

УДК 66.097.3,66.081.6,661.961

Ru-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА В ТРАДИЦИОННОМ И МЕМБРАННОМ РЕАКТОРАХ

© 2019 г. А. А. Лыткина^{1, *}, Е. Ю. Миронова¹, Н. В. Орехова¹,
М. М. Ермилова¹, А. Б. Ярославцев^{1, 2}

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

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

Поступила в редакцию 14.11.2018 г.

После доработки 20.12.2018 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Проведено сравнительное исследование каталитической активности биметаллических наноструктурных катализаторов М–Ru (где М = Pt, Pd и Rh), нанесенных на наноалмазы детонационного синтеза (DND), в процессах парового риформинга метанола (ПРМ) и этанола (ПРЭ) с использованием традиционного и мембранного реакторов. Исследуемые образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и метода БЭТ. В процессе ПРЭ максимальный выход водорода достигается при использовании катализатора Pt–Ru/DND, в то время как катализатор Ru–Rh/DND проявляет максимальную активность в реакции ПРМ. Показано, что при проведении процессов в мембранном реакторе с Pd–Ru мембраной уже при температурах порядка 400°C в зоне пермеата наблюдается стабильный поток водорода, не содержащий СО и других примесей.

Ключевые слова: мембранный катализ, паровой риформинг метанола и этанола, получение водорода

DOI: 10.1134/S0002337X19060101

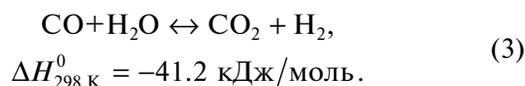
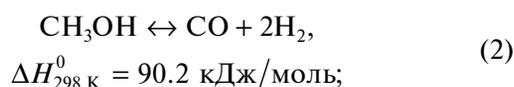
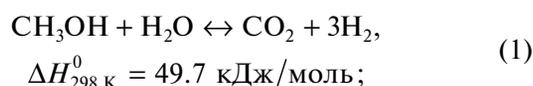
ВВЕДЕНИЕ

В результате технического прогресса атмосфера крупных городов все более загрязняется продуктами неполного сгорания, оксидами азота и серы. С этой точки зрения привлекательной технологией является превращение химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов, единственным продуктом которых является вода [1]. В то же время серьезной проблемой является отсутствие водорода в природе в свободном виде. При этом проблема заключается в требованиях к чистоте водорода [2–4]. Катализаторы наиболее распространенных низкотемпературных топливных элементов необратимо отравляются следовыми количествами примесей монооксида углерода [5]. Вследствие этого водород, производимый для нужд водородной энергетики, должен быть высокочистым [6].

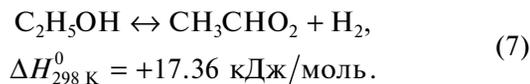
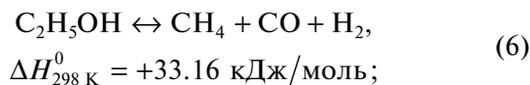
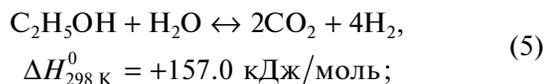
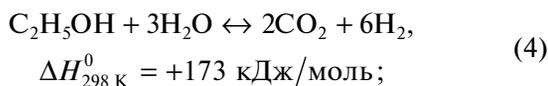
В качестве эффективного способа получения водорода можно рассматривать конверсию продуктов биологического происхождения, в частности биоспиртов, таких как этанол и метанол [7–11]. Последние могут быть использованы в качестве

прекурсоров для получения водорода или ряда ценных продуктов, таких как углеводороды, эфиры, альдегиды, кетоны и пр. [8]. Паровой риформинг метанола (ПРМ) или этанола (ПРЭ) [8] протекает в гораздо более мягких условиях, чем риформинг метана, и это определяет большую чистоту продукта.

В процессе ПРМ помимо целевой реакции (1) протекают также реакции разложения метанола (2) и взаимодействия образующегося СО с водой (3):



Гораздо более разнообразными могут быть продукты превращений этанола, но этот процесс сопровождается рядом побочных реакций:



В результате получается смесь водорода, оксидов углерода, метана и иногда других побочных продуктов, таких как ацетальдегид.

В качестве катализаторов этих процессов часто используются металлы VIII группы (Rh, Pt, Ru, Pd), характеризующиеся высокой активностью в процессах риформинга спиртов [12–14]. Важность выбора носителя подчеркивается существенной зависимостью выходов продуктов и селективности процесса от его природы и даже структуры. Большой интерес представляют новые углеродные наноматериалы, в частности детонационные наноалмазы (DND). Поверхность DND содержит большое количество кислородсодержащих функциональных групп, обеспечивающих хорошие адсорбционные свойства данного материала [15], что делает их перспективными для использования в качестве носителей катализатора [16].

Проблема получения водорода высокой чистоты может быть успешно решена при использовании мембранного катализа [3, 17–19]. Преимуществом данного метода является возможность смещения термодинамического равновесия за счет селективного удаления водорода через Pd-содержащую мембрану. По сравнению с мембранами из чистого Pd мембраны из сплавов Pd отличаются более высокой проницаемостью по водороду и стабильностью при циклировании [18, 20]. Проведен целый ряд исследований ПРМ и ПРЭ в мембранных реакторах, содержащих сплавы палладия, с целью получения водорода особой чистоты [17, 21–26].

Целью данной работы явилось исследование процессов парового риформинга метанола и этанола в традиционном проточном и мембранном реакторах с использованием плотной мембраны из сплава Pd–Ru на биметаллических катализаторах (Pt–Ru, Pd–Ru и Ru–Rh), нанесенных на детонационные наноалмазы. Особый интерес для выявления эффективности мембранного катализа представляло сопоставление процессов ПРМ и ПРЭ в мембранном реакторе, поскольку получаемый в них водород существенно различается по чистоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы M–Ru/DND (M = Pt, Pd, Rh) были приготовлены из прекурсоров металлов с применением ИК-излучения. Порошок DND был поочередно пропитан водными растворами хлоридов металлов (Pt и Ru; Pd и Ru; Ru и Rh). Приготовленная суспензия была диспергирована ультразвуком, затем избыток воды был выпарен при 100°C в сушильном шкафу. Полученные катализаторы подвергали ИК-облучению в инертной атмосфере с интенсивностью, соответствующей 700°C, и восстанавливали в атмосфере H₂ (5%)/Ar (20 мл/мин) в течение 3 ч при 350°C. Количество прекурсоров рассчитывали так, чтобы суммарное содержание металлов составило 1% от массы носителя.

Площадь поверхности и размер пор полученных катализаторов были исследованы методом БЭТ на приборе ASAP-2020N (Micromeritics Co, USA). Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku D/Max-2200 (CuK_{α1}-излучение). Для обработки спектров и качественного анализа использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния (ОКР)) был оценен по ширине пиков с помощью формулы Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta}, \quad (8)$$

где $k = 0.89$ – постоянная Шеррера; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ – длина волны используемого излучения, B – полуширина пика на полувысоте, b – инструментальное уширение (2θ), θ – положение пика (град). Изображения были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и точечным разрешением 0.23 нм.

Паровой риформинг метанола и этанола проводили при атмосферном давлении на установке проточного типа (схема установки представлена на рис. 1). Первую серию каталитических экспериментов проводили в традиционном проточном трубчатом реакторе из нержавеющей стали. Катализатор массой 0.3 г смешивали с гранулированным кварцем и помещали в середину реактора. Перед каждой серией опытов металлический катализатор восстанавливали *in situ* смесью H₂ (5%)/Ar (20 мл/мин) при температуре 350°C в течение 3 ч. В качестве газа-носителя использовался Ar или He (20 мл/мин). Жидкая смесь метилового или этилового спирта с водой (молярное соотношение CH₃OH : H₂O составляло 1 : 1, а C₂H₅OH : H₂O – 1 : 3, что соответствует стехиометрии процессов ПРМ и ПРЭ) подавалась в испаритель с помощью инфузионного насоса Instilar 1488 Dixon со скоростью 2 мл/ч, после чего смешивалась с потоком газа-носителя. Непрореагировавшие воду и спирт

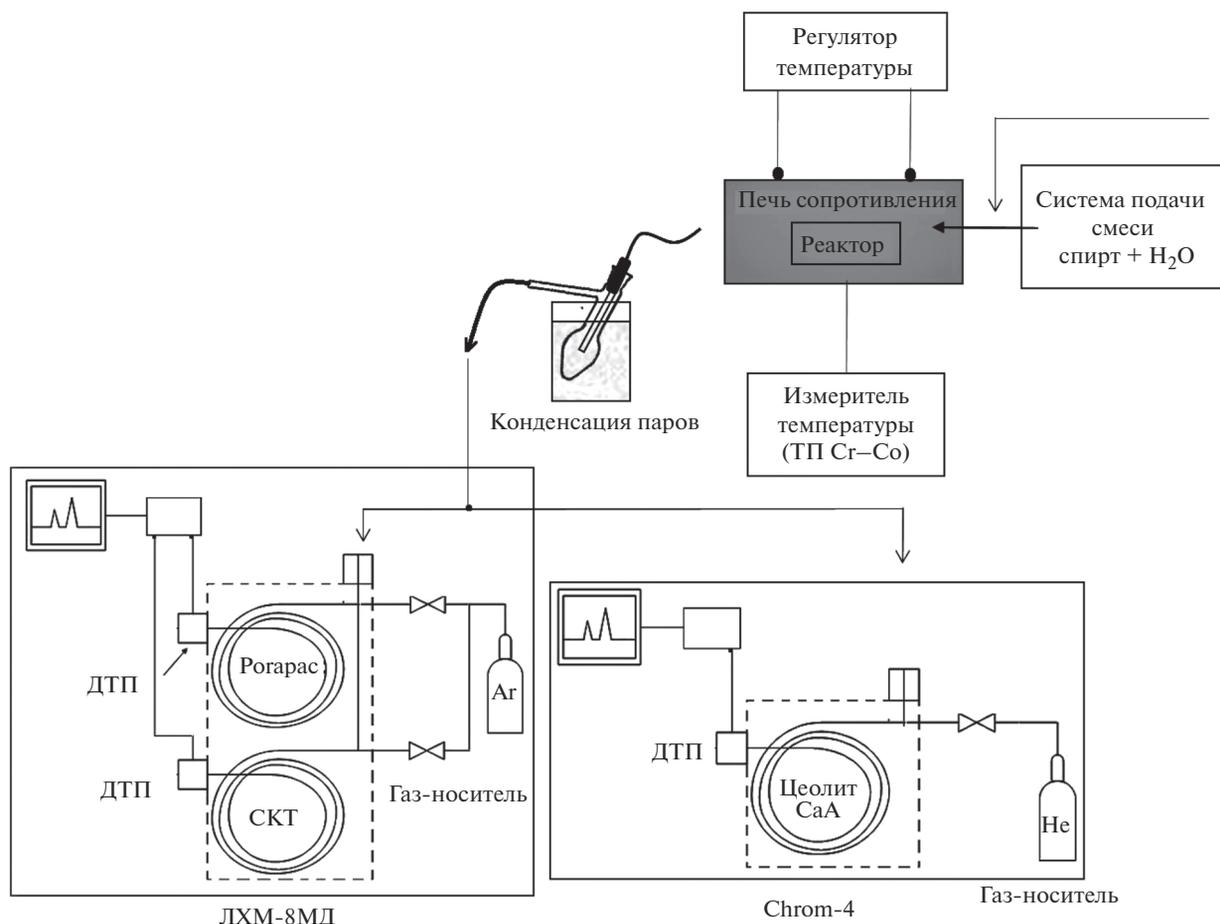


Рис. 1. Схема каталитической установки.

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 Порарас Т (для воды, метанола и других оксигенатов) и активированным углем СКТ (для CO и CO_2). Концентрации водорода и метана в продуктах определяли на хроматографе Chrom-4 с детектором по теплопроводности и цеолитной колонкой (фаза CaA Zeosorb, газ-носитель Ar). Хроматограммы обрабатывались с помощью программы Eсochrom.

ПРМ и ПРЭ проводили также в мембранном реакторе. Образцы катализаторов (загрузка 0.3 г) в смеси с гранулированным кварцем (фракция 1–3 мм) помещались в реакционную зону мембранного реактора, схема которого представлена на рис. 2. Используемый реактор состоял из двух отсеков из нержавеющей стали в форме параллелепипеда, разделенных плотной мембраной из Pd–

Ru-сплава (6 мас. % Ru). Толщина исследуемой мембраны составляла 60 мкм. С помощью двух прокладок из меди и графлеса добивались герметичности реактора. Скорость потока продувочного газа (аргона) со стороны пермеата и ретентата составляла $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Продукты реакции анализировались методом, описанным выше. Конверсия спирта X (мол. %) рассчитывали по результатам анализа с помощью следующего уравнения:

$$X = (\varphi_0 - \varphi_1) / \varphi_0 \times 100, \quad (9)$$

где φ_0 и φ_1 – начальная и конечная концентрации метанола соответственно.

Выходы продуктов оценивали как количество соответствующего продукта реакции (в молях), образующегося на 1 г металлов, содержащихся в катализаторе, в час. Величина среднечасовой скорости подачи газа (GHSV), вычисленная как отношение скорости входящего потока ($765 \text{ см}^3/\text{ч}$) к объему каталитического слоя в реакторе, составила 172 ч^{-1} , и данный параметр оставался неизменным для всех каталитических испытаний. Регенерацию катали-

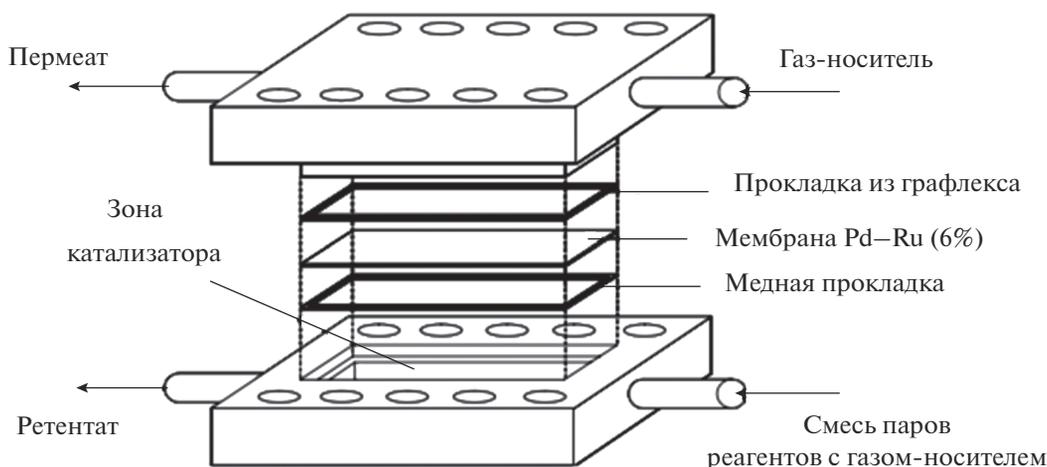


Рис. 2. Схема мембранного каталитического реактора.

затора производили перед каждой серией опытов путем восстановления катализатора *in situ* смесью H_2 (5%)/Ar (20 мл/мин) при температуре $350^\circ C$ в течение 3 ч. После чего катализатор выдерживали в потоке аргона в течение 1 ч при температуре $350^\circ C$.

Водородопроницаемость мембран измеряли в мембранном реакторе, температуру которого контролировали регулятором температуры OVEN TRM 201 и хромель-алюмелевой термопарой. В полость ретентата подавали смесь водорода с аргоном (50% Ar) со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, а в полость пермеата – аргон со скоростью $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. При этом часть водорода диффундировала в зону пермеата в поток газа-носителя. Поток водорода через мембрану рассчитали по формуле

$$Q = \frac{vC_{(H_2)}}{100} \left[\text{см}^3/\text{с} \right], \quad (10)$$

где v – общая скорость потока, $\text{см}^3/\text{с}$; $C_{(H_2)}$ – концентрация водорода, об. %. Коэффициент проницаемости рассчитывали по формуле

$$J = \frac{Q\delta}{S(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})} \left[\frac{\text{см}^3 \text{ см}}{\text{см}^2 \text{ с атм}^{1/2}} \right], \quad (11)$$

где δ – толщина мембранного катализатора, см; p_1 – давление на входной стороне мембраны, атм; p_2 – давление на выходной стороне мембраны, атм; S – площадь мембраны, см^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические характеристики катализаторов и носителя. Рентгенограммы катализаторов Pt–Ru/DND, Pd–Ru/DND и Ru–Rh/DND схожи и имеют широкие пики углерода с максимумами при 43.6° , соответствующие наоалмазу (рис. 3). Более узкие пики соответству-

ют сплавам металлов Pt–Ru, Pd–Ru и Ru–Rh и располагаются между позициями, характерными для индивидуальных металлов.

В табл. 1 представлены площади поверхности носителя и полученных композитов. По данным ПЭМ, средний размер частиц металлов в исследуемых катализаторах составляет 5–8 нм. Размер ОКР для частиц наоалмаза составляет около 5 нм, а для частиц металлов это значение равно 11–13 нм. Различия величин, полученных разными методами, видимо, обусловлены большей интенсивностью рефлексов от крупных частиц [27]. Можно отметить, что частицы металла существенно крупнее носителя, т.е. рост происходит не на индивидуальных частицах, а на сруктах, о формировании которых свидетельствует то, что размер частиц, оцененный по данным БЭТ, существенно превышен по сравнению с другими методами. Параметр элементарной ячейки для сплавов Pt–Ru и Rh–Ru составляет 3.885 ± 0.001 и $3.8044 \pm 0.002 \text{ \AA}$ соответственно.

На ПЭМ-изображениях высокого разрешения (рис. 4б, 4г) хорошо различимы атомные слои частиц металла. Величины межплоскостных расстояний для них указывают на то, что мелкие кристаллиты со средним размером около 5–7 нм соответствуют частицам сплава. В случае катализатора Pt–Ru/DND межплоскостные расстояния 2.8, 1.95 и 2.25 \AA соответствуют рефлексам 100, 200 и 111, в то время как для Ru–Rh/DND межплоскостные расстояния 3.840 и 2.205 \AA соответствуют рефлексам 100 и 111.

Активность катализаторов в реакциях парового риформинга метанола и этанола.

Традиционный реактор. На рис. 5 представлены температурные зависимости количества образовавшегося водорода и монооксида углерода на катализаторах Ru–Rh/DND и Pt–Ru/DND в тради-

ционном проточном реакторе в процессе ПРМ. Сопоставляя полученные значения выхода водорода на различных катализаторах, отметим, что сплав Ru–Rh отличается существенно более высокой активностью по сравнению с Pt–Ru (рис. 5а). При этом эквивалентные потоки водорода на Ru–Rh-катализаторе достигаются примерно на 50°C ниже, чем на Pt–Ru. При 330–350°C на катализаторе Ru–Rh/DND образуется 2.3 моля водорода на 1 моль поданного спирта из 3 теоретически возможных. Однако помимо целевой реакции катализатор Ru–Rh также способствует протеканию процесса разложения метанола по реакции (2), а при высоких температурах в водороде появляется примесь CO, составляющая около 3 об. % (рис. 5б).

Основным целевым продуктом процесса ПРЭ являлся водород, однако в присутствии исследуемых катализаторов наблюдалось также образование CO, метана и небольших количеств ацетальдегида.

Максимальное количество водорода было получено при использовании катализатора Pt–Ru/DND (рис. 6, кривая 1). Преимущество этого катализатора заключается также в существенно меньшем выходе монооксида углерода. При температурах ниже 450°C концентрация CO в смеси продуктов близка к нулю (рис. 7, кривая 2). Однако с ростом температуры для обоих катализаторов значительно увеличивается выход метана (рис. 6, кривые 3 и 4), что согласуется с результатами работ [28, 29]. Образование CH₄ может определяться не только протеканием реакции (6), но и разложением ацетальдегида



Уменьшение концентрации ацетальдегида с ростом температуры подтверждает его роль как промежуточного продукта в процессе ПРЭ [30]. При высоких температурах возможно непосредственное взаимодействие DND с водяным паром и спиртами.

Мембранный реактор. На рис. 8 представлены зависимости скорости потока водорода от температуры в зоне пермеата мембранного реактора на катализаторах Ru–Rh/DND и Pt–Ru/DND, продемонстрировавших наилучшие характеристики в ходе процессов ПРМ и ПРЭ соответственно. Суммарный выход водорода в мембранном реакторе при высоких температурах оказался выше по сравнению с величиной, достигаемой при проведении исследуемых процессов в традиционном проточном реакторе (рис. 9). Избирательное извлечение водорода из зоны ретентата сдвигает положение равновесия реакций в сторону продуктов, повышает конверсию спирта и долю водорода в продуктах реакции.

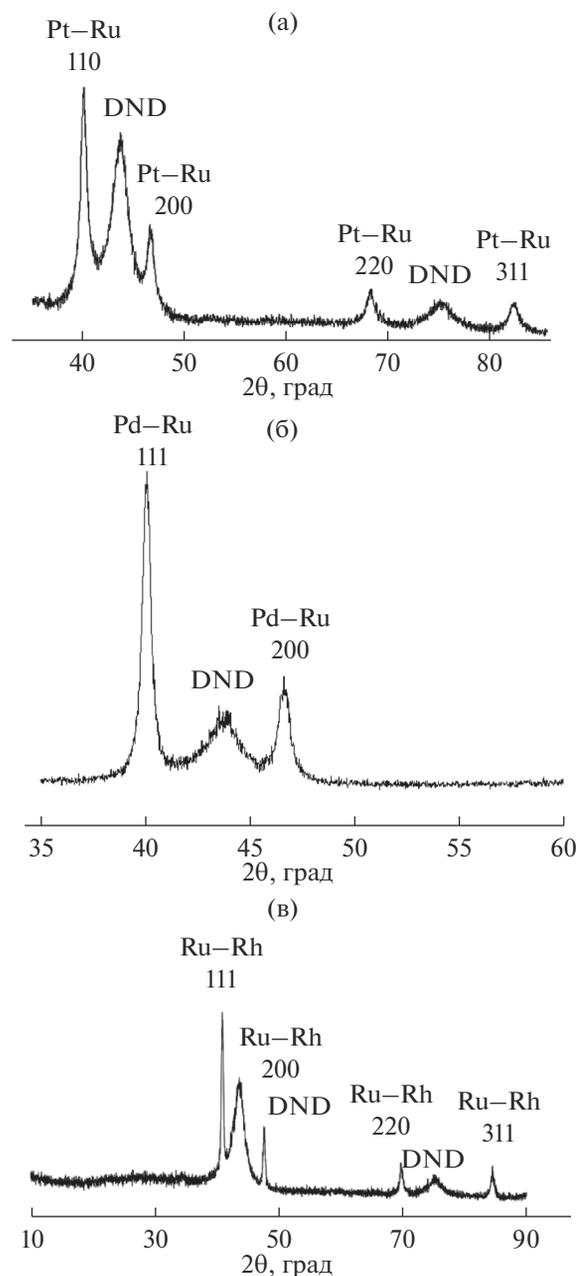


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов: Pt–Ru/DND (а), Pd–Ru/DND (б), Ru–Rh/DND (в).

При проведении ПРМ на сплаве Ru–Rh/DND в мембранном реакторе повышается также селективность целевого процесса. Количество монооксида углерода, образующегося в традиционном реакторе, составляло приблизительно 3% при температуре ~330°C. В зоне ретентата мембранного реактора данная величина снижалась до 1%.

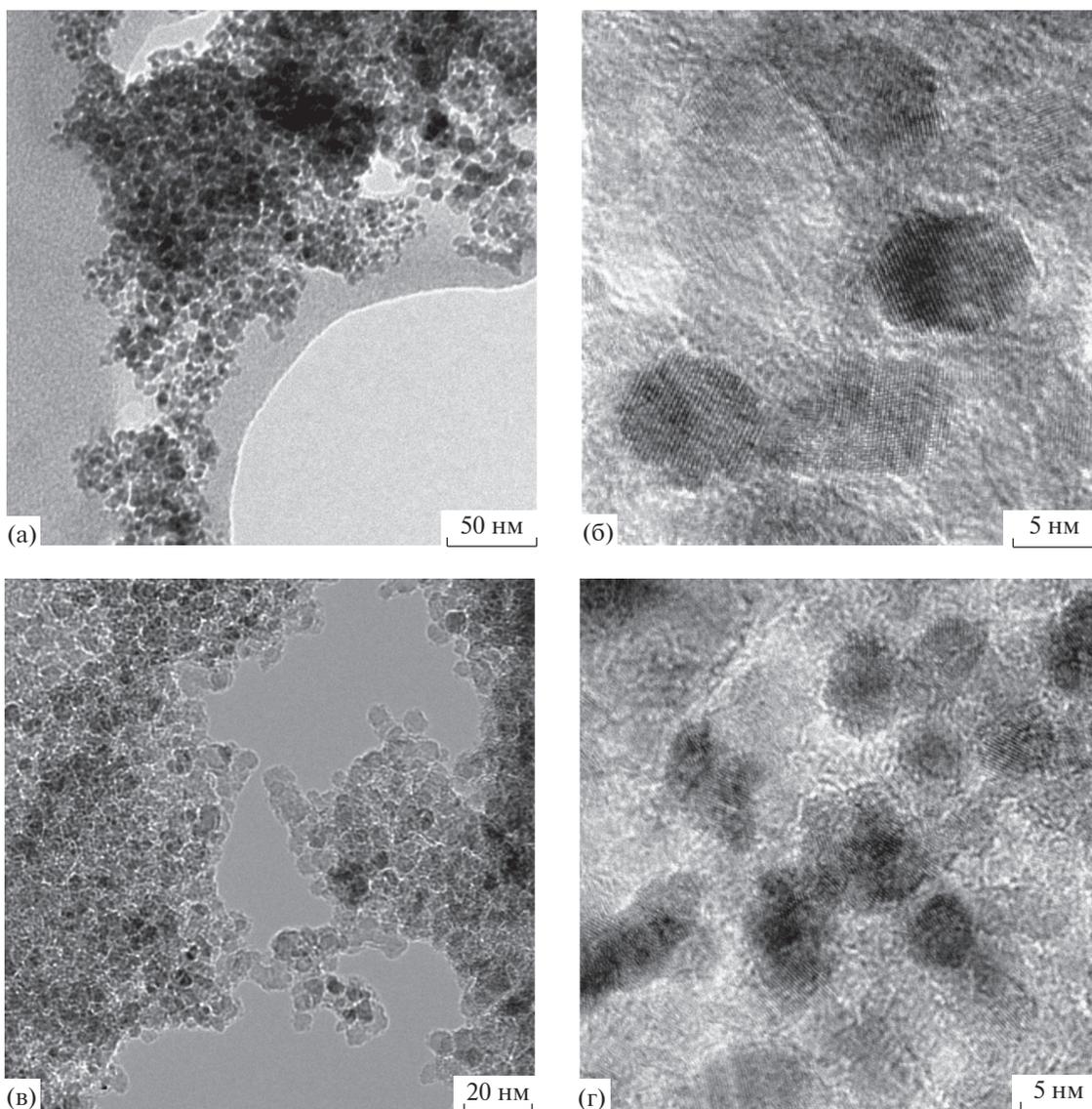
Процесс ПРЭ протекает при более высоких температурах, что повышает степень извлечения водорода по сравнению с ПРМ вследствие увеличения водородопроницаемости мембраны из

Таблица 1. Удельная площадь поверхности и характерные размеры частиц исследуемых катализаторов, рассчитанные на основании различных методов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Размер ОКР, нм	Средний размер частиц, оцененный по площади поверхности, нм
DND	286 ± 3	5 ± 1	20
Pt–Ru/DND	287 ± 3	11 ± 1	22
Pd–Ru/DND	289 ± 3	13 ± 1	25
Ru–Rh/DND	289 ± 3	13 ± 1	25

сплава Pd–Ru с ростом температуры. Так, в случае ПРМ степень извлечения водорода через мембрану при температуре 325°C составляет ~16%. В то же время в ходе ПРЭ с такой же мембраной степень

извлечения водорода при 450°C составляет 36.7%, причем увеличение скорости потока аргона, выводящего водород из зоны пермеата, повышает степень его извлечения до 56%.

**Рис. 4.** ПЭМ-изображения образцов: Pt–Ru/DND (а, б) и Ru–Rh (в, г).

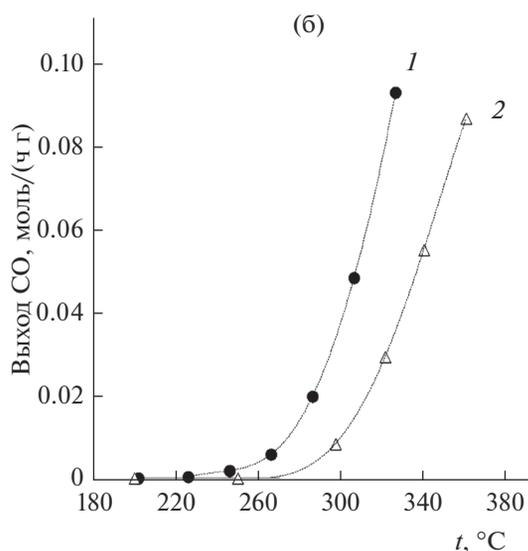
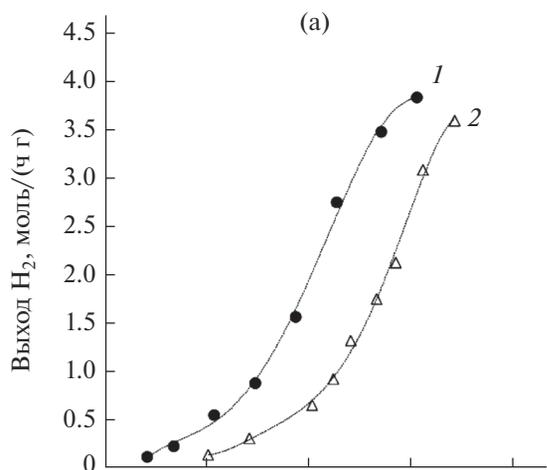


Рис. 5. Выход водорода (а), монооксида углерода (б) на катализаторах Ru–Rh/DND (1) и Pt–Ru/DND (2) в процессе ПРМ в традиционном реакторе.

Однако более высокая концентрация СО и наличие побочных продуктов в случае ПРЭ снижает водопроницаемость мембраны [31] и, как следствие, уменьшает коэффициент извлечения водорода из зоны реакции. В результате, несмотря на различие условий протекания процессов ПРМ и ПРЭ, в зонах пермеата достигаются близкие выходы водорода.

На рис. 10 представлена зависимость водородопроницаемости исследуемой мембраны от температуры. После использования в реакторе проницаемость мембраны по водороду снижалась, но после обработки водородом при 500°C в течение 1 ч она восстанавливалась.

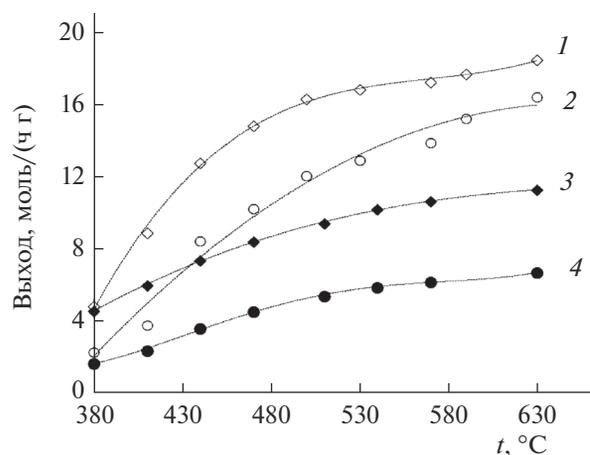


Рис. 6. Выход водорода (1, 2) и метана (3, 4) на катализаторах Pt–Ru/DND (1, 3) и Pd–Ru/DND (2, 4) в процессе ПРЭ в традиционном реакторе.

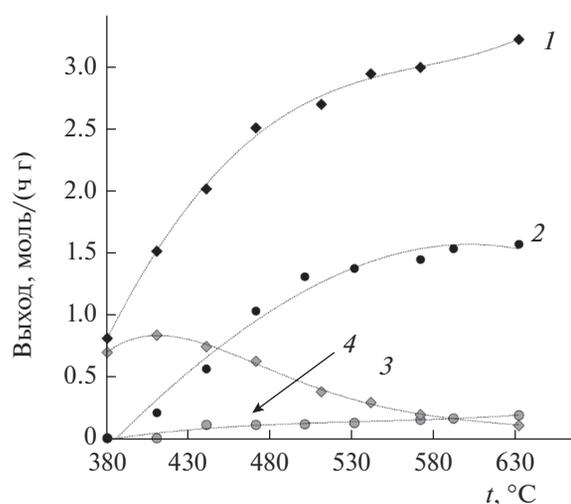


Рис. 7. Выход монооксида углерода (1, 2) и ацетальдегида (3, 4) на катализаторах Pt–Ru/DND (2, 4) и Pd–Ru/DND (1, 3) в процессе ПРЭ в традиционном реакторе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование активности Ru-содержащих биметаллические катализаторов в процессах парового риформинга метанола и этанола с использованием традиционного и мембранного реакторов. В традиционном реакторе в процессе ПРМ водород является основным продуктом. Максимальный выход при температурах 330–350°C соответствует 2.3 моля водорода на 1 моль спирта на катализаторе Ru–Rh/DND. При 350°C в водороде появляется примесь СО, доля которого достигает 3 об. %. В процессе ПРЭ максимальный выход водорода достигается при использовании катализатора Pt–Ru/DND, но с ростом температуры возрастает скорость формирования метана.

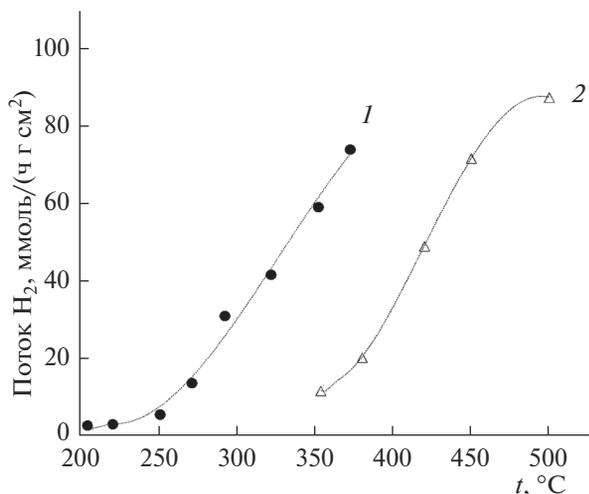


Рис. 8. Выход водорода в зоне пермеата мембранного реактора с Pd–Ru-мембраной в процессах ПРМ на катализаторе Ru–Rh/DND (1) и ПРЭ на катализаторе Pt–Ru/DND (2).

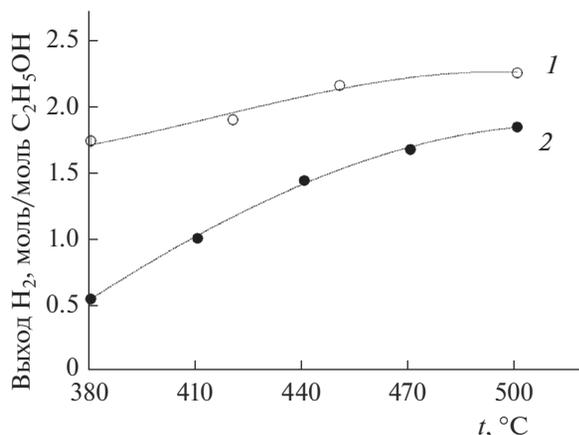


Рис. 9. Суммарный выход водорода в мембранном (1) и в традиционном реакторе (2) на катализаторе Pt–Ru/DND в процессе ПРЭ.

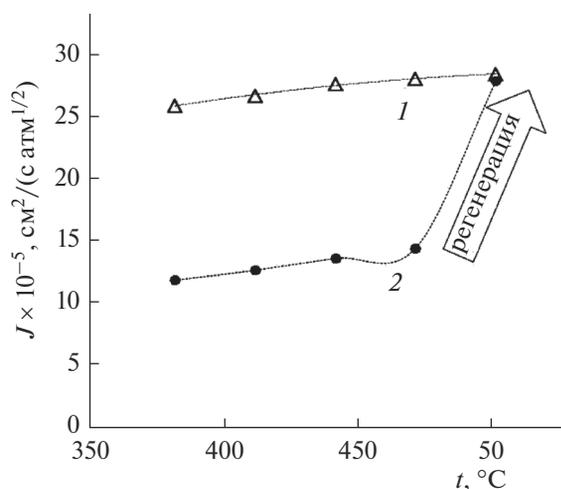


Рис. 10. Зависимость водородопроницаемости мембраны из Pd–Ru (6%)-сплава от температуры: исходной (1), после 5 ч ПРЭ (2) и после последующей регенерации мембраны водородом.

В мембранном реакторе суммарный выход водорода для обоих процессов оказался выше. Отметим, что, несмотря на различие условий протекания процессов ПРМ и ПРЭ, в зонах пермеата достигаются близкие выходы водорода. Причиной является то, что для ПРЭ возрастает доля побочных продуктов, что становится причиной “концентрационной поляризации”, препятствующей более полному извлечению водорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-00811).

В работе использовано оборудование ЦКП ИНХС РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4–18.
2. Basile A., Iulianelli A., Longo T., Liguori S., De Falco M. Pd-based selective membrane state-of-the-art // Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes / Eds. Marrelli L. et al. N.Y.: Springer-Verlag, 2011. Ch. 2. P. 21–55.
3. Басов Н.Л., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ярославцев А.Б. Мембранный катализ в процессах дегидрирования и производства водорода // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 352–368.
4. Piskin F., Öztürk T. Combinatorial Screening of Pd–Ag–Ni Membranes for Hydrogen Separation // J. Membrane Sci. 2017. V. 524. P. 631–636.
5. Barbir F. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Amsterdam: Elsevier, 2013. 518 p.
6. Olah G.A., Goepfert A., Surya Prakash G.K. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. 2nd ed. Weinheim: Wiley–VCH, 2009. 334 p.
7. Palo R.A., Dagle D.R., Holladay J.D. Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3992–4021.
8. Frusteri F., Bonura G. Hydrogen Production by Reforming of Bio-Alcohols // Compendium of Hydrogen Energy. Hydrogen Production and Purification / Eds. Subramani V. et al. Cambridge: Woodhead, 2015. 550 p.
9. Chitsazana S., Sepehria S., Garbarino G., Carnascialic M.M., Busca G. Steam Reforming of Biomass-Derived Organics: Interactions of Different Mixture Components on Ni/Al₂O₃ Based Catalysts // Appl. Catal.: B. 2016. V. 187. P. 386–398.
10. Tsodikov M.V., Fedotov A.S., Antonov D.O., Uvarov V.I., Bychkov V.Yu., Luck F.C. Hydrogen and Syngas Production by Dry Reforming of Fermentation Products on Porous Ceramic Membrane-Catalytic Converters // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. V. 41. P. 2424–2431.

11. *Connolly D., Mathiesen B.V., Ridjan I.* A Comparison between Renewable Transport Fuels that Can Supplement or Replace Biofuels in a 100% Renewable Energy System // *Energy*. 2014. V. 73. P. 110–125.
12. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslvtsev A.B.* Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 13. doi 10.1134/S0020168518130034
13. *Sharma Y.C., Kumar A., Prasad R., Upadhyay S.N.* Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production: Latest and Effective Catalyst Modification Strategies to Minimize Carbonaceous Deactivation // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2017. V. 74. P. 89–103.
14. *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.
15. *Кулакова И.И.* Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. С. 621–628.
16. *Макаршин Л.Л., Пармон В.Н.* Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики // *Российский хим. журн.* 2006. Т. 50. С. 19–25.
17. *Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A.* Methanol Steam Reforming for Hydrogen Generation via Conventional and Membrane Reactors: A Review // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2014. V. 24. P. 355–368.
18. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Белоногов Е.К., Канькин С.В., Солнцев К.А.* Превращение $\alpha \leftrightarrow \beta$ в фольге твердого раствора Pd–57Cu (ат. %) // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 11. С. 1181–1188.
19. *Mironova E.Yu., Lytkina A.A., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Muraviev D.N., Yaroslvtsev A.B.* Ethanol and Methanol Steam Reforming on Transition Metal Catalysts Supported on Detonation Synthesis Nanodiamonds for Hydrogen Production // *Int J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 3557–3565.
20. *Sharma R., Kumar A., Upadhyay R.K.* Performance Comparison of Methanol Steam Reforming Integrated to Pd–Ag Membrane: Membrane Reformer vs. Membrane Separator // *Separation Purificat. Technol.* 2017. V. 183. P. 194–203.
21. *Espinal R., Anzola A., Adrover E., Roig M., Chimentao R., Medina F., Lopez E., Borio D., Liorca J.* Durable Ethanol Steam Reforming in a Catalytic Membrane Reactor at Moderate Temperature over Cobalt Hydroxalcite // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 10902–10919.
22. *Barrios C.E., Bosco V., Baltanas M.A., Bonivardi A.L.* Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming: Catalytic Performance of Supported-Pd on Zinc-Cerium Oxides Nanocomposites // *Appl. Catal. B: Environmen.* 2015. V. 179. P. 262–275.
23. *Iulianelli A., Liguori S., Vita A., Italiano C., Fabiano C., Huang Y., Basile A.* The on Coming Energy Vector: Hydrogen Production in Pd-Composite Membrane Reactor via Bioethanol Reforming over Ni/CeO₂ Catalyst // *Catal. Today*. 2016. V. 259. P. 368–375.
24. *Rahimpour M.R., Samimi F., Babapoor A., Tohidian T., Mohebi S.* Palladium Membrane Applications in Reaction Systems for Hydrogen Separation and Purification: A Review // *Chem. Eng. Process.* 2017. V. 121. P. 24–49.
25. *Spallina V., Maturro G., Ruocco C., Meloni E., Palma V., Fernandez E., Melendez J., Pacheco Tanaka A.D., Viviente Sole J.L., van Sint Annaland M.* Direct Route Ethanol to Pure Hydrogen through Autothermal Reforming in a Membrane Reactor: Experimental Demonstration, Reactor Modeling and Design // *Energy*. 2018. V. 143. P. 666–681.
26. *Ефимов М.Н., Миронова Е.Ю., Дзидзигури Э.Л., Бондаренко Г.Н.* Образование наночастиц сплавов металлов платиновой группы в композитах на основе наноалмазов // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 10. С. 1551–1555.
27. *Novikova S.A., Yurkov G.Yu., Yaroslvtsev A.B.* Synthesis and Transport Properties of Membrane Materials with Incorporated Metal Nanoparticles // *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. № 2. P. 89–91.
28. *Bilal M., Jackson S.D.* Ethanol Steam Reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ Catalysts: The Effect of Impurities on Selectivity and Catalyst Deactivation // *Appl. Catal. A: General*. 2017. № 529. P. 98–107.
29. *Bosko M.L., Ferreira N., Catena A., Moreno M.S., Cornaglia L.* Catalytic Behavior of Ru Nanoparticles Supported on Carbon Fibers for the Ethanol Steam Reforming Reaction // *Catal. Commun.* 2018. V. 114. P. 19–23.
30. *Bondarenko G.N., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Mironova E.Yu., Orekhova N.V., Rodionov A.S., Yaroslvtsev A.B.* In situ IR-Spectroscopy Study of Ethanol Steam Reforming in the Presence of Pt–Ru/DND Nanocatalysts // *Nanotech. Russ.* 2017. V. 12. № 5–6. P. 315–325.
31. *Gasteiger H.A., Markovic N., Ross P.N., Cairns E.J.* CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt–Ru Alloys // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 617–625.