (на фазах – молекулярные сита, полисорб, активированный уголь) в интервале температур 250–400 °С.

Результаты и обсуждение

В газовой фазе кроме основных продуктов реформинга (водорода, метана, монооксида и двуоксида углерода) присутствуют также непрореагировавший этанол, вода и ацетальдегид. С ростом температуры наблюдается резкое падение концентрации этанола в газовой фазе (растет степень конверсии), и уже при температуре 350 °С наблюдается практически полная его конверсия (более 90%), а при 400 °С конверсировано более 99% этанола. Начальной стадией конверсии является процесс дегидрогенизации этанола с образованием в качестве промежуточного продукта ацетальдегида с дальнейшим его распадом на метан

и моноокись углерода [16]. Максимальное количество ацетальдегида наблюдается при температуре 250 °С (до 8 об.%), а при 350 °С не обнаруживается даже следов ацетальдегида в пределах ошибки измерения катарометром. На рис. 1–3 приведены типичные зависимости состава основных продуктов водно-парового реформинга этанола от температуры при соотношении компонентов питающей смеси этанол/вода 1:4 и 1:5. Приведены обобщенные данные для расходов питающей смеси 0,6 и 1,2 г/ч.

Рис. 1. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:5).

Катализатор Ni/мол. сита NaX, вес 0,41 г.

1 – водород; 2 – метан; 3 – моноокись углерода

Fig. 1. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:5 molar ratio). Catalyst is Ni/mol. sieves NaX, weight 0,41 g. 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

Рис. 2. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:5). Катализатор Ni/ZnO, вес 0,41 г.

Fig. 2. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:5 molar ratio). Catalyst is Ni/ZnO, the weight 0,41 g. 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

Рис. 3. Зависимость концентрации компонентов газовой фазы от температуры при реформинге смеси этанола и воды (молярное соотношение 1:4). Катализатор Ni-Cu/SiO₂, вес 0,2 г (без носителя). 1 – водород; 2 – метан; 3 – моноокись углерода

Fig. 3. Temperature dependence components concentration in the gas phase at ethanol-water mixture reforming (1:4 molar ratio). Catalyst is Ni-Cu/SiO₂, weight 0,2 g (without a support). 1 – hydrogen; 2 – methane; 3 – carbon monoxide

Из рис. 1 видно, что при использовании молекулярных сит в качестве носителя содержание водорода в газовой фазе значительно превышает содержание метана (в 4-6 раз) в отличие от других носителей катализатора (рис. 2, 3). Особенно это касается случая с использованием катализатора с носителем SiO₂, где соотношение концентраций водорода и метана равно 2. В работе [10] приведены величины констант равновесия реакций монооксида углерода и метана с водой. Из этих данных можно сделать вывод, что оптимальной для протекания шифт-реакции (3) является низкая температура (200 °C), но и в исследованном в данной работе интервале температур равновесие этой реакции смещено в сторону образования водорода. Паровая конверсия метана эффективно протекает при высоких температурах (700-800 °C), однако и при более низких температурах, как видно из данных этой же работы, возможно частичное протекание этой реакции. Превышение концентрации водорода над концентрацией метана в 2 раза объясняется протеканием реакции (1) дегидрогенизации этанола с образованием ацетальдегида в начальной стадии реформинга и шифт-реакцией (3) монооксида углерода, образовавшейся в результате распада ацетальдегида. Значительное превышение концентрации водорода над концентрацией метана (4-6 раз) можно объяснить возможным протеканием параллельной реакции (6) прямой водно-паровой конверсии ацетальдегида, характеризующейся отсутствием метана.

Во всех случаях при низких температурах (до 350 °C) наблюдается значительное содержание монооксида углерода в продуктах процесса реформинга (до 20 об.%) (рис. 4). На носителе SiO₂ снижение концентрации CO в продуктах реформинга с ростом

температуры незначительное (с 24 до 11 об.%) в отличие от других носителей, где наблюдается резкое снижение, практически до нуля. Это происходит вследствие протекания не только шифт-реакции (3), но и реакции (5) диспропорционирования монооксида углерода с выделением элементарного углерода. Почему этого не наблюдается при использовании SiO₂, не ясно, требуется проведение дополнительных исследований. Реакция метанирования позволяет снизить остаточное содержание CO до уровня, требуемого при питании топливных элементов на основе протонопроводящих мембран. Для этого возможно использование небольшого количества водорода, получаемого в исследуемом процессе.

Рис. 4. Изменение содержания CO в продуктах реформинга этанола в зависимости от температуры на различных катализаторах: 1 – Ni-Cu/SiO₂; 2 – Ni/ZnO; 3 – Ni/мол. сита

Fig. 4. Temperature dependence of change concentration CO in the gas phase at ethanol-water mixture reforming at different catalysts: 1 – Ni-Cu/SiO₂; 2 – Ni/ZnO; 3 – Ni/mol. sieves

Заключение

Проведено экспериментальное сравнение состава продуктов каталитического водно-парового реформинга этанола на никелевом катализаторе, нанесенном на различные носители: оксиды цинка и кремния, молекулярные сита. Показана довольно высокая эффективность этих катализаторов при конверсии этанола при относительно низких температурах для получения смеси, богатой водородом, пригодной для питания топливных элементов. Основными продуктами конверсии являются водород, метан, моноокись и двуокись углерода.

Наблюдаемое высокое соотношение водород-метан (4-6) в случае использования молекулярных сит можно объяснить частичным протеканием реакции водно-паровой конверсии ацетальдегида, происходящей без образования метана.

Во всех исследованных случаях максимальное содержание монооксида углерода наблюдается при температуре до 300-350 °С, и при температуре 400 °С в пределах ошибки измерений ее концентрация приближается к нулю для носителей ZnO и молекулярных сит. Наиболее высокое содержание монооксида углерода наблюдается в случае использования в качестве носителя кварцевых нитей (до 24 об.%). При повышении температуры до 400 °С в этом случае также наблюдается снижение концентрации монооксида, однако и при этой температуре содержание монооксида довольно высокое (11 об.%), что затрудняет дальнейшую очистку водорода.

Низкое содержание монооксида углерода позволяет посредством реакции метанирования или с помощью водородосепарирующих мембран снизить остаточное содержание монооксида до уровня, требуемого при питании топливных элементов на основе протонопроводящих мембран.

Список литературы / References

1. Morgenstern D.A., Fornango J.P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: a new route to sustainable hydrogen for transportation // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 4. P. 1708-1716.
2. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19, No. 5. P. 2098-2106.
3. Lovón A.S.P., Lovón-Quintana J.J., Almerindo G.I., Valença G.P., Bernardi M.I.B., Araújo V.D., Rodrigues T.S., Robles-Dutenhefner P.A., Fajardo H.V. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production // *J. of Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 281-289.
4. Chica A., Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 146, No. 1-2. P. 37-43.
5. Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96, No. 1-2. P. 18-27.
6. Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 2. Preliminary kinetic investigation of Pt/CeO₂ catalysts // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96, No. 1-2. P. 190-197.
7. Aboudheir A., Akande A., Idem R., Dalai A. Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31, No. 6. P. 752-761.
8. Llorca J., Homs N., Sales J., Piscina P. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming // *J. Catalysis*. 2002. Vol. 209, No. 2. P. 306-317.
9. Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Semikolenov V.A., Tsiakaras P., Sobyanin V.A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol // *Appl. Catalysis A: General*. 2001. Vol. 220, No. 1-2. P. 123-127.
10. Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J.P., Bouvot-Maudiut S., Mirodatos C. Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization // *J. of Power Sources*. 2002. Vol. 105, No. 1. P. 26-34.
11. Kugai J., Velu S., Song C. Low-temperature reforming of ethanol over CeO₂-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production // *J. Catalysis Letters*. 2005. Vol. 101, No. 3-4. P. 255-264.
12. Garcia E., Laborde M. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1991. Vol. 16, No. 5. P. 307-312.
13. Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., Dhingra S.C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21, No. 1. P. 13-18.
14. Freni S., Maggio G., Cavallaro S. Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach // *J. of Power Sources*. 1996. Vol. 62, No. 1. P. 67-73.
15. Ioannides T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications // *J. of Power Sources*. 2001. Vol. 92, No. 1-2. P. 17-25.
16. Лапин Н.В., Редькин А.Н., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83, № 10. С. 1-5. / Lapin N.V., Red'kin A.N., Bežok V.S., Vătkin A.F. Polučenie vodoroda katalitičeskim pirolizom etanola na nikel'evom katalizatore // *Žurnal fizičeskoj himii*. 2009. T. 83, № 10. S. 1-5.
17. Лапин Н.В., Бежок В.С. Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 6. С. 983-987. / Lapin N.V., Bežok V.S. Nizkotemperaturnyj reforming etanola na nikel'-mednom katalizatore // *Žurnal prikladnoj himii*. 2011. T. 84, № 6. S. 983-987.
18. Лапин Н.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода для питания топливных элементов низкотемпературной конверсией этанола на катализаторах Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 5. С. 619-623. / Lapin N.V., Bežok V.S., Vătkin A.F. Polučenie vodoroda dlâ pitaniâ toplivnyh elementov nizkotemperaturnoj konversiej etanola na katalizatorah Ni/ZnO i Ni-Cu/ZnO // *Žurnal prikladnoj himii*. 2014. T. 87, № 5. S. 619-623.
19. Da Costa-Serra J.F., Guil-Lopez R., Chica A. Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No. 13. P. 6709-6716.
20. Homs N., Llorca J., Piscina P. Low-temperature steam-reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts: The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt-based catalysts // *Catalysis Today*. 2006. Vol. 116, No. 3. P. 361-366.
21. Garcia V.M., Lopez E., Serra M., Llorca J. Dynamic modeling of a three-stage low-temperature ethanol reformer for fuel cell application // *J. of Power Sources*. 2009. Vol. 192, No. 1. P. 208-215.
22. Casanovas A., Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J. Ethanol steam reforming and water gas shift reaction over Co-Mn/ZnO catalysts // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 154, No. 1-3. P. 267-273.
23. Casanovas A., Roig M., Leitenburg C., Trovarelli A., Llorca J. Ethanol steam reforming and water gas shift over Co/ZnO catalytic honeycombs doped with Fe, Ni, Cu, Cr and Na // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No. 15. P. 7690-7698.

Транслитерация по ISO 9:1995