УДК 547.264:665.71 DOI: 10.15372/KhUR2023499 EDN: MUVKDE

Ni-, Co- и Ni-Co-содержащие катализаторы паровой конверсии изобутанола на основе биоуглей

М. В. КУЛИКОВА, А. К. ОСИПОВ, С. А. ПОНОМАРЕВ, А. С. ЛОКТЕВ, А. Г. ДЕДОВ

Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Москва (Россия)

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Аннотация

Ni-, Co- и Ni-Co-содержащие катализаторы паровой конверсии изобутанола получены пропиткой биоугля водно-спиртовыми растворами солей металлов. Биоуголь синтезирован методом гидротермальной карбонизации целлюлозы с последующей термообработкой полученных материалов в условиях ограниченного доступа кислорода. Катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК-спектроскопия, БЭТ, температурно-программируемая десорбция аммиака, сканирующая электронная микроскопия в сочетании с локальным рентгеноспектральным микроанализом, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ). Установлено, что образец 2.5Ni-2.5Co/КЦ-700 (где число перед металлом соответствует его массовому содержанию в расчете на массу восстановленного катализатора, %) демонстрирует высокий выход водорода (58 %) в конверсии изобутанола.

Ключевые слова: целлюлоза, гидротермальная карбонизация, биоуголь, нанесенные Ni-, Co- и Ni-Co-катализаторы, паровая конверсия спиртов, изобутанол

введение

Биоуголь является твердым продуктом термической обработки вторичной биомассы (различных отходов). В частности, получение биоугля дает возможность утилизировать отходы, образующиеся на заводах по переработке биомассы, уменьшая тем самым антропогенное воздействие таких предприятий [1, 2].

Химические и физические свойства биоугля в значительной степени зависят от природы используемой биомассы, а также от способа ее обработки [3]. Биоугли обладают легко модифицируемой структурой и обогащены поверхностными функциональными группами (в основном С-О, СООН, С=О и ОН), которые способны координировать ионы металлов и некоторые органические субстраты, что может влиять на свойства получаемых на их основе каталитически активных материалов [4]. В зависимости от вида и природы исходной биомассы, полученные из нее биоугли могут содержать и заметное количество золы – соединений неорганических элементов (в основном Р, Са, Mg и K).

В отличие от широко используемых оксидных носителей, биоугли стабильны в щелочных и кислых средах, что способствует их использованию в качестве углеродного носителя для нанесения каталитически активных металлов. Однако в ряде случаев недостаточно высокие площадь поверхности и пористость биоугля могут ограничивать его применение в катализе [5]. Чтобы преодолеть эти ограничения, применяют различные методы активации биоугля, позволяющие увеличить удельную поверхность и пористость.

Известно [6, 7], что биоугли, содержащие щелочные металлы, такие как Са, Na и K, активны в реакциях переэтерификации. Углеродные материалы, содержащие Fe и Ni, применяются для интенсификации процессов пиролиза и газификации [8, 9]. Оксиды Ті, Sn и Zr, нанесенные на биоугли, могут быть использованы как эффективные фотокатализаторы [10].

Никелевые и кобальтовые катализаторы, нанесенные на углеродный носитель (биоуголь, наноалмазы, нанотрубки, активированный уголь), находят применение в синтезе Фишера-Тропша [11], селективном гидрировании оксидов углерода (метанирование) [12], синтезе метанола [13], разложении метана [14], паровой конверсии этанола [15, 16].

Паровая конверсия спиртов представляет особый интерес как перспективный способ получения "зеленых" горючих газов (водорода и/или синтез-газа) в случае использования спиртов, полученных ферментацией биомассы, среди которых наиболее распространенным является этанол [16]. Именно паровая конверсия этанола исследована в большинстве публикаций по паровой конверсии спиртов. Согласно [16], никелевые и кобальтовые, а также никель-кобальтовые катализаторы на оксидных неорганических носителях являются наиболее предпочтительными катализаторами паровой конверсии этанола. Комбинация никеля и кобальта позволяет сочетать эффективность никелевых частиц в разрыве С-С-связи с повышенной устойчивостью к закоксовыванию кобальтовых частиц. Присутствие в кобальтовых катализаторах Co⁰ и Co²⁺ способствует формированию активных групп ОН", связанных с Co²⁺, которые способны вносить вклад в окисление кокса или его предшественников. Кроме того, кобальтовые катализаторы в меньшей степени способствуют образованию метана - нежелательного побочного продукта. Использование в паровой конверсии этанола катализаторов на основе углеродных носителей отмечено лишь в нескольких публикациях [17, 18]. Однако такие материалы эффективно катализируют данный процесс. При этом в работе [18] катализатор получен совместным нанесением эквимолярных количеств никеля и кобальта.

Ферментацией растительного сырья, в том числе отходов, также может быть получен изобутанол, причем с более высоким, чем для этанола, выходом (более 30 %), что делает его более конкурентоспособным в сравнении с другими биоспиртами и перспективным сырьем для получения "зеленого" водорода и других ценных продуктов [19]. В то же время опубликовано сравнительно мало работ, посвященных именно паровой конверсии изобутанола. Чаще прменяли различные бутанолсодержащие смеси. В [20] для паровой конверсии изобутанола использовали Ni/γ-Al₂O₂, а в [21] – также и ряд других металлов (в том числе кобальт) на том же носителе. Никелевый катализатор показал более высокий выход водорода, что авторы связывают с формированием мелкодисперсных частиц Ni на основе образовавшегося NiAl₂O₄. Впрочем, кобальтовый катализатор показывал близкие результаты. В [22, 23] проводились исследования реакции автотермического риформинга изобутанола на аналогичных катализаторах. Данные по паровому риформингу изобутанола на никелевых и кобальтовых катализаторах, нанесенных на углеродные носители, в доступных источниках не найдены.

В настоящей работе впервые исследована возможность получения синтез-газа в процессе паровой конверсии изобутанола в присутствии Ni-, Co- или Ni-Co-содержащих катализаторов на основе биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биоугли получали методом гидротермальной карбонизации целлюлозы в реакторе автоклавного типа при 190 °C в течение 24 ч. Затем образцы биоуглей стабилизировали термообработкой в условиях ограниченного доступа кислорода (5 г образца в закрытом тигле объемом 50 мл) в течение 1 ч при 400 или 700 °C. Полученные материалы обозначены КЦ-400 и КЦ-700 соответственно.

Методом пропитки по влагоемкости образцов КЦ-400 и КЦ-700 водно-спиртовыми растворами (объемное соотношение спирт/вода = 1 : 1) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и/или $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с последующим прокаливанием в аргоне при 400 °C получена серия катализаторов, обозначенных 5Ni/KЦ-700, 5Co/KЦ-700, 2.5Ni-2.5Co/KЦ-700и 5Ni-5Co/KЦ-700, где число перед металлом соответствует его содержанию в расчете на массу восстановленного катализатора, мас. %.

Кислотные свойства образцов оценивали методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) с использованием в качестве зонда молекул аммиака на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (Россия). Предобработку осуществляли в токе гелия при 512 °C в течение 40 мин для удаления сорбированных примесей. Насыщение аммиаком проводили при 60 °C в течение 25 мин. Затем выполняли нагрев до 102 °C и отдувку слабосвязанного аммиака в течение 1 ч, после чего систему охлаждали до 60 °С и проводили анализ. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 7 °С/мин до 800 °С в токе гелия.

ИК-спектры катализаторов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS 66v/s (Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне 4000– 600 см⁻¹ (кристалл ZnSe, разрешение 2 см⁻¹, усреднение по 50 сканам). Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS (Bruker, Германия).

Термический анализ проводили методами термогравиметрии (TГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью термического анализатора TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария) с датчиком TGA DSC LF/HT, обеспечивающем одновременное измерение опорной температуры (температуры эталона) и температуры образца (масса образца в диапазоне 39.7-41.2 мг). Диапазон нагревания образцов от 25 до 1000 °C, скорость нагревания образцов 20 °С/мин. Рабочий газ – Аг, расход газа 50 мл/мин. Программное обеспечение STARe DB V16.00 обеспечивает сглаживание кривых ДТГ с использованием полиномиальной аппроксимации методом наименьших квадратов по 100 точкам (эквидистантное расстояние 1с).

Содержание металлов в полученных катализаторах исследовано методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) на анализаторе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Швейцария).

Морфологию образцов и распределение металлов характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с локальным рентгеноспектральным микроанализом (ЛРСМА) на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия), с детектором Oxford Instruments X-Max EDX (Великобритания), работающим при напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов отработанных катализаторов проводили на дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200 (Япония) с вращающимся медным анодом (длина волны CuK_{α} -излучения $\lambda = 0.1542$ нм).

Каталитические испытания образцов проводились в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем образца (2 г) при 700 °С и атмосферном давлении. Нагрев реактора осуществлялся трубчатой печью со скоростью 7.5 °С/мин. Подача жидкостей в реактор (молярное соотношение спирт/вода = 1 : 3) производилась двумя перистальтическими насосами с суммарной скоростью 6 мл/ч. Жидкие продукты собирали в установленный на выходе из реактора охлаждаемый приемник. Объем выделяющихся в ходе эксперимента газов измеряли с помощью суховоздушного счетчика газа Shinagawa DC (Япония). Качественный и количественный анализ газообразных и жидких продуктов осуществлялся методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе "Кристаллюкс-4000М" (Россия). Анализ газов проводили через 30 мин после начала эксперимента и повторяли каждые 30 мин в течение 2 ч. Данные анализов состава газов усредняли.

Объемный выход (Y_i) газообразных продуктов i в расчете на 1 кг поданного спирта рассчитывали по уравнению:

 Y_i (π/κγ) = ($V_{out}W_i$)/ m_{in} (*i*-BuOH)

где V_{out} — общий объем образующихся в ходе процесса газов, л; W_i — объемная концентрация компонента *i* в газовой смеси, %; $m_{in}(i$ -BuOH) масса поданного изобутанола, кг. Данная величина удобна для оценки соотношения количеств образующихся продуктов.

Для сравнения оценки эффективности процесса паровой конверсии изобутанола рассчитаны выходы газообразных продуктов от теоретически возможных (Y_.) по уравнениям:

$$\begin{split} Y_{\mathrm{H}_{2}}\left(\%\right) &= 100 \cdot (n_{\mathrm{out}}(\mathrm{H}_{2}))/(5n_{\mathrm{in}}(i\text{-BuOH}) + n_{\mathrm{in}}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})) \\ Y_{\mathrm{CX}}\left(\%\right) &= 100 \cdot (n_{\mathrm{out}}(\mathrm{C}_{\mathrm{X}}))/(4n_{\mathrm{in}}(i\text{-BuOH})) \\ r_{\mathrm{ZE}} \mathrm{CX} &= \mathrm{CO}, \ \mathrm{CO}_{2} \ \text{или} \ \mathrm{CH}_{4}; \ \mathrm{n}_{\mathrm{out}}(i) \ \text{и} \ \mathrm{n}_{\mathrm{in}}(i) - \kappa \mathrm{onu-vectba} \\ \mathrm{чества} \ \mathrm{компонентов} \ \mathrm{ha} \ \mathrm{bbxode} \ \mathrm{u} \ \mathrm{bxode} \ \mathrm{b} \ \mathrm{peak-vectba} \\ \end{split}$$

Конверсия поданного сырья (X) рассчитывалась по уравнению:

 $X (\%) = 100 \cdot (n_{in}(i) - n_{out}(i))/(n_{in}(i))$ где $n_{in}(i)$ – количество поданного компонента i

(изобутанол/вода), мољ; $n_{\rm out}(i)$ – количество компонента i на выходе из реактора, мољ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

тор соответственно, моль.

В настоящей работе в качестве носителя катализаторов использовали биоуголь, первоначально синтезированный гидротермальной карбонизацией целлюлозы в мягких условиях (190 °C), удельная площадь поверхности которого составила 58 м²/г. С целью получения более развитой поверхности биоуголь был подвергнут активации (прокаливанию в закрытом тигле в условиях ограниченного доступа кислорода) при 400 и 700 °C. Активация обеспечила заметный рост



Рис.1. ИК-спектры образцов носителей катализаторов: исходной целлюлозы (1), КЦ-400 (2), КЦ-700 (3) и БАУ-А (4).



Рис. 2. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) для образцов КЦ-400 и КЦ-700.

удельной поверхности материала – до 387 и 503 м²/г соответственно. Увеличение площади поверхности углеродных материалов при прокаливании в условиях ограниченного доступа воздуха связано с окислением локальных участков углеродной матрицы с образованием пустот, аналогично процессу получения активированных углей [24]. Повышение температуры термообработки приводит к интенсификации этого процесса и увеличению числа пустот, а соответственно и удельной площади поверхности образца.

Методом ИК-спектрометрии установлено, что при повышении температуры прокаливания в результате графитизации уменьшается количество кислородсодержащих групп на поверхности образца, что приближает его структуру к структуре активированного угля БАУ-А (ГОСТ 6217-74, АО "Сорбент", Россия) (рис. 1). От последнего биоуголь КЦ-700, например, отличается наличием полосы поглощения при 1034 см⁻¹, соответствующей колебаниям связей С-О-С пиранозных колец исходной целлюлозы, которые частично остаются в материале при использованных условиях термообработки.

Методом термического анализа установлено, что образцы КЦ-700 и КЦ-400 характеризуются потерей массы в нескольких температурных областях (рис. 2). В диапазоне 100-200 °С наблюдается потеря массы, соответствующая удалению адсорбированных газов и воды. Выше 400 °С потери массы (около 10 % для КЦ-700 и 40 % для

562

КЦ-400), вероятно, связаны с протеканием реакций разложения и самоокисления материалов.

Биоугли, стабилизированные при относительно невысоких температурах (ниже 500 °C), являются реакционноспособными углеродсодержащими материалами, активно вступающими в реакции разложения и окисления [25].

Для эффективного использования в катализе необходим поиск баланса следующих свойств биоугля: присутствие кислородсодержащих групп, координирующих на поверхности носителя ионы металлов, наличие развитой удельной поверхности, термо- и химическая стабильность. Как показывают полученные результаты физикохимических исследований, биоугли КЦ-400 и КЦ-700 обладают почти всеми перечисленными выше характеристиками, за исключением термостабильности. При этом, термическая стабильность КЦ-700 существенно выше, чем КЦ-400. Большая потеря массы делает образец КЦ-400 непригодным для применения в высокотемпературном процессе паровой конверсии спиртов. Поэтому использованные в работе катализаторы синтезировали, применяя только образец КЦ-700, несмотря на большее количество кислородсодержащих групп в КЦ-400 (см. рис. 1), способных координировать ионы металла.

Нанесение никеля и кобальта в количестве 5–10 мас. % осуществляли, опираясь на литературные данные для подобных каталитических систем [15–18]. Состав синтезированных катализаторов исследовали методом РФлА (табл. 1). Полученные данные о содержании металлов хорошо согласуются с расчетными. Несколько завышенные значения для образца 5Ni–5Co/КЦ-700, вероятно, могут быть объяснены частичным окислением углеродной матрицы вследствие взаимодействия со значительным количеством нанесенных нитратов. ТАБЛИЦА 1

Содержание металлов

в синтезированных катализаторах (мас. %) согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа

Образец	Co	Ni
5Ni/KЦ-700	0	4.87
5Со/КЦ-700	4.98	0
2.5Ni-2.5Co/КЦ-700	2.43	2.47
5Ni-5Co/KЦ-700	5.45	5.33

Кислотные свойства полученных катализаторов и исходного КЦ-700 изучали методом ТПД аммиака. Было установлено, что все исследуемые материалы не проявляют кислотных свойств – на кривой ТПД аммиака наблюдались лишь незначительные колебания нулевой линии в пределах фона. Это является важным показателем, поскольку наличие кислотных центров, катализирующих дегидратацию спирта и коксообразование, может приводить к дезактивации катализатора и снижению выходов целевых продуктов [16, 26].

Морфологию поверхности катализаторов 2.5Ni-2.5Co/КЦ-700 и 5Ni-5Co/КЦ-700 исследовали методом СЭМ (рис. 3).

Размер зафиксированных на СЭМ-изображениях частиц нанесенных металлов для образца 5Ni-5Co/КЦ-700 достигал 500 нм (см. рис. 3, *a*).

Для образцов 2.5Ni-2.5Co/КЦ-700 распределение активного компонента более равномерное, в основном встречаются частицы размером до 300 нм (см. рис. 3, б). Меньший разброс частиц по размерам (см. рис. 3) и более узкое массовое распределение (рис. 4) позволяет сделать предположение о более высокой дисперсности металлической фазы в данном образце. Согласно результатам СЭМ ЛРСМА (см. рис. 4, *a*), суммарное введение 10 % металлов приводит к их



Рис. 3. СЭМ-изображения образцов катализаторов 5Ni=5Co/КЦ-700 (a) и 2.5Ni=2.5Co/КЦ-700 (б).



Рис. 4. Результаты СЭМ ЛРСМА с массовым распределением элементов для образцов 5Ni=5Co/KЦ-700 (*a*) и 2.5Ni=2.5Co/KЦ-700 (*б*).

неравномерному распределению в образце (от 2 до 20 % металлов на различных участках образца). Образец 2.5 Ni-2.5 Co/K II-700 характеризуется более равномерным распределением металлов (см. рис. 4, б). Отличие приведенных на рис. 4 концентраций от данных элементного анализа также свидетельствует о некоторой неравномерности распределения металла в образце.

Принципиальная возможность осуществления паровой конверсии изобутанола с использованием синтезированных катализаторов на основе КЦ-700 была исследована при 700 °С, поскольку согласно [27, 22] данная температура является термодинамически наиболее благоприятной. Полученные данные представлены в табл. 2. Все катализаторы продемонстрировали способность катализировать реакцию парового риформинга изобутанола: конверсия спирта – >99 %, конверсия воды – 43–50 %. В проводимых испытаниях, с 60-й минуты по 120-ю состав газовой смеси был практически неизменным.

Выход водорода при 700 °С в присутствии исследованных образцов составил 51-58 %, что сопоставимо с литературными данными для си-

ТАБЛИЦА 2

Влияние содержания активного компонента

на эффективность работы катализаторов в процессе паровой конверсии изобутанола

Образец	Производительность по газообразным продуктам, л/кг спирта; (выход, мол. %)				Конверсия H ₂ O, %	Конверсия <i>i</i> -BuOH, %
	H_2	CO	CO ₂	CH ₄		
5Со/КЦ-700	835 (51)	496 (41)	581 (44)	133 (15)	45	>99
5Ni/КЦ-700	791 (54)	556 (50)	472 (39)	181 (11)	50	>99
2.5Ni-2.5Co/КЦ-700	896 (58)	593 (49)	459 (38)	157 (13)	46	>99
5Ni-5Co/КЦ-700	879 (57)	508 (42)	714 (59)	108 (9)	43	100



Рис. 5. Дифрактограмма отработанного биметаллического катализатора 5Ni=5Co/КЦ-700.

стем с близким содержанием активного металла [21]. Наряду с целевым продуктом конверсии (водородом) в состав газообразных продуктов входили монооксид углерода, диоксид углерода и метан. Во всех проведенных экспериментах также образовывались следовые количества алканов $C_2^{-}C_4^{-}$. Видно, что увеличение количества активных металлов в составе катализатора не приводит к повышению выхода водорода.

Фазовый состав отработанного катализатора исследован на примере 5Ni-5Co/KЦ-700, поскольку при низком содержании металлов их рефлексы плохо регистрируются методом РФА. По полученным данным (рис. 5), отработанный катализатор содержит фазы никеля и кобальта, а также частично графитизированного углерода. Это свидетельствует о том, что образования каталитически неактивных карбидов и оксидов переходных металлов в ходе процесса не происходило.

В целом, паровая конверсия спиртов, в том числе изобутанола, – сложный процесс, состоящий из множества отдельных реакций, его суммарное уравнение условно можно записать следующим образом:

 $i-C_{4}H_{0}OH + 3H_{9}O \rightarrow 4CO + 8H_{9}$

Согласно существующим представлениям о маршрутах протекания паровой конверсии изобутанола, образование продуктов может быть обусловлено протеканием следующих реакций [21]: $i-C_4H_9OH \leftrightarrow i-C_3H_7CHO + H_2$ (1) $i-C_3H_7CHO \leftrightarrow C_3H_8 + CO$ (2) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (3) $C_3H_6 + 3H_9O \leftrightarrow 3CO + 7H_8$ (4)

$$3 \overset{\circ}{\text{CO}}_{2} + 10 \overset{2}{\text{H}}_{2} \leftrightarrow \text{C}_{2} \overset{2}{\text{H}}_{2} + 6 \overset{2}{\text{H}}_{2} \text{O}$$
 (5)

$$2CO + 5H_2 \leftrightarrow C_2H_c + 2H_2O$$
(6)

$$2\mathrm{CO}_{2} + 7\mathrm{H}_{2} \leftrightarrow \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{6} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

$$\tag{7}$$

$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
 (8)

$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \tag{9}$$

Образующийся при паровой конверсии изобутанола СО может расходоваться в реакции водяного газа (3) с образованием СО₂ и дополнительного количества H₂, а также в реакции гидрирования (8) с образованием метана (метанирование СО). Метанирование оксидов углерода более активно катализирует металлический никель, что полностью согласуется с полученными данными: для образцов катализаторов, содержащих только никель, выход метана выше. Совместное введение никеля и кобальта позволило увеличить выход водорода. Интересно отметить, что уменьшение количества введенных металлов не привело к снижению выхода водорода.

Изучение причин подобного поведения, а также влияния соотношения никеля и кобальта в разработанных катализаторах, соотношения реагентов, температуры процесса на результаты паровой конверсии изобутанола, будет предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для приготовления никелевых и кобальтовых катализаторов в качестве носителей использованы биоугли, полученные гидротермальной карбонизацией целлюлозы с последующей термообработкой.

Показано, что термообработка синтезированного биоугля при 700 °С позволяет получить более термостабильный материал. Продемонстрирована возможность использования синтезированных катализаторов в паровой конверсии изобутанола с получением водородсодержащего газа. Разработанные катализаторы, в отличие от немногочисленных описанных в литературе катализаторов паровой конверсии изобутанола на основе оксидных носителей [20, 28, 29], характеризуются отсутствием кислотных центров, способных катализировать процессы дегидратации и коксования [26], а также отсутствием сильного взаимодействия металл-носитель, ведущего к образованию трудновосстанавливаемых соединений, малоактивных в катализе.

Интересной особенностью разработанных катализаторов является практически одинаковый выход водорода, наблюдавшийся в случае образцов, содержащих по 5 и по 2.5 % никеля и кобальта, при этом отмечено заметное различие в концентрациях метана и СО₉.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00902).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Sun X., Atiyeh H. K., Li M., Chen Y. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review // Bioresour. Technol. 2020. Vol. 295. P. 122252-122270.

- 2 Li D.-C., Jiang H. The thermochemical conversion of nonlignocellulosic biomass to form biochar: A review on characterizations and mechanism elucidation // Bioresour. Technol. 2017. Vol. 246. P. 57–68.
- 3 Weber K., Quicker P. Properties of biochar // Fuel. 2018. Vol. 217. P. 240-261.
- 4 Lee J., Kim K.-H., Kwon E. E. Biochar as a catalyst // Renewable Sustainable Energy Rev. 2017. Vol. 77. P. 70-79.
- 5 Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. P. 12251-12285.
- 6 Wang S., Shan R., Wang Y., Lu L., Yuan H. Synthesis of calcium materials in biochar matrix as a highly stable catalyst for biodiesel production // Renewable Energy. 2019. Vol. 130. P. 41-49.
- 7 Chi N. T. L., Anto S., Ahamed T. S., Kumar S. S., Shanmugam S., Samuel M. S., Mathimani T., Brindhadevi K., Pugazhendhi A. A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae // Fuel. 2021. Vol. 287. Art. 119411.
- 8 Nguyen H. K. D., Pham V. V., Do H. T. Preparation of Ni/ biochar catalyst for hydrotreating of bio-oil from microalgae biomass // Catal. Lett. 2016. Vol. 146. P. 2381-2391.
- 9 Wang D., Yuan W., Ji W. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning // Appl. Energy. 2011. Vol. 88. P. 1656–1663.
- 10 Lyu H., Zhang Q., Shen B. Application of biochar and its composites in catalysis // Chemosphere. 2020. Vol. 240. P. 124842-124857.
- 11 Куликова М. В., Земцов Л. М., Сагитов С. А., Ефимов М. Н., Крылова А. Ю., Карпачева Г. П., Хаджиев С. Н. Синтез Фишера-Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода // Химия твердого тела. 2014. № 2. С. 32-38.
- 12 Попандопуло М. В., Иванцов М. И., Куликова М. В., Жагфаров Ф. Г. Гидрирование монооксида углерода на композитных каталитических системах на основе никеля и поливинилового спирта // Химия и технология топлив и масел. 2022. № 1 (629). С. 29–33.
- 13 Исмагилов З. Р., Матус Е. В., Ли Л. Каталитические методы переработки углекислого газа в полезные продукты для снижения влияния угольной генерации на глобальные климатические изменения // Успехи физических наук. 2022. Т. 192, № 11. С. 1214–1230.
- 14 Губанов М. А., Иванцов М. И., Куликова М. В., Крючков В. А., Никитченко Н. В., Князева М. И., Куликов А. Б., Пименов А. А., Максимов А. Л. Никельсодержащие катализаторы разложения метана на основе структурированных носителей // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 5. С. 654-662.
- 15 Afolabi A. T. F., Kechagiopoulos P. N., Liu Y., Li C.-Z. Kinetic features of ethanol steam reforming and decomposition using a biochar-supported Ni catalyst // Fuel Process. Technol. 2021. Vol. 212. Art. 106622.
- 16 Ogo S., Sekine Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review // Fuel Process. Technol. 2020. Vol. 199. Art. 106238.
- 17 Augusto B. L., Ribeiro M. C., Aires F. J. C. S., da Silva V. T., Noronha F. B. Hydrogen production by the steam reforming of ethanol over cobalt catalysts supported on different carbon nanostructures // Catal. Today. 2020. Vol. 344. P. 66–74.
- 18 Gharahshiran V. S., Yousefpour M. Synthesis and characterization of Zr-promoted Ni-Co bimetallic catalyst supported OMC and investigation of its catalytic performance in steam reforming of ethanol // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. P. 7020-7037.

- 19 Дедов А. Г., Караваев А. А., Локтев А. С., Осипов А. К. Биоизобутанол – перспективное сырье для производства "зеленых" углеводородов и полупродуктов нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61, № 6. С. 716-736.
- 20 Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Steam reforming of isobutanol for the production of synthesis gas over $\rm Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 24521–24529.
- 21 Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Roles of supports (γ-Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂) and performance of metals (Ni, Co, Mo) in steam reforming of isobutanol // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 52522-52532.
- 22 Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Oxidative steam reforming of isobutanol over $\rm Ni/\gamma$ -Al₂O₃ catalysts: A comparison with thermodynamic equilibrium analysis // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 27. P. 153–163.
- 23 Phanikrishna Sharma M. V., Akyurtlu J. F., Akyurtlu A. Autothermal reforming of isobutanol over promoted nickel xerogel catalysts for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 13368-13378.
- 24 Mohan D., Gupta V. K., Srivastava S. K., Chander S. Kinetics of mercury adsorption from waste water using acti-

vated carbon derived from fertilizer waste // Colloids Surf., A. 2000. Vol. 177. P. 169–181.

- 25 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. Vol. 12. P. 207-215.
- 26 Han X., Wang Y., Zhang Y., Yu Y., He H. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce-La solid solution // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 43. P. 11177-11186.
- 27 Кузьмин А. Е., Куликова М. В., Осипов А. К., Локтев А. С., Дедов А. Г. Паровой риформинг одноатомных алифатических спиртов: факторы, влияющие на равновесный состав продуктов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 9. С. 1837–1846.
- 28 Kruger J. S., Chakrabarti R., Hermann R. J., Schmidt L. D. Autothermal reforming of isobutanol // Appl. Catal., A. 2012. Vol. 411–412. P. 87–94.
- 29 Lee I. C., Clair J. G. S., Gamson A. S. Catalytic partial oxidation of isobutanol for the production of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 1399-1408.