

## ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ *ИЗО*-БУТАНОЛА НА Ni–Co КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЕЙ

© А. К. Осипов, М. В. Куликова\*, А. Е. Кузьмин, А. Б. Куликов,  
А. А. Владимиров, А. С. Локтев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
\* E-mail: m\_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2023 г.  
После доработки 31 октября 2023 г.  
Принята к публикации 10 ноября 2023 г.

*Рассчитаны равновесные показатели процесса паровой конверсии изо-бутанола: выход  $H_2$ , селективности по углеродсодержащим газам, конверсия сырья. Показано, что расчетные данные в целом согласуются с литературными данными и экспериментальными значениями конверсии изо-бутанола, выхода изо-бутилового альдегида и высших алканов на Ni–Co катализаторах на основе биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией целлюлозы. В то же время наблюдается несоответствие экспериментальных и расчетных значений выхода  $H_2$ , CO и  $CH_4$ , что свидетельствует о недостижении равновесия в экспериментах по паровой конверсии изо-бутанола на данном катализаторе. Показано, что подача в реактор гомогенной смеси воды, изо-бутанола и этанола при 700°C позволяет повысить выход  $H_2$  с 58 до 66% и конверсию воды с 58 до 76% по сравнению с паровой конверсией изо-бутанола в отсутствие этанола. Установлено, что добавление этанола позволяет значительно снизить коксообразование и при 900°C достичь выхода  $H_2$  и CO более 90%.*

Ключевые слова: паровая конверсия; изо-бутанол; этанол; Ni–Co катализаторы; биоугли; гидротермальная карбонизация; минимизация энергии Гиббса; системы уравнений Вант-Гоффа

DOI: 10.31857/S0044461823040138; EDN: OBRAET

В России ежегодно накапливается огромное количество отходов сельского и лесного хозяйства, представляющих собой малоценную растительную и животную биомассу, которая практически не подвергается переработке. Так, ежегодное количество сельскохозяйственных отходов в России составляет порядка 630–650 млн т/год [1]. Большую часть этих отходов отправляют на захоронение или вовсе не утилизируют, малое их количество используется для получения компоста или сжигается для выработки энергии [2]. В связи с этим возрастает интерес исследователей к разработке подходов к использованию

отходов биомассы как возобновляемого сырья для получения энергоносителей или полупродуктов нефтехимии [3–6]. На фоне неуклонно растущих выбросов углекислого газа в результате индустриализации экономики [7] необходимость использования отходов биомассы для переработки в продукты энергетического и синтетического назначения приобретет все большее экологическое значение.

В то же время прямое получение из биомассы таких продуктов, как синтез-газ и компоненты топлива, часто затруднено в силу непостоянства состава биомассы, значительной влажности и содержания

примесей [8]. Одним из перспективных подходов к декарбонизации является переработка растительного сырья в CO<sub>2</sub>-нейтральные продукты. К их числу относятся биоспирты — продукты ферментации богатых углеводами растений, прежде всего этанол. Также возрастает интерес к использованию *изо*-бутанола, для которого коммерчески реализована технология получения из отходов кукурузы с выходом до 30%. Эти биоспирты посредством каталитической конверсии могут быть превращены как в «зеленый» синтез-газ, так и в углеводороды различных фракций [9–12]. Паровая конверсия этих спиртов — один из эффективных способов получения водородсодержащего газа [9, 10, 13]. Этанол в силу своей доступности и хорошей растворимости в воде более широко исследован в этом процессе [9]. Паровая конверсия *изо*-бутанола, являющегося перспективным возобновляемым сырьем для нефтехимии [11], пока исследована недостаточно [10]. Опубликованы данные о достижении высокой селективности по H<sub>2</sub> при проведении паровой конверсии этанол-бутанольной смеси, катализируемой 5% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 700°C [14]. Работ, посвященных паровой конверсии такой смеси с использованием более доступных Ni и Co катализаторов, в открытых публикациях не встречается. Опубликованы лишь данные о паровой конверсии *изо*-бутанола на никелевых и кобальтовых катализаторах на основе оксидных носителей, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> [15–17]. Данные каталитические системы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 652°C и молярном отношении вода/спирт = 16 демонстрировали сравнительно высокий выход H<sub>2</sub> (более 75%).

Известно, что эффективными катализаторами паровой конверсии различных видов сырья являются Ni и Co, нанесенные на различные пористые носители [9, 15–17]. Никелевые и кобальтовые катализаторы на основе оксидных носителей могут обладать рядом недостатков, таких как образование трудно восстанавливаемых шпинелей и высокая кислотность, способствующая закоксовыванию катализатора. В связи с этим заслуживают рассмотрения каталитические системы, созданные на основе биоуглей [18], которые характеризуются легко модифицируемой структурой, отсутствием кислотности, а также наличием способствующих сорбции активного металла по поверхности носителя функциональных групп [19]. Биоугли также могут быть использованы и как сырье синтетического или энергетического назначения [20].

Среди существующих методов получения биоуглей наиболее перспективной представляется гидротермальная карбонизация, поскольку она позволяет

использовать практически любую биомассу, в том числе с высоким содержанием воды, а также не требует высоких температур и легко масштабируется. Получаемые в результате этого процесса карбонизаты являются удобным сырьем для получения высокопористых биоуглей как носителей катализаторов. Для этого их обычно подвергают дополнительной обработке в окислительной среде для повышения удельной площади поверхности и термохимической стабильности [21, 22]. Наличие высокоразвитой поверхности катализаторов является важнейшим фактором во многих каталитических процессах, поскольку напрямую влияет на доступность, распределение и свойства активного компонента.

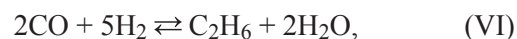
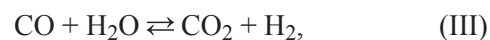
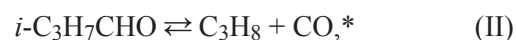
В [23] нами сообщалось о разработке эффективных Ni–Co катализаторов паровой конверсии *изо*-бутанола на основе биоуглей. Цель работы — проведение термодинамической оценки процесса паровой конверсии *изо*-бутанола путем сопоставления расчетных данных о равновесных показателях выхода газообразных продуктов с результатами каталитических экспериментов, а также экспериментальное исследование влияния на эти показатели дополнительного введения в сырьевую смесь этанола.

### Экспериментальная часть

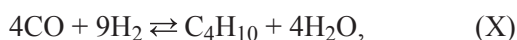
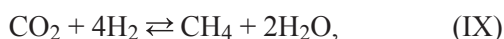
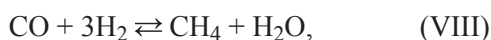
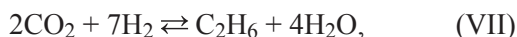
Расчет равновесных показателей выхода H<sub>2</sub> и углеводородсодержащих газообразных продуктов паровой конверсии *изо*-бутанола проводили двумя методами:

— минимизацией энергии Гиббса смеси веществ, включающей *изо*-бутанол (н-бутанол) и водяной пар как исходные, а также *изо*-бутиловый (н-бутиловый) альдегид, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>O;

— нахождением решений системы уравнений Вант-Гоффа для основных реакций (I)–(XI), выбранных в соответствии с представлениями [15, 24]. Изомеризация исходного спирта и образование иных альдегидов, кроме *изо*-бутилового (н-бутилового), здесь не рассматривались.



\* Реакции (I), (II) могут быть заменены на реакции с участием *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH и *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO.



Расчеты велись в программном пакете Aspen ONE (Aspen HYSYS V10) с использованием уравнения состояния Соавэ–Редлиха–Квонга–Тву (одно из рекомендованных для смеси с включением компонентов с координирующимися молекулами) при поддержании изотермических условий.

Эксперименты по паровой конверсии проводили с использованием ранее синтезированного и испытанного в [23] катализатора на основе карбонизата, полученного гидротермальной обработкой микрокристаллической целлюлозы (98%, Sisco Research Laboratories) при 190°C в течение 24 ч в реакторе автоклавного типа. Загрузка осуществлялась при массовом соотношении целлюлоза/дистиллированная вода 1:4. Дистиллированную воду получали на дистилляторе Euronda Aquadist (Euronda). Полученный карбонизат сушили при 60°C в течение 24 ч, после чего обрабатывали в условиях ограниченного доступа воздуха при 700°C в закрытом тигле. Полученный материал обозначен КЦ-700. Методом пропитки КЦ-700 водно-спиртовым раствором (соотношение спирт/вода 1:1)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (>98%, АО «Вектон») и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, АО «Вектон») по изначальной влагоемкости (по 2.5% металлов) с последующим прокаливанием в аргоне (99.999%, ООО «БК Групп») при 400°C получен катализатор, обозначенный 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700.

Исследование удельной поверхности и пористой структуры катализаторов осуществляли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, полученным на приборе Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics). Для дегазации образцы нагревали до 350°C и выдерживали 1 ч. Анализ проводили в области относительных давлений ( $p/p_0$ ) от 0.01 до 0.99.

Ранее [23] катализатор 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700 был исследован в процессе паровой конверсии *изо*-бутанола при 700°C и подаче жидкостей двумя перистальтическими насосами с суммарной скоростью 6 мл·ч<sup>-1</sup> (молярное соотношение *изо*-бутанол/вода 1:3). В настоящей работе использован тот же катализатор, загруженный в проточный кварцевый реактор (стационарный слой, масса катализатора 2 г), изучен в процессе конверсии этанол-*изо*-бутанольного водного раствора. При использовании гомогенного

раствора этанол-*изо*-бутанол-вода (молярное соотношение 1:1:4) использовался один насос, скорость подачи 6 мл·ч<sup>-1</sup>. Сбор жидких продуктов осуществлялся в охлаждаемом приемнике. Объем образующихся газов определяли по газовым часам Shinagawa DC (Shinagawa Corp.). Анализ газообразных и жидких продуктов осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографах Кристаллюкс 2000 (ООО «НПФ «Мета-хром») (в двух конфигурациях: для анализа газов и анализа жидкой полярной фазы).

### Обсуждение результатов

Для всестороннего изучения исследуемых процессов паровой конверсии спиртов целесообразно предварительное проведение расчетов равновесных показателей, таких как выход  $\text{H}_2$  и селективности по углеродсодержащим продуктам. Для *изо*-бутанола таких расчетов практически не встречается, за исключением [15], где приведены расчеты равновесия парового риформинга *изо*-бутанола при существенном избытке водяного пара и атмосферном давлении.

Проведено сопоставление определенных нами расчетных величин равновесных показателей процесса паровой конверсии *изо*-бутанола с опубликованными в [15] результатами соответствующих расчетов (табл. 1). Полученные результаты использованы для сопоставления с полученными нами данными каталитических экспериментов.

С целью сравнения с результатами проведенных в [23] экспериментов по паровой конверсии *изо*-бутанола в настоящей работе рассчитаны равновесные показатели выхода  $\text{H}_2$  и углеродсодержащих газов. Для оценки применимости используемых уравнений полученные расчетные данные равновесных показателей процесса для высоких соотношений вода/спирт также были сравнены с результатами расчетов, полученными в [15]. Количественные расхождения конверсии, селективности, выхода  $\text{H}_2$  составили не более 3–4% (преимущественно из-за приближенных оценок значений, представленных в [15] графически, но не исключено и некоторое влияние различия в применяемых уравнениях состояния Пенга–Робинсона и Соавэ–Редлиха–Квонга–Тву соответственно).

В проведенных ранее [23] экспериментах по паровой конверсии *изо*-бутанола использовалось существенно меньшее по сравнению с типичными для конверсии биоспиртов величинами молярное соотношение водяной пар/спирт (3:1), поэтому приоритетное внимание было уделено расчетам именно для этого соотношения как при атмосферном, так и при повышенных давлениях. Специально следует

отметить, что в [15] расчеты для таких условий не проводились. Полученные результаты расчетов для указанных условий приведены в табл. 2 и показывают следующее.

— Равновесные значения конверсии спирта составляют 100% при заданных условиях.

— Достижимое в проведенных в [23] экспериментах (рис. 1) значение выхода  $H_2$  оказывается формально превышающим равновесное (хотя по абсолютной величине не очень высоким). При 100-ной конверсии спирта экспериментально определенная степень превращения воды намного ниже равновесной, образуется существенно большее количество  $CO_2$  и меньшее —  $CH_4$  и  $CO$ .

— Варьирование температуры при атмосферном давлении и молярном отношении вода/*изо*-бутанол = 3 приводило принципиально к тем же изменениям равновесных показателей, которые описывались в работе [15]: выход  $H_2$  растет с увеличением температуры, как и селективность по  $CO$ , селективность по  $CH_4$  падает, селективность по  $CO_2$  проходит через максимум. Однако значения выхода для смеси, содержащей меньшее, чем в [15], количество воды, оказываются существенно ниже (как и селективности по  $CO_2$ ), селективность по  $CH_4$  и  $CO$  существенно выше. При переходе к молярному отношению вода/*изо*-бутанол = 1 эти тенденции усугубляются, за исключением селективности по  $CO$ , которая существенно падает по сравнению с расчетами для молярного отношения вода/*изо*-бутанол = 3.

— Повышение давления (1 и 5 МПа) должно негативно сказываться на показателях целевых величин — выхода  $H_2$  и селективности по  $CO$ . При этом селективности по  $CO_2$  и особенно  $CH_4$  выражено возрастают в высокотемпературной области.

Показано, что при всех сочетаниях условий, перечисленных в табл. 1 и 2, равновесные количества

высших алканов и *изо*-бутилового альдегида пренебрежимо малы, что согласуется с данными, полученными в эксперименте. При расчетах равновесных показателей процессов при всех вышепредставленных условиях установлено, что применение минимизации общей энергии Гиббса смеси заданных веществ и решение системы уравнений Вант-Гоффа для реакций дают практически совпадающие результаты.

Замена в смеси, используемой для расчетов в диапазоне условий, указанных в табл. 2, *изо*-бутанола на *n*-бутанол (и соответственно *изо*-бутилового альдегида на *n*-бутиловый) дает результаты, отклоняющиеся от данных, приведенных в табл. 2, не более чем на 1–1.5% как в большую, так и в меньшую стороны.

Использование катализатора значительно влияет как на значения выхода продуктов, так и на конверсию воды в сравнении с расчетными равновесными величинами для паровой конверсии *изо*-бутанола (рис. 1). При этом влияние могут оказывать не только активные металлы, но и текстурные характеристики самого носителя. При получении биоугольного носителя активацией кислородом воздуха карбонизата протекают процессы окисления, что привело к росту удельной площади поверхности (от 273.9 до 594.8  $m^2 \cdot g^{-1}$ ), а также образованию дополнительных микро- и мезопор в объеме носителя КЦ-700 (табл. 3). После пропитки носителя раствором  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  площадь поверхности, а также микро- и мезопор у катализатора 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700 стала несколько ниже, чем у исходного носителя, за счет локализации оксидов металлов в сформированных на этапе активации порах. Удельная площадь поверхности полученного катализатора при этом остается сравнительно высокой и составляет 482.5  $m^2 \cdot g^{-1}$ .

Поскольку *изо*-бутанол плохо растворим в воде, в сырьевую смесь с целью более равномерного контак-

Таблица 1

Выборочные данные по сопоставлению расчетных показателей риформинга *изо*-бутанола

Условия ( $T$ , °C; $P$ , МПа; молярное отношение вода/ <i>изо</i> -бутанол)	Выход $H_2$ , * %	Селективность, %			Конверсия воды, %	Конверсия <i>изо</i> -бутанола, %	Литературный источник
		CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>			
700; 0.1; 10.5	80	50	48	2	46	100	Настоящая работа [15]
	78	50	46	4	Нет данных	100	
700; 0.1; 17.5	86	35	65	0	32	100	Настоящая работа [15]
	87	39	61	0	Нет данных	100	
700; 0.1; 24.5	90	25	75	0	24	100	Настоящая работа [15]
	90	27	73	0	Нет данных	100	

\* Доля от максимально возможного стехиометрического выхода  $H_2$  на 1 моль исходного спирта; по сумме реакций (I)–(IV) составляет 12 моль.

**Таблица 2**

Расчет равновесных показателей риформинга *изо*-бутанола при малых молярных отношениях спирт/вода

Условия ( <i>T</i> , °C; <i>P</i> , МПа; молярное отношение вода/ <i>изо</i> -бутанол)	Выход H <sub>2</sub> ,* %	Селективность, %			Конверсия воды, %	Конверсия <i>изо</i> -бутанола, %
		CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
300; 0.1; 3	2	0	26	74	37	100
500; 0.1; 3	15	8	30	62	58	100
700; 0.1; 3**	48	68	10	22	84	100
900; 0.1; 3	64	96	1	3	93	100
300; 0.1; 1	0	1	25	74	99	100
500; 0.1; 1	7	15	16	69	91	100
700; 0.1; 1	32	48	1	51	98	100
900; 0.1; 1	33	50	0	50	100	100
300; 1; 3	1	0	25	75	34	100
500; 1; 3	5	2	28	70	43	100
700; 1; 3	21	26	21	53	59	100
900; 1; 3	49	75	6	19	81	100
700; 5; 3	10	11	24	65	46	100
900; 5; 3	29	45	12	43	60	100

\* Доля от максимально возможного стехиометрического выхода H<sub>2</sub> на 1 моль исходного спирта; по сумме реакций (I)–(IV) составляет 12 моль.

\*\* Условия, соответствующие проведенным в данной работе экспериментам.

та реагентов с катализатором был добавлен этанол до получения гомогенной системы *изо*-бутанол–этанол–вода (молярное соотношение *изо*-бутанол/этанол/вода = 1:1:4). По сравнению с системой *изо*-бутанол–вода использование данной смеси приводит к

более высоким значениям конверсии воды (75%), выхода H<sub>2</sub> (66%), несколько увеличилось побочный выход CH<sub>4</sub>, а также уменьшило коксообразование до 2 мас% (рис. 1, 700°C), степень превращения каждого спирта >99%.

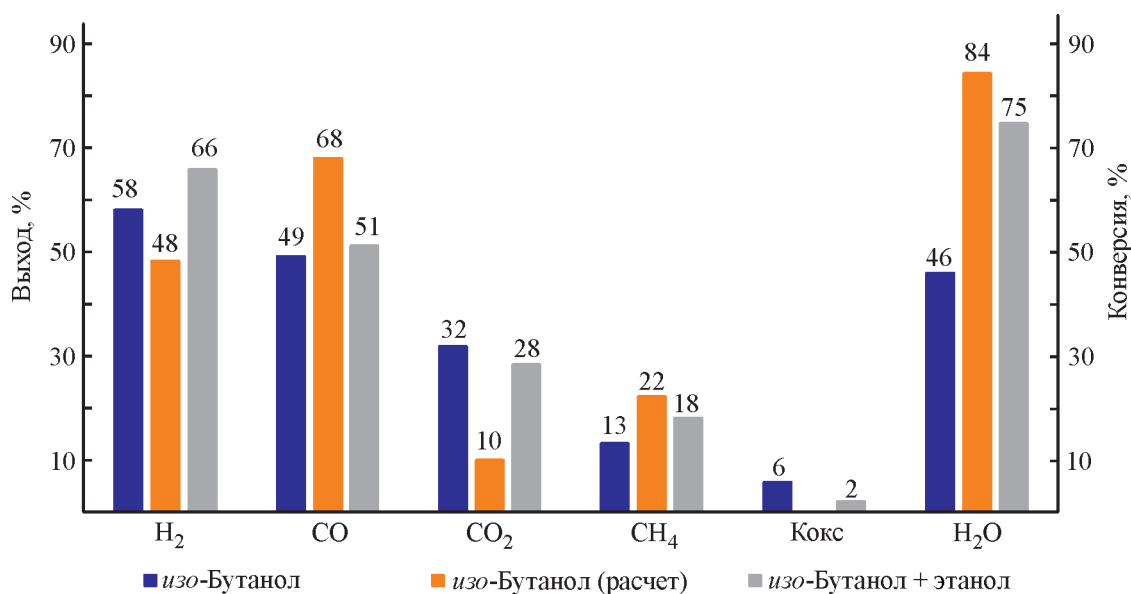


Рис. 1. Результаты каталитических экспериментов по паровой конверсии *изо*-бутанола [23] и смеси *изо*-бутанол–этанол на 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700, а также расчетные данные паровой конверсии *изо*-бутанола.

Температура 700°C, стехиометрические соотношения реагентов.



Таблица 3

Результаты измерения низкотемпературной адсорбции азота на образцах карбонизата, носителя и катализатора

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>					Удельный объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>		
	по методу многослойной адсорбции*	по методу t-plot	микро-поры	мезо-поры	внешняя	общий	микро-поры	мезо-поры
Карбонизат целлюлозы	273.9	279.5	191.2	70.8	11.9	0.612	0.082	0.530
Биоуголь (обработка при 700°C на воздухе)	594.8	595.6	483.3	95	16.5	0.870	0.197	0.672
Катализатор 2.5%Ni2.5%Co/Биоуголь	482.5	486.6	380.9	85.5	16.1	0.740	0.158	0.582

\* Метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

При 300°C конверсия *изо*-бутанола составила 75%, этанола — 90%, воды — 10%. В составе жидких продуктов (выход 87 мас% от массы поданного сырья), образующихся в этих условиях, преобладали ацетон (11 мас%) и метанол (5 мас%), также обнаружены следовые количества пропанола, диэтилового и ди-*изо*-бутилового эфира, уксусной кислоты, этанала, *изо*-бутанала и *n*-бутанола. Таким образом, полученные данные показывают, что при сравнительно низкой температуре частично протекают реакции разложения спиртов с образованием CO, CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>, и незначительно протекает реакция «водяного газа». С повышением температуры до 400°C вклад реакции «водяного газа» возрастает, что приводит к практически полному превращению CO в CO<sub>2</sub>. В этих условиях конверсия *изо*-бутанола составила 92%, этанола — 99%, воды — 36%. Жидких кислородсодержащих продуктов в этих условиях не образуется. Дальнейший рост температуры до 900°C приводит к прекращению протекания реакции «водяного газа», а также к протеканию реакций паровой и углекислотной конверсии CH<sub>4</sub> (рис. 2); степень превращения спиртов 100%, как

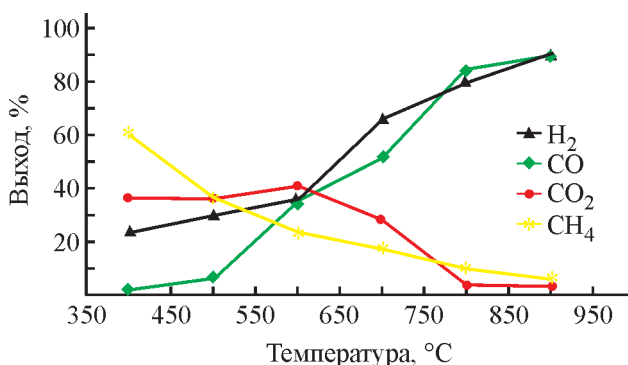


Рис. 2. Влияние температуры на выход газообразных продуктов конверсии этанол-*изо*-бутанольного водного раствора (молярное соотношение этанол/*изо*-бутанол/вода = 1:1:4).

и при 700°C. Конверсия воды возрастает от 36 при 400°C до 92%. В результате выходы H<sub>2</sub> и CO симбатно с конверсией воды возрастают. Полученная при 900°C газовая смесь содержит синтез-газ с молярным соотношением H<sub>2</sub>/CO, равным 2:1, и суммарным содержанием примесей (CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>) 5%. Следует также отметить, что термодинамически равновесные выходы H<sub>2</sub> при близких молярных соотношениях вода/*изо*-бутанол [24] для этанола систематически несколько ниже, чем для *изо*-бутанола. Приведенные выше значения степеней конверсии соответствующих спиртов при низких температурах дополнительно свидетельствуют об эффективной роли выбранного катализатора в риформинге спиртовой смеси.

## Выводы

По результатам проведенных экспериментов и термодинамических расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Одной из причин отклонения значений выхода H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> (в большую сторону) и CO (в меньшую) от равновесных может являться то, что используемые катализаторы также могут проявлять активность в реакции «водяного газа» (III).

2. При выбранных условиях система реакций типа (I)–(XI) оказывается достаточно далекой от равновесия, несмотря на практически 100%-ную конверсию *изо*-бутанола, что объясняется специфическими свойствами используемого катализатора. Следует отметить, что высших алканов или *изо*-бутилового альдегида в экспериментах не наблюдалось, что полностью согласуется с результатами расчетов равновесия.

3. Показано благоприятное влияние добавления в сырьевую смесь этанола на показатели выхода газообразных продуктов паровой конверсии и на устойчивость к закоксовыванию катализатора, сделано предположение о причинах наблюдаемого эффекта.

Таким образом, полученные в данной работе Ni–Co высокопористые катализаторы на основе биоуглей, проявлявшие высокую эффективность в паровой конверсии *изо*-бутанола и позволявшие получать H<sub>2</sub> с выходом 58% уже при 700°C [23], демонстрируют результаты, которые согласуются с некоторыми рассчитанными значениями равновесных показателей, такими как конверсия *изо*-бутанола и выход высших алканов и *изо*-бутилового альдегида. Однако показатели отдельных продуктов (выход H<sub>2</sub>, селективность побочных продуктов), а также конверсия H<sub>2</sub>O отклоняются от равновесных значений существенно, что, видимо, характеризует кинетическое детерминирование катализатором протекания большинства реакций системы (I)–(XI). Добавление этанола к *изо*-бутанолу в систему позволяет получить его гомогенную смесь с водой, что упрощает проведение процесса, а также повышает выход целевых продуктов и способствует снижению зауглероживания активных центров катализатора.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» за проведение анализа морфологии образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект 22-23-00902).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. К. Осипов — проведение каталитических испытаний, анализ состава продуктов и его интерпретация; М. В. Куликова — разработка методики термодинамических расчетов, интерпретация результатов анализа морфологии катализатора; А. Е. Кузьмин — проведение расчета равновесных показателей парового риформинга *изо*-бутанола и его интерпретация; А. А. Владимиров — приготовление катализатора, проведение каталитических испытаний;

А. С. Локтев — критический пересмотр текста статьи, внесение значительных правок; А. Б. Куликов — разработка концепции работы и методики проведения каталитических экспериментов.

### Информация об авторах

*Осипов Александр Константинович*, м.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5327-7842>

*Куликова Майя Валерьевна*, д.х.н., г.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Scopus Author ID: 53877638400

*Владимиров Андрей Алексеевич*, м.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9259-5843>

*Кузьмин Алексей Евгеньевич*, к.х.н., с.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2379-1442>

*Локтев Алексей Сергеевич*, д.х.н., проф., и.о. г.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

*Куликов Альберт Борисович*, к.х.н., доцент, зам. директора ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>

### Список литературы

- [1] *Агапкин А. М., Махотина И. А.* Переработка сельскохозяйственных отходов: рынок органических удобрений и производство органических пищевых продуктов // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2021. Т. 3. С. 212–225. <https://doi.org/10.36107/spfp.2021.221>
- [2] *Kaur P., Kaur G. J., Routray W., Rahimi J., Nair G. R., Singh A.* Recent advances in utilization of municipal solid waste for production of bioproducts: A bibliometric analysis // *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 2021. V. 4. ID 100164. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100164>
- [3] *Molino A., Chianese S., Musmarra D.* Biomass gasification technology: The state of the art overview // *J. Energy Chem.* 2016. V. 25. N 1. P. 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- [4] *Isa K. Md., Snape C. E., Uguna C., Meredith W.* High conversions of miscanthus using sub- and supercritical water above 400 °C // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 113. P. 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.014>
- [5] *Аранова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Мусеев И. И.* Лигнин — возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей

- (Обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O. V., Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Moiseev I. I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
- [6] Нехаев А. И., Максимов А. Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы. Обзор // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [Nekhaev A. I., Maksimov A. L. Production of aromatic hydrocarbons from biomass // Petrol. Chem. 2021. V. 61. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
- [7] Sarkodie S. A., Owusu P. A., Leirvik T. Global effect of urban sprawl, industrialization, trade and economic development on carbon dioxide emissions // Environ. Res. Lett. 2020. V. 15. N 3. ID 034049. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab7640>
- [8] Mendoza C. L., Sermyagina E., Saari J., Silva M., Cardoso M., Matheus G., Vakkilainen E. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues // Biomass Bioenergy. 2021. V. 147. ID 106004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>
- [9] Ogo S., Sekine Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A Review // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. ID 106238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>
- [10] Abhimanyu K. Yadav, Prakash D. Vaidya. A Review on butanol steam reforming for renewable hydrogen production // J. Indian Chem. Soc. 2023. V. 100. ID 101050. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101050>
- [11] Дедов А. Г., Караваяев А. А., Локтев А. С., Осипов А. К. Биоизо-бутанол — перспективное сырье для производства «зеленых» углеводородов и полупродуктов нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 716–736. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060198> [Dedov A. G., Karavaev A. A., Loktev A. S., Osipov A. K. Bioisobutanol as a promising feedstock for production of «green» hydrocarbons and petrochemicals (a review) // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 11. P. 1139–1157. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110165>].
- [12] Zeng S., Zhang W., Li J., Lin Sh., Xu Sh., Wei Y., Liu Zh. Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction // J. Catal. 2022. V. 413. P. 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.002>
- [13] Stenina I., Yaroslavtsev A. Modern technologies of hydrogen production // Processes. 2023. V. 11. P. 56–90. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
- [14] Vampos G., Karaiskos S., Ramantani T., Tsatsos S., Kyriakou G. Steam reforming of butanol-ethanol mixture for H<sub>2</sub> production over Ru catalysts // Appl. Catal. A: General. 2023. V. 664. ID 119347. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119347>
- [15] Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Oxidative steam reforming of isobutanol over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A Comparison with thermodynamic equilibrium analysis // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.029>
- [16] Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Roles of supports ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) and performance of metals (Ni, Co, Mo) in steam reforming of isobutanol // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 52522–52532. <https://doi.org/10.1039/C5RA03558A>
- [17] Lee I. C., Clair J. G. St., Gamson A. S. Catalytic partial oxidation of isobutanol for the production of hydrogen // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.121>
- [18] Ramos R., Abdelkader-Fernández V. K., Matos R., Peixoto A. F., Fernandes D. M. Metal-supported biochar catalysts for sustainable biorefinery, electrocatalysis, and energy storage applications: A Review // Catalysts. 2022. V. 12. P. 207–265. <https://doi.org/10.3390/catal12020207>
- [19] Lee J., Kim K.-H., Kwon E. E. Biochar as a catalyst // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 77. P. 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>
- [20] Berge N. D., Li L., Flora J. R. V., Ro K. S. Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes // Waste Manage. 2015. V. 43. P. 203–217. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.029>
- [21] Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material // Chem. Rev. 2015. V. 115. N 22. P. 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- [22] Lytkina A. A., Orekhova N. V., Ermilova M. M., Efimov M. N., Yaroslavtsev A. B., Belenov S. V., Guterman V. E. Bimetallic carbon nanocatalysts for methanol steam reforming in conventional and membrane reactors // Catal. Today. 2016. V. 268. P. 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.003>
- [23] Куликова М. В., Осипов А. К., Пономарев С. А., Локтев А. С., Дедов А. Г. Ni,Co-катализаторы паровой конверсии изо-бутанола на основе биоуглей // Химия в интересах устойчив. развития. 2023. Т. 31. № 5. С. 559–567. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023499>
- [24] Roy B., Sullivan H., Leclerc C. A. Effect of variable conditions on steam reforming and aqueous phase reforming of n-butanol over Ni/CeO<sub>2</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.090>