

Мыс негізді катализатор қатысында этанолдың көмірқышқылды конверсиясы

Л.К. Мылтыкбаева^{2*}, М.М. Анисова², Г.Е. Ергазиева^{1,2},
М.М. Мамбетова^{1,2}, К. Досумов², Н.М. Мақаева^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан
²Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби д., 71, Алматы, Қазақстан

МАҚАЛА ТУРАЛЫ АҚПАРАТ

Алынған
13.08.2025

Түзетілген түрде алынды
29.09.2025

Қабылданды
07.11.2025

Түйін сөздер:

этанол; синтез-газ; этилен;
этанолдың көмірқышқылды
конверсиясы; мыс негізді
катализаторлар

АҢДАТПА

Бұл мақалада 5A, HZSM-5, Al₂O₃, SiO₂ тасымалдағыштарына отырғызылған мыс оксидінің каталитикалық белсенділігі этанолдың көмірқышқылды конверсиясы реакциясында зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша, реакция өнімдерінде H₂, CO, C₂H₄ және CH₄ газдарының түзілуі реакция температурасына және катализатордың каталитикалық белсенділігіне тәуілді екені көрсетілді. Синтез газ алу үшін T = 800 °C-да 3%CuO/Al₂O₃ катализаторы, ал этилен алу үшін T = 550 °C-да 5%CuO/SiO₂ белсенділік көрсетті. 3%CuO/Al₂O₃ катализаторында 20,6 көл.% H₂, 37,5 көл.% CO түзіледі. Этиленнің концентрациясын арттыру мақсатында ЭКК процесінде SiO₂ тасымалдағышына отырғызылған мыстың концентрацияларының әсері зерттелді. Алынған мәліметтер бойынша, 5%CuO/SiO₂ катализаторында этиленнің концентрациясы 35%-ға дейін өсті. Бұл каталитикалық белсенділікті ТБТ-H₂ профиліндегі шыңдармен расталады, мұнда 5%CuO/SiO₂ катализаторы басқа катализаторлардан қарағанда CuO-ның Cu⁰-ге жеңіл, әрі төменгі температурада тотықсызданатыны анықталды. Катализатордың беткі қабаттарында төменгі температурада оксидтердің металдарға тотықсыздануы, катализатордың каталитикалық белсенділігін арттыруға мүмкіндік береді.

1. Кіріспе

Әлем деңгейінде энергияға деген сұранысты өтеу мақсатында жаңартылмайтын қазба отындарын пайдалану парниктік газдардың көп мөлшерде бөлінуіне себеп болды, бұл өз кезегінде жаһандық жылыну процесін күшейтіп отыр. Сондықтан, каталитикалық процестерді пайдалана отырып, парниктік газды – CO₂-ны таза және балама отынға айналдыру мұнай ресурстарының сарқылуды, онымен байланысты экологиялық мәселелерді шешуге байланысты айтарлықтай назар аударды. Дәстүрлі түрде CH₄-тен CO₂ риформингі мұнай негізіндегі энергияны алмастыратын синтетикалық отынды алу үшін Фишер-Тропш синтезінде шикізат ретінде пайдаланылатын синтез газды (H₂ және CO қоспасы) алудың қолайлы әдісі ретінде қарастырылады [1]. Дегенмен, CH₄ сонымен қатар келесі ғасырда таусылуы мүмкін, қалпына келтірілмейтін ресурс болып табылады. Ал, синтез-газды алу үшін жоғарғы температура-

да жүретін балама тұрақты және жасыл тәсіл қажет. Осыған сәйкес этанол жоғары қолжетімділігі мен ұйымдылығының арқасында риформингтік процестер үшін ең тартымды шикізаттың біріне айналды [2]. Шындығында этанолды ағаш қалдықтары мен ауылшаруашылық дақылдары сияқты биомасса көздерінен алуға болады [3]. Этанолдың CO₂ конверсия 1-теңдеу арқылы көрсетуге болады және Ni-негізделген катализаторлар C-C байланысының жоғары сыйымдылығына байланысты этанолды конверсиялау үшін тартымды қызығушылықтарға ие болды [4].

Сонымен қатар, этанолдың көмірқышқылды конверсия реакция барысында төменгі температурада (180-550 °C) этанолдың каталитикалық сусыздануы (2-теңдеу) арқылы этилен алуға болады. Бұл температураны сақтау өте маңызды, өйткені диэтил эфиріне немесе ацетальдегидке әкелетін бәсекелес реакциялар осы температура диапазонынан тыс жерде таңдалады [5]. Демек, процесті коммерциялық қолданудағы энергия

*Corresponding author: L.K. Myltykbayeva; E-mail address: laura.kaden@mail.ru

құны негізінен реакция температурасын сақтауға байланысты. Қытай әлемдегі ең ірі этилен өндірушісі болады деп күтілуде, оның өндірістік қуаты 2020 жылы 35,2 миллион тоннадан 2025 жылға қарай 73,5 миллион тоннаға дейін өскен [6].

Этилен жоғары жаһандық сұраныстағы өнімдер: полиэтилен, винилхлорид, этилен оксиді, этилбензол, этиленгликоль, сірке қышқылы және полимер сияқты көптеген химиялық заттардың синтездеу үшін маңызды шикізат болып табылады [7].

Осыған байланысты, жаңартылатын био-туынды этанол мен шикізат ретінде қажетсіз CO_2 -ні пайдалана отырып, этанолдың көмірқышқылды конверсиясы (ЭКК) арқылы реакция температурасына және катализатор мен тасымалдағыштың қасиеттеріне сәйкес синтез-газ және этиленді өндіру ғылым тұрғысынан да экологиялық жағынан өзекті, әрі практикалық маңызы өте аумақты болып табылады [8].

Этанолдан этилен алуда тиімді катализаторларды әзірлеу өте маңызды. Әртүрлі зерттелген асыл және асыл [9] емес металдар және оксидті катализаторлар [10, 11], цеолиттер [12, 13] этанолдан этилен алу үшін ең көп қолданылатын катализаторлар болып табылады [14, 15].

Этанолдың көмірқышқылды конверсиясы (ЭКК) негізгі артықшылығы жаңартылатын этанолды және күшті парниктік газды CO_2 пайдалану болып табылады [16]. Негізгі кемшіліктер кокстеу, агломерациялау ұшырауы [17]. Кокстың негізгі көздері ЭКК реакциясының негізгі бағытымен бір мезгілде жүретін Будуар реакциясы: $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, $\Delta_r H^\circ_{298} \text{ K} = 172 \text{ кДж/моль}$ және метанның пиролиз (термиялық ыдырау) реакциясы: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta_r H^\circ_{298} \text{ K} = 75 \text{ кДж/моль}$, болып табылады. Сонымен қатар, екінші артықшылығы катализатор мен реакция жағдайларына байланысты аморфты және графиттік көміртегінің моножіптері мен талшықтары және басқа да көмірсутектер болуы мүмкін [18], және түзілген өнімдер оптикада, фотоникада, сенсорлық қолданбаларда және т.б. қолдану үшін потенциалды құнды болып табылады [19]. Сондықтан, этанолдың құрғақ риформингі процесі тек синтез газ алу үшін емес көмірсутек туындыларын алуға мүмкіндіктер болады [20].

ЭКК-мен байланысты маңызды мәселе тиімділігі жоғары және кокстелуге төзімді катализаторларды жасау болып табылады. Жалпы, этанолдың көмірқышқылды конверсия процесінде Al_2O_3 [21] MgO [22], SiO_2 [23] CeO_2 [24], SBA-15 [25], ZrO_2 [26] және $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [27] оксидті тасымалдағыштар ретінде және Co [28], Cu [29], Ir [30], Rh

[31], Pd [32] және асыл металдар [33] негізіндегі катализаторлар зерттеліп келеді. Биметалдық катализаторларды қолдану кокстелуді азайтуға мүмкіндік береді [34-36].

Әдетте, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сияқты Ni негізіндегі катализаторлар кеңінен қолданыс табуда, дегенмен, Ni негізіндегі катализаторлар тұндырылған көміртегі мен агломерацияға байланысты белсенділігін төмендетеді [37] және олар белгілі бір ЭКК жағдайларында қайтымды түрде NiAl_2O_4 шпинельге айналуы мүмкін [38]. Сондықтан, қазіргі зерттеу жұмыстарда [39-41] этанолдың көмірқышқылды конверсия процесіне тиімді тасымалдағыш пен мыс негізіндегі арзан катализатор дайындау және олардың белсенділігін реакция өнімдерінің шығымдарына әсерін зерттеу маңызды болып табылады.

Бұл жұмыстың мақсаты – әр түрлі тасымалдағышқа отырғызылған мыс оксидінің каталитикалық белсенділігін этанолдың көмірқышқылды конверсия процесінде және өнімдердің шығымына реакция температурасының әсерін зерттеу, сонымен қатар оксидті катализаторлардың сутегімен тотықсыздану қабілеттерін анықтау.

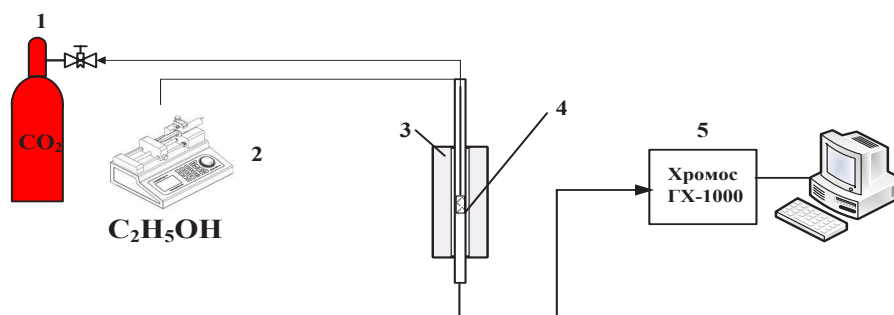
2. Эксперименттік бөлім

2.1. Катализаторды дайындау

Мыс негізіндегі катализатор дайындау үшін Sigma-Aldrich компаниясынан сатып алынған мыс нитратының гексогидраты ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) мен синтетикалық SiO_2 тасымалдағышы пайдаланылды. Катализатор тасымалдағыштың ылғал сиымдылығы бойынша сіңіру әдісімен дайындалды. Дайындалған катализатор 12 сағат бойы бөлме температурасында және 300°C (2 сағат) кептіргіш шкафта кептіріліп, 500°C -де 3 сағат муфель пешінде қыздырылды.

2.2. Катализаторды зерттеу

Этанолдың көмірқышқылды конверсиясы реакциясындағы синтезделген үлгілердің каталитикалық белсенділігі атмосфералық қысым жағдайында стационарлы қабатты кварцты реакторда (ішкі диаметрі – 9 мм) зерттелді (1-сурет). Реакторға 2 мл катализатор (түйіршік мөлшері – 2-3 мм) салынып, катализатордың екі жағы кварц шынысы арқылы бекітілді. Реакция алдында катализатор үлгілері 500°C температурада, 1 сағат бойы, N_2/H_2 (1:1 қатынасы) қоспасының агымында 60 мл/мин жылдамдығымен тотықсыздандырылды. Катализатор тотықсыздандырылғаннан



Сурет 1. Каталитикалық қондырғы: 1 – көмірқышқыл газы; 2 – дозатор; 3 – кварцтан жасалған реактор; 4 – термопара; 5 – газды хроматограф.

кейін реакциялық қоспа – этанол ($\geq 95\%$ таза-лықта, LSP01-1A плунжерлі насосымен берілді) және көмірқышқыл газы (газ ағыны реттегіш арқылы) – реакторға 1:1 көлемдік қатынасымен берілді. CO_2 газының жылдамдығы 10 мл/мин, ал этанолдың берілу жылдамдығы 0,66 мл/сағ. Реакция өнімдерінің құрамы онлайн режимде "Хромос ГХ-1000" газдық хроматографы арқылы анықталды. Хроматограф жалынды иондау детекторымен және жылуөткізгіштік детекторымен жабдықталған. Газдар (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4) HayeSep толтырылған колонкасы арқылы бөлініп, жылуөткізгіштік детекторымен, тасымалдаушы газ ретінде аргонды пайдалана отырып талданды. Эксперимент нәтижелерінің қайталанғыштығы реакцияны кемінде үш рет қайталау арқылы тексерілді. Нәтижелердегі ауытқу 5%-дан аспады, бұл мәліметтердің сенімділігі мен тұрақтылығын растайды.

2.3. Сипаттамасы

Температуралық бағдарламаланған тотықсыздану (TBT-H_2) зертханалық қондырғыда, газды дайындау жүйесін, құбырлы пеші бар реакторды (ішкі диаметрі 4 мм) және жылу өткізгіштік детекторын қамтитын әмбебап сорбциялық газ анализаторында (ЭСГА-101) жүргізілді. Зерттелетін үлгіден 0,3-0,5 мм фракциясынан 106 мг өлшеп алынып, асты-үстінен 0,03 г шыны ватамен жабылды.

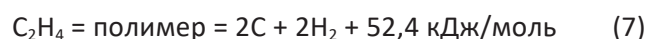
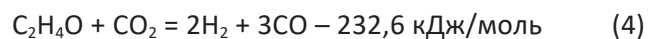
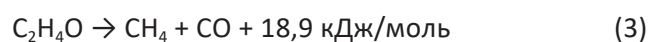
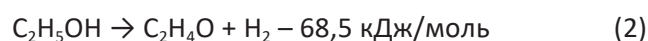
TBT-H_2 әдісі 480°C -та 40 мин бойы Ar -пен алдын ала тазартылып, 50°C -қа дейін салқындатылды, содан кейін 15 көл.% H_2 -нің Ar қоспасы $30\text{ см}^3/\text{мин}$ ағынында $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ жылдамдықпен 50 -ден 950°C -қа дейін қыздырылу арқылы жасалынды. Ағындағы сутегі концентрациясының өзгеруі жылу өткізгіштік детекторының көмегімен бақыланды. Сіңірілген сутекті сандық анықтау металл оксидінің дәл өлшенген бөліктерін азайтуға негізделген калибрлеу көмегімен жүзеге асырылды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

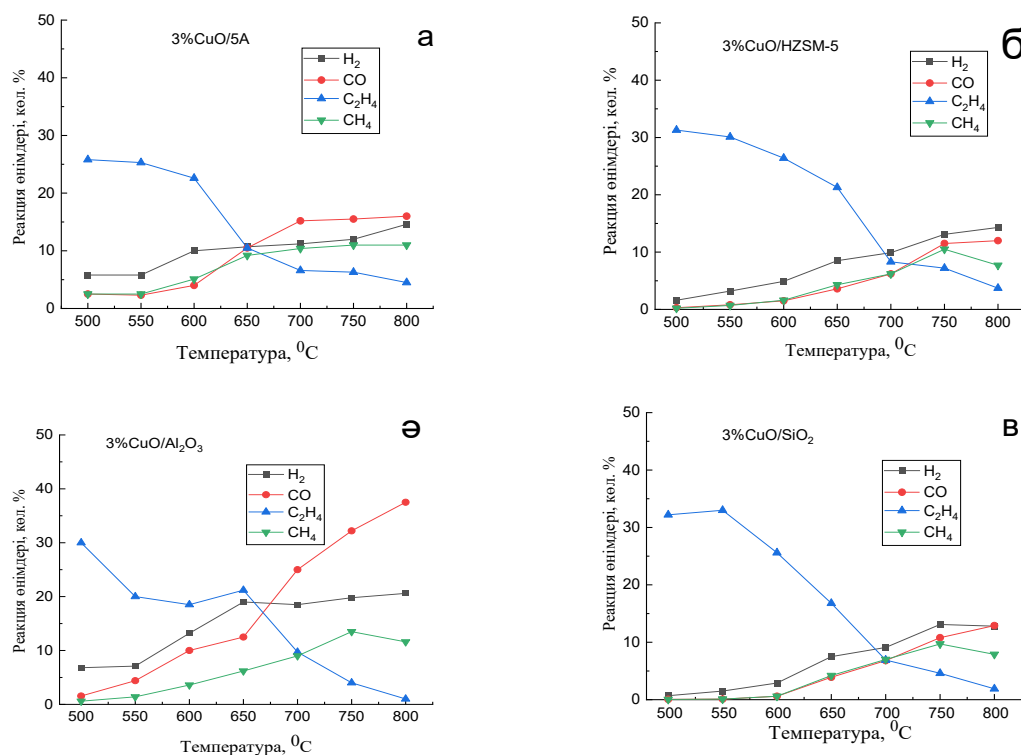
Бастапқы кезде 5A, HZSM-5, Al_2O_3 , SiO_2 тасымалдағыштарына отырғызылған $3\%\text{CuO}$ катализаторының каталитикалық белсенділіктері этанолдың көмірқышқылды конверсиясы реакциясында зерттелді. Реакция барысы этанол: $\text{CO}_2 = 1:1$ қатынасты, $W = 1800\text{ сағ}^{-1}$, $T = 500\text{--}800^\circ\text{C}$ аралығында жүргізілді. 2-суреттен көрініп тұрғандай, реакция өнімдерінде барлық катализаторда H_2 , CO , C_2H_4 және CH_4 газдарының түзілгенін көруге болады. Этанолдың көмірқышқылды конверсиясы реакцияның стехиометриясы бойынша негізгі өнімдері: $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ қатынастағы синтез газ болып табылады.



Сонымен қатар, [42] авторлардың мақаласында 1 реакция барысында бірнеше тізбекті реакциялар жүру мүмкіндігі бар екендігін төмендегі 2-8 реакция теңдеулері бойынша түсіндірген.



Реакцияның жүру механизмі бойынша бастапқы кезеңде этанол этилен мен ацетальдегидке, содан кейін бұл реагенттер аралық өнімге ыдырайды. Түзілген ацетальдегид және метан реакциядағы CO_2 мен әрекеттесіп, синтез газдың түзілуіне ықпалын тигізеді (3-5 теңдеу).



Сурет 2. Әр түрлі тасымалдағышқа а – 5A; ә – Al₂O₃; б – HZSM-5; в – SiO₂ отырғызылған 3%CuO катализаторының белсенділігіне ЭКК реакция температурасының әсері.

Реакция температурасы $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3%CuO/5A:H₂ және CO концентрациялары 14,6 және 16,0 көл.%, ал 3%CuO/SiO₂ катализаторында H₂:CO = 12,8:12,9 көл.% сәйкесінше түзілді. 3%CuO/HZSM-5 катализаторында 500 °C-тан 800 °C-қа көтерілгенде сутегі газының концентрациясы 1,6-дан 14,3 көл.% және көміртегі моно (II) оксидінің концентрациясы 0,3-12,0 көл.% артты. 3%CuO/Al₂O₃ катализаторында сутегіден қарағанда CO газының концентрациясының мөлшері жоғарылаған. Аталған катализаторда 800 °C H₂-нің концентрациясы 20,6 көл.%, CO – 37,5 көл.% тең болды. [43] мақалада сутек газынан қарағанда CO газының жоғары шығуы реакция барысында жоғары температурада су буының ығысуының кері реакциясы ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) жүруінен болады деп түсіндірген.

Зерттелген катализаторлардың барлығында реакция температурасы 500 °C-тан 800 °C-қа көтерілгенде сәйкесінше, этиленнің концентрациясы азайғанын көруге болады. Атап айтқанда, 3%CuO/HZSM-5 катализаторында этиленнің концентрациясы 31,3-тен 3,7 көл.%-ға, ал 3%CuO/5A 25,8-ден 4,5 көл.%-ға және 3%CuO/Al₂O₃ 30,0-дан 1,0 көл.%-ға төмендеді.

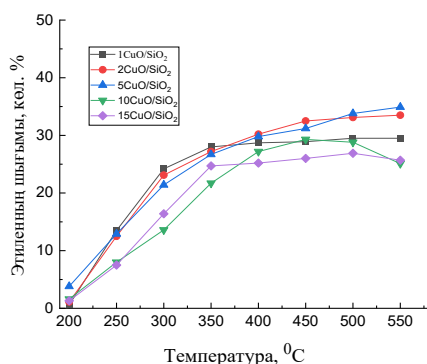
Зерттелген катализаторлардың ішінде этиленнің концентрациясы бойынша ең белсендісі - 3%CuO/SiO₂ болып табылады. $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ этиленнің концентрациясы 33 көл.%-ға тең болды. Реак-

ция температурасы $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ болғанда этиленнің концентрациясы 1,9 көл.%-ға дейін төмендеді.

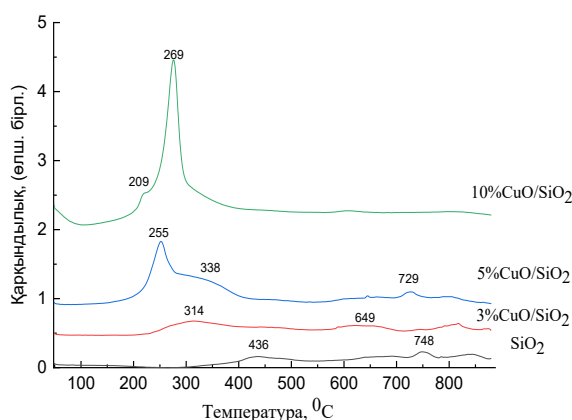
Сондықтан, келесі кезекте зерттелген катализаторлардың ішіндегі этиленнің концентрациясы бойынша белсенділік көрсеткен CuO/SiO₂ катализаторы әрі қарай кеңірек зерттелді. Жалпы этанолдың этиленге ыдырау реакциясы төменгі температурада жүретін процестерге жатады [44, 45]. Осыған байланысты, бұл процесс $T = 200\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ аралығында жүргізілді.

SiO₂ тасымалдағышына отырғызылған мыс оксидінің концентрацияларының (1, 2, 5, 10, 15%) әсері этанолдың көмірқышқылды конверсиясы реакциясында зерттелді. Дайындалған катализаторлардың каталитикалық белсенділіктері этиленнің шығымы бойынша температураның әсеріне байланысты график 3 – суретте көрсетілген. Реакция $T = 200\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$, $W = 1800\text{ сағ}^{-1}$ жағдайында жүргізілді.

Суреттен көріп тұрғандай, реакция температурасы 200 °C-ден 350 °C-ге дейін жоғарылағанда, сәйкесінше реакция өнімі этиленнің концентрациясы өсіп, одан әрі 550 °C-ға дейін біртіндеп тұрақталғанын көруге болады. Зерттелген катализаторлардың ішінде этиленнің шығымы бойынша 5%CuO/SiO₂ катализаторы белсенділік көрсетті. 5%CuO/SiO₂ катализаторында $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ этиленнің концентрациясы 35% болды.



Сурет 3. Мыс оксидінің концентрацияларының каталикалық белсенділіктері температура бойынша этиленнің шығымына әсері.



Сурет 4. Катализаторлардың ТБТ-Н₂ профильдері.

Оксидті катализаторларды сүтегімен тотықсыздандыру әдісі катализаторлардың тотықсыздандырыш әрекетін бағалауда және каталикалық реакциялар кезінде белсенді фазалардың белсенділігін анықтауда шешуші рөл атқарады [46]. Сондықтан мыс оксидтерінің тотықсыздану температурасының өзгеруін талдау үшін 100-900 °C температура диапазонында ТБТ-Н₂ әдісі жүргізілді және нәтижелер 4-суретте келтірілген.

Суреттен көріп тұрғандай, SiO₂ тасымалдағышында $T_{\max}^1 = 436$ °C, (сіңірілген сүтегінің мөлшері (A) = 80 мкмоль/гКт), және $T_{\max}^2 = 748$ °C, (A = 21 мкмоль/гКт) шыңдарды көруге болады. Тасымалдағышқа мыс оксидін әр түрлі концентрацияда отырғызғанда ТБТ-Н₂ профильдерінде 209-338 °C аралығында жаңа шыңдар пайда болды. [47] әдебиеттегі жұмысқа сүйенсек, жалпы мыс (II) оксиді $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^0$, және $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+$ -қа дейін, ал мыс (I) оксиді $\text{Cu}^+ > \text{Cu}^0$ дейін сүтегімен тотықсызданатыны айтылған.

3%CuO/SiO₂ катализаторында ТБТ-Н₂ профильдерінде екі шың пайда болды. Олар: $T_{\max}^1 = 314$ °C, (A = 152 мкмоль/гКт) және $T_{\max}^2 = 649$ °C, (A = 6 мкмоль/гКт). Бірінші шың CuO-ның Cu⁰-ке тотықсыздануына сәйкес келеді [48].

Катализатордың құрамындағы мыстың концентрациясы 5% болғанда 5%CuO/SiO₂ катализаторында 3 шың $T_{\max}^1 = 255$ °C, (A = 247 мкмоль/гКт), $T_{\max}^2 = 338$ °C (A = 166 мкмоль/гКт) және $T_{\max}^3 = 729$ °C (A = 4 мкмоль/гКт) түзілгенін көруге болады. Олардың бірінші шыңы $T_{\max}^1 = 255$ °C Cu-O-Si қосылыстарында Cu²⁺-тің Cu⁺-қа дейін және CuO бөлшектерінің Cu⁰-ге дейін тотықсыздану шыңдарымен сәйкес келеді [45]. $T_{\max}^2 = 338$ °C (A = 166 мкмоль/гКт) температурадағы кішкентай кең шың қиын тотықсызданатын мыстың филлосиликат және тасымалдағышпен тығыз әрекеттескен CuOx түрлеріне жатқызуға болады [49].

3%CuO/SiO₂ және 5%CuO/SiO₂ катализаторында ТБТ-Н₂ профильдеріндегі тотықсыздану температурасы T = 600 °C жоғары шыңдар Cu-O-Si қосылыстарында Cu⁺-ны Cu⁰-ге дейін тотықсызданатыны [47] мақалада көрсетілген.

[50] әдебиетке сәйкес 10%CuO/SiO₂ катализаторы үшін T = 209 °C (A = 46 мкмоль/гКт) температурадағы кішкентай шыңы жоғары дисперсті CuO түрінде болатын Cu-ға толық емес тотықсызданған шың болып табылады. $T_{\max}^2 = 269$ °C, (A = 533 мкмоль/гКт) температурасында CuO-ның Cu⁰-ке тотықсыздану шыңына жатады [40].

[51] әдебиетке сәйкес CuO-ның Cu⁰-ке тотықсыздануы 230-320 °C аралығында төмен температурада тотықсызданады. 4-суреттен үш катализаторда осы аймақтарда шыңдардың түзілгенін көре аламыз. Алайда, 3%CuO/SiO₂ және 10%CuO/SiO₂ катализаторларынан қарағанда 5%CuO/SiO₂ катализаторындағы бірінші шыңы CuO-ның Cu⁰-ге жеңіл, әрі төменгі температурада (T = 255 °C) тотықсызданғанын аңғаруға болады. 5%CuO/SiO₂ катализаторының ЭКК реакциясында белсенділік көрсетуіне себебін, CuO-ның төменгі температурада жеңіл тотықсыздануымен түсіндіруге болады.

4. Қорытынды

Қорыта келе, этанолдың көмірқышқылды конверсия реакциясында әр түрлі тасымалдағышқа отырғызылған 3%CuO катализаторының каталикалық белсенділігі зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша, реакция температурасы артқан сайын этиленнің концентрациясы азайып, синтез газдың концентрациясы артады. Синтез газ алу үшін 3%CuO/Al₂O₃ катализаторы белсенді болды. Аталған катализаторда T = 800 °C H₂-нің концентрациясы 20,6 көл.%, CO – 37,5 көл.% тең болды. Ал, T = 550 °C этиленнің концентрациясы бойынша ең белсендісі – 3%CuO/SiO₂ катализаторында

этилен 33 көл.% көрсетті. Одан әрі зерттеулер этиленнің шығымын арттыру мақсатында SiO_2 тасымалдағышына отырғызылған мыс оксидінің концентрацияларының әсері төменгі температурада $T = 200\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ этанолдың көмірқышқылды конверсиясында анықталды. Мыс оксидінің 1, 2, 5, 10 және 15% концентрациялары алынды. Алынған нәтижелердің қорытындысы, зерттелген катализатордың ішіндегі этиленнің түзілуі бойынша ең белсендісі – 5% CuO/SiO_2 катализаторы болғанын көрсетті. 5% CuO/SiO_2 катализаторында $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ этиленнің концентрациясы 35 %-ға дейін өсті. Бұл каталитикалық белсенділікті ТБТ- H_2 профиліндегі шыңдармен расталады, мұнда 5% CuO/SiO_2 катализаторы басқа катализаторлардан қарағанда CuO -ның Cu^0 -ге жеңіл, әрі төменгі температурада ($T = 255\text{ }^\circ\text{C}$) тотықсызданатыны анықталды. Катализатордың беткі қабатындағы оксидтердің оңай металдарға тотықсыздануы, олардың процесте белсенді фаза рөлін атқарып, реакция өнімдерінің шығымдарын арттыруға жәрдемдеседі. Сонымен қатар, төмен процентті, арзан катализатор қатысында, жаңартылатын био-туынды этанолды және қажетсіз CO_2 -ні шикізат ретінде пайдалана отырып, практикалық маңызы зор синтез-газ бен этиленді алу ғылым және өндіріс тұрғысынан да құндылығы жоғары болып табылады.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің қаржылық қолдауымен БҒЖ АР19678248 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

Әдебиеттер тізімі (ГОСТ)

- [1]. Quintero-Coronel D.A., Salazar A., Pupo-Roncallo O.R., et al. Assessment of the interchangeability of coal-biomass syngas with natural gas for atmospheric burners and high-pressure combustion applications // *Energy*. – 2023. – Vol. 276. – P. 127551.
- [2]. Bahari M.B., Phuc N.-H.H., Abdullah B., et al. Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. – P. 4830-4838.
- [3]. Adanez-Rubio I., García-Labiano F., Abad A., et al. Synthesis gas and H_2 production by chemical looping reforming using bio-oil from fast pyrolysis of wood as raw material // *Chem. Eng. J.* – 2022. – Vol. 431. – P. 133376.
- [4]. Mambetova M., Anissova M., Myltykbayeva L., et al. Catalyst development for dry reforming of methane and ethanol into syngas: Recent advances and perspectives // *Appl. Sci.* – 2025. – Vol. 15. – P. 10722.
- [5]. Huang Y., Wang B., Yuan H., et al. The catalytic dehydrogenation of ethanol by heterogeneous catalysts // *Catal. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 11. – P. 1652-1664.
- [6]. Xiang N., Li S., Shu C., et al. Dynamic material flow analysis of Chinese ethylene production processes and optimal pathway exploration with potential environmental-economic impacts // *J. Clean. Prod.* – 2023. – Vol. 392. – P. 136282.
- [7]. Hao Y., Zhao D., Zhou Y., et al. Hierarchical leaf-like alumina-carbon nanosheets with ammonia water modification for ethanol dehydration to ethylene // *Fuel*. – 2023. – Vol. 333. – P. 126128.
- [8]. Shafiqah M.-N.N., Siang T.J., Kumar P.S., et al. Advanced catalysts and effect of operating parameters in ethanol dry reforming for hydrogen generation: A review // *Environ. Chem. Lett.* – 2022. – Vol. 20. – P. 1695-1718.
- [9]. Trongjitaksa P., Yazdanpanah M., Fereidooni M., Praserttham P., et al. Effect of ethanol concentration on the catalytic performance of $\text{WO}_3/\text{MCF-Si}$ and $\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ catalysts toward ethanol dehydration to ethylene // *S. Afr. J. Chem. Eng.* – 2025. – Vol. 49. – P. 180-188.
- [10]. Hailong M., Hui G., Haichuan J., Ke L., Dongsheng W. High-pressure catalytic dehydration of ethanol to ethylene over microwave-synthesized nanocrystalline zeolite β // *Mater. Today Chem.* – 2025. – Vol. 46. – P. 102775.
- [11]. Swati S., Akash V., Bhawna Sh., et al. Ni and Sr modified ZSM-5 catalyst with enhanced catalytic activity for selective dehydration of bio-derived ethanol to ethylene // *Mol. Catal.* – 2023. – Vol. 551. – P. 113587.
- [12]. Xiuqin D., Dong L., Qi F. Mechanisms of ethanol dehydration to ethylene on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100) and (110C): A combined DFT and KMC study // *Comput. Mater. Sci.* – 2023. – Vol. 219. – P. 111979.
- [13]. Martina B., Sara A., Riccardo B., et al. PFSA-based spray-freeze dried composite materials with SiO_2 and TiO_2 as hybrid catalysts for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2023. – Vol. 654. – P. 119065.
- [14]. Tanongsak S., Thitipob S., Supunnee J. Performance of catalytic dehydration of ethanol to ethylene using SUZ-4 zeolite synthesized from rice husk ash in a packed-bed reactor // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2025. – Vol. 384. – P. 113446.

- [15]. Yergaziyeva G.Y., Dossumov K., Mambetova M.M., et al. Effect of Ni, La, and Ce oxides on a Cu/Al₂O₃ catalyst with low copper loading for ethanol non-oxidative dehydrogenation // *Chem. Eng. Technol.* – 2021. – Vol. 44. – P. 1890-1899.
- [16]. Snigdha S., Koustuv R., Narayan C.P. An energy-efficient Aspen Plus model for H₂-rich syngas production via dry reforming of ethanol: A thermodynamic analysis // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2025. – Vol. 98. – P. 1107-1118.
- [17]. Alipour Z., Borugadda V.B., Wang H., Dalai A.K. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type // *Chem. Eng. J.* – 2023. – Vol. 452. – P. 139416.
- [18]. Jankhah S., Abatzoglou N., Gitzhofer F. Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments' production // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – Vol. 33. – P. 4769-4779.
- [19]. Gowda A., Pathak S.K., Rohaley G.A.R., Acharjee G., Oprandi A., Williams R., Prévôt M.E., Hegmann T. Organic chiral nano- and microfilaments: Types, formation, and template applications // *Mater. Horiz.* – 2024. – Vol. 11. – P. 316-340.
- [20]. Sacco L.N., Vollebregt S. Overview of engineering carbon nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene and nanodiamonds and other carbon allotropes inside porous anodic alumina (PAA) templates // *Nanomater.* – 2023. – Vol. 13. – P. 260.
- [21]. Bahari M.B., Phuc N.-H.H., Alenazey F., Vu K.B., Ainirazali N., Vo D.-V.N. Catalytic performance of La-Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of ethanol // *Catal. Today.* – 2017. – Vol. 291. – P. 67–75.
- [22]. Yu J., Odriozola J.A., Reina T.R. Dry reforming of ethanol and glycerol: Mini-review // *Catalysts.* – 2019. – Vol. 9. – P. 1015.
- [23]. Wei Y., Cai W., Deng S., Li Z., Zhang H.Y.S., Yu Z., Cui L., Qu F. Efficient syngas production via dry reforming of renewable ethanol over Ni/KIT-6 nanocatalysts // *Renew. Energy.* – 2020. – Vol. 145. – P. 1507-1516.
- [24]. Singha R.K., Yadav A., Shukla A., Kumar M., Bal R. Low temperature dry reforming of methane over Pd–CeO₂ nanocatalyst // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 92. – P. 19-22.
- [25]. Kaydouh M.N., Geagea H., Zein H.E., Jabbour K., Casale S., Zakhem H.E., et al. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15 // *Appl. Catal. A.* – 2016. – Vol. 520. – P. 114-121.
- [26]. Gonzalez-Delacruz V.M., Pereniguez R., Ternero F., Holgado J.P., Caballero A. Modifying the size of nickel metallic particles by H₂/CO treatment in Ni/ZrO₂ methane dry reforming catalysts // *ACS Catal.* – 2011. – Vol. 1. – P. 82-88.
- [27]. Nahar G., Dupont V. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria-zirconia supported catalysts: Review // *Renew. Sustainable Energy Rev.* – 2014. – Vol. 32. – P. 777-796.
- [28]. Wang M., Li F., Chen Q., Cai W. Ethanol dry reforming over Mn-doped Co/CeO₂ catalysts with enhanced activity and stability // *Energy Fuels.* – 2021. – Vol. 35. – P. 13945-13954.
- [29]. Chen Q., Cai W., Liu Y., Zhang S., Li Y., Huan D., Wang T., Li Y. Synthesis of Cu–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst by ball milling for CO₂ reforming of ethanol // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 23. – P. 111-117.
- [30]. Qu F., Wei Y., Cai W., Yu H., Li Y., Zhang S., et al. Syngas production from carbon dioxide reforming of ethanol over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst: Effect of calcination temperatures // *Energy Fuels.* – 2018. – Vol. 32. – P. 2104-2116.
- [31]. da Silva A.M., de Souza K.R., Jacobs G., Graham U.M., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst // *Appl. Catal. B Environ.* – 2011. – Vol. 102. – P. 94-109.
- [32]. Frusteri F., Freni S., Spadaro L., Chiodo V., Bonura G., Donato S., Cavallaro S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts // *Catal. Commun.* – 2004. – Vol. 5. – P. 611-615.
- [33]. Arapova M., Smal E., Besspalko Yu., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., et al. Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria–zirconia catalysts – the effect of Ti and Nb dopants // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – Vol. 46. – P. 39236-39250.
- [34]. Mi J., Chen J., Chen X., Liu X., Li J. Recent status and developments of vacancies modulation in the ABO₃ perovskites for catalytic applications // *Chem. Eur. J.* – 2023. – Vol. 29. – P. 202202713.
- [35]. Siew K.W., Lee H.C., Gimbin J., Chin S.Y., Khan M.R., Taufiq-Yap Y.H., Cheng C.K. Syngas production from glycerol-dry (CO₂) reforming over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst // *Renew. Energy.* – 2015. – Vol. 74. – P. 441-447.
- [36]. Wan Y., Zhou Z., Cheng Z. Hydrogen production from steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts: catalytic performance and kinetic modeling // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 24. – P. 1186-1194.

- [37]. Fionov Y., Khlusova K., Chuklina S., Mushtakov A., Fionov A., Zhukov D., Averin A., Zhukova F. High-performance Ni/Al₂O₃–(Zr+Ce)O₂ catalysts for syngas production via ethanol dry reforming // *Fuel*. – 2024. – Vol. 376. – P. 132685.
- [38]. Cao D., Zeng F., Zhao Z., Cai W., Li Y., Yu H., Zhang S., Qu F. Cu-based catalysts for syngas production from ethanol dry reforming: effect of oxide supports // *Fuel*. – 2018. – Vol. 219. – P. 406-416.
- [39]. Cai W., Dong J., Chen Q., Xu T., Zhai Sh., Liu X., Cui L., Zhang Sh. One-pot microwave-assisted synthesis of Cu–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ with flower-like morphology: enhanced stability for ethanol dry reforming // *Adv. Powder Technol.* – 2020. – Vol. 31. – P. 3874-3881.
- [40]. Zhu Y., Zhu Y., Ding G., Zhu S., Zheng H., Li Y. Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: influence of support // *Appl. Catal. A Gen.* – 2013. – Vol. 468. – P. 296-304.
- [41]. Tayrabekova S., Maki-Arvela P., Peurla M., et al. Catalytic dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and isobutanol using mono- and multicomponent copper catalysts // *C. R. Chim.* – 2018. – Vol. 21. – P. 194-209.
- [42]. Barnali B., Sujoy B., Narayan C.P., et al. Production of hydrogen by dry reforming of ethanol over alumina-supported nano-NiO/SiO₂ catalyst // *Catal. Today*. – 2017. – Vol. 291. – P. 58-66.
- [43]. Aziz M.A.A., Setiabudi H.D., Teh L.P., et al. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 101. – P. 139-158.
- [44]. Досумов К., Ергазиева Г.Е., Тайрабекова С.Ж., Тулибаев Е.М. Исследование конверсии этанола в углеводороды на никель-железных магнитных композитах // *Горение и плазмохимия*. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 181-186.
- [45]. Johnny S.-L., Stephen D.D., Paul H.H., et al. Microchannel reactive distillation for the conversion of aqueous ethanol to ethylene // *J. Energy Chem.* – 2024. – Vol. 98. – P. 481-493.
- [46]. Chen Z., et al. Rationally designing interfacial Cu–ZnO/SiO₂ catalysts for mitigation of adverse effects of water in ethyl acetate hydrogenation reactions // *Chem. Eng. J.* – 2024. – Vol. 498. – P. 155165.
- [47]. Zhang B., Hui Sh., Zhang S., et al. Effect of copper loading on texture, structure and catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *J. Nat. Gas Chem.* – 2012. – Vol. 21. – P. 563-570.
- [48]. Yangxian O., Zhang T., Li L., et al. Investigation of Cu–ZnO/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation: effect of SiO₂ support with different porous structure // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2023. – Vol. 676. – P. 132167.
- [49]. Sun Y., Meng F., Ge Q., Sun J. Importance of the initial oxidation state of copper for the catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *Chemistry Open*. – 2018. – Vol. 7. – P. 969-976.
- [50]. Chen L.F., Guo P.J., Qiao M.H., et al. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 257. – P. 172-180.
- [51]. Mambetova M., Yergaziyeva G., Dossumov K., et al. Comparative study of physicochemical characteristics and catalytic activity of copper oxide over synthetic silicon oxide and silicon oxide from rice husk in non-oxidative dehydrogenation of ethanol // *Chem. Eng.* – 2022. – Vol. 6(74). – P. 1-16.

References

- [1]. D.A. Quintero-Coronel, A. Salazar, O.R. Pupo-Roncallo, et al. Assessment of the interchangeability of coal-biomass syngas with natural gas for atmospheric burners and high-pressure combustion applications, *Energy* 276 (2023) 127551. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127551>.
- [2]. M.B. Bahari, N.-H.H. Phuc, B. Abdullah, et al. Ethanol dry reforming for syngas production over Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4830-4838. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.038>.
- [3]. I. Adanez-Rubio, F. García-Labiano, A. Abad, et al. Synthesis gas and H₂ production by chemical looping reforming using bio-oil from fast pyrolysis of wood as raw material, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133376>.
- [4]. M. Mambetova, M. Anissova, L. Myltykbayeva, et al. Catalyst development for dry reforming of methane and ethanol into syngas: Recent advances and perspectives. *Appl. Sci.* 15 (2025) 10722. <https://doi.org/10.3390/app151910722>.
- [5]. Y. Huang, B. Wang, H. Yuan, et al. The catalytic dehydrogenation of ethanol by heterogeneous catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 1652-1664. <https://doi.org/10.1039/D0CY02479A>.
- [6]. N. Xiang, S. Li, C. Shu, et al. Dynamic material flow

- analysis of Chinese ethylene production processes and optimal pathway exploration with potential environmental-economic impacts, *J. Clean. Prod.* 392 (2023) 136282. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136282>.
- [7]. Y. Hao, D. Zhao, Y. Zhou, et al. Hierarchical leaf-like alu-mina-carbon nanosheets with ammonia water modification for ethanol dehydration to ethylene, *Fuel* 333 (2023) 126128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126128>.
- [8]. M.-N.N. Shafiqah, T.J. Siang, P.S. Kumar, et al. Advanced catalysts and effect of operating parameters in ethanol dry reforming for hydrogen generation: A review, *Environ. Chem. Lett.* 20 (2022) 1695-1718. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01394-0>.
- [9]. P. Trongjitaksa, M. Yazdanpanah, M. Fereidooni, et al. Effect of ethanol concentration on the catalytic performance of WO₃/MCF-Si and WO₃/SBA-15 catalysts toward ethanol dehydration to ethylene, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 42 (2025) 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.11.007>.
- [10]. H. Ma, G. Hui, J. Haichuan, et al. High-pressure catalytic dehydration of ethanol to ethylene over microwave-synthesized nanocrystalline zeolite β , *Mater. Today Chem.* 46 (2025) 102775. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2025.102775>.
- [11]. S. Swati, V. Akash, Sh. Bhawna, et al. Ni and Sr modified ZSM-5 catalyst with enhanced catalytic activity for selective dehydration of bio-derived ethanol to ethylene, *Mol. Catal.* 551 (2023) 113587. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113587>.
- [12]. D. Xiuqin, L. Dong, F. Qi, et al. Mechanisms of ethanol dehydration to ethylene on γ -Al₂O₃ (100) and (110C): A combined DFT and KMC study, *Comput. Mater. Sci.* 219 (2023) 111979. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111979>.
- [13]. B. Martina, A. Sara, B. Riccardo, et al. PFSA-based spray-freeze dried composite materials with SiO₂ and TiO₂ as hybrid catalysts for the gas phase dehydration of ethanol to ethylene in mild conditions, *Appl. Catal. A: Gen.* 654 (2023) 119065. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119065>.
- [14]. S. Tanongsak, S. Thitipob, J. Supunnee. Performance of catalytic dehydration of ethanol to ethylene using SUZ-4 zeolite synthesized from rice husk ash in a packed-bed reactor, *Micropor. Mesopor. Mat.* 384 (2025) 113446. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113446>.
- [15]. G.Y. Yergaziyeva, K. Dossumov, M.M. Mambetova, et al. Effect of Ni, La, and Ce oxides on a Cu/Al₂O₃ catalyst with low copper loading for ethanol non-oxidative dehydrogenation, *Chem. Eng. Technol.* 44 (2021) 1890-1899. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100112>.
- [16]. S. Snigdha, R. Koustuv, C.P. Narayan. An energy-efficient Aspen Plus model for H₂-rich syngas production via dry reforming of ethanol: A thermodynamic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 98 (2025) 1107-1118. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.071>.
- [17]. Z. Alipour, V.B. Borugadda, H. Wang, et al. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139416>.
- [18]. S. Jankhah, N. Abatzoglou, F. Gitzhofer. Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments' production, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4769-4779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.058>.
- [19]. A. Gowda, S.K. Pathak, G.A.R. Rohaley, et al. Organic chiral nano- and microfilaments: Types, formation, and template applications, *Mater. Horiz.* 11 (2024) 316-340. <https://doi.org/10.1039/D3MH01390A>.
- [20]. L.N. Sacco, S. Vollebregt. Overview of engineering carbon nanomaterials such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), graphene and nanodiamonds and other carbon allotropes inside porous anodic alumina (PAA) templates, *Nanomater.* 13 (2023) 260. <https://doi.org/10.3390/nano13020260>.
- [21]. M.B. Bahari, N.-H.H. Phuc, F. Alenazey, et al. Catalytic performance of La-Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of ethanol, *Catal. Today* 291 (2017) 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.019>.
- [22]. J. Yu, J.A. Odriozola, T.R. Reina. Dry reforming of ethanol and glycerol: Mini-review, *Catalysts* 9 (2019) 1015. <https://doi.org/10.3390/catal9121015>.
- [23]. Y. Wei, W. Cai, S. Deng, et al. Efficient syngas production via dry reforming of renewable ethanol over Ni/KIT-6 nanocatalysts, *Renew. Energy* 145 (2020) 1507-1516. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.077>.
- [24]. R.K. Singha, A. Yadav, A. Shukla, et al. Low temperature dry reforming of methane over Pd-CeO₂ nanocatalyst, *Catal. Commun.* 92 (2017) 19-22. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.019>.
- [25]. M.N. Kaydouh, H. Geagea, H.E. Zein, et al. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase

- stabilization by confinement in mesoporous SBA-15, *Appl. Catal. A* 520 (2016) 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.014>.
- [26]. V.M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereniguez, F. Ternero, et al. Modifying the size of nickel metallic particles by H₂/CO treatment in Ni/ZrO₂ methane dry reforming catalysts, *ACS Catal.* 1 (2011) 82-88. <https://doi.org/10.1021/cs100116m>.
- [27]. G. Nahar, V. Dupont. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria-zirconia supported catalysts: Review, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 32 (2014) 777-796. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.040>.
- [28]. M. Wang, F. Li, Q. Chen, et al. Ethanol dry reforming over Mn-doped Co/CeO₂ catalysts with enhanced activity and stability, *Energy Fuels* 35 (2021) 13945-13954. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01789>.
- [29]. Q. Chen, W. Cai, Y. Liu, et al. Synthesis of Cu-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst by ball milling for CO₂ reforming of ethanol, *J. Saudi Chem. Soc.* 23 (2019) 111-117. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.05.009>.
- [30]. F. Qu, Y. Wei, W. Cai, et al. Syngas production from carbon dioxide reforming of ethanol over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst: Effect of calcination temperatures, *Energy Fuels* 32 (2018) 2104-2116. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03945>.
- [31]. A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, et al. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 94-109. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.030>.
- [32]. F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, et al. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts, *Catal. Commun.* 5 (2004) 611-615. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.015>.
- [33]. M. Arapova, E. Smal, Yu. Bepalko, et al. Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts - the effect of Ti and Nb dopants, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 39236-39250. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.197>.
- [34]. J. Mi, J. Chen, X. Chen, et al. Recent status and developments of vacancies modulation in the ABO₃ perovskites for catalytic applications, *Chem. Eur. J.* 29 (2023) 202202713. <https://doi.org/10.1002/chem.202380862>.
- [35]. K.W. Siew, H.C. Lee, J. Gimbin, et al. Syngas production from glycerol-dry (CO₂) reforming over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst, *Renew. Energy* 74 (2015) 441-447. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.048>.
- [36]. Y. Wan, Z. Zhou, Z. Cheng. Hydrogen production from steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts: catalytic performance and kinetic modeling, *Chin. J. Chem. Eng.* 24 (2016) 1186-1194. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.02.006>.
- [37]. Y. Fionov, K. Khlusova, S. Chuklina, et al. High-performance Ni/Al₂O₃-(Zr+Ce)O₂ catalysts for syngas production via ethanol dry reforming, *Fuel* 376 (2024) 132685. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132685>.
- [38]. D. Cao, F. Zeng, Z. Zhao, et al. Cu-based catalysts for syngas production from ethanol dry reforming: effect of oxide supports, *Fuel* 219 (2018) 406-416. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.096>.
- [39]. W. Cai, J. Dong, Q. Chen, et al. One-pot microwave-assisted synthesis of Cu-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ with flower-like morphology: enhanced stability for ethanol dry reforming, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 3874-3881. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.07.032>.
- [40]. Y. Zhu, Y. Zhu, G. Ding, et al. Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: influence of support, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 296-304. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.019>.
- [41]. S. Tayrabekova, P. Maki-Arvela, M. Peurla, et al. Catalytic dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and isobutanol using mono- and multicomponent copper catalysts, *C. R. Chim.* 21 (2018) 194-209. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.05.005>.
- [42]. B. Barnali, B. Sujoy, C.P. Narayan, et al. Production of hydrogen by dry reforming of ethanol over alumina-supported nano-NiO/SiO₂ catalyst, *Catal. Today* 291 (2017) 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.010>.
- [43]. M.A.A. Aziz, H.D. Setiabudi, L.P. Teh, et al. A review of hetero-geneous catalysts for syngas production via dry reforming, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 101 (2019) 139-158. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.047>.
- [44]. K. Dosumov, G.E. Ergazieva, S.Zh. Tayrabekova, et al. Study of ethanol conversion into hydrocarbons on nickel-iron magnetic composites // *Combustion and Plasma Chemistry*. - 2015. - Vol. 13, No. 3. - P. 181-186. (In Russian).
- [45]. S.-L. Johnny, D.D. Stephen, H.H. Paul, et al. Microchannel reactive distillation for the conversion of aqueous ethanol to ethylene, *J. Energy Chem.* 98 (2024) 481-493. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.07.005>.

- [46]. Z. Chen, M. Abbas, H. Liu, et al. Rationally designing interfacial Cu-ZnO/SiO₂ catalysts for mitigation of adverse effects of water in ethyl acetate hydrogenation reactions, *Chem. Eng. J.* 498 (2024) 155165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155165>.
- [47]. B. Zhang, Sh. Hui, S. Zhang, et al. Effect of copper loading on texture, structure and catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 563-570. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60405-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60405-2).
- [48]. O. Yangxian, T. Zhang, L. Li, et al. Investigation of Cu-ZnO/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation: effect of SiO₂ support with different porous structure, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 676 (2023) 132167. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132167>.
- [49]. Y. Sun, F. Meng, Q. Ge, et al. Importance of the initial oxidation state of copper for the catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol, *ChemistryOpen* 7 (2018) 969-976. <https://doi.org/10.1002/open.201800225>.
- [50]. L.F. Chen, P.J. Guo, M.H. Qiao, et al. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol, *J. Catal.* 257 (2008) 172-180. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.021>.
- [51]. M. Mambetova, G. Yergaziyeva, K. Dossumov, et al. Comparative study of physicochemical characteristics and catalytic activity of copper oxide over synthetic silicon oxide and silicon oxide from rice husk in non-oxidative dehydrogenation of ethanol, *Chem. Eng.* 6(74) (2022) 1-16. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050074>.

Авторлар туралы мәліметтер

Л.К. Мылтыкбаева – PhD, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, жалпы және бейорганикалық химия кафедрасының аға оқытушысы, Алматы, Қазақстан

E-mail: laura.kaden@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0322-0135>

М.М. Анисова – PhD, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеулер және талдау әдістері орталығы, газохимия зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: telbaeva.moldir@yandex.kz

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9622-5164>

Г.Е. Ергазиева – х.ғ.к., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан

E-mail: ergazieva_g@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9464-5317>

М.М. Мамбетова – PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының жетекші ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: mambetova_manshuk@list.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1744-3647>

К. Досумов – х.ғ.д., профессор, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, газохимия зертханасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан

E-mail: dossumov50@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5216-0426>

Н.М. Мақаева – PhD, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының аға ғылыми қызметкері, Алматы, Қазақстан

E-mail: nursaya.1996.mk@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1638-7460>

Dry Reforming of Ethanol Based on Copper Catalyst

L.K. Myltykbayeva^{2*}, M.M. Anissova², G.E. Yergazieva^{1,2}, M.M. Mambetova^{1,2}, K. Dossumov², N.M. Makayeva^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr St., 172, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

In this article, the catalytic activity of copper oxide supported on 5A, HZSM-5, Al₂O₃, SiO₂ carriers in the reaction of dry reforming of ethanol was investigated. The results of the study showed that the formation of H₂, CO, C₂H₄ and CH₄ gases in the reaction products depends on the reaction temperature and the catalytic activity of the catalyst. The 3%CuO/Al₂O₃ catalyst showed activity for obtaining synthesis gas at T = 800 °C, and the 5%CuO/SiO₂ catalyst showed activity for obtaining ethylene at T = 550 °C. 20.6 vol.% H₂ and 37.5 vol.% CO are formed on the 3%CuO/Al₂O₃ catalyst. In order to increase the ethylene concentration, the effect of copper concentration supported on the SiO₂ carrier in the DRE process was studied. According to the obtained data, on the 5%CuO/SiO₂ catalyst the ethylene concentration increased to 35 vol.%. The catalytic activity is confirmed by peaks in the TPR profile, according to which the reduction of CuO to Cu⁰ in the 5%CuO/SiO₂ catalyst occurs more easily and at lower temperatures compared to other catalysts. The reduction of oxides to metals at low temperatures on the catalyst surface allows increasing the catalytic activity of the catalyst.

Keywords: ethanol, synthesis gas, ethylene, dry reforming of ethanol, copper-based catalyst.

Углекислотная конверсия этанола на основе медного катализатора

Л.К. Мылтыкбаева^{2*}, М.М. Анисова², Г.Е. Ергазиева^{1,2}, М.М. Мамбетова^{1,2}, К. Досумов², Н.М. Макаева^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной статье исследована каталитическая активность оксида меди, нанесенного на носители 5A, HZSM-5, Al₂O₃, SiO₂ в реакции углекислотной конверсии этанола. По результатам исследования показано, что образование газов H₂, CO, C₂H₄ и CH₄ в продуктах реакции зависит от температуры и каталитической активности катализатора. 3%CuO/Al₂O₃ катализатор проявил активность для получения синтез-газа при T = 800 °C, для получения этилена катализатор проявил активность при T = 550 °C 5%CuO/SiO₂. 20,6 об.% H₂ и 37,5 об.% CO образуется на катализаторе 3%CuO/Al₂O₃. С целью повышения концентрации этилена было изучено влияние концентрации меди, нанесенной на носитель SiO₂ в процессе УКЭ. Согласно полученным данным, на катализаторе 5%CuO/SiO₂ концентрация этилена увеличилась до 35 об.%. Каталитическая активность подтверждается пиками на ТПВ-профиле, согласно которым восстановление CuO до Cu⁰ в катализаторе 5%CuO/SiO₂ происходит легче и при более низких температурах по сравнению с другими катализаторами. Восстановление оксидов до металлов при низких температурах на поверхности катализатора позволяет повысить каталитическую активность.

Ключевые слова: этанол, синтез-газ, этилен, углекислотная конверсия этанола, катализатор на основе меди.