

УДК 544.47:544.344

## Ферриты $MFe_2O_4$ ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) как катализаторы парового риформинга этанола

*И. Л. Столярчук, Л. Ю. Долгих, И. В. Василенко, Ю. И. Пятницкий, П. Е. Стрижак*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: irina\_leonidovna@ukr.net

*Исследована реакция парового риформинга этанола (ПРЭ) на сложных оксидах магния, марганца, железа и цинка при 823 К. Методом рентгенофазового анализа показано, что каталитически активной фазой являются ферриты соответствующих металлов со структурой шпинели. Выход водорода на ферритах марганца и магния превышает 80 % при отсутствии CO в продуктах реакции ПРЭ.*

**Ключевые слова:** этанол, паровой риформинг, ферриты, водород.

Паровой риформинг этанола (ПРЭ) рассматривается в настоящее время как перспективный способ получения водорода для дальнейшего использования последнего в качестве моторного топлива или в топливных ячейках [1—4]. Водород, получаемый в процессе ПРЭ, является возобновляемым источником энергии, так как этанол может быть получен переработкой растительного сырья — биомассы.

Среди изученных катализаторов ПРЭ доминируют нанесенные металлы и лишь ограниченное число катализаторов другого типа изучалось в этой реакции, среди них простые и сложные оксиды [1—4]. В работе [5] исследованы каталитические свойства  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $Sm_2O_3$ . Обнадеживающие результаты получены для некоторых сложных оксидов. Шпинель  $NiAl_2O_4$  проявила высокую активность и селективность при 823 К; кристаллическая структура  $NiAl_2O_4$  оставалась практически неизменной в условиях реакции, тогда как шпинели  $NiMn_2O_4$  и  $NiFe_2O_4$  разрушались в той или иной степени [6]. Высокую эффективность в реакции ПРЭ демонстрировали шпинели  $MA_2O_4$  ( $M = Cu, Zn$  или  $Ni$ ) [7], а также перовскиты  $La_2NiO_4$ ,  $LaFe_yNi_{1-y}O_3$  и  $LaCo_{1-x}Zn_xO_3$  [8, 9]. Недавно было показано, что катализатор на основе гидротальцита кобальта активен в паровом риформинге этанола [10]; примечательно, что только следы металлического кобальта были идентифицированы после реакции, т. е. кобальт в окисленном состоянии является активной частицей в смешанном оксидном катализаторе. Как показано в нашей предыдущей работе, на феррите марганца  $MnFe_2O_4$  достигается выход водорода около 95 % [11], а феррит меди

$CuFe_2O_4$  в условиях ПРЭ проявил высокую активность и селективность в превращении этанола в ацетальдегид [12].

Таким образом, сложные оксиды могут рассматриваться как материалы для перспективных катализаторов ПРЭ. Дальнейшее усовершенствование каталитических систем целесообразно вести по пути снижения температуры риформинга, повышения устойчивости фазового состава и кристаллической структуры сложных оксидов в условиях реакционной среды, оптимизации параметров проведения процесса для достижения высокой селективности и выхода по водороду.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию каталитического действия ранее не изученных в процессе ПРЭ ферритов  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ), полученных методом соосаждения.

### Экспериментальная часть

В отличие от работы [11], в которой феррит марганца  $MnFe_2O_4$  получен разложением гетероядерного комплекса  $[MnFe_2O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ , в настоящей работе  $MnFe_2O_4$  синтезировали методом соосаждения. К раствору  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (25 ммоль) в 50 мл воды и  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (50 ммоль) в 100 мл воды, нагретому до 333 К, медленно прикапывали 40 мл водного раствора  $NH_3$  (1 : 1) до pH 11 при интенсивном перемешивании. Образовавшуюся бурю реакцию смесь грели при 363 К в течение 5 ч, продолжая интенсивное перемешивание. Полученный осадок отмывали водой, этанолом и диэтиловым эфиром путем магнитной декантации, высушивали на

воздухе при комнатной температуре и прокачивали при 673 К 2 ч. Для синтеза использовали коммерческие реагенты (марки «ч.») без дополнительной очистки.

Ферриты  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Mg, Zn$ ) синтезированы по сходным методикам [13—15]. Использовали водные растворы нитратов Fe(III) и M(II) (для  $M = Fe$  — хлоридов). Синтез заканчивали прокачиванием полученных осадков при 673 К 2 ч на воздухе (в случае  $M = Fe$  — в потоке азота во избежание окисления Fe(II)).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра «D8 Advance» («Bruker») с Cu-анодом,  $\lambda = 0,154$  нм, шаг  $2\theta = 0,050^\circ$ , время экспозиции 5 с/шаг. Идентификация кристаллических фаз проводилась по ICDD файлам в базе данных PDF-2 Version 2.0602 (2006). БЭТ-поверхности образцов измеряли с использованием прибора «Sorptomatic 1990» по адсорбции азота при 77 К. Содержание углерода в катализаторе после проведения риформинга определяли с помощью анализатора «Carlo Erba 1106».

Реакцию ПРЭ проводили в кварцевом реакторе (внутренний диаметр 10 мм) с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Температуру вдоль слоя контролировали термопарой в кварцевом капилляре. Образец с массой около 1 г и размером частиц 1—2 мм помещали в реактор между двумя слоями кварцевых гранул с таким же размером, нагревали в потоке  $N_2$  (30 мл·мин<sup>-1</sup>) до температуры 573 К и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. Затем поток азота замещали потоком реакционной смеси состава 2,7 % мол.  $C_2H_5OH$ , 50 % мол.  $H_2O$ , 47,3 % мол.  $N_2$ , соотношение  $H_2O/C_2H_5OH = 19$  (общая скорость потока смеси 0,17 моль·ч<sup>-1</sup>) и выдерживали при 573 К в течение 2 ч, после чего температуру ступенчато (с интервалом 50 К и выдерживанием при каждой температуре до достижения стационарного состояния) повышали до 823 К. Хроматографический анализ реагентов и продуктов проводили по методике [16]. После завершения экспериментов катализатор охлаждали в потоке  $N_2$  и сохраняли для характеристики. В некоторых опытах также использовали реакционные смеси другого состава: 5,9 % мол.  $C_2H_5OH$ , 47,3 % мол.  $H_2O$ , 46,8 % мол.  $N_2$  ( $H_2O/C_2H_5OH = 8$ ); 12,0 % мол.  $C_2H_5OH$ , 35,9 % мол.  $H_2O$ , 52,1 % мол.  $N_2$  ( $H_2O/C_2H_5OH = 3$ ).

Конверсию этанола  $X$  и селективность по углеродсодержащим продуктам реакции  $S_{C_n}$  рассчитывали по следующим формулам:

$$X = \frac{\sum nF_{C_n}}{2F_{Et,in}} \cdot 100, \quad (1)$$

$$S_{C_n} = \frac{nF_{C_n}}{\sum nF_{C_n}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $n$  — число C-атомов в продукте  $C_n$ ;  $F_{Et,in}$  — исходная скорость потока этанола, моль·ч<sup>-1</sup>;  $F_{C_n}$  — скорость потока соответствующих продуктов, моль·ч<sup>-1</sup>.

Селективность по водороду принимали за 100 %, когда 6 моль  $H_2$  образуется из 1 моль прореагировавшего  $C_2H_5OH$ . Тогда

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3\sum nF_{C_n}} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $F_{H_2}$  — скорость потока водорода на выходе из реактора, моль·ч<sup>-1</sup>.

Выход водорода  $Y_{H_2}$  рассчитывали по формуле

$$Y_{H_2} = XS_{H_2}/100. \quad (4)$$

### Результаты и обсуждение

По данным РФА на дифрактограммах исходных образцов сложных оксидов, прокаленных при 673 К, рефлексы не наблюдались, что может быть объяснено малым размером наночастиц катализаторов. Подтверждением данного предположения является наличие кольцевых рефлексов на электронограммах исходных образцов, по которым были идентифицированы кристаллические фазы ферритов с решеткой типа кубической шпинели  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  и  $ZnFe_2O_4$ .

При увеличении температуры прокалки до 873 К после 4 ч обработки на воздухе образец  $MnFe_2O_4$  оставался рентгеноаморфным, после 10 ч произошло его окисление с образованием фаз оксидов  $Mn_2O_3$  (ICDD N 01-089-2809) и  $Fe_2O_3$  (ICDD N 01-085-0599) (рис. 1, а). На дифрактограммах всех образцов после парового риформинга этанола при 823 К наблюдаются четко выраженные рефлексы, отнесенные к фазам ферритов со структурой шпинели (рис. 1, б):  $FeFe_2O_4$  (ICDD N 00-019-0629),  $MnFe_2O_4$  (ICDD N 01-074-2403),  $MgFe_2O_4$  (ICDD N 01-088-1942),  $ZnFe_2O_4$  (ICDD N 00-022-1012).

Кристаллизация ферритов в условиях катализа сопровождалась значительным уменьшением их удельной поверхности (таблица). Заметим также, что при прокаливании феррита магния на воздухе при 823 К в течение 2 ч его удельная поверхность снизилась всего до 115 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, т. е. уменьшилась незначительно, тогда как после катализа она составила 14 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

Причина такого воздействия реакции на катализатор может состоять в следующем. В ходе парового

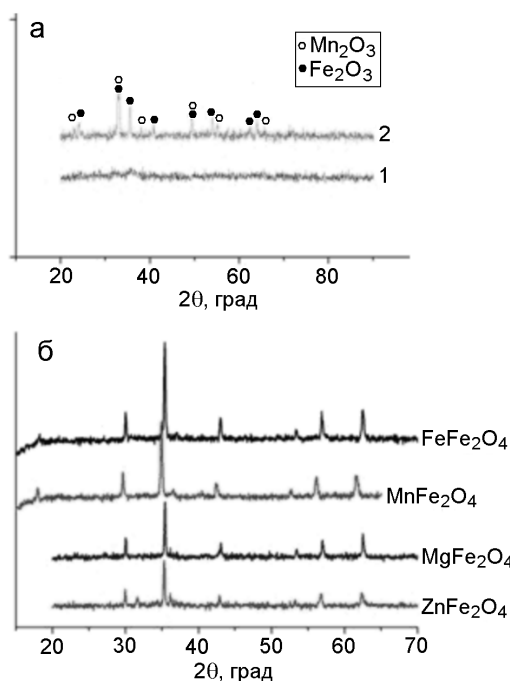


Рис. 1. Профили РФА исходных образцов  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (а) после прокаливания при 873 К в течение 4 ч (1) и 10 ч (2) на воздухе и образцов  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  после катализа (б) при 823 К.

риформинга этанола происходят попеременные акты восстановления и реокисления оксидного катализатора. Образующиеся при восстановлении кислородные дефекты повышают скорость миграции ионов в решетке катализатора и способствуют тем самым его кристаллизации под воздействием реакционной смеси.

Конверсия этанола на ферритах  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  близка к 100 %, в тех же условиях величина  $X$  для  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  не превышает 70 % (рис. 2, а).

В определенной мере это связано с тем, что феррит цинка обладает сравнительно низкой удельной поверхностью (таблица). Однако нельзя исключить обстоятельство, связанное с различием кристаллической структуры катализаторов: феррит цинка представляет собой прямую шпинель, тогда как другие ферриты имеют структуру обратной шпинели. Соответственно, на их поверхности соотношение ионов  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  должно различаться, а это также может влиять на каталитическую активность.

Основными продуктами каталитического превращения этанола при 823 К были  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  на всех изученных ферритах (рис. 2, а), что свидетельствует о преимущественном протекании парового риформинга по реакции

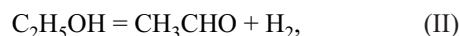


#### Влияние реакционной среды в процессе ПРЭ (823 К, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$ ) на удельную поверхность катализаторов

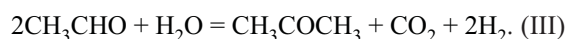
Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	
	после прокалки на воздухе при 673 К	после воздействия реакционной среды
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	220	18
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	140	10
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	121	14
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	18	6

Среди других продуктов идентифицированы ацетальдегид, ацетон, метан и  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ -углеводороды. Важно отметить, что монооксид углерода  $\text{CO}$  — типичный продукт для ПРЭ на многих катализаторах [1–4] — на изученных в настоящей работе ферритах Fe, Mn, Mg и Zn не образуется в заметных количествах.

Образование ацетальдегида происходит в результате дегидрирования этанола:



В условиях экспериментов содержание  $\text{CH}_3\text{CHO}$  в продуктах реакции было невелико (рис. 2, а и б), очевидно вследствие его превращения в другие продукты, в том числе в ацетон:



Реакция (III) может осуществляться по механизму, включающему альдольную конденсацию ацетальдегида с последующим дегидрированием и декарбонилированием образующегося поверхностного промежуточного продукта [17–19]:  $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_s \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}_s + \text{H}_s$ ;  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Поверхностный кислород  $\text{O}_s$  образуется за счет разложения воды  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_s + \text{H}_2$ . Косвенным подтверждением механизма альдольной конденсации может служить тот факт, что в продуктах ПРЭ при 673 К и  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$  идентифицирован кротоновый альдегид ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ), который может образовываться путем дегидратации альдоля, а также 1-бутанол как продукт гидрирования поверхностного  $\text{C}_4$ -интермедиата.

Из сравнения данных, полученных для  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  при 823 К (рис. 2, а) и 673 К для того же соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$  (рис. 2, б), ясно, что содержание

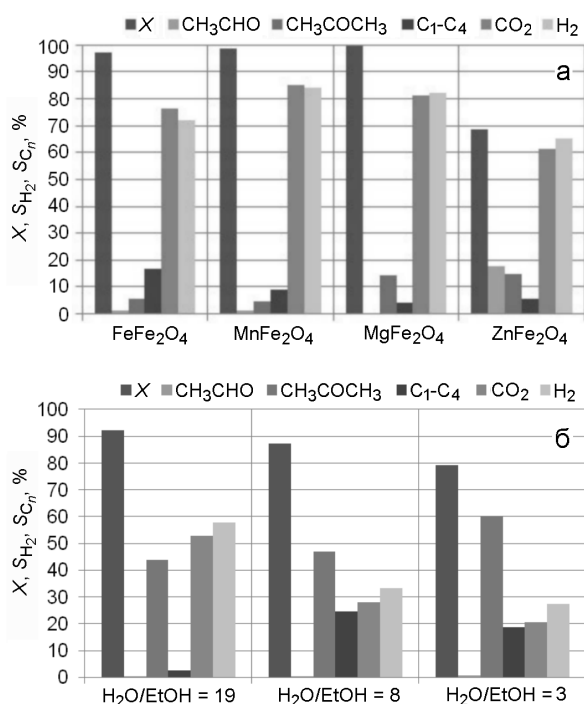
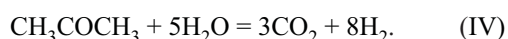


Рис. 2. Степень превращения этанола, селективности по водороду и углеродсодержащим продуктам при 823 К,  $H_2O/C_2H_5OH = 19$  на катализаторах  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  и  $ZnFe_2O_4$  (а) и при 673 К в зависимости от соотношения  $H_2O/C_2H_5OH$  на катализаторе  $MnFe_2O_4$  (б).

ацетона в продуктах реакции гораздо ниже при более высокой температуре, тогда как содержание конечных продуктов ПРЭ —  $CO_2$  и  $H_2$  — выше. Очевидно, это следствие реакции парового риформинга ацетона:



Превращение этанола и промежуточных органических продуктов в  $CO_2$  и  $H_2$  происходит на поверхности сложных оксидов через ряд последовательных окислительно-восстановительных реакций, которые могут включать промежуточное образование адсорбированного  $CO_s$ . Тогда обнаруженное в настоящей работе отсутствие  $CO$  в газовой фазе можно связать с тем, что адсорбированный  $CO$  гораздо быстрее окисляется в  $CO_2$  ( $CO_s + O_s \rightarrow CO_2$ ), чем десорбируется. Очевидно также, что все исследованные катализаторы не ускоряют реакцию водяного сдвига, в противном случае наблюдалось бы появление  $CO$  за счет реакции  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$  (согласно термодинамическим расчетам для принятых в настоящей работе условий [4] равновесное содержание  $CO$  в продуктах реакции ПРЭ около 2 %).

Расчет выхода целевого продукта реакции — водорода — по данным, представленным на рис. 2, а, показал, что при 823 К на  $FeFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$  и  $MgFe_2O_4$  достигаются достаточно высокие величины  $Y_{H_2}$ , составляющие 70,2; 83,4 и 82,3 % соответственно. Выход водорода на  $ZnFe_2O_4$  был значительно ниже (44,5 %) за счет более низких величин конверсии этанола и селективности по водороду.

В составе изученных ферритов общей формулы  $MFe_2O_4$  присутствуют металлы с переменной ( $M = Fe, Mn$ ) и постоянной ( $M = Mg, Zn$ ) валентностью. В то же время все они ускоряют реакцию ПРЭ. Более того, феррит магния незначительно уступает по выходу водорода (соответственно и  $CO_2$ ) ферриту марганца. Это указывает на то, что определяющее влияние на каталитическое действие ферритов оказывают ионы  $Fe^{3+}$ , способные к редокс-переходам в окислительно-восстановительных парах  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ . Ионы железа, по крайней мере частично, локализованы в октаэдрических позициях в структуре ферритов, а согласно [20—22] поверхность оксидов шпинельной структуры состоит в основном из мест октаэдрической координации и их каталитическая активность определяется именно октаэдрическими катионами.

Проведенные опыты по влиянию соотношения  $H_2O/C_2H_5OH$  в случае наиболее эффективного по выходу водорода  $MnFe_2O_4$  показали, что ферритный катализатор активен в реакции ПРЭ и при повышенном содержании этанола в реакционной смеси, вплоть до стехиометрического соотношения  $H_2O/C_2H_5OH$  (рис. 2, б); качественный состав продуктов реакции одинаков для всех смесей. Важно также отметить, что после проведения реакции на  $MnFe_2O_4$  при 823 К в течение 14 ч отсутствуют признаки дезактивации катализатора; кроме того, по данным элементного анализа углерод в образце после катализа не обнаружен.

Процесс каталитического парового риформинга этанола включает ряд элементарных реакций, протекающих через образование различных промежуточных соединений с участием не только окислительно-восстановительных, но и кислотно-основных активных центров катализатора. Для достижения высокой активности и селективности в процессе ПРЭ необходим определенный баланс окислительно-восстановительных и кислотно-основных характеристик оксидного катализатора. Количественное определение этих характеристик будет предметом нашего дальнейшего исследования.

В заключение отметим, что каталитически активной фазой исследованных сложных оксидов  $MFe_2O_4$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) в реакции парового риформинга этанола является фаза ферритов со структурой шпинели; на ферритах марганца и магния достигается

выход целевого продукта реакции ПРЭ — водорода — более 80 %; в продуктах реакции на изученных ферритах не содержится CO, что является важным показателем при использовании водорода в низкотемпературных топливных элементах.

### Литература

1. Haryanto A., Fernando S., Murali N. et al. // Energy Fuels. — 2005. — **19**. — P. 2098—2106.
2. Vaidya P. D., Rodrigues A. E. // Chem. Eng. J. — 2006. — **117**. — P. 39—49.
3. Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. // Int J. Hydrogen Energy. — 2007. — **32**. — P. 3238—3247.
4. Пятницкий Ю. И., Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 5. — С. 265—283. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 5. — P. 277—297 (Engl. Transl.)].
5. Llorca J., Piscina P. R., Sales J. et al. // Chem. Commun. — 2001. — P. 641—642.
6. Muroyama H., Nakase R., Matsui T. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — **35**. — P. 1575—1581.
7. Barroso M. N., Gomez M. F., Arrua L. A. et al. // Catal. Lett. — 2006. — **109**. — P. 13—19.
8. Li Z., Yi W., Qun H. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2009. — **19**. — P. 1444—1449.
9. Chen S. Q., Liu Y. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2009. — **34**. — P. 4735—4746.
10. Espinala R., Taboada E., Molinsb E. et al. // Appl. Catal. B. — 2012. — **127**. — P. 59—67.
11. Столярчук И. Л., Долгих Л. Ю., Василенко И. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, №2. — С. 119—123. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 2. — P. 129—134 (Engl. Transl.)].
12. Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Старая Л. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 4. — С. 225—229. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 4. — P. 230—235 (Engl. Transl.)].
13. Kim D. K., Mikhaylova M., Zhang Yu. et al. // Chem. Mater. — 2003. — **15**. — P. 1617—1627.
14. Liu C.-P., Li M.-W., Cui Z. et al. // J. Mater. Sci. — 2007. — **42**. — P. 6133—6138.
15. Philip J., Gnanaprakash G., Panneerselvam G. M. P. et al. // J. Appl. Phys. — 2007. — **102**. — P. 054305.
16. Dolgykh L., Stolyarchuk I., Deynega I., Strizhak P. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2006. — **31**. — P. 1607—1610.
17. Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al. // Appl. Catal. A. — 2005. — **279**. — P. 273—277.
18. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // J. Catal. — 2002. — **212**. — P. 207—215.
19. Charkendorff I., Niemantsverdriet W. Concepts of modern catalysis and kinetics. — Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
20. Jacobs J. P., Maltha A., Reijts J. G. H. et al. // J. Catal. — 1994. — **47**. — P. 294—300.
21. Ramankutty C. G., Sugunan S. // Appl. Catal. A. — 2001. — **218**. — P. 39—51.
22. Ramankutty C. G., Sugunan S., Thomas B. et al. // J. Mol. Catal. A. — 2002. — **187**. — P. 105—117.

Поступила в редакцию 21 июля 2016 г.

В окончательном варианте 25 июля 2016 г.

## Ферити $MFe_2O_4$ ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) як каталізатори парового риформінгу етанолу

І. Л. Столярчук, Л. Ю. Долгих, І. В. Василенко, Ю. І. Пятницький, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: irina\_leonidovna@ukr.net

*Досліджено реакцію парового риформінгу етанолу (ПРЕ) на складних оксидах магнію, марганцю, заліза і цинку при 823 К. Методом рентгенофазового аналізу показано, що каталітично активною фазою є ферити відповідних металів зі структурою шпінелі. Вихід водню на феритах марганцю і магнію перевищує 80 % при відсутності CO в продуктах реакції ПРЕ.*

**Ключові слова:** етанол, паровий риформінг, каталізатор, ферити, водень.

## Ferrites $MFe_2O_4$ ( $M = Mg, Mn, Fe, Zn$ ) as Catalysts for Steam Reforming of Ethanol

I. L. Stolyarchuk, L. Yu. Dolgykh, I. V. Vasylenko, Y. I. Pyatnitsky, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: irina\_leonidovna@ukr.net

*The reaction of steam reforming of ethanol (SRE) over complex oxides of magnesium, manganese, iron, and zinc has been studied at 823 K. Using X-ray diffraction method it was shown, that a catalytically active phase was ferrites of respective metals having a spinel structure. The hydrogen yield over the ferrites of manganese and magnesium exceeds 80% in the absence of CO in the reaction products of the SRE.*

**Key words:** ethanol, steam reforming, catalyst, ferrites, hydrogen.