

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ВОДНО-ПАРОВЫМ РЕФОРМИНГОМ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ni/ZnO\*

*Н.В. Лапин, В.В. Гринько, В.С. Бежок, А.Ф. Вяткин*

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов  
Российской академии наук (ИПТМ РАН)

д. 6, ул. Академика Осипьяна, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия  
тел.: +7(496)524-40-15; факс: 8(496)524-42-25, e-mail: lapin@iptm.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.07-09.062-072

Заключение совета рецензентов: 10.01.19 Заключение совета экспертов: 21.01.19 Принято к публикации: 01.02.19

Исследован процесс окислительного низкотемпературного водно-парового реформинга этанола в проточном трубчатом кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 300–450 °С для получения водорода с минимальным содержанием монооксида углерода на ранее разработанном катализаторе Ni/ZnO (20 мас.% никеля). Катализатор готовили пропиткой промышленного порошка оксида цинка нитратом никеля с последующим прокаливанием и восстановлением оксида никеля. Использовались водно-этанольные смеси с молярным отношением «этанол – вода» от 1:2 до 1:13. Поток жидкой смеси составлял 0,45–1,55 г/час. Вместе со смесью в реакционную зону подавался воздух с таким расчетом, чтобы молярное отношение «кислород – этанол» изменялось в интервале 0,5–1,2. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500». В качестве детектора применялся катарометр.

Показана довольно высокая эффективность катализатора Ni/ZnO при получении водорода в процессе окислительного водно-парового реформинга этанола при относительно низких температурах. Основными продуктами реформинга этанола являлись водород, метан и двуокись углерода. Конверсия этанола происходила уже при 300 °С, а при 450 °С протекала практически полностью (99 %). Содержание водорода в продуктах реформинга во всех исследованных случаях находилось в интервале 45–60 об.%, выход водорода составлял при температуре 450 °С 1,6 моля на 1 моль этанола. При этом наблюдалось более высокое содержание двуокиси углерода, достигающее 45 об.%, и более низкое содержание метана, в 4–10 раз меньше водорода, в отличие от водно-парового реформинга этанола, где содержание двуокиси углерода составляло 15–20 об.%, а метана – всего в 2–2,5 раза меньше водорода.

Во всей исследованной области температур при малом времени контакта (0,5–0,6 сек) реакционной смеси с катализатором и при повышенном молярном отношении «кислород – этанол» в газовой фазе практически полностью отсутствовал монооксид углерода, что позволяет использовать полученную богатую водородом смесь для питания топливных элементов на протонообменных мембранах.

Ключевые слова: низкотемпературный окислительный водно-паровой реформинг; этанол; никелевый катализатор; водород.

## HYDROGEN PRODUCTION BY LOW-TEMPERATURE OXIDATIVE WATER-STEAM REFORMING OF ETHANOL ON Ni/ZnO CATALYST

*N. V. Lapin, V. V. Grinko, V. S. Bezhok, A. F. Vyatkin*

Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials (IMT RAS)  
6 Academician Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow Reg., 142432, Russia  
tel.: +7 (496) 524 40 15; fax: +7 (496) 524 42 25, e-mail: lapin@iptm.ru

\*Лапин Н.В., Гринько В.В., Бежок В.С., Вяткин А.Ф. Получение водорода низкотемпературным окислительным водно-паровым реформингом этанола на катализаторе Ni/ZnO // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;07-09:62-72.

The paper investigates the process of oxidative low-temperature water-steam reforming of ethanol in the flow tube of a quartz reactor at atmospheric pressure over a temperature range 300–450 °C in order to obtain hydrogen with a minimum content of carbon monoxide on the previously developed Ni/ZnO catalyst (20 wt.% nickel). The catalyst was prepared by impregnating industrial zinc oxide powder with nickel nitrate followed by calcination and reduction of nickel oxide. Water-ethanol mixtures with the ethanol-water molar ratios from 1: 2 to 1:13 were used. The flow of the liquid mixture was 0.45–1.55 g / h. Air with the mixture was supplied to the reaction zone so that the oxygen/ethanol molar ratio varied in the range of 0.5–1.2. A gas phase analysis was carried out on a gas chromatograph “Tsvet-500”. A catarometer was used as a detector.

The research has shown a rather high efficiency of the Ni/ZnO catalyst in the hydrogen production in the process of oxidizing water-steam reforming of ethanol at relatively low temperatures. Hydrogen, methane and carbon dioxide are the main products of ethanol reforming. The conversion of ethanol takes place already at 300 °C and is almost completely at 450 °C (99%). The hydrogen content in the reforming products in all the studied cases is over the range of 45–60 vol% and constitutes the yield of 1.6 mole of hydrogen per 1 mole of ethanol at a temperature of 450 °C. At the same time, a higher content of carbon dioxide reaching 45 vol% and a lower content of methane, 4–10 times less than hydrogen, are observed in contrast to water-steam reforming of ethanol, where the content of carbon dioxide is 15–20 vol%, and methane is only 2–2.5 times less than hydrogen.

There is almost no carbon monoxide over the entire studied temperature range with a short contact time (0.5–0.6 s) of the reaction mixture with a catalyst and with an increased oxygen/ethanol molar ratio in the gas phase. It is possible to use the mixture enriched in hydrogen to power the fuel cells on proton conducting membranes.

Keywords: low-temperature oxidative water-steam reforming; ethanol; catalyst; hydrogen.



Николай Васильевич Лапин  
Nikolai Lapin

**Сведения об авторе:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник ИПТМ РАН.

**Образование:** РХТУ им. Д.И. Менделеева (1968 г.).

**Область научных интересов:** катализ; кинетика физико-химических процессов.

**Публикации:** 114.

*h*-index 3, ORCID 0000-0001-6609-399X

**Information about author:** Ph.D. in Engineering, Senior Researcher at IMT RAS.

**Education:** D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 1968.

**Research interests:** catalysis; kinetics of physicochemical processes.

**Publications:** 114.



Валерий Васильевич Гринько  
Valerij Grinko

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова (1982 г.).

**Область научных интересов:** катализ; кинетика физико-химических процессов.

**Публикации:** 55.

*h*-index 3, ORCID 0000-0001-9717-8865

**Information about author:** Ph.D. in Chemistry, Junior Researcher at IMT RAS.

**Education:** Lomonosov Moscow State University, 1982.

**Research interests:** catalysis; kinetics of physicochemical processes.

**Publications:** 55.



Владимир Сергеевич Бежок  
Vladimir Bezhek

**Сведения об авторе:** мл. научный сотрудник ИПТМ РАН.

**Образование:** РХТУ им. Д.И. Менделеева (1986 г.).

**Область научных интересов:** катализ; кинетика физико-химических процессов.

**Публикации:** 28.

*h*-index 3, ORCID0000-0002-9289-6435

**Information about author:** Junior Researcher at IMT RAS

**Education:** D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 1986.

**Research interests:** catalysis; kinetics of physicochemical processes.

**Publications:** 28.



Анатолий Федорович Вяткин  
Anatolij Vyatkin

**Сведения об авторе:** д-р физ.-мат. наук, профессор, зам. директора ИПТМ РАН.

**Образование:** МИСиС (1971 г.)

**Область научных интересов:** материаловедение полупроводниковых материалов.

**Публикации:** 251.  
*h*-index 9

**Information about author:** D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor, Deputy Director of IMT RAS.

**Education:** National University of Science and Technology "MISIS", 1971.

**Research interests:** materials technology of semiconductors.

**Publications:** 251.

## 1. Введение

В настоящее время водород рассматривается как источник чистой энергии для широкого применения в энергоустановках, в частности для питания топливных элементов, в том числе с протонообменной мембраной. С экологической точки зрения производство водорода из биоэтанола, в основном производимого из биомассы, оценивается как новая возможность для использования возобновляемых источников энергии [1].

Водород может быть получен из этанола с помощью различных технологий: водно-паровым реформингом (SRE), парциальным окислением (POX) и окислительным водно-паровым реформингом этанола (OSRE). Как частный случай последнего, при соответствующем соотношении этанол/кислород/вода, когда тепловой эффект реакции становится близким к нулю, процесс называют автотермальным реформингом (ATRE).

Важным фактором является разработка высокоэффективных, стабильных и недорогих катализаторов. Наиболее эффективными являются катализаторы на основе благородных металлов и никеля, но высокая стоимость первых ограничивает их применение.

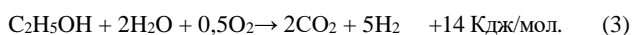
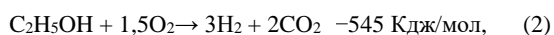
Катализаторы на основе никеля, кобальта представляются наиболее привлекательными благодаря хорошей активности в расщеплении связей C–C и C–H и низкой стоимости.

В настоящей работе исследовали процесс окислительного водно-парового реформинга этанола в малоизученном низкотемпературном интервале температур (300–450 °C) для получения смеси, богатой водородом, с минимальным содержанием монооксида углерода. Для этой цели применяли ранее разработанный никелевый катализатор, нанесенный на оксид цинка, и варьировали температуру процесса, скорость подачи и химический состав реакционной смеси.

Список обозначений	
Аббревиатуры	
МКР	Микроканальные реакторы
«МультиХром 3.0»	Программа обработки хроматографических пиков
Цвет-500М	Хроматограф
АЦП А-24	Аналого-цифровой преобразователь

## 2. Теоретический анализ

Реакции водно-парового реформинга (SRE), парциального окисления (POX) и окислительного водно-парового реформинга этанола (OSRE) представлены в (1–3) соответственно [2–5]:



Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и недостатки. Теоретически процесс SRE обеспечивает почти замкнутую рециркуляцию углерода, потому что все количество CO<sub>2</sub>, полученное в процессе

реформинга, может быть возвращено обратно в биомассу посредством реакции фотосинтеза. При этом генерируется больше атомов водорода из молекул этанола и воды и обеспечивается высокий выход водорода, что является важным преимуществом в производстве водорода. В действительности сильно эндотермическая реакция термодинамически не выгодна при низких температурах и требует дополнительной подачи энергии. Такие высокотемпературные реакции (≥650 °C) не только потребляют много энергии, но также неприменимы, в частности, при питании топливных элементов с протонообменной мембраной.

Окислительный водно-паровой реформинг этанола (реакция 3) представляет собой комбинацию эндотермического водно-парового реформинга (1) и экзотермического парциального окисления этанола (2) и является многообещающим для производства

водорода для мобильных приложений. Эта технология включает в себя преимущества обоих процессов: высокую селективность первого и энергетическую выгодность, быстрый отклик второго. Кроме того, в окислительном процессе уменьшается скорость осаждения углерода на катализаторе, потому что включение кислорода в реакционную смесь подавляет формирование углерода на частицах катализатора, что является одной из главных причин деактивации катализатора в процессе реформинга [5].

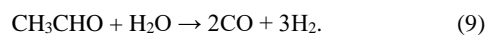
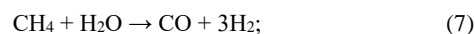
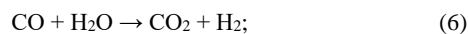
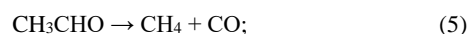
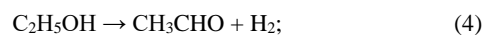
Были рассмотрены [6–10] самые разнообразные катализаторы благородных металлов: Pt, Pd, Ru, Rh, Ir на основе оксидов металлов  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ . Особое внимание уделяется катализаторам с участием Rh [11–17] как одним из самых активных. Было показано, что на этих катализаторах наблюдается большая селективность по водороду, но реализуется она при высоких температурах в интервале 650–800 °С.

Катализаторы на основе никеля, кобальта достаточно хорошо изучены для процесса окислительного водно-парового реформинга [6, 7, 18–31] и наиболее привлекательны из-за хорошей активности в расщеплении связей С–С и С–Н и низкой стоимости. Используются катализаторы как с добавками благородных металлов [18–20], так и на основе перовскитных оксидов [21], пироклорных [22], оксигидридных [23–25], смешанных оксидов на основе Ni-, Co-, Cu- [26–28], разнообразные катализаторы на основе кобальта [29–31]. Процесс OSRE изучали в основном в реакторах с неподвижным слоем катализатора, а также в мембранных [32–35], двойных [36] и микроканальных [9, 12] реакторах.

Катализатор для этого процесса должен обеспечивать: 1) расщепление С–С связи с образованием  $CO_x$  и  $CH_4$  и не активировать С–О связь; 2) проявлять активность в реакциях трансформации промежуточных продуктов ( $CO$ ,  $CH_4$ ) в целевой продукт ( $H_2$ ); 3) обеспечивать активацию  $H_2O/O_2$  с образованием активных форм кислорода. Сделано заключение [7, 14, 37], что на первом этапе маршрут превращения этанола (дегидрирование до ацетальдегида или дегидратация до этилена) зависит главным образом от свойств носителя. Реакции происходят с участием металлических центров активного компонента, в качестве которого могут выступать как благородные металлы (Rh, Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Re), так и Ni, Co. Оптимальное значение содержания активного металла зависит от химического состава катализатора, метода его приготовления и условий проведения процесса [7].

Особый интерес для конверсии биоэтанола представляет использование катализаторов, нанесенных на оксид цинка, поскольку этот носитель способствует преимущественной дегидрогенизации этанола [7]. Ранее в [38–42] были исследованы катализаторы Ni/ZnO и Ni-Cu/ZnO для реакции водно-парового реформинга и показана высокая эффективность этих катализаторов. В результате удалось снизить содержание  $CO$ , особенно для смесей близких к биоэтанолу. В этих

работах был также предложен ряд реакций низкотемпературного водно-парового реформинга этанола:



### 3. Экспериментальная часть

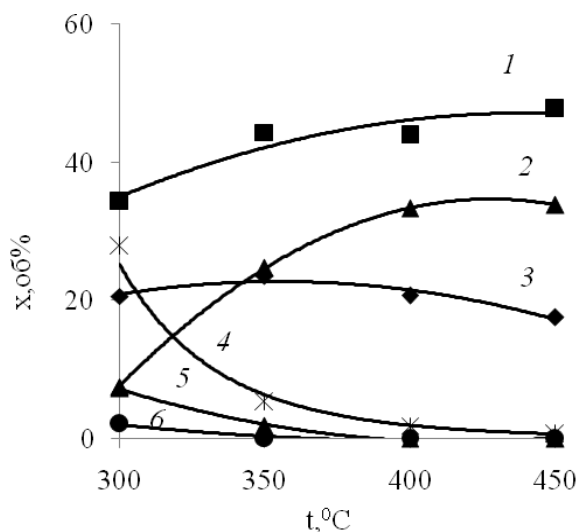
Исследования проводились в кварцевом микрореакторе (внутренний диаметр 7 мм) на проточной установке, описанной ранее [40, 41]. Реактор помещался в трубчатую печь с резистивным нагревом, температура печи регулировалась высокоточным регулятором с точностью 1 °С. Использовалась водно-этанольная смесь с молярным отношением «этанол – вода» в интервале от 1:2 до 1:13, поток смеси изменялся от 0,45 г/час до 1,55 г/час. Жидкая смесь подавалась в реактор перистальтическим насосом сначала в испаритель, затем в виде однородной газовой фазы поступала в реактор. Источником кислорода являлся воздух, который подавался воздушным насосом в реактор, и поток которого регулировался ротаметром. Соотношение «кислород – этанол» в экспериментах изменялось в интервале от 0,5 до 1,2. Никелевый катализатор готовился по методике, описанной ранее [40, 41]. Катализатор готовили пропиткой промышленного порошка оксида цинка нитратом никеля в соответствующих количествах в течение 1 суток. Затем раствор выпаривали и прокаливали при 500–550 °С в течение нескольких часов до образования оксида никеля. Окончательно полученный оксид никеля восстанавливали до металла в токе водорода при 500 °С в течение 3–4 ч. Содержание нанесенного на оксид цинка никеля определялось химическим методом и составляло 20 мас.%. Реактор загружался катализатором в количестве 1,1 г в смеси с кварцевым песком. Анализ газовой фазы осуществлялся на газовом хроматографе «Цвет-500». В связи с различной чувствительностью хроматографа на различные компоненты газовой смеси проводили три однотипных опыта при одинаковых условиях, применяя для определения состава смеси три различные колонки: с молекулярными ситами А5 (регистрация водорода, метана, монооксида углерода; газ-носитель – аргон и гелий) длиной 2 м, с полисорбом-1 длиной 2 м (регистрация этанола, воды и ацетальдегида; газ-носитель – гелий) и с активированным углем (регистрация диоксида углерода; газ-носитель – гелий) длиной 1 м. Обращалось внимание на установление равновесия при изменении температуры. В качестве детектора применялся катарометр. Эксперименты



проводились при атмосферном давлении с помощью газа-носителя (аргон, гелий) и без газа-носителя. Второй вариант использовался для повышения чувствительности метода, поскольку при этом повышалась концентрация продуктов реакции (поток аргона или гелия 30 см<sup>3</sup>/мин, а поток воздуха 7÷14 см<sup>3</sup>/мин). В последнем случае воздух служил одновременно источником кислорода и носителем как компонент, содержащий азот. Потоки газовых продуктов реформинга этанола измерялись с помощью пенника. Возможная потеря некоторого количества диоксида углерода из-за растворимости его в жидкости пенника была невелика (не превышала 5÷8 % от общего потока этого компонента газовой фазы) и учитывалась при определении общего потока диоксида углерода.

#### 4. Обсуждение результатов

Для каждого состава определялось процентное содержание каждого компонента в газовой смеси и в конденсирующихся фазах. Проводилось два эксперимента при одинаковых условиях, так как различные компоненты определялись на различных хроматографических колонках. Типичные зависимости состава газовой фазы и конденсирующихся компонентов (этанол, ацетальдегид) от температуры приведены на рис. 1 для одного конкретного состава (молярное отношение «этанол – вода» 1:5, «кислород – этанол» 0,5, поток смеси 0,97 г/час).



**Рис. 1** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при окислительном водно-паровом реформинге этанола без газа-носителя

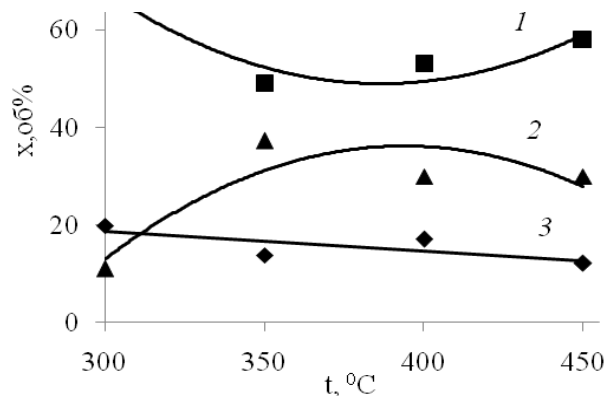
(молярное отношение «этанол – вода» 1:5; «кислород/этанол» 0,5; поток смеси 0,97 г/час: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>, 4 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5 – CO, 6 – CH<sub>3</sub>CHO)

**Fig. 1** – The dependence of the concentration of the components of the gas phase  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the oxidative water-steam reforming of ethanol without carrier gas. The molar ratio of ethanol/water is 1:5, oxygen/ethanol is 0.5.

Mixture flow is 0.97 g / hour: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>, 4 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 5 – CO, 6 – CH<sub>3</sub>CHO

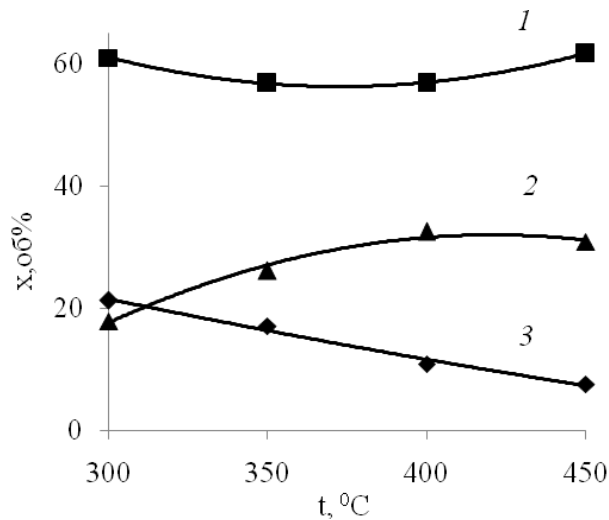
Основными газообразными продуктами окислительного водно-парового реформинга этанола, как и в случае водно-парового реформинга [38–42], являются водород, метан, диоксид и монооксид углерода. При низких температурах в газовой фазе в незначительных количествах присутствует ацетальдегид, появляющийся вследствие окисления этанола (4). С ростом температуры ацетальдегид распадается на метан и монооксид углерода (5), и при температуре выше 400 °C в газовой фазе его присутствие уже не наблюдается в пределах ошибки измерения катарометром. Получающийся при распаде ацетальдегида монооксид углерода может вступать в шифт-реакцию (6) с образованием диоксида углерода и дополнительного количества водорода или диспропорционировать (8) с образованием элементарного углерода, а также может окисляться кислородом до диоксида углерода [7, 38–44]. Основными компонентами газовой фазы при температуре выше 400 °C являются водород, метан и диоксид углерода. Содержание этих компонентов, кроме метана, повышается с ростом температуры и при температуре 450 °C составляет 48 об.% для водорода и 34 об.% для диоксида углерода. Содержание метана в исследованной области температур изменяется незначительно в интервале 18÷23 об.%.

На рис. 2–4 приведены только составы газообразных продуктов процесса реформинга в зависимости от температуры при различных потоках и составах питающей смеси (этанол/вода) и различном соотношении «кислород – этанол».



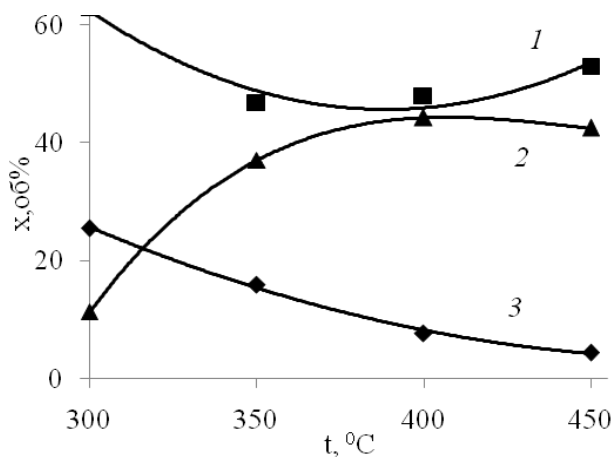
**Рис. 2** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при окислительном водно-паровом реформинге этанола (молярное отношение «этанол – вода» 1:3; кислород/этанол 0,65; поток смеси 0,58 г/час; поток аргона 30 см<sup>3</sup>/мин.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>)

**Fig. 2** – The dependence of the concentration of the components of the gas phase  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the oxidative water-steam reforming of ethanol. The molar ratio of ethanol / water is 1:3, oxygen/ethanol is 0.65. Mixture flow is 0.58 g / hour. Carrier gas (argon) flow is 30 cm<sup>3</sup>/min.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>



**Рис. 3** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при окислительном водно-паровом реформинге этанола (молярное отношение «этанол – вода» 1:13; кислород/этанол 0,65; поток смеси 1,55 г/час; поток аргона 30 см<sup>3</sup>/мин.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>)

**Fig. 3** – The dependence of the concentration of the components of the gas phase  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the oxidative water-steam reforming of ethanol. The molar ratio of ethanol / water is 1:13, oxygen/ethanol is 0.65. Mixture flow is 1.55 g / hour. Carrier gas (argon) flow is 30 cm<sup>3</sup>/min.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>



**Рис. 4** – Зависимость концентрации компонентов газовой фазы  $x$  (об.%) от температуры  $t$  (°C) при окислительном водно-паровом реформинге этанола (молярное отношение «этанол – вода» 1:3; кислород/этанол 1,2; поток смеси 0,60 г/час; поток аргона 30 см<sup>3</sup>/мин.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>)

**Fig. 4** – The dependence of the concentration of the components of the gas phase  $x$  (vol.%) on the temperature  $t$  (°C) in the oxidative water-steam reforming of ethanol. The molar ratio of ethanol / water is 1:3, oxygen/ethanol is 1.2. Mixture flow is 0.60 g / hour. Carrier gas (argon) flow is 30 cm<sup>3</sup>/min.: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>

Эти данные получены в экспериментах с газом-носителем (аргон). На рис. 2 и 3 приведены данные для одного молярного отношения «кислород – этанол» 0,65, но для разных составов водно-этанольной смеси (1:3 и 1:13), а на рис. 2 и 4 наоборот – для одного состава смеси (1:3), но разных отношений «кислород – этанол» (0,65 и 1,2). Можно отметить, что в первом случае соотношение компонентов газовой смеси не сильно изменяется. Несколько увеличивается содержание диоксида углерода, а метана уменьшается. Во втором случае изменения более заметны. Если содержание водорода немного уменьшается, то содержание диоксида углерода заметно увеличивается и практически сравнивается с содержанием водорода, при этом существенно падает концентрация метана.

нол» 0,65, но для разных составов водно-этанольной смеси (1:3 и 1:13), а на рис. 2 и 4 наоборот – для одного состава смеси (1:3), но разных отношений «кислород – этанол» (0,65 и 1,2). Можно отметить, что в первом случае соотношение компонентов газовой смеси не сильно изменяется. Несколько увеличивается содержание диоксида углерода, а метана уменьшается. Во втором случае изменения более заметны. Если содержание водорода немного уменьшается, то содержание диоксида углерода заметно увеличивается и практически сравнивается с содержанием водорода, при этом существенно падает концентрация метана.

На рис. 2–4 видно, что в пределах ошибки измерений катарометром практически полностью отсутствует монооксид углерода. Только в опытах (отношение «этанол – вода» 1:5, без газа-носителя, большое время контакта 1,6÷1,9 сек) (см. рис. 1) наблюдается небольшое количество монооксида углерода (~5 об.%) при температуре 300 °C, исчезающее при более высоких температурах. Практически полное отсутствие монооксида углерода можно объяснить взаимодействием его с водой (6) и диспропорционированием (8), а также окислением кислородом воздуха до диоксида углерода. В отличие от водно-парового реформинга [38–42], в данном процессе высокое содержание метана наблюдается только при температуре 300 °C (до 30 об.%) и непрерывно снижается с ростом температуры (до 5 %). Невысокая концентрация диоксида углерода наблюдается при низкой температуре, но резко повышается с ростом температуры и достигает 35÷45 об.%, что отличается от данных [38–42], где его содержание в газовой фазе не превышает 15÷20 об.%. Этот результат может быть объяснен, по-видимому, взаимодействием метана с кислородом, в результате которого и образуется диоксид углерода. При повышенном содержании воды в питающей смеси (молярное соотношение «этанол – вода» 1:13) при температуре 450 °C содержание метана в продуктах реакции уменьшается до 7 об.%. Вероятно, при этой температуре, кроме взаимодействия кислорода с метаном, частично протекает процесс водно-парового реформинга метана (7) [7].

На рис. 1–4 и в табл. 1 можно увидеть, что концентрация водорода в газовой фазе практически мало зависит как от концентрации этанола в исходной смеси, так и от температуры. Содержание диоксида углерода также не сильно чувствительно к составу исходной смеси, но несколько увеличивается при повышении температуры. Для метана, напротив, четко прослеживается зависимость содержания и от состава смеси (увеличивается), и от температуры (уменьшается).

Таблица 1  
Концентрация компонентов газовой смеси в зависимости от состава исходной водно-этанольной смеси при различных температурах (молярное отношение  $O_2/C_2H_5OH = 0,65$ )

Table 1  
The dependence of the gas mixture components content on the composition of the initial water-ethanol mixture at different temperatures (molar ratio  $O_2 / C_2H_5OH = 0.65$ )

Температура (t, °C)	Концентрация этанола (мол %)	Концентрация компонентов газовой смеси (об.%)		
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
300	7,1	60,9	21,3	17,8
	16,7	64,5	27,4	8,1
	25,0	69,1	19,8	11,0
	33,3	59,3	32,0	8,7
350	7,1	56,8	17,1	26,1
	16,7	53,6	22,9	23,4
	25,0	49,0	13,8	37,2
	33,3	57,9	22,7	19,4
400	7,1	56,7	10,8	32,5
	16,7	56,1	19,0	24,8
	25,0	53,0	17,0	30,0
	33,3	50,2	18,6	31,3
450	7,1	61,6	7,5	30,8
	16,7	57,7	9,8	32,5
	25,0	58,0	12,1	29,9
	33,3	58,1	14,9	26,9

На рис. 5 приведены результаты измерения абсолютных значений потоков газовых продуктов реформинга этанола. Присутствие монооксида углерода в продуктах реформинга не наблюдается в пределах ошибки измерения катарометром при температуре выше 400 °C. Видно, что поток водорода по отношению к метану увеличивается от 1,6 раза до 2,5÷3 при изменении температуры от 300 °C до 450 °C, что несколько отличается от работы [43], где концентрация метана практически равна концентрации водорода при температуре 450 °C. Для диоксида углерода наблюдается значительный рост содержания в продуктах реформинга от 0,5 см<sup>3</sup>/мин до 4 см<sup>3</sup>/мин при температуре 450 °C. Однако это все равно в 1,5 раза меньше потока водорода, что отличается от результатов водно-паровой конверсии этанола [38–42], где содержание диоксида углерода в 2,5 раза меньше. Тем не менее содержание водорода составляет половину общего потока продуктов реформинга.

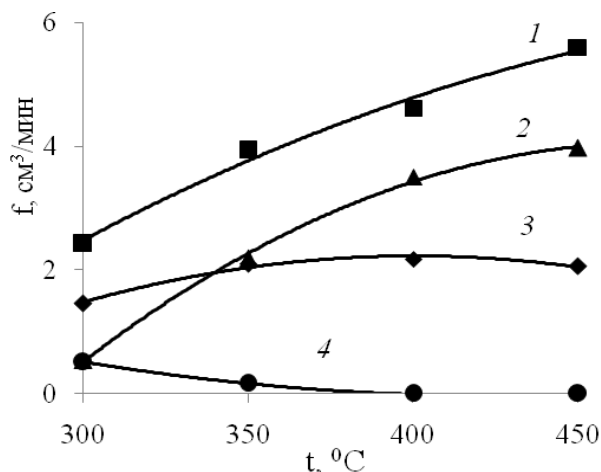


Рис. 5 – Зависимость объема газовых продуктов  $f$  (см<sup>3</sup>/мин) при окислительном водно-паровом реформинге этанола от температуры  $t$  (°C) без газа-носителя (молярное отношение «этанол – вода» 1:5; кислород/этанол 0,5; поток смеси 0,97 г/час: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>, 4 – CO

Fig. 5 – The gas products volume dependence  $f$  (cm<sup>3</sup>/min) in the oxidative water-steam reforming of ethanol on the temperature  $t$  (°C). Without carrier gas. The molar ratio of ethanol/water is 1:5, oxygen/ethanol is 0.5. Mixture flow is 0.97 g/hour: 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CO<sub>2</sub>, 3 – CH<sub>4</sub>, 4 – CO

Расчет баланса показал, что наблюдается практически полное совпадение поступившего в зону реакции и найденного в продуктах реформинга количества водорода (93 %). В случае углерода в продуктах реформинга наблюдается только 80 % от всего углерода, поступившего в зону реакции в составе этанола, что можно объяснить частичным диспропорционированием монооксида углерода с образованием элементарного углерода.

Сравнение равновесных значений концентраций компонентов газовой фазы из термодинамического анализа процесса OSRE [43–45] и полученных нами экспериментальных данных показало их идентичность за исключением монооксида углерода и метана. Если в работе [43] содержание CO равно 0,03, то эксперимент показал отсутствие монооксида углерода в продуктах реформинга при температуре 400 °C в пределах ошибки измерения катарометром, а концентрация метана при температуре 450 °C в 2,5÷3 раза ниже концентрации водорода, в отличие от работы [43], где они практически равны. В работе [45] выход водорода при температуре 450 °C составляет 1,6÷1,7 моль водорода/моль этанола. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными (1,6) авторов данного исследования, что позволяет считать катализатор, предложенный в настоящей работе, достаточно эффективным в процессе окислительного водно-парового реформинга этанольной смеси в исследованной области температур.

## 5. Заключение

Катализатор Ni/ZnO имеет довольно высокую эффективность при получении водорода в процессе

окислительного водно-парового реформинга этанола при относительно низких температурах.

Основными продуктами реформинга являются водород, метан и диоксид углерода. Практически полностью в продуктах отсутствует монооксид углерода при молярном отношении «кислород – этанол» 0,65 и выше во всей исследованной области. Этот результат отличается от данных, полученных в процессе водно-паровой конверсии этанола, где концентрация монооксида углерода снижается до нуля только при температуре выше 400 °С.

В отличие от водно-парового реформинга этанола в изучаемом процессе в продуктах наблюдается более высокое содержание диоксида углерода, достигающее 45 об.%, а в отдельных случаях близкое к содержанию водорода; наблюдается более низкое содержание метана. При этом молярное отношение «водород – метан» изменяется от 4 до 10.

Выход водорода в исследованном случае составил 1,6 моля водорода на 1 моль этанола. Практически полное отсутствие монооксида углерода в продуктах реформинга позволяет использовать полученную богатую водородом смесь для питания топливных элементов с протонообменной мембраной.

#### Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00220-18-00.

#### Acknowledgment

The work is performed by the State Task no. 007-00220-18-00.

#### Список литературы

- [1] Luo, M. Review of hydrogen production using chemical-looping technology / M. Luo [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 81. – Part 2. – P. 3186–3214.
- [2] Nikolaidis, P. A comparative overview of hydrogen production processes / P. Nikolaidis, A. Poullikas // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 67. – P. 597–611.
- [3] Guandalini, G. Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies / G. Guandalini [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – No 42. – P. 18901–18920.
- [4] Frusteri, F. Hydrogen production by reforming of bio-alcohols. Chapter 5 / F. Frusteri, G. Bonura. – *Compendium of Hydrogen Energy*. – Woodhead Publishing, 2015. – P. 109–136.
- [5] Khila, Z. Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol / Z. Khila [et al.] // *Energy for Sustainable Development*. – 2017. – Vol. 37. – P. 66–78.
- [6] Llorca, J. Hydrogen from Bioethanol. Chapter 7 / J. Llorca [et al.]. – *Renewable Hydrogen Technologies*. Elsevier Science, 2013; pp. 135–169.
- [7] Baruah, R. Advances in ethanol autothermal reforming / R. Baruah [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1345–1353.
- [8] Hung, Ch-Ch. Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on  $M/Al_2O_3$  / Ch-Ch. Hung [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – No. 6. – P. 4955–4966.
- [9] Hou, T. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts in a micro-channel reactor / T. Hou [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 255. – P. 149–155.
- [10] Han, X. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce-La solid solution / X. Han [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 16. – P. 11177–11186.
- [11] Baruah, R. Oxidative steam reforming of ethanol on rhodium catalyst- I: Spatially resolved steady-state experiments and microkinetic modeling / R. Baruah [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 15. – P. 10184–10198.
- [12] Peela, N.R. Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor / N.R. Peela, D. Kunzru // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – No. 5. – P. 3384–3396.
- [13] Anamika, S. Oxidative Steam Reforming of Bioethanol over Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Hydrogen Production / S. Anamika, K.K. Pant // *Thermodynamics & Catalysis*. – 2013. – Vol. 4. – No. 1. – P. 119–124.
- [14] Han, X. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce-La solid solution / X. Han [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – No. 25. – P. 10293–10304.
- [15] Grashinsky, C. Ethanol Oxidative Steam Reforming over Rh(1%)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst / C. Grashinsky [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 15348–15353.
- [16] Mondal, T. Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst / T. Mondal [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – No. 6. – P. 2529–2544.
- [17] Mondal, T. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst / T. Mondal [et al.] // *Appl. Catal. A*. – 2015. – Vol. 499. – P. 19–31.
- [18] Palma, V. Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts / V. Palma [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 3. – P. 1598–1608.
- [19] Palma, V. Highly active and stable Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol reforming / V. Palma [et al.] // *J. of Cleaner Production*. – 2017. – Vol. 166. – P. 263–272.
- [20] Greluk, M. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO<sub>2</sub> catalyst / M. Greluk [et al.] // *Fuel*. – 2016. – Vol. 183. – P. 518–530.
- [21] Lima, S.M. de. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides / S.M. de Lima [et al.] // *Appl. Catal. B*. – 2012. – Vol. 121–122. – P. 1–9.





[22] Weng, S-F. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts / S-F. Weng [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 5. – P. 2849–2860.

[23] Fang, W. Room Temperature Hydrogen Production from Ethanol over  $CeNi_xH_zO_y$  Nano-Oxyhydride Catalysts / W. Fang [et al.] // *Chem. Cat. Chem.* – 2013. – Vol. 5. – No. 8. – P. 2207–2216.

[24] Pirez, C. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst / C. Pirez [et al.] // *Appl. Catal. A*. – 2016. – Vol. 518. – P. 78–86.

[25] Fang, W. Advanced functionalized  $Mg_2AlNi_xH_zO_y$  nano-oxyhydrides ex-hydroxalites for hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol / W. Fang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – No. 34. – P. 15443–15462.

[26] Andonova, S. Structure and redox properties of Co promoted  $Ni/Al_2O_3$  catalysts for oxidative steam reforming of ethanol / S. Andonova [et al.] // *Appl. Catal. B*. – 2011. – Vol. 105. – No. 3–4. – P. 346–360.

[27] Guil-López, R. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydroxalite catalysts / R. Guil-López [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – No. 2. – P. 1512–1523.

[28] Munoz, M. Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable  $NiCo-MgAl$  catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation / M. Munoz [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No. 17. – P. 12284–12294.

[29] Greluk, M. Comparative study on steam and oxidative steam reforming of ethanol over  $2KCo/ZrO_2$  catalyst / M. Greluk [et al.] // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 242. – Part A. – P. 50–59.

[30] Morales, M. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$  – I perovskite as catalyst precursor for hydrogen production / M. Morales, M. Segarra // *Appl. Catal. A*. – 2015. – Vol. 502. – P. 305–311.

[31] Керженцев, М.А. Структурные и морфологические свойства носителей  $Ce_{1-x}M_xO_y$  ( $M = Gd, La, Mg$ ) для катализаторов автотермической конверсии этанола / М.А. Керженцев [и др.] // *ЖСХ*. – 2017. – Т. 58 – № 1. – С. 133–141.

[32] Iulianelli, A. Hydrogen production from ethanol via inorganic membrane reactors technology: a review / A. Iulianelli, A. Basile // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 1. – No. 3. – P. 366–379.

[33] Zhu, N. Toward highly-effective and sustainable hydrogen production: bio-ethanol oxidative steam reforming coupled with water splitting in a thin tubular membrane reactor / N. Zhu [et al.] // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – No. 57. – P. 7137–7139.

[34] Tosti, S. Pd-based membrane reactors for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol / S. Tosti [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – No. 1. – P. 701–707.

[35] Iulianelli, G. From bioethanol exploitation to high grade hydrogen generation: Steam reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor / A. Iulianelli [et al.] // *Renewable Energy*. – 2018. – Vol. 119. – P. 834–843.

[36] Nieto-Márqueza, A. Autothermal reforming and water-gas shift double bed reactor for  $H_2$  production from ethanol / A. Nieto-Márqueza [et al.] // *Chemical Engineering & Processing*. – 2013. – Vol. 74. – P. 14–18.

[37] Hou, T. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism / T. Hou [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 132–148.

[38] Лапин, Н.В. Получение водорода каталитическим пиролизом этанола на никелевом катализаторе / Н.В. Лапин [и др.] // *ЖФХ*. – 2009. – Т. 83 – № 10. – С. 1–5.

[39] Лапин, Н.В. Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе / Н.В. Лапин, В.С. Бежок // *ЖПХ*. – 2011. – Т. 84. – № 6. – С. 983–987.

[40] Лапин, Н.В. Получение водорода для питания топливных элементов низкотемпературной конверсией этанола на катализаторах  $Ni/ZnO$  и  $Ni-Cu/ZnO$  / Н.В. Лапин [и др.] // *ЖПХ*. – 2014. – Т. 87. – № 5. – С. 619–623

[41] Лапин, Н.В. Выбор носителя катализатора для снижения содержания монооксида углерода при реформинге этанола / Н.В. Лапин [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ)*. – 2015. – № 21. – С. 216–221.

[42] Гринько, В.В. Низкотемпературная воднопаровая конверсия этанола на катализаторе  $Ni/ZnO$  в микроканальном реакторе / В.В. Гринько [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ)*. – 2016. – № 15. – С. 112–121.

[43] Rabenstein, G. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis / G. Rabenstein, V. Hacker // *J. of Power Sources*. – 2008. – Vol. 185. – No. 2. – P. 1293–1304.

[44] Grashinsky, C. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol / C. Grashinsky [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – No. 13. – P. 10118–10124.

[45] Liu, S. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol / S. Liu [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2008. – Vol. 22. – P. 1365–1370.

## References

[1] Luo M., Yi Y., Wang Sh., Wang Zh., Du M., Pan J., Wang Q. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018;81(2):3186–3214.



- [2] Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017;67:597–611.
- [3] Guandalini G., Campanari S., Valenti G. Comparative assessment and safety issues in state-of-the-art hydrogen production technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016;41(42):18901–18920.
- [4] Frusteri F., Bonura G. Hydrogen production by reforming of bio-alcohols. *Compendium of Hydrogen Energy*, Chapter 5, Woodhead Publishing, 2015; pp.109–136.
- [5] Khila Z., Baccar I., Jemel I., Hajjaji N. Thermo-environmental life cycle assessment of hydrogen production by autothermal reforming of bioethanol. *Energy for Sustainable Development*, 2017;37:66–78.
- [6] Llorca J., Corberan V.C., Divins N.J., Fraile R.O., Taboada E. Hydrogen from Bioethanol. *Renewable Hydrogen Technologies*, Chapter 7, Elsevier Science, 2013; pp. 135–169.
- [7] Baruah R., Dixit M., Basarkar P., Parikh D., Bhargav A. Advances in ethanol autothermal reforming. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015;51:1345–1353.
- [8] Hung Ch-Ch., Chen Sh-Li, Liao Yi-K., Chen Ch-H., Wang J-Han. Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on  $M/Al_2O_3$ . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37(6):4955–4966.
- [9] Hou T., Zhang Sh., Xu T., Cai W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts in a micro-channel reactor. *Chem. Eng. J.*, 2014;255:149–155.
- [10] Han X., Wang Y., Zhang Y., Yu Y., He H. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce-La solid solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42(16):11177–11186.
- [11] Baruah R., Dixit M., Parejiya A., Basarkar P., Bhargav A., Sharma S. Oxidative steam reforming of ethanol on rhodium catalyst- I: Spatially resolved steady-state experiments and microkinetic modeling. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42(15):10184–10198.
- [12] Peela N.R. Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36(5):3384–3396.
- [13] Anamika S., Pant K. Oxidative Steam Reforming of Bioethanol over Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Hydrogen Production. *Thermodynamics & Catalysis*, 2013;4(1):119–124.
- [14] Han X., Yu Y., He H., Shan W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce-La solid solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38(25):10293–10304.
- [15] Graschinsky C., Contreras J.L., Amadeo N., Laborde M. Ethanol Oxidative Steam Reforming over Rh(1%)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalyst Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014;53:15348–15353.
- [16] Mondal T., Pant K.K., Dalai A.K. Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015;40(6):2529–2544.
- [17] Mondal T., Pant K.K., Dalai A.K. Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Appl. Catal. A*, 2015;499:19–31.
- [18] Palma V., Ruocco C., Meloni E., Ricca A. Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported Pt-Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42(3):1598–1608.
- [19] Palma V., Ruocco C., Meloni E., Ricca A. Highly active and stable Pt-Ni/CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts for ethanol reforming. *J. of Cleaner Production*, 2017;166:263–272.
- [20] Greluk M., Słowik G., Rotko M., Machocki A. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Fuel*, 2016;183:518–530.
- [21] Lima S.M. de., Silva A.M. da, Costa L.O.O. da, Assaf J. M., Mattos L.V., Sarkari R., Venugopal A., Noronha F. B. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides. *Appl. Catal. B*, 2012;121–122:1–9.
- [22] Weng S-F., Hsieh H-C., Lee C-S. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on nickel-substituted pyrochlore phase catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42(5):2849–2860.
- [23] Fang W., Pirez C., Paul S., Capron M., Jobic H., Dumeignil F., Jalowiecki-Duhamel L. Room Temperature Hydrogen Production from Ethanol over Ce-Ni<sub>x</sub>H<sub>z</sub>O<sub>y</sub> Nano-Oxyhydride Catalysts. *Chem. Cat. Chem.*, 2013;5(8):2207–2216.
- [24] Pirez C., Fang W., Capron M., Paul S., Jobic H., Dumeignil F., Jalowiecki-Duhamel L. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. *Appl. Catal. A*, 2016;518:78–86.
- [25] Fang W., Pirez C., Paul S., Jiménez-Ruiz M., Jobic H., Dumeignil F., Jalowiecki-Duhamel L. Advanced functionalized Mg<sub>2</sub>AlNi<sub>x</sub>H<sub>z</sub>O<sub>y</sub> nano-oxyhydrides ex-hydrotalcites for hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016;41(34):15443–15462.
- [26] Andonova S., Avila C.N. de, Arishtirova K., Bueno J.M.C., Damyanova S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. B*, 2011;105(3–4):346–360.
- [27] Guil-López R., Navarro R.M., Peña M.A.G., Fierro J.L. Hydrogen production by oxidative ethanol reforming on Co, Ni and Cu ex-hydrotalcite catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011;36(2):1512–1523.
- [28] Munoz M., Moreno S., Molina R. Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo-MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017;42(17):12284–12294.
- [29] Greluk M., Rybak P., Słowik G., Rotko M., Machocki A. Comparative study on steam and oxidative



steam reforming of ethanol over  $2\text{KCo}/\text{ZrO}_2$  catalyst. *Catalysis Today*, 2015;242(A):50–59.

[30] Morales M., Segarra M. Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  – I perovskite as catalyst precursor for hydrogen production. *Appl. Catal. A*, 2015;502:305–311.

[31] Kerzhentsev M.A., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Stonkus O.A., Larina T.V., Kozlova G.S., Bharali P., Ismagilov Z.R. Structural and morphological properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$  carriers (M = Gd, La, Mg) for ethanol autothermal conversion catalysts (Strukturnye i morfologicheskie svoistva nositelei  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$  (M = Gd, La, Mg) dlya katalizatorov avtotermicheskoi konversii etanola). *Journal of Structural Chemistry*, 2017;58(1):126–134.

[32] Iulianelli A., Basile A. Hydrogen production from ethanol via inorganic membrane reactors technology: a review. *Catal. Sci. Technol.*, 2011;1(3):366–379.

[33] Zhu N., Dong X., Liu Z., Zhang G., Jin W., Xu N. Toward highly-effective and sustainable hydrogen production: bio-ethanol oxidative steam reforming coupled with water splitting in a thin tubular membrane reactor. *Chem. Commun.*, 2012;48(57):7137–7139.

[34] Tosti S., Zerbo M., Basile A., Calabro V., Borgognoni F., Santucci A. Pd-based membrane reactors for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013;38(1):701–707.

[35] Iulianelli G., Palma V., Bagnato G., Ruocco C., Huang Y., Veziroglu N.T., Basile A. From bioethanol exploitation to high grade hydrogen generation: Steam reforming promoted by a Co-Pt catalyst in a Pd-based membrane reactor. *Renewable Energy*, 2018;119:834–843.

[36] Nieto-Márquez A., Sánchez D., Miranda-Dahdal A., Dorado F., Lucas-Consuegra A. de, Valverde J.L. Autothermal reforming and water–gas shift double bed reactor for  $\text{H}_2$  production from ethanol. *Chemical Engineering & Processing*, 2013;74:14–18.

[37] Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015;44:132–148.

[38] Lapin N.V., Red'kin A.N., Bezhok V.S., Vyatkin A.F. Production of hydrogen by catalytic pyrolysis of ethanol on a Nickel catalyst (Poluchenie vodoroda kataliticheskimi pirolizom etanola na nikel'evom katalizatore). *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*, 2009;83(11):1855–1859.

[39] Lapin N.V., Bezhok V.S. Low-temperature reforming of ethanol on Nickel-copper catalyst (Nizkotemperaturnyi reforming etanola na nikel'-mednom katalizatore). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011;84(6):1007–1011.

[40] Lapin N.V., Bezhok V.S., Vyatkin A.F. Hydrogen production for fuel cell supply by low-temperature ethanol conversion on Ni/ZnO and Ni-Cu/ZnO catalysts (Poluchenie vodoroda dlya pitaniya toplivnykh elementov nizkotemperaturnoi konversie etanola na katalizatorakh Ni/ZnO i Ni-Cu/ZnO). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014;87(5):608–612.

[41] Lapin N.V., Bezhok V.S., Grinko V.V., Vyatkin A.F. The choice of catalyst substrate to reduce the content of carbon monoxide in the reforming of ethanol (Vybor nositelya katalizatora dlya snizheniya soderzhaniya monookisi ugleroda pri reforminge etanola). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2015;(21):216–221 (in Russ.).

[42] Grin'ko V.V., Bezhok V.S., Lapin N.V., Vyatkin A.F. Low-temperature water-steam ethanol conversion on Ni/ZnO catalyst in microchannel reactor (Nizkotemperaturnaya vodnoparovaya konversiya etanola na katalizatore Ni/ZnO v mikrokanal'nom reaktore). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2016;(15–18):112–121 (in Russ.).

[43] Rabenstein G., Hacker V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *J. of Power Sources*, 2008;185(2):1293–1304.

[44] Grashinsky C., Giunta P., Amadeo N., Laborde M. Thermodynamic analysis of hydrogen production by autothermal reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012;37(13):10118–10124.

[45] Liu S., Zhang K., Fang L., Li Y. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Oxidative Steam Reforming of Ethanol. *Energy & Fuels*, 2008;22:1365–1370.

Транслитерация по BSI

