

## Hydrogen production in the ethanol steam reforming process over Cu/Zr/Ga and Cu/Zr/La catalysts

# Produkcja wodoru w procesie parowego reformingu etanolu w obecności katalizatorów Cu/Zr/Ga i Cu/Zr/La



DOI: 10.15199/62.2025.2.7

Cu/Zr catalysts with about 4% by mass Ga or La addn. were prepared and tested in a continuous flow fixed-bed reactor, in the temp. range of 433–573 K, with an initial molar ratio of ethanol to water of 1:3. The properties of obtained catalysts were compared with bimetallic Cu/Zr catalyst prepared and tested according to the same procedure. The Cu/Zr/La catalyst proved to be the best, hydrogen yield reached the value of 330 L/(kg<sub>cat</sub> · h). Neither CH<sub>4</sub> nor CO were detected. The addn. of Ga did not bring a significant improvement in activity.

**Keywords:** ethanol steam reforming, copper–zirconium catalysts, hydrogen fuel cells, hydrogen production, non-noble metal catalysts

Przeprowadzono badania otrzymywania wodoru w procesie parowego reformingu etanolu wobec trójskładnikowych katalizatorów Cu/Zr modyfikowanych dodatkiem galu i lantanu 4% mas., w reaktorze rurowym, w zakresie temp. 433–573 K, przy początkowym stosunku molowym etanolu do wody 1:3. Właściwości otrzymanych katalizatorów porównano z katalizatorem bimetalicznym Cu/Zr wytworzonym i badanym wg tej samej procedury. Najlepszą jednostkową zdolność produkcyjną wodoru ok. 330 L/(kg<sub>kat</sub> · h) wykazał Cu/Zr/La; otrzymany produkt nie zawierał zarówno tlenku węgla, jak i metanu. Dodatek Ga do Cu/Zr nie przyniósł istotnej poprawy aktywności.

**Słowa kluczowe:** parowy reforming etanolu, katalizatory miedziowo-cyrkonowe, ogniwa wodorowe, produkcja wodoru, katalizatory z metali nieszlachetnych

Dekarbonizację sektora energetycznego, której zakończenie jest planowane do połowy XXI w., można osiągnąć poprzez wdrożenie, w zamian za paliwa kopalne<sup>1)</sup>, alternatywnych źródeł energii odnawialnej, takich jak energia wiatrowa, słoneczna i wodna oraz biomasa<sup>1)</sup>. Wodór (H<sub>2</sub>) w przeciwieństwie do paliw kopalnych jest wydajnym źródłem energii o dużej wartości energetycznej (121 kJ/g), którego eksploatacja nie generuje zanieczyszczeń<sup>2)</sup>. Współczesna przemysłowa produkcja wodoru obejmuje przede wszystkim parowy reforming węglowodorów i związków tlenowych (głównie metanolu, 78%), zgazowa-

nie węgla (18%) oraz elektrolizę wody (4%)<sup>3–6)</sup>. Przez wiele lat przedmiotem intensywnych badań był parowy reforming metanolu MSR (*metanol steam reforming*), jednak mimo opracowanych wysoce selektywnych katalizatorów, nie wyeliminowano ryzyka wystąpienia tlenku węgla w produkcie końcowym<sup>7)</sup>. Tlenek węgla stanowi silną truciznę dla katalizatora w ogniwie paliwowym np. PEFC (*proton exchange membrane fuel cell*). Aby zapewnić efektywną pracę ogniwa paliwowego, stężenie CO nie może przekroczyć 100 ppm<sup>8)</sup>. W ostatnich dziesięcioleciach podjęto wiele prób produkcji wodoru z etanolu, a w szczególności bioetanolu pochodzącego z dowolnego źródła zawierającego skrobię (rys. 1)<sup>9)</sup>.

Etanol jest związkiem chemicznym o mniejszej toksyczności niż metanol, o wysokim stosunku wodoru do węgla, można go również łatwo i bezpiecznie magazynować<sup>2, 10, 11)</sup>. Wyprodukowany w procesie fermentacji etanol stanowi zwykle wodny roztwór o stężeniu 8–14% obj., który przed użyciem jako bezpośrednie paliwo należy zatężyć, usuwając nadmiar wody. Proces parowego reformingu etanolu ESR (*ethanol steam reforming*) eliminuje konieczność zatężania, umożliwiając bezpośrednio użycie roztworu wodnego do produkcji wodoru, tym samym osiągając 5 razy większą wartość energetyczną niż w przypadku etanolu<sup>12)</sup>.



Dr inż. Łukasz HAMRYSZAK (ORCID: 0000-0002-3373-5201) w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2021 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach. Od 2015 r. jest pracownikiem tego Instytutu. Specjalność – inżynieria reakcji chemicznych i technologia chemiczna.

\* Adres do korespondencji:

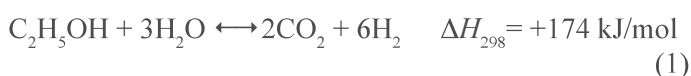
Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-08-11, fax: (32) 231-03-18, e-mail: lukasz.hamryszak@interia.pl



Fig. 1. Schematic diagram of the production and use of hydrogen from the ESR process

Rys. 1. Schemat ideowy produkcji i wykorzystania wodoru z procesu ESR

Wodór produkowany w procesie ESR powstaje w reakcji etanolu z parą wodną; jest to reakcja katalityczna, silnie endotermiczna i przebiegająca zgodnie z równaniem (1):



Proces ESR cechuje złożony mechanizm, składający się z wielu reakcji, takich jak dehydrogenacja, dehydratacja i rozkład etanolu, o różnym prawdopodobieństwie przebiegu zależnym od parametrów procesowych i stosowanego katalizatora<sup>13</sup>. Spośród wielu możliwych produktów ubocznych tego procesu najbardziej niepożądane są, obok tlenku węgla, metan, etylen, kwas octowy i aldehyd octowy<sup>8, 14</sup>. ESR wymaga aktywnego i selektywnego katalizatora, ograniczającego ilość powstających produktów ubocznych oraz odpornego na koksowanie, za pomocą którego jest możliwe rozerwanie wiązania węgiel–węgiel w cząsteczce alkoholu i utlenienie atomów węgla do  $\text{CO}_2$ .

Dotychczasowe badania procesu ESR prowadzono, stosując osiągające wysoką aktywność i stabilność, przy nieznacznej produkcji koksu, metale szlachetne, takie jak platyna<sup>15</sup>, rod<sup>16</sup>, pallad<sup>17</sup>, ruten<sup>18</sup> i iryd<sup>19</sup>. Wysokie ceny tych metali (tabela 1)<sup>20</sup> skłoniły do podjęcia poszukiwań tańszych katalizatorów o równie dobrych właściwościach. Badania rozpoczęto od katalizatorów dwuskładnikowych opartych na metalach nieszlachetnych, w szczególności: niklu<sup>10, 21–27</sup>) i kobalcie<sup>10, 27–34</sup>), podjęto również nieliczne próby zastosowania miedzi<sup>10, 26, 35–38</sup>) i ceru<sup>27, 38–39</sup>). Drugim składnikiem był najczęściej tlenek glinu lub cyrkonu. W celu poprawy właściwości katalizatorów dwuskładnikowych wprowadzono w niektórych przypadkach dodatkowo trzeci składnik.

Dostępne dane literaturowe dotyczące katalizatorów trójskładnikowych, w których podstawowym składnikiem jest miedź obejmują jedynie kilka prac odnoszących się do badań aktywności katalizatorów:  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ <sup>40</sup>),  $\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Ce}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Mn}, \text{Ni}$ )<sup>11, 37, 41</sup>),  $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Me}$  ( $\text{Me} = \text{Ce}, \text{Nb}, \text{Si}$ )<sup>42</sup>) i  $\text{Cu}/\text{Ce}/\text{Al}$ <sup>43</sup>). Badania aktywności katalizatorów miedziowych były prowadzone w szerokim zakresie temperatur (573–1073 K) i stosunków molowych substratów (etanol/woda 1:30–1:3). Według Das i współprac.<sup>40</sup>) katalizatory miedziowe okazały się najskuteczniejsze w osiągnięciu

wysokiej wydajności wodoru w procesie ESR. Prowadzono badania katalizatora  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  modyfikowanego manganem. Uzyskano maksymalny stopień przemiany etanolu na poziomie 61% oraz wydajność wodoru na poziomie 3,74 mol  $\text{H}_2$ /mol przereagowanego etanolu w temp. 633 K, w obecności katalizatora zawierającego 2,5% mas. Mn, przy stosunku molowym etanol/woda 1:6<sup>40</sup>). Śliwa i Samson<sup>41</sup>) prowadzili badania procesu ESR za pomocą katalizatorów  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  (2,3% mas.:1% mas.) modyfikowanych (5% mas.) Mn, Ni lub Ga. Badania prowadzone były w temp. 623 K dla stosunku molowego etanol/woda 1:10. Najlepszą maksymalną wydajność wodoru, wynoszącą 52%, przy towarzyszącej jej selektywności w kierunku tworzenia CO 17% wykazał katalizator modyfikowany Ni. Stwierdzono także, że dodatek Ga zwiększa zasadowość katalizatora i zmniejsza wielkość cząstek miedzi na jego powierzchni, co wpływa na poprawę jego aktywności (w porównaniu z  $\text{Cu}/\text{Zr}$ ). Bergamaschi i współprac.<sup>37</sup>) stwierdzili, że dodatek 6% mas. niklu do katalizatora  $\text{Cu}/\text{Zr}$  zwiększył powierzchnię właściwą BET i selektywność w kierunku tworzenia wodoru w 573 K Hamryszak i współprac.<sup>11</sup>) przeprowadzili badania aktywności katalizatorów  $\text{Cu}/\text{Zr}$  modyfikowanych 4% mas. Ni lub Co, lub Ce. Badacze stwierdzili, że  $\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Ce}$  osiągnął wysoką jednostkową zdolność produkcyjną wodoru (w 573 K 400 L/( $\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{h}$ )) przy zaledwie 0,5-proc. selektywności w kierunku tworzenia CO, a w mieszaninie poreakcyjnej nie wykryto metanu. Dodatki Ni i Co do  $\text{Cu}/\text{Zr}$  nie przyniosły istotnej poprawy aktywności. Dancini-Pontes i współprac.<sup>42</sup>) stwierdzili, że wprowadzenie dodatku  $\text{CeO}_2$  do katalizatora  $\text{Cu}/\text{Ni}$  znacznie poprawiło wydajność wodoru (w 723 K) i odporność na dezaktywację. Ponadto stwierdzili, że obecność azotu w mieszaninie reakcyjnej również sprzyja zwiększeniu selektywności w kierunku tworzenia wodoru o 20–30% w 723 K. Wprowadzając dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do katalizatora  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ , Snytnikov i współprac.<sup>43</sup>) uzyskali prawie 20-proc. wzrost selektywności w kierunku tworzenia wodoru i zawartość ok. 2% CO w mieszaninie poreakcyjnej, w stosunkowo niskiej temp. 623 K. Na poprawę aktywności katalizatora miały również wpływ metody jego aktywacji, czego dowiedli Chen i współprac.<sup>44</sup>). Badacze uzyskali niemal dwukrotny wzrost wydajności wodoru

dla katalizatora CuNi/SiO<sub>2</sub> poprzez znaczne obniżenie temperatury jego redukcji wodorem (z 923 do 623 K).

Dane literaturowe wskazują, że poprawę aktywności katalizatora i odporności na dezaktywację można osiągnąć poprzez zastosowanie odpowiednich składników, zmianę ich proporcji, dobór metody preparatyki, parametrów aktywacji, a nawet składu mieszaniny reakcyjnej. Trudno jednak powiedzieć, który z prezentowanych w literaturze katalizatorów był najlepszy, gdyż ich aktywność była badana w różnych, często nie do końca określonych warunkach.

Celem pracy było otrzymanie aktywnego i selektywnego katalizatora do produkcji wodoru w procesie parowego reformingu etanolu poprzez wprowadzenie dodatków Ga lub La do badanego wcześniej dwuskładnikowego katalizatora Cu/Zr<sup>10, 11</sup>). Ga w postaci tlenku wpływa na poprawę aktywności i odporności katalizatora, tworząc małe klastry miedzi na powierzchni katalizatora<sup>45, 46</sup>). Lantan w postaci tlenku wydaje się idealnym kandydatem do modyfikacji Cu/Zr ze względu na jego właściwości alkaliczne i wysoką zdolność adsorpcji H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, tworząc z tym ostatnim La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, który oczyszcza powierzchnię katalizatora z osadzonego na niej koksu<sup>12, 14</sup>). Ponadto dodatek lantanu zwiększa stabilność katalizatora poprzez silne oddziaływanie metal-nośnik<sup>14</sup>).

## Część doświadczalna

### Materiały

Do syntezy katalizatorów użyto Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O firmy Sigma-Aldrich, kwas cytrynowy jednowodny firmy Stanlab sp.j., oraz kwas azotowy(V) 65% firmy Avantor Performance Materials Poland. Wszystkie surowce były klasy cz.d.a. Do badania aktywności katalizatorów stosowano etanol cz.d.a. firmy Merck KGaA.

### Metodyka badań

Do wytworzenia katalizatorów zastosowano metodę kompleksowania soli metali za pomocą kwasów organicznych wielokarboksylowych, zawierających grupę hydrok-

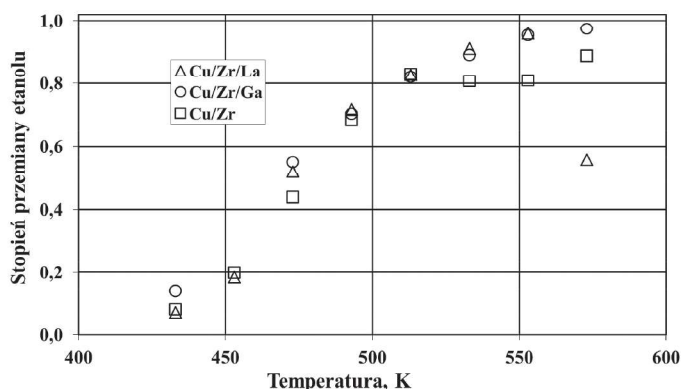


Fig. 2. The temperature relationship of ethanol conversion

Rys. 2. Zależność stopnia przemiany etanolu od temperatury

Table 1. The selected price of noble and non-noble metals used in ESR<sup>20</sup>

Tabela 1. Ceny wybranych metali szlachetnych i nie-szlachetnych stosowanych w ESR<sup>20</sup>

Metal	Cena, USD/g
Platyna	27,12
Rod	113,50
Pallad	48,41
Ruten	8,01
Nikiel	0,01
Kobalt	0,03
Miedź	0,006

syłową wg Courtego i współprac.<sup>47</sup>). Szczegółowy opis preparatyki katalizatora i aparatury pomiarowej, sposób wykonywania doświadczeń oraz metod analitycznych przedstawiono we wcześniejszych publikacjach<sup>10, 11, 38</sup>). We wszystkich otrzymanych katalizatorach stosunek odpowiednich metali wynosił ok. 63% mas./34% mas./4% mas. Skład katalizatora Cu/Zr wynosił 63,8% mas./36,2% mas.

Pomiary aktywności katalizatorów (frakcji 0,8–1,0 mm) prowadzono w reaktorze rurowym ze stałym złożem katalizatora o masie 2,0 g. W celu uzyskania aktywnej formy, katalizator przed badaniem zredukowano gazem zawierającym ok. 7% obj. wodoru w gazie obojętnym (azot) w temp. 473 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Badania aktywności prowadzono dla natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej 100 mL/min, stężenia początkowego etanolu 0,1 g/L, pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresie temp. 433–593 K. Po opuszczeniu reaktora mieszaninę reakcyjną analizowano za pomocą chromatografu gazowego Varian 3800. Etanol oznaczano ilościowo w kolumnie CP-Wax, stosując detektor FID. Gazy oznaczano w kolumnie Carbo Plot (25 m × 0,53 mm), stosując detektor TCD oraz dodatkowo metanizer i detektor FID. Dzięki zastosowaniu metanizera CO i CH<sub>4</sub> wykrywano do 20 ppb.

Miarą aktywności katalizatorów był stopień przemiany etanolu α, jednostkowa zdolność produkcyjna wodoru P<sub>wodór</sub>, oraz jego czystość, czyli selektywność w kierunku tworzenia produktów ubocznych S<sub>i</sub> (i = CO, CH<sub>4</sub>)<sup>11, 48</sup>), wyrażone wzorami (2)–(4):

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{\text{EtOH}}^0 - \dot{n}_{\text{EtOH}}^k}{\dot{n}_{\text{EtOH}}^0} \quad (2)$$

$$P_{\text{wodór}} = \frac{V_{\text{wodór}}}{m_{\text{kat.}}} \quad (\text{L}/(\text{kg}_{\text{kat.}} \cdot \text{h})) \quad (3)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}_i^k}{2(\dot{n}_{\text{EtOH}}^0 - \dot{n}_{\text{EtOH}}^k)} \cdot 100 \quad (\%) \quad (4)$$

w których  $\dot{n}_i$  oznacza molowe natężenie przepływu i-tego składnika (CO, CH<sub>4</sub>) na wlocie lub wylocie, mol/h, V<sub>wodór</sub> objętościowe natężenie przepływu wodoru, L/h, a m<sub>kat.</sub> masę katalizatora, kg.

### Wyniki badań

Analizę wyników, których wartość odchylenia nie przekraczała ±5% rozpoczęto od sprawdzenia bilansu węgla.

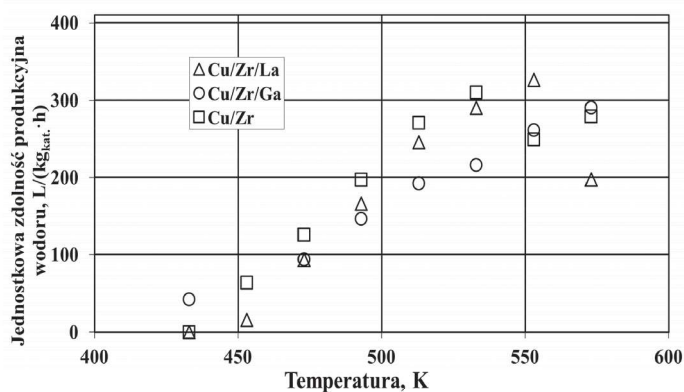


Fig. 3. The temperature relationship of hydrogen productivity

Rys. 3. Zależność jednostkowej zdolności produkcyjnej wodoru od temperatury

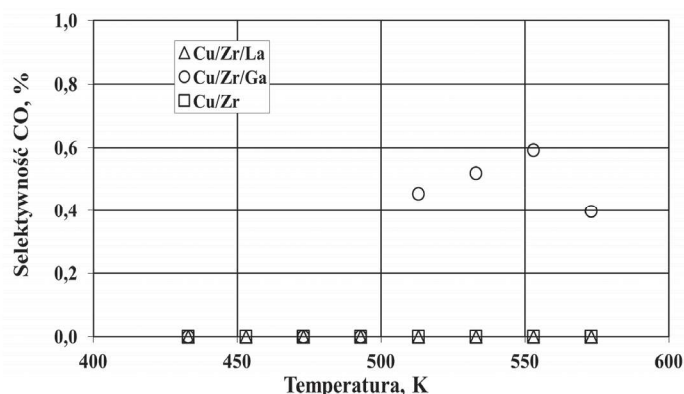


Fig. 4. The temperature relationship of CO selectivity

Rys. 4. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CO od temperatury

Wyniki badań aktywności katalizatorów przedstawiono w formie graficznej na rys. 2–5 oraz w tabeli 2. Stopień przemiany etanolu (rys. 2) i jednostkowa zdolność produkcyjna wodoru (rys. 3) zwiększały się wraz ze wzrostem temperatury.

Wszystkie modyfikowane katalizatory osiągnęły blisko 100-proc. stopień przemiany etanolu (rys. 2), nieco lepiej niż podstawowy katalizator Cu/Zr (~90%). W przypadku Cu/Zr/La zaobserwowano w temperaturze powyżej 553 K spadek stopnia przemiany etanolu i jednostkowej zdolności produkcyjnej wodoru (rys. 2 i 3).

Table 2. Comparison of the maximum hydrogen productivity in ESR

Tabela 2. Porównanie maksymalnej jednostkowej zdolności produkcyjnej wodoru podczas ESR

Katalizator	$P_{\text{wodor}}^{\text{maks.}}$ , L/(kg <sub>kat.</sub> ·h)	T, K	$\alpha$	$S_{\text{wodor}}^{\text{?}}$ , %	$S_{\text{CO}}$ , %	$S_{\text{CH}_4}$ , %	Literatura
Cu/Zr/La	326	553	0,95	23	0,0	0,0	*
Cu/Zr/Ga	291	573	0,97	18	0,4	0,3	*
	-	623	0,98	-	0,0	0,0	41
Cu/Zr/Ni	490	593	1,00	31	5,3	35,9	11
Cu/Zr/Co	360	573	0,97	28	1,8	0,3	11
Cu/Zr/Ce	378	573	0,99	27	0,1	0,0	11
Cu/Zr	309	533	0,91	24	0,0	0,0	*

\* – opisano w tej publikacji

Wpływ temperatury na jednostkową zdolność produkcyjną wodoru był podobny aż do osiągnięcia 533 K, dając ok. 270 L/(kg<sub>kat.</sub>·h) (rys. 3).

W obecności katalizatora Cu/Zr/La uzyskano największą jednostkową zdolność produkcyjną wodoru wynoszącą 326 L/(kg<sub>kat.</sub>·h) przy 23-proc. selektywności w kierunku jego tworzenia w 553 K (rys. 3 i tabela 2). Po przekroczeniu tej temperatury  $P_{\text{wodor}}$  gwałtownie malała. W mieszaninie poreakcyjnej nie stwierdzono obecności CO oraz metanu (rys. 4 i 5).

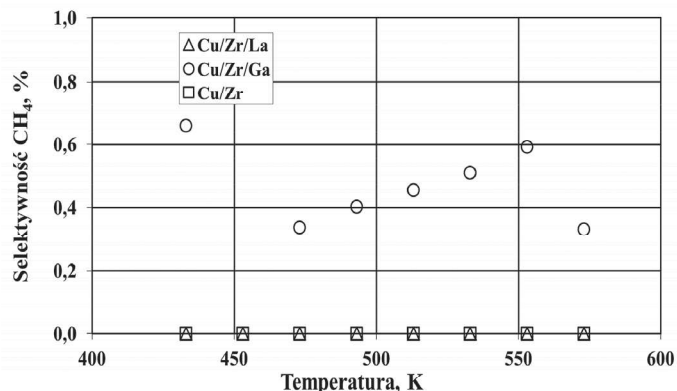


Fig. 5. The temperature relationship of CH<sub>4</sub> selectivity

Rys. 5. Zależność selektywności w kierunku tworzenia CH<sub>4</sub> od temperatury

W obecności katalizatora Cu/Zr/Ga osiągnięto nieznacznie wyższą maksymalną jednostkową zdolność produkcyjną wodoru (291 L/(kg<sub>kat.</sub>·h)) niż dla Cu/Zr (279 L/(kg<sub>kat.</sub>·h)) w 573 K, niemniej jednak różnica ta była w granicach błędów pomiarowych (rys. 3). W procesie wytwarzania wodoru w obecności katalizatora Cu/Zr/Ga powstawała nieznaczna ilość szkodliwego dla ogni paliwowych tlenku węgla ( $S_{\text{CO}} = 0,6\%$  w 553 K) (rys. 4). Selektywność w kierunku tworzenia metanu również osiągnęła nieznaczną wartość ok. 0,7% w niskiej temperaturze (433 K), po czym malała poniżej 0,4% w 573 K (rys. 5, tabela 2). Nieznaczna obecność metanu nie jest szkodliwa dla ogni paliwowych, ponieważ metan mógłby potencjalnie zostać wykorzystany jako źródło energii w endotermicznym procesie ESR. W wyższych temperaturach (623 K) Śliwa i Samson<sup>41)</sup> nie stwierdzili obecności ani CO, ani CH<sub>4</sub> (tabela 2). Prawdopodobnie poniżej 623 K etanol ulega reakcji rozkładu ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ ).

Dodatki Ga i La do Cu/Zr nie poprawiły wystarczająco wartości jednostkowej zdolności produkcyjnej wodoru osiąganą w obecności katalizatora Cu/Zr, jednak spośród wszystkich badanych katalizatorów Cu/Zr modyfikowanych: Ni<sup>11)</sup>, Co<sup>11)</sup>, Ce<sup>11)</sup>, Ga i La jedynie w obecności katalizatora Cu/Zr/La uzyskano bardzo dobrą selektywność i całkowity brak tlenku węgla i metanu (tabela 2).

## Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzono badania aktywności katalizatorów Cu/Zr/Ga oraz Cu/Zr/La w procesie parowego reformingu etanolu. Właściwości tych katalizatorów porównano z właściwościami badanego dwuskładnikowego katalizatora Cu/Zr otrzymano wg tej samej procedury. Do szczególnych zalet katalizatorów miedziowych należą niska temperatura reakcji oraz bardzo mała zawartość tlenku węgla w wytwarzanym wodorze. Wadą są małe i niewystarczające wartości jednostkowej zdolności produkcyjnej.

Lepszą aktywność osiągnął katalizator Cu/Zr/La, przy prawie 100-proc. stopniu przemiany etanolu, maksymalna jednostkowa zdolność produkcyjna wodoru wynosiła blisko 330 L/(kg<sub>kat</sub> · h), a w mieszaninie poreakcyjnej nie obserwowano tlenku węgla i metanu, co umożliwiłoby potencjalne zastosowanie Cu/Zr/La do produkcji wodoru zasilającego ogniwa paliwowe.

*Pani dr hab. inż. Marii Madej-Lachowskiej składam podziękowania za okazaną pomoc merytoryczną przy tworzeniu niniejszej publikacji.*

Otrzymano: 06-12-2024

Zrecenzowano: 11-12-2024

Zaakceptowano: 28-12-2024

Opublikowano: 20-02-2025

### LITERATURA

- [1] A.K. Seriyala, R. Chava, J. Baffoe, X.T.L. Pham, C. Leclerc, S. Appari, B. Roy, *Int. J. Hydrogen Energy* 2024, **50**, 239.
- [2] H. Meng, Y. Yang, T. Shen, W. Liu, L. Wang, P. Yin, Z. Ren, Y. Niu, B. Zhang, L. Zheng, H. Yan, J. Zhang, F.-S. Xiao, M. Wei, X. Duan, *Nat. Commun.* 2023, **14**, 3189.
- [3] M.G. Sürer, H.T. Arat, *Europ. Mech. Sci.* 2018, **2**, 20.
- [4] A. Ganguli, V. Bhatt, *Front. Therm. Eng.* 2023, **3**, 1143987.
- [5] J. Kang, Y. Song, T. Kim, S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, 3587.
- [6] M.M. Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2015, **4**, 80.
- [7] M. Madej-Lachowska, M. Kulawska, J. Stoczyński, *Chem. Proc. Eng.* 2017, **38**, 147.
- [8] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, 3238.
- [9] H. Tian, Ch. Pei, Y. Wu, S. Chen, Z.-J. Zhao, J. Gong, *Appl. Catal. B Environ.* 2021, **293**, 120173.
- [10] Ł. Hamryszak, M. Madej-Lachowska, M. Kulawska, M. Ruggiero-Mikołajczyk, K. Samson, M. Śliwa, *React. Kinet. Catal. Mech.* 2020, **130**, 727.
- [11] Ł. Hamryszak, M. Kulawska, M. Madej-Lachowska, M. Śliwa, K. Samson, M. Ruggiero-Mikołajczyk, *Catalysts* 2021, **11**, 575.
- [12] M. Musso, A. Cardozo, M. Romero, R. Faccio, D. Segobia, C. Apesteigua, J. Bussi, *Catal. Today* 2022, **394-396**, 524.
- [13] K. Boudadi, A. Bellifa, C. Marquez-Alvarez, V.C. Corberan, *Appl. Catal. A Gen.* 2021, **619**, 118141.
- [14] M.D. Zhurka, A. Lemonidou, P.N. Kechagiopoulos, *Catal. Today* 2021, **368**, 161.
- [15] M. Martinelli, J.D. Castro, N. Alhraki, M.E. Matamoros, A.J. Kropf, D.C. Cronauer, G. Jacobs, *Appl. Catal. A Gen.* 2021, **610**, 117947.
- [16] T.S. Moraes, L.E.P. Borges, R. Farrauto, F.B. Noronha, *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, **43**, 115.
- [17] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello, *Appl. Catal. B Environ.* 2014, **145**, 73.
- [18] A.C.W. Koh, L. Chen, W.K. Leong, T.P. Ang, B.F.G. Johnson, T. Khimyak, J. Lin, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, **34**, 5691.
- [19] H. Jia, J. Zhang, J. Yu, X. Yang, X. Sheng, H. Xu, C. Sun, W. Shen, A. Goldbach, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, **44**, 24733.
- [20] T.K. Phung, T. Le Minh Pham, A.-N.T. Nguyen, K.B. Vu, H.N. Giang, T.-A. Nguyen, T.C. Huynh, H.D. Pham, *Chem. Eng. Technol.* 2020, **43**, 672.
- [21] Q. Liu, H. Zhou, Z. Jia, *ACS Omega* 2022, **7**, 4577.
- [22] M. Cortazar, S. Sun, C. Wu, L. Santamaria, L. Olazar, E. Fernandez, M. Artetxe, G. Lopez, M. Olazar, *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, **9**, 106725.
- [23] H.V. Fajardo, E. Longo, D. Mezalira, G. Nuernberg, G. Almerindo, A. Collasiol, L.F.D. Probst, I.T.S. Garcia, N.L.V. Carreño, *Environ. Chem. Lett.* 2010, **8**, 79.
- [24] D.G. Araiza, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, *Catal. Today* 2020, **349**, 235.
- [25] S. Li, M. Li, Ch. Zhang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, **37**, 2940.
- [26] N. Pinton, M.V. Vidal, M. Signoretto, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 2017, **296**, 135.
- [27] M. Madej-Lachowska, H. Moroz, H. Wyżgoł, Ł. Hamryszak, *Prace Nauk. Inst. Inż. Chem. Polskiej Akademii Nauk* 2017, **21**, 99.
- [28] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* 2004, **134**, 27.
- [29] M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka, *J. Energy. Inst.* 2019, **92**, 222.
- [30] B.L. Augusto, M.C. Ribeiro, F.J.C.S. Aires, V.T. da Silva, F.B. Noronha, *Catal. Today* 2020, **344**, 66.
- [31] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P.R. de la Piscina, *J. Catal.* 2002, **209**, 306.
- [32] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, *Catal. Lett.* 1997, **48**, 223.
- [33] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L.G. Fierro, P.R. de la Piscina, *J. Catal.* 2004, **222**, 470.
- [34] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, *Catal. Today* 2007, **129**, 346.
- [35] A.J. Vizcaino, A. Carrero, J.A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energy* 2007, **32**, 1450.
- [36] I. Rossetti, J. Lasso, E. Finocchio, G. Ramis, V. Nichelec, M. Signoretto, *Appl. Catal. A Gen.* 2014, **477**, 42.
- [37] V.S. Bergamaschi, F.M.S. Carvalho, C. Rodrigues, D.B. Fernandes, *Chem. Eng. J.* 2005, **112**, 153.
- [38] M. Kulawska, M. Madej-Lachowska, Ł. Hamryszak, H. Moroz, H. Wyżgoł, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 12, 1992.
- [39] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, *Appl. Catal. A Gen.* 2009, **352**, 95.
- [40] N.K. Das, A.K. Dalai, R. Ranganathan, *Can. J. Chem. Eng.* 2007, **85**, 92.
- [41] M. Śliwa, K. Samson, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, **46**, 555.
- [42] I. Dancini-Pontes, M. DeSouza, F.A. Silva, M.H.N.O. Scaliante, C.G. Alonso, G.S. Bianchi, A.M. Neto, G.M. Pereira, N.R.C. Fernandes-Machado, *Chem. Eng. J.* 2015, **273**, 66.
- [43] P.V. Snytnikov, S.D. Badmaev, G.G. Volkova, D.I. Potemkin, M.M. Zyryanova, V.D. Belyaev, *Int. J. Hydrogen Energy* 2012, **37**, 16388.
- [44] L.-C. Chen, S.D. Lin, *Appl. Catal. B Environ.* 2014, **148-149**, 509.
- [45] M. Yadav, I. Szent, M. Abel, A. Szamosvolgyi, K.B. Abraham, J. Kiss, P. Zsolt, A. Sapi, A. Kukovecz, Z. Konya, *Chem. Cat. Chem.* 2023, **15**, e202200717.
- [46] W. Tong, A. West, K. Cheung, K.-M. Yu, S.C.E. Tsang, *ACS Catal.* 2013, **3**, 1231.
- [47] P. Courty, H. Ajot, Ch. Marcilly, B. Delmon, *Powder Technol.* 1973, **7**, 21.
- [48] J.H. Song, S.J. Han, J. Yoo, S. Park, D.H. Kim, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016, **424**, 342.