

УДК 66.097.366.081.6,661.961

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ Cu–Ni-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА

© 2019 г. А. А. Лыткина^{1, *}, Н. А. Бакулева¹, Н. В. Орехова¹,
М. М. Ермилова¹, А. Б. Ярославцев^{1, 2, 3}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

³Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: lytkina@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.05.2019 г.

После доработки 06.06.2019 г.

Принята к публикации 21.06.2019 г.

Исследована каталитическая активность биметаллических Cu–Ni-катализаторов, полученных на основе оксидов циркония и церия, допированных иттрием, оловом, цинком и ниобием, в процессе парового риформинга метанола (ПРМ) для получения водорода. Изучено влияние природы допанта и температуры отжига на структуру и дисперсность оксидного носителя, а также каталитическую активность металл-оксидного композита. Введение гетеровалентных ионов во всех случаях приводило к повышению каталитической активности образцов в процессе ПРМ по сравнению с недопированным оксидом циркония, максимальный выход водорода достигался при использовании катализаторов, допированных оксидами ниобия и иттрия.

Ключевые слова: паровой риформинг метанола, получение водорода, биметаллические катализаторы, оксидные носители, эффект носителя

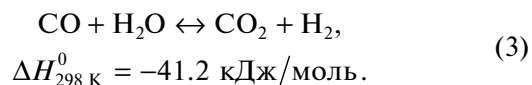
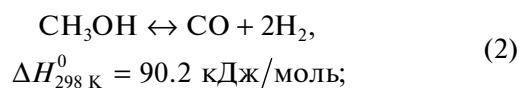
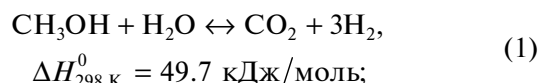
DOI: 10.1134/S0002337X19120108

ВВЕДЕНИЕ

В связи с проблемой загрязнения окружающей среды продуктами сгорания топлива поиск новых экологически чистых источников энергии с каждым годом становится все более актуальным. Одной из перспективных технологий является производство электроэнергии с использованием топливных элементов. В связи с этим водород становится одним из наиболее востребованных продуктов для альтернативной энергетики [1–6]. Однако его транспортировка и хранение представляются достаточно сложными задачами. Одним из решений упомянутых проблем является производство водорода из жидкого сырья, такого как низшие спирты [7–11].

Паровой риформинг метанола (ПРМ) протекает при относительно низких температурах (200–350°C) с высокой селективностью по водороду. В процессе ПРМ помимо целевой реакции (1) протекают также реакции разложения метанола (2) и взаимодействия образующегося СО с водой (3),

в результате чего образуется смесь водорода, диоксида углерода и небольшой примеси монооксида углерода:



Наиболее часто в качестве катализаторов используются медь и металлы VIII-группы, отличающиеся высокой активностью и селективностью по водороду. Одним из способов повышения стабильности и снижения стоимости таких катализаторов является добавление второго металла [12–16]. Используемые каталитические системы в основном представлены нанодисперсными

ми частицами металлов, нанесенными на носитель, роль которого зачастую играют оксидные системы [17–22]. При этом, согласно бифункциональному механизму, стадии превращения спирта протекают на атомах металла, а носитель обеспечивает центры для активации воды, что подчеркивает важность его выбора. Дизайн структуры и химический состав носителя позволяют влиять на активность и селективность каталитического комплекса в целом.

Значительный интерес в качестве носителя металлических катализаторов процесса ПРМ представляет оксид циркония [23–26], являющийся, как показано рядом исследований, промотором медьсодержащих катализаторов [27]. Оксид циркония может существовать в нескольких кристаллических модификациях, при этом формирование той или иной структуры можно добиться, регулируя температуру обработки, природу и концентрацию допанта [28]. Кроме того, использование допантов приводит к большей разупорядоченности и подвижности кислородной подрешетки оксида циркония и к увеличению числа активных центров на поверхности катализатора, в роли которых, возможно, выступают структурные дефекты [29, 30]. В качестве допантов представляется перспективным использование гетеровалентных ионов (Y^{3+} , Sc^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), введение которых приводит к появлению вакансий в подрешетке, обеспечивающих высокую подвижность кислорода, а также элементов, обладающих способностью к окислительно-восстановительным превращениям, таких, например, как церий и олово [31, 32]. Интерес к SnO_2 в гетерогенном катализе главным образом обусловлен его способностью выступать в качестве эффективного катализатора окисления, особенно в реакциях с участием CO [33], что, по нашему предположению, могло бы повысить селективность катализаторов ПРМ. Оксид ниобия выполняет двойную функцию: повышает дефектность кристаллической решетки и, несмотря на низкую окислительно-восстановительную активность, способен обеспечить повышение активности катализатора в реакциях окисления и дегидрирования [34–37].

Ранее нами были исследованы Ni–Cu-катализаторы на основе оксида циркония с тетрагональной и моноклинной структурами [24]. Целью данной работы явилось создание биметаллических Ni–Cu-катализаторов на основе оксидов циркония и церия, допированных иттрием, оловом, цинком и ниобием, а также исследование полученных катализаторов в реакции паровой конверсии метанола в диапазоне температур 200–350°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и физико-химические исследования катализаторов и методика каталитических опытов. Недопированный оксид циркония был приготовлен методом осаждения концентрированным раствором гидроксида аммония из оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$ (99% ALDRICH) при pH 9 по методике, подробно описанной в работе [38]. Образцы $ZrO_2-0.1Y_2O_3$, $ZrO_2-0.1SnO_2$, $ZrO_2-0.1ZnO$, $ZrO_2-0.1Nb_2O_5$, $CeO_2-0.1SnO_2$ были приготовлены методом соосаждения из оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2$ (99% ALDRICH), нитратов церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.995%), иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), хлоридов олова(IV) $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98%, ALDRICH) и ниобия $NbCl_5$ (99.8%, Acros) и ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (“ч. д. а.”, ALDRICH) по аналогичной методике. Полученные на первой стадии гидратированные оксиды отжигали на воздухе в течение 5 ч при температуре 400°C в муфельной печи для формирования кристаллической структуры. Для установления влияния температуры отжига на физико-химические характеристики некоторые материалы повторно отжигали при 800°C.

Полученные образцы поочередно пропитывали водными растворами $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (>98%) и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\geq 98.5\%$ ALDRICH) в количествах, рассчитанных так, чтобы суммарное содержание металлов составило 20% от массы носителя. Соотношение никеля и меди в образцах составило 1 : 4, что, согласно данным [24], является оптимальным для системы Cu–Ni. Приготовленную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч, затем избыток воды выпаривали при 100°C в сушильном шкафу. Полученные катализаторы отжигали на воздухе при 400°C в течение 3 ч и в потоке H_2 (5%)/Ar (20 мл/мин) в течение 3 ч при 350°C для восстановления металлов. По данным микронзондового анализа, соотношение никеля и меди для всех образцов приблизительно соответствует исходной загрузке.

Площадь поверхности и размер пор полученных носителей и катализаторов были исследованы методом БЭТ на приборе ASAP-2020N (Micromeritics Co, USA). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/Max-2200 ($CuK\alpha_1$ -излучение). Для обработки спектров и качественного анализа использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния (ОКР)) был оценен

по ширине рентгеновских пиков с помощью формулы Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{(B - b) \cos \theta}, \quad (4)$$

где $k = 0.89$ – постоянная Шеррера, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ – длина волны используемого излучения, B – полуширина пика на полувысоте (2θ), b – инструментальное уширение (2θ), θ – угол положения пика.

ПРМ проводили при атмосферном давлении в традиционном трубчатом реакторе (длина трубки 21.5 см, внутренний диаметр 0.9 см) в диапазоне температур 200–400°C. Образец катализатора (загрузка 0.3 г) смешивался с гранулированным кварцем (фракция 1–3 мм) и помещался в середину реактора. Нагревание реактора до температуры опытов осуществлялось электропечью при омывании катализатора потоком аргона (20 мл/мин), температуру реактора измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Перед каждой серией опытов катализатор восстанавливали током H_2 (5%)/Ag (20 мл/мин) при температуре 350°C в течение 3 ч. Жидкая смесь метилового спирта с водой со стехиометрическим молярным соотношением 1 : 1 подавалась в испаритель с помощью инфузионного насоса Instilar 1488 Dixon. Непрореагировавшие воду и спирт конденсировали в стеклянном приемнике, охлажденном до +1°C. Анализ состава несконденсировавшихся продуктов реакции проводили на газовом хроматографе ЛХМ 8МД с детектором по теплопроводности, газом-носителем – He и колонками со стационарной фазой Porapak T (для воды, метанола и других оксигенатов) – и активированным углем (для CO и CO₂). Концентрации водорода и метана в продуктах определяли на хроматографе Chrom-4 с детектором по теплопроводности и цеолитной колонкой (фаза CaA Zeosorb, газ-носитель Ag). Хроматограммы обрабатывались с помощью программы Esochrom.

Величины степени конверсии метанола X (мол. %) и селективности процесса риформинга (S , %) рассчитывались по результатам анализа с использованием следующих уравнений:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH},in} - n_{\text{CH}_3\text{OH},out}}{n_{\text{CH}_3\text{OH},in}} \times 100\%, \quad (5)$$

$$S = \frac{n_{\text{CO}_2,out}}{n_{\text{CO}_2,out} + n_{\text{CO},out}} \times 100\%, \quad (6)$$

где $n_{\text{CH}_3\text{OH},in}$ и $n_{\text{CH}_3\text{OH},out}$ – количество поданного и непрореагировавшего метанола соответственно, $n_{\text{CO}_2,out}$ и $n_{\text{CO},out}$ – количества диоксида и монооксида углерода в продуктах реакции. Выходы продуктов оценивали как количество соответствующего продукта реакции (в молях), образующегося на грамм металлов, содержащихся в катализаторе,

ре, в час. Отношение скорости входящего потока газа (765 см³/ч) к объему каталитического слоя в реакторе (обозначаемое в литературе как GHSV), составило 172 ч⁻¹. Данный параметр оставался неизменным для всех каталитических испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические характеристики катализаторов и носителя. На рис. 1 приведены рентгенограммы полученных образцов, отожженных при температуре 400°C. Рефлексы образцов ZrO₂–Y₂O₃ и CeO₂–SnO₂ индицируются в кубической сингонии; при этом линий, соответствующих оксидам олова и иттрия, не обнаружено, что свидетельствует о формировании твердых растворов (рис. 1, дифрактограммы 5, 6). Следует отметить небольшое смещение положений полос CeO₂ в сторону больших углов, что связано с частичным замещением ионов Ce⁴⁺ (0.97 Å) на катионы Sn⁴⁺ с меньшим ионным радиусом (0.69 Å) при формировании твердого раствора. Параметр кубической элементарной ячейки твердого раствора CeO₂–SnO₂ составляет 5.4018 ± 0.0009 , что несколько меньше величины, характерной для элементарной ячейки недопированного диоксида церия (5.4111 Å). В системе ZrO₂–Y₂O₃ допирование иттрием, напротив, приводит к увеличению параметра решетки ZrO₂ ($a_{\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3} = 5.1233 \text{ \AA}$) за счет замещения Zr⁴⁺ (0.84 Å) на катионы Y³⁺ с большим ионным радиусом (0.93 Å) с формированием твердых растворов.

В случае допирования оксида циркония оловом эффект выражен намного слабее. Этот материал, как и недопированный образец, отожженный при 400°C, кристаллизуется в моноклинной модификации (рис. 1, кривые 1, 2). При этом на его рентгенограмме присутствуют рефлексы как оксида циркония, так и оксида олова, что указывает на меньшую растворимость олова в кристаллической решетке оксида циркония.

Что касается образцов ZrO₂–ZnO и ZrO₂–Nb₂O₅, после отжига при температуре 400°C они дают слабо закристаллизованную массу, в которой присутствуют наночастицы тетрагонального оксида циркония и рентгеноаморфная фаза, проявляющаяся на рентгенограмме в виде широкого галло (рис. 1, кривые 3 и 4).

При увеличении температуры отжига образца, допированного оксидом цинка, до 800°C формируется моноклинная модификация ZrO₂ (рис. 2, кривая 1), однако также присутствует слабый рефлекс, отвечающий тетрагональной структуре. Кроме того, оксид цинка формирует самостоя-

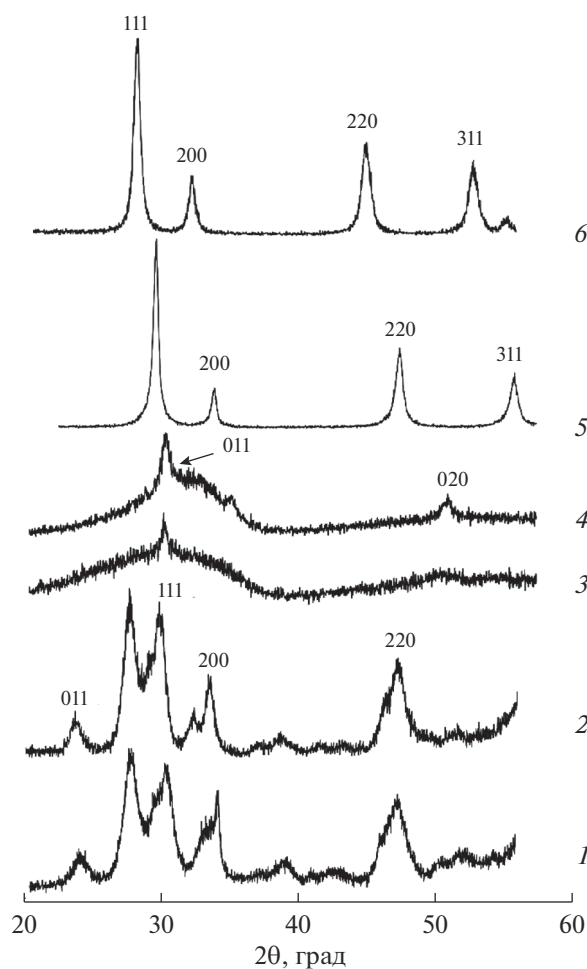


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм материалов, отожженных при 400°C: 1 – ZrO_2 , 2 – ZrO_2-SnO_2 , 3 – $ZrO_2-Nb_2O_5$, 4 – ZrO_2-ZnO , 5 – $ZrO_2-Y_2O_3$, 6 – CeO_2-SnO_2 .

тельную фазу, рефлексы которой четко индицируются на полученной рентгенограмме.

В системе, допированной ниобием, после отжига при 800°C оксид циркония формирует тетрагональную фазу (рис. 2, кривая 2). При этом наблюдаются и слабые рефлексы оксида ниобия. Таким образом, в данном случае ниобий частично растворяется в оксиде циркония, формируя дефектную тетрагональную структуру.

В табл. 1 представлены некоторые характеристики синтезированных носителей, полученные методами БЭТ и РФА. Прослеживается тенденция к понижению удельной площади поверхности полученных материалов при введении допанта. При этом размеры ОКР основной оксидной фазы меняются слабо. Рассчитанный на основании данных БЭТ размер частиц на один–два порядка превышает величину ОКР, что обусловлено агрегацией наночастиц. Повышение температу-

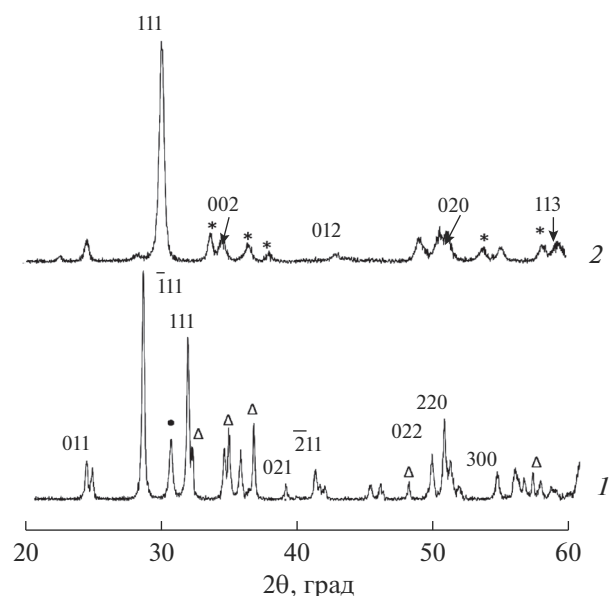


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов отожженных при 800°C: 1 – ZrO_2-ZnO , 2 – $ZrO_2-Nb_2O_5$.

ры отжига приводит к формированию материала с менее развитой поверхностью и существенно более крупными частицами (табл. 1). В связи с этим для получения каталитических систем далее использовались носители, отожженные при 400°C.

Рефлексы на рентгенограммах Cu–Ni-катализаторов, нанесенных на оксидные системы, соответствуют доминирующей в составе катализатора меди (рис. 3). В то же время наблюдается отчетливо выраженное смещение ее пиков, что свидетельствует об образовании твердых растворов. Параметр кубической элементарной ячейки для полученного сплава $Cu_{0,8}-Ni_{0,2}$ составляет $3.6162 \pm 0.0007 \text{ \AA}$. Следует также отметить, что рефлексы металлов несколько уже, чем для оксидных носителей, что свидетельствует о большем размере частиц металлов по сравнению с частицами носителя. Величина ОКР для них составляет около 20 нм, что примерно в 2 раза превосходит размер ОКР для частиц носителя.

Активность катализаторов в реакции ПРМ. Согласно полученным данным, все исследованные материалы характеризуются высокой селективностью в целевой реакции получения водорода, которая для всех катализаторов даже при высоких температурах оказалась не менее 99.5%.

На рис. 4 приведены температурные зависимости выхода водорода и конверсии метилового спирта для полученных катализаторов. Минимальную каталитическую активность проявляли образцы, полученные на основе недопированного оксида циркония, и катализатор Cu–Ni/ CeO_2-SnO_2 . В ра-

Таблица 1. Удельная площадь поверхности и характерные размеры частиц исследуемых катализаторов, рассчитанные методами БЭТ и РФА

Материал	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	Средний размер частиц по БЭТ, нм	ОКР, нм	
			ZrO ₂	M _x O _y
ZrO ₂	155 ± 8	40	10 ± 1	–
CeO ₂ –SnO ₂ (10%)	75 ± 3	80	11 ± 1	–
ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ (10%)	52 ± 2	70	13 ± 1	–
ZrO ₂ –SnO ₂ (10%)	49 ± 2	120	8 ± 1	4 ± 2
ZrO ₂ –ZnO (10%) (400°C)	59 ± 2	100	5 ± 2	–
ZrO ₂ –ZnO (10%) (800°C)	14 ± 1		33 ± 1	24 ± 1
ZrO ₂ –Nb ₂ O ₅ (10%) (400°C)	134 ± 4	45	8 ± 2	–
ZrO ₂ –Nb ₂ O ₅ (10%) (800°C)	47 ± 2		12 ± 1	17 ± 1

боте [31] показано, что концентрация катионов Ce⁴⁺ и Ce³⁺ на поверхности катализатора во многом определяет степень каталитической активности композитов. При этом уменьшение количества катионов Ce³⁺ по сравнению с Ce⁴⁺ приводило к понижению конверсии спирта и выхода водорода. Вероятно, допирование оксида церия четырехвалентным оловом происходит в значительной степени на поверхности частиц и приводит к уменьшению концентрации ионов трехвалентного церия на поверхности, что и обуславливает низкую каталитическую активность полученного материала. Активность образца Cu–Ni/ZrO₂–SnO₂ также была невысока, что может указывать на низкую адсорбционную способность оксида олова по отношению к воде. Однако, как и предполагалось, при тестировании образцов, допированных оловом, даже при высоких температурах диоксид углерода в

продуктах реакции не был обнаружен в пределах погрешности хроматографического метода.

Максимальный выход водорода достигался при использовании образцов, допированных оксидом ниобия и иттрия. Как показано выше, материалы ZrO₂–Y₂O₃ и ZrO₂–Nb₂O₅ имеют кубическую и тетрагональную модификации соответственно. Это свидетельствует о более высокой активности катализатора, нанесенного на высокотемпературные модификации ZrO₂. Введение ионов трехвалентного либо пятивалентного металла приводит к большей разупорядоченности и подвижности кислородной подрешетки в оксиде и к увеличению числа активных центров на поверхности катализатора, в роли которых, возможно, выступают структурные дефекты. Кроме того, как показано в табл. 1, удельная площадь поверхности носителя, содержащего оксид ниобия, значительно выше, что можно считать свидетельством более высокой активности катализатора, нанесенного на мелкодисперсный оксид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя полученные данные, можно отметить, что изменение состава и структуры оксидного носителя может влиять на активность сорбционных центров, склонность носителя к протеканию процессов переноса кислорода и/или протона, а также на возможность его участия в окислительно-восстановительных процессах. Введение гетероэлектронных ионов во всех случаях приводило к повышению каталитической активности образцов по сравнению с недопированным оксидом циркония, вероятно, вследствие большей разупорядоченно-

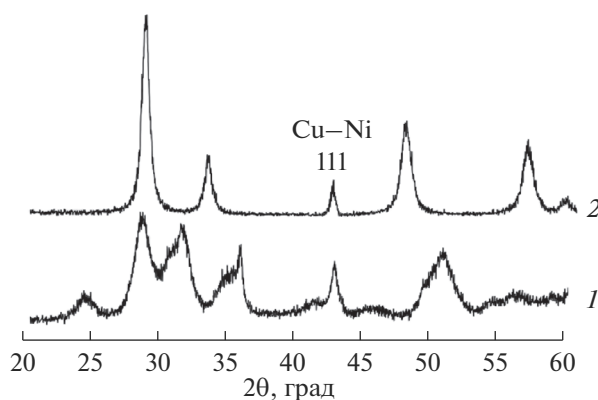


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов: 1 – Ni_{0,2}–Cu_{0,8}/ZrO₂, 2 – Ni_{0,2}–Cu_{0,8}/CeO₂–SnO₂.

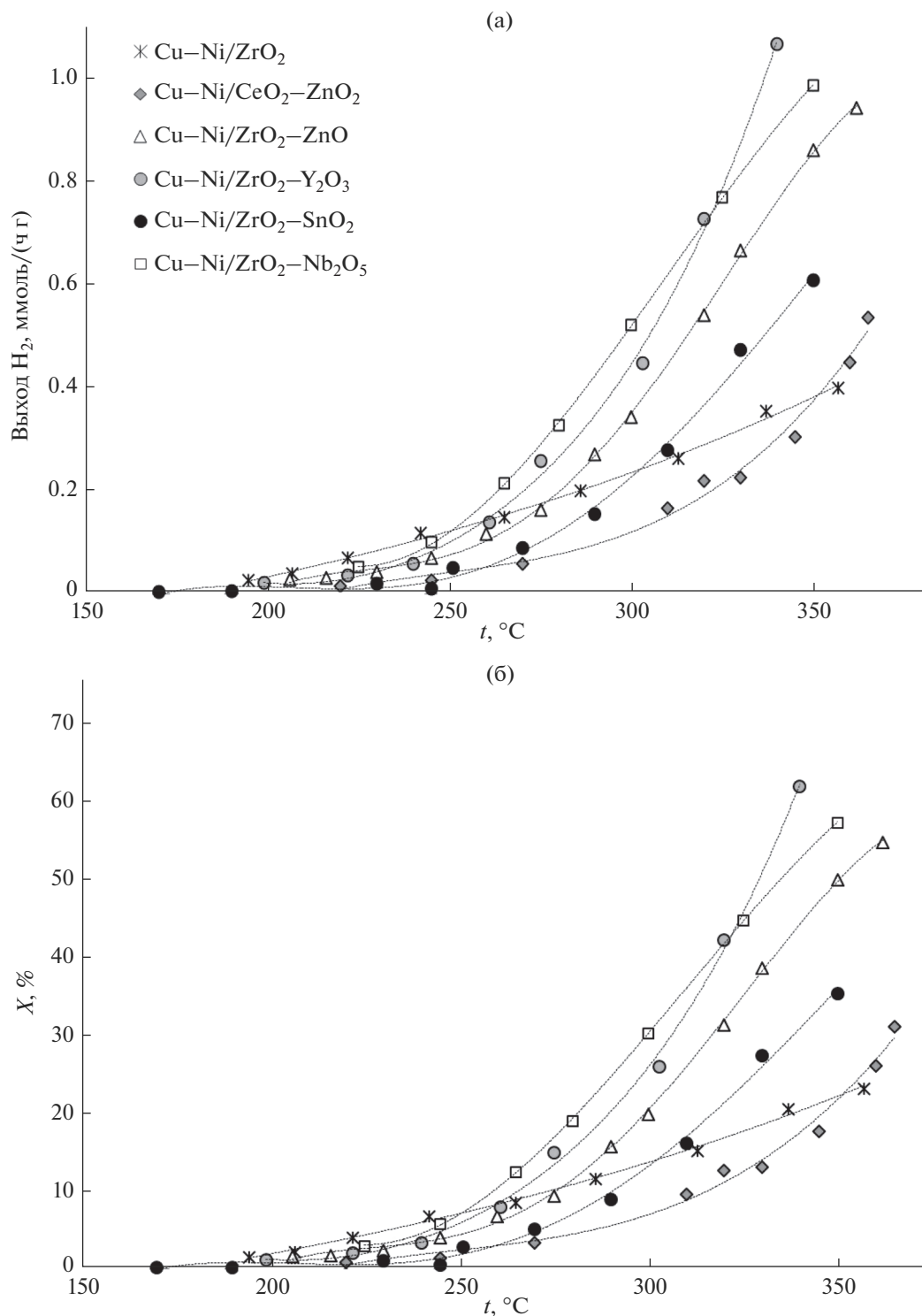


Рис. 4. Температурные зависимости выхода H_2 (а) и конверсии метилового спирта (б) для полученных катализаторов.

сти и подвижности кислородной подрешетки в оксиде и к увеличению числа активных центров на поверхности катализатора, в роли которых, возможно, выступают структурные дефекты.

Повышение выхода водорода в процессе ПРМ для $Cu-Ni$ -катализаторов наблюдается при по-

вышении симметрии кристаллической решетки оксидного носителя. Показан рост каталитической активности в ряду: $Cu-Ni/ZrO_2$ (монокл.) < $Cu-Ni/ZrO_2-SnO_2$ (монокл.) < $Cu-Ni/ZrO_2-ZnO$ (монокл.) < $Cu-Ni/ZrO_2-Nb_2O_5$ (тетр.) \approx $Cu-Ni/ZrO_2-Y_2O_3$ (куб.).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № RFMEFI58617X0053) и CNRS (проект № 38200SF), Франция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V.* Nanomaterials for Electrical Energy Storage // *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. Second edition / Eds. Andrews D.L. et al. Amsterdam: Elsevier. Academic Press, 2019. P. 165–206.
2. *Shafiei E., Davidsdottir B., Leaver J., Stefansson H., Asegrisson E.I.* Energy, Economic, and Mitigation Cost Implications of Transition Toward a Carbon-Neutral Transport Sector: A Simulation-Based Comparison between Hydrogen and Electricity // *J. Clean Prod.* 2017. V. 141. P. 237–247.
3. *Moliner R., Lazaro M.J., Suelves I.* Analysis of the Strategies for Bridging the Gap towards the Hydrogen Economy // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 19500–19508.
4. *Abe J.O., Popoola A.P.I., Ajenifuja E., Popoola O.M.* Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 15072–15086.
5. *Naruki E., Shimoda E., Goshome K., Yamane T., Nozu T., Maeda T.* Construction and Operation of Hydrogen Energy Utilization System for a Zero Emission Building // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 14596–14604.
6. *Miranda P.E.* Hydrogen Energy // *Sustainable and Perennial Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies* / Ed. Miranda P.E. Amsterdam: Academ. Press, 2019. Chap. 1. P. 1–38.
7. *Frusteri F., Bonura G.* Hydrogen production by reforming of bio-alcohols // *Compendium of Hydrogen Energy. Hydrogen Production and Purification* / Eds. Subramani V. et al. Woodhead Publishing Series in Energy, 2015. 550 p.
8. *Ghasemzadeh K., Jalilnejad E., Mohamad S., Tilebon S.* Hydrogen Production Technologies From Ethanol // *Ethanol* / Eds. Basile A. et al. Amsterdam: Elsevier, 2019. Chap. 12. P. 307–340.
9. *López-Tenllado F.J., Hidalgo-Carrillo J., Montes-Jiménez V., Sánchez-López E., Urbano F.J., Marinas A.* Photocatalytic Production of Hydrogen from Binary Mixtures of C-3 Alcohols on Pt/TiO₂: Influence of Alcohol Structure // *Catal. Today*. 2019. V. 328. P. 2–7.
10. *Li Sh., Zheng H., Zheng Y., Tian J., Jing T., Chang Jo-Sh., Ho Sh.H.* Recent Advances in Hydrogen Production by Thermo-Catalytic Conversion of Biomass // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 14266–14278.
11. *Chiu Y.J., Chiu H.C., Hsieh R.H., Jang J.H., Jiang B.Y.* Simulations of Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming // *Energy Procedia*. 2019. V. 156. P. 38–42.
12. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol. A Review // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. P. 1301–1315.
13. *Kim D.H., Kim J.H., Jang Y.S., Kim J.C.* Hydrogen Production by Oxidative Steam Reforming of Methanol over Anodic Aluminum Oxide-Supported Cu–Zn Catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 9873–9882.
14. *Tahay P., Khani Y., Jabari M., Bahadoran F., Safari N.* Highly Porous Monolith/TiO₂ Supported Cu, Cu–Ni, Ru, and Pt Catalysts in Methanol Steam Reforming Process for H₂ Generation // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 554. P. 44–53.
15. *Khzouz M., Gkanas E.I., Du S., Wood J.* Catalytic Performance of Ni–Cu/Al₂O₃ for Effective Syngas Production by Methanol Steam Reforming // *Fuel*. 2018. V. 232. P. 672–683.
16. *Kuo M.T., Chen Y.Y., Hung W.Y., Lin S.F., Lin H.P., Hsu C.H., Shih H.Y., Xie W.A., Li S.N.* Synthesis of Mesoporous CuFe/Silicates Catalyst for Methanol Steam Reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 14416–14423.
17. *Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J.M., Mendes A.* Catalysts for Methanol Steam Reforming—a Review // *Appl. Catal.: B*. 2010. V. 99. P. 43–57.
18. *Azenha C.S.R., Mateos-Pedrero C., Queirós S., Concepción P., Mendes A.* Innovative ZrO₂-Supported CuPd Catalysts for the Selective Production of Hydrogen from Methanol Steam Reforming // *Appl. Catal.: B*. 2017. V. 203. P. 400–404.
19. *Sarafraz M.M., Safaei M.R., Goodarzi M., Ajomandi M.* Reforming of Methanol with Steam in a Micro-Reactor with Cu–SiO₂ Porous Catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. In press. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.215>
20. *Hwang B.Y., Sakthinathan S., Chiu T.W.* Production of Hydrogen from Steam Reforming of Methanol Carried out by Self-Combusted CuCr_{1-x}Fe_xO₂ (x = 0–1) Nanopowders Catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 2848–2856.
21. *Thyssen V.V., Sartore D.M., Assaf E.M.* Effect of Preparation Method on the Performance of Ni/MgOSiO₂ Catalysts for Glycerol Steam Reforming // *J. Energy Institute*. 2019. V. 92. P. 947–958.
22. *Liu X., Men Y., Wang J., He R., Wang Y.* Remarkable Support Effect on the Reactivity of Pt/In₂O₃/MO_x Catalysts for Methanol Steam Reforming // *J. Power Sources*. 2017. V. 364. P. 341–350.
23. *Wang S., Niu H., Guo M., Wang J., Chen T., Wang G.* Effect of Zirconia Polymorph on the Synthesis of Diphenyl Carbonate over Supported Lead Catalysts // *Mol. Catal.* 2019. V. 468. P. 117–124.
24. *Lytkina A.A., Zhilyaeva N.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B.* Influence of the Support Structure and Composition of Ni–Cu-Based Catalysts on Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 9677–9684.
25. *Liu X., Toyir J., Piscina P.R., Homs N.* Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming over Al₂O₃- and ZrO₂-Modified CuOZnOGa₂O₃ Catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 13704–13711.

26. *Guangwei X., Laitao L., Changquan L., Xiaomao Y.* Synthesis of Mesoporous ZnO (m-ZnO) and Catalytic Performance of the Pd/m-ZnO Catalyst for Methanol Steam Reforming // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 1342–1346.
27. *Sanches S.G., Huertas Flores J., Pais da Silva M.I.* Cu/ZnO and Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts Used for Methanol Steam Reforming // *Mol. Catal.* 2018. V. 454. P. 55–62.
28. *Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Бруева Т.Р., Синельников А.А., Дроздова Н.А., Иевлев В.М., Ярославцев А.Б.* Эволюция морфологии и микроструктуры в ходе термообработки гидратированного оксида циркония, полученного из хлоридных растворов // *Журн. неорган. химии*. 2008. Т. 53. № 6. С. 912–918.
29. *Borik M.A., Volkova T.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu.* Features of the Local Structure and Transport Properties of ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ Solid Solutions // *J. Alloys Comp.* 2019. V. 770. P. 320–326.
30. *Shukla V., Balani K., Subramaniam A., Omar S.* Phase Stability and Conductivity in the Pseudo Ternary System of xYb₂O₃ – (12 – x)Sc₂O₃–88ZrO₂ (0 ≤ x ≤ 5) // *Solid State Ionics*. 2019. V. 332. P. 93–101.
31. *Lytikina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Yaroslavlsev A.B.* The Influence of the Support Composition and Structure (M_xZr_{1-x}O_{2-d}) of Bimetallic Catalysts on the Activity in Methanol Steam Reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 198–207.
32. *Trovarelli A.* Catalysis by Ceria and Related Materials. London: Imperial College Press, 2002. P. 508.
33. *Zhao Q., Lorenz H., Turner S., Lebedev O.I., Tende-loo G.V., Rameshan C., Klotzer B., Konzett J., Penner S.* Catalytic Characterization of Pure SnO₂ and GeO₂ in Methanol Steam Reforming // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 375. P. 188–195.
34. *Guarido C.E.M., Cesar D.V., Souza M.M.V.M., Schmal M.* Ethanol Reforming and Partial Oxidation with Cu/Nb₂O₅ Catalyst // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. P. 252–257.
35. *Dancini-Pontes I., De Souza M., Silva F.A., Scaliante M.H.N.O., Alonso C.G., Bianchi G.S., Neto A.M., Pereira G.M., Fernandes-Machado N.R.C.* Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ Supports and the Inert Gas in Ethanol Steam Reforming for H₂ Production // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 273. P. 66–74.
36. *Bejugama S., Pandey A.K.* Effect of Nb₂O₅ on Sintering and Mechanical Properties of Ceria Stabilized Zirconia // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 765. P. 1049–1054.
37. *Cai F., Lu P., Ibrahim J.J., Fu Y., Zhang J., Sun Y.* Investigation of the role of Nb on Pd–Zr–Zn Catalyst in Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production // *Int. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 11717–11733.
38. *Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Кану-стин Г.И., Ярославцев А.Б.* Влияние величины рН осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония // *Журн. неорган. химии*. 2008. Т. 53. № 3. С. 397–403.